Ettekanne aines
“Kaasaegse matemaatika
meetodite eriseminar I”

Indrek Mandre <indrek@mare.ee>

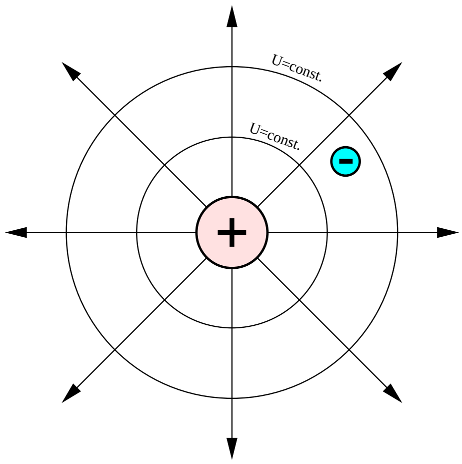
7. mai, 2009

Kokkuvõte

Matemaatilise füüsika võrrandite teema: vesiniku aatom kvantmehaanikas. Schrödingeri võrrand. Sfäärilised koordinaadid. Sfäärfunktsioonid. Üldistatud Laguerre'i polünoomid. Elektroni lainefunktsioon ja energiad.

1 Vesiniku aatom

Vaatame aatomit, mille ümber on ainult üks elektron. Aatomi tuum on laetud positiivselt laenguga $+Z\epsilon$. Vesiniku puhul $Z = 1$ ehk tuuma laeng on $+\epsilon$. Võrreldes elektroniga loeme tuuma massiivseks (elektroni laeng teda oluliselt ei liiguta) ning paigutame koordinaatide alguspunkti. Meid huvitab elektroni energiad ja võimalikud asukohad tuuma ümber. Antud aatomi mudel on toodud joonisel 1.



Joonis 1: Vesiniku mudel; elektron on tuuma poolt tekitatud elektriväljas; tuuma ümber on tsentraalsümmeetriline potentsiaaliväli.

Vesiniku korral omab tuuma ümber asuv elektron potentsiaalset energiat (CGS ühikute süsteemis)

$$U = -\epsilon \cdot \frac{Z\epsilon}{r} = -\frac{\epsilon^2}{r}, \tag{1}$$

kus r on osakese kaugus tuumast. Leides elektronile potentsiaaliväljas mõjuva jõu saame

$$F = -\nabla U = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{\epsilon^2}{r^2},$$

mis on nagu oodatult tavaline Coulombi seadus.

2 Schrödingeri võrrand

Kvantmehaanikas kirjeldab osakese käitumist lainefunktsioon $\Psi(\mathbf{r}, t)$, mis rahuldab Schrödingeri võrrandit

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t), \tag{2}$$

kus $\hbar = 1.055 \cdot 10^{-27} erg \cdot s$ on Plancki konstant, M on osakese mass ja U on tema potentsiaalne energia. ∇^2 on Laplace'i operaator ja omab kuju

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Funktsiooni Ψ argument $\mathbf{r} = (x, y, z)$ on vektor (punkt) ruumis ja t on aeg.

Lainefunktsiooni Ψ abil saab määrata tõenäosuse osakese viibimiseks mingis ruumi osas, täpsemalt

$$|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dxdydz$$

on osakese viibimise tõenäosus elementaarruumalas $dxdydz$. Tõenäosus osakese asumiseks universumis on üks, seega peab kehtima normeerimistingimus

$$\int_\infty |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 dV = 1. \tag{3}$$

Antud juhul on meil tegu statsionaarsete olekutega, see tähendab potentsiaaliväli ei muutu ajas:

$$U = U(\mathbf{r}).$$

Lainefunktsiooni saab siis jagada korrutiseks ajast ja ruumi punktist sõltuvateks funktsioonideks ning anda kujul

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \varphi(t)\psi(\mathbf{r}).$$

Asendades antud valemi Schrödingeri valemisse (2) saame:

$$i\hbar\psi(\mathbf{r})\frac{d\varphi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2M}\varphi(t)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})\varphi(t)\psi(\mathbf{r}).$$

Jagades selle suurusega $\varphi(t)\psi(\mathbf{r})$ saame

$$i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt}\frac{1}{\varphi(t)} = -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}).$$

Muutujad on eraldatud ja saame võrrandi mõlemad pooled panna võrduma konstandiga E. Tekib kaks võrrandit:

$$i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt}\frac{1}{\varphi(t)} = E, \quad -\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) = E.$$

Esimese integreerimisel saame

$$\frac{d\varphi(t)}{dt}\frac{1}{\varphi(t)} = -\frac{iE}{\hbar} \qquad \Big| \int ()$$

$$\ln\varphi(t) = -\frac{iE}{\hbar}t + C \qquad \Big| \exp()$$

$$\varphi(t) = ce^{-\frac{iEt}{\hbar}}.$$

Kuna kogulahend on korrutis $\varphi(t)\psi(\mathbf{r})$, viime konstandi c teise funktsiooni $\psi(\mathbf{r})$ ja lõpptulemuseks on:

$$\varphi(t) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}.$$

Teist võrrandit

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{1}{\psi(\mathbf{r})}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) = E \tag{4}$$

nimetatakse statsionaarseks Schrödingeri võrrandiks ning vesiniku aatomi lainefunktsiooni saamiseks tuleb see lahendada.

Antud valemile (4) saab anda läbi Hamiltoni operaatori $\hat{H}$ ka kuju

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}),$$

kus

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2 + U(\mathbf{r}).$$

Hamiltoni operaatori tuletusest tulenevalt on võimalik näidata, et konstant E on osakese koguenergia (potentsiaalne plus kineetiline).

Kuna funktsiooni Ψ mooduli ruut tuleb

$$|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = |\varphi(t)\psi(\mathbf{r})|^2 = \left|e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\mathbf{r})\right|^2 = \overline{e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\mathbf{r})}e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\mathbf{r}) =$$

$$= e^{\frac{iEt}{\hbar}}\overline{\psi(\mathbf{r})}e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(\mathbf{r}) = \overline{\psi(\mathbf{r})}\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2,$$

siis on osakese asukoha määramiseks piisav funktsiooni $\psi(\mathbf{r})$ leidmine. Samuti kitsendub funktsiooni $\Psi(\mathbf{r},t)$ normeerimistingimus (3) nüüd funktsioonile $\psi(\mathbf{r})$:

$$\int_{\infty} |\psi(\mathbf{r})|^2 dV = 1. \tag{5}$$

Valemile (4) antakse tavaliselt järgmise kuju:

$$\nabla^2\psi + \frac{2M}{\hbar^2}(E-U)\psi = 0. \tag{6}$$

Vesiniku aatomis oleva elektroni massi asemel kasutatakse tihti ka nn. taandatud massi

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p},$$

kus m_e on elektroni mass ja m_p on prootoni mass.

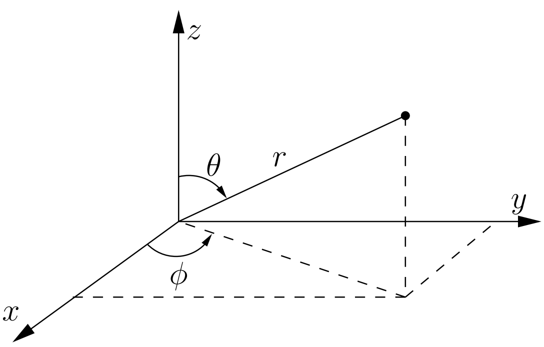
3 Sfäärilised koordinaadid

Kuna potentsiaaliväli $U(\mathbf{r})$ on tsentraalsümmeetriline, ei ole Laplace'i operaatorit ∇^2 mugav kasutada Cartesiuse koordinaatides (x, y, z) ja kasulik on üle minna sfäärilistele koordinaatidele (r, θ, ϕ). Kasutades seoseid

$$
\begin{aligned}
x &= r \sin\theta \cos\phi \\
y &= r \sin\theta \sin\phi \\
z &= r \cos\theta \\
r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\
\theta &= \tan^{-1} \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \\
z &= \tan^{-1} \frac{y}{x}
\end{aligned}
$$

saab Laplace'i operaator kuju

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}.$$



Joonis 2: Sfäärilised koordinaadid.

Joonisel 2 on näha parameetrite r, ϕ, θ sisu.

Lahutame Laplace'i operaatori veel kaheks osaks

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla^2_{\theta\phi},$$

kus

$$\nabla^2_{\theta\phi} = \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

ja rakendame seda valemi (6) peal:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \nabla^2_{\theta\phi} \psi + \frac{2M}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0. \tag{7}$$

4 Sfäärfunktsioonid

Et liikuda edasi vesiniku aatomi lahendiga, tuleb vahepeal leida sfäärfunktsioonide kuju. Selleks vaatame rotaatorit kvantmehaanikas.

Rotaatoriks nimetatakse osakest, mis tiirleb fikseeritud kaugusel r etteantud keskpunktist. Lisaks loeme osakesele mõjuva potentsiaalivälja konstantseks ja konstandi $E - U$ lihtsustamiseks võime võtta $U = 0$. Valem (7) tuleb siis tähistades $Y = \psi$:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial Y}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\nabla^2_{\theta\phi}Y + \frac{2M}{\hbar^2}EY = 0.$$

Kuna oleme osakese fikseerinud mingile kindlale raadiusele r, huvitab meid osakese leidumise tõenäosus raadiusest sõltumata mingis suunas, ehk $Y = Y(\theta, \phi)$. Siis on Y osatuletis r järgi null ja valem lihtsustub veelgi:

$$\frac{1}{r^2}\nabla^2_{\theta\phi}Y + \frac{2M}{\hbar^2}EY = 0.$$

Tuues sisse inertsimomendi $I = Mr^2$, saame

$$\frac{1}{r^2}\nabla^2_{\theta\phi}Y + \frac{2I}{\hbar^2 r^2}EY = 0.$$

Korrutades seda nüüd väärtusega r^2 ja asendades

$$\lambda = \frac{2I}{\hbar^2}E,$$

saame valemi

$$\nabla^2_{\theta\phi}Y + \lambda Y = 0, \tag{8}$$

ehk

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial Y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\phi^2} + \lambda Y = 0, \tag{9}$$

mis peab lisaks veel täitma normeerimistingimust (5).

Otsime lahendit korrutisena

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi), \tag{10}$$

kusjuures peab kehtima

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi). \tag{11}$$

Asendame korrutise võrrandisse (9) ning eraldame muutujad:

$$\frac{\Phi}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \frac{\Theta}{\sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \lambda\Theta\Phi = 0 \qquad \Big| \cdot \frac{\sin^2\theta}{\Theta\Phi}$$

$$\frac{\sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \lambda\Theta\sin^2\theta}{\Theta} = -\frac{\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}}{\Phi} \doteq \mu.$$

Kuna muutujad on eraldatud võrduse mõlemale poole, peab võrduse mõlema poole väärtus olema konstantne ja tähistame selle kui μ. Seega saame kaks võrrandit:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) + \left(\lambda - \frac{\mu}{\sin^2\theta}\right)\Theta = 0 \tag{12}$$

ja

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \mu\Phi = 0. \tag{13}$$

Võrrandil (13) on perioodilisuse tingimusel (11) kaks erilahendit ($\mu < 0$ ega $\mu = 0$ ei kõlba perioodilisuse tingimuse jaoks, jääb ainult $\mu > 0$):

$$\Phi_1(\phi) \doteq e^{i\sqrt{\mu}\phi}, \quad \Phi_2(\phi) \doteq e^{-i\sqrt{\mu}\phi}.$$

Lisaks et oleks täidetud perioodilisuse tingimus, peab $\sqrt{\mu}$ olema täisarv. Tuues sisse arvu m seosega $\mu = m^2$, saame valemi (13) lahendiks

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad (m = 0, \pm 1, ...)$$

Teades nüüd μ väärtust, saame liikuda võrrandi (12) lahendamisele. Teeme muutuja vahetuse

$$\cos\theta = \tau \Rightarrow \frac{d\tau}{d\theta} = -\sin\theta = -\sqrt{\sin^2\theta} = -\sqrt{1-\cos^2\theta} = -\sqrt{1-\tau^2}.$$

Asendame selle võrrandi (12) esimesse poolde:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right) &= \frac{1}{\sqrt{1-\cos^2\theta}}\frac{d}{d\theta}\left(\sqrt{1-\cos^2\theta}\frac{d\Theta}{d\theta}\right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{1-\tau^2}}\frac{d}{d\tau}\left(\sqrt{1-\tau^2}\frac{d\Theta}{d\tau}\frac{d\tau}{d\theta}\right)\frac{d\tau}{d\theta} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{1-\tau^2}}\frac{d}{d\tau}\left[\sqrt{1-\tau^2}\frac{d\Theta}{d\tau}\left(-\sqrt{1-\tau^2}\right)\right]\left(-\sqrt{1-\tau^2}\right) = \\
&= \frac{d}{d\tau}\left[(1-\tau^2)\frac{d\Theta}{d\tau}\right].
\end{aligned}$$

Tehes muudatuse ka teises pooles, saame kokku

$$\frac{d}{d\tau}\left[(1-\tau^2)\frac{d\Theta}{d\tau}\right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-\tau^2}\right)\Theta = 0, \qquad \tau \in (-1, 1), \ m = 0, \pm 1, ...$$

τ piirang tuleb tema definitsioonist - ta ei saa võimalikest koosinuse väärtustest erinev olla. Antud võrrand on n-järku Legendre'i võrrand.

Legendre'i võrrandi lahenduskäiku me siin ei vaata ja toome ära ainult tulemuse. Mittetriviaalsed lahendid on Legendre'i kaasfunktsioonid

$$\Theta_{lm}(\theta) = P_l^m(\cos\theta) \qquad (l = 0, 1, ...; \ m = -l, ..., 0, ..., l)$$

ja vastavad omaväärtused on

$$\lambda = l(l+1) \qquad (l = 0, 1, ...). \tag{14}$$

Asendades selle valemisse (10), saame valemi (8) mittetriviaalseks erilahendiks

$$P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}, \qquad (l = 0, 1, ...; \ m = -l, ..., 0, ..., l).$$

Lisaks tuleb nüüd rakendada normeerimistingimust (5). Tulemuseks on funktsioonid, mille lineaarseid kombinatsioone nimetatakse sfäärharmoonikuteks:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) \doteq \gamma\sqrt{\frac{(2l+1)}{4\pi}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi} \qquad (l = 0, 1, ...; \ m = -l, ..., l), \tag{15}$$

kus $\gamma = (-1)^m$ kui $m \geq 0$ ja $\gamma = 1$ kui $m < 0$.

5 Vesinikuaatomi arendus

Otsime lahendit kujul

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)Y_{lm}(\theta,\phi),$$

kus $Y_{lm}(\theta,\phi)$ on sfäärharmoonik. Asendades selle ja potentsiaalse energia (1) valemisse (7), saame:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)Y_{lm} + \frac{R}{r^2}\nabla^2_{\theta\phi}Y_{lm} + \frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{\epsilon^2}{r}\right)RY_{lm} = 0.$$

Kuna valemite (8) ja (14) alusel on

$$\nabla^2_{\theta\phi}Y_{lm} = -l(l+1)Y_{lm}.$$

Asendame selle eelmisesse valemisse, taandame, võtame tuletise ja grupeerime:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)Y_{lm} - \frac{R}{r^2}l(l+1)Y_{lm} + \frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{\epsilon^2}{r}\right)RY_{lm} = 0, \qquad \Big| \cdot \frac{1}{Y_{lm}}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{R}{r^2}l(l+1) + \frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{\epsilon^2}{r}\right)R = 0,$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} - \frac{R}{r^2}l(l+1) + \frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{\epsilon^2}{r}\right)R = 0,$$

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left[\frac{2M}{\hbar^2}\left(E + \frac{\epsilon^2}{r}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R = 0.$$

Eeldusel, et $E < 0$, teeme muutujate vahetuse

$$\rho \doteq \delta r, \qquad \delta \doteq \sqrt{-\frac{8ME}{\hbar^2}}. \tag{16}$$

Arvutame R esimesed tuletised ja asendame saadu viimasesse valemisse:

$$\frac{dR}{dr} = \frac{dR}{d\rho}\frac{d\rho}{dr} = \frac{dR}{d\rho}\delta = \frac{\rho}{r}\frac{dR}{d\rho}, \qquad \frac{d^2R}{dr^2} = \delta^2\frac{d^2R}{d\rho^2} = \frac{\rho^2}{r^2}\frac{d^2R}{d\rho^2},$$

$$\frac{\rho^2}{r^2}\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{r}\frac{\rho}{r}\frac{dR}{d\rho} + \frac{2M}{\hbar^2}ER + \frac{2M}{\hbar^2}\frac{\epsilon^2}{r}R - \frac{l(l+1)}{r^2}R = 0 \qquad \Big| \cdot \frac{r^2}{\rho^2},$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R + \frac{2M}{\hbar^2}ER \cdot r^2\left(-\frac{\hbar^2}{8ME}\right) + \frac{2M}{\hbar^2}\frac{\epsilon^2}{r}R \cdot \frac{r^2}{\rho\rho} = 0,$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R - \frac{1}{4}R + \frac{2M\epsilon^2}{\hbar^2}\frac{r}{\rho}\frac{1}{\rho}R = 0,$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R - \frac{1}{4}R + \frac{2M\epsilon^2}{\hbar^2\delta}\frac{1}{\rho}R = 0,$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dR}{d\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2}R - \frac{1}{4}R + \frac{n}{\rho}R = 0, \tag{17}$$

kus konstant n on

$$n = \frac{2M\epsilon^2}{\hbar^2 \delta}. \tag{18}$$

Toome sisse uue otsitava funktsiooni $y(\rho)$ läbi järgmiseks seose

$$R = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y(\rho), \tag{19}$$

kus siis $y = y(\rho)$ on uus otsitav funktsioon. Arvutades tuletised saame:

$$\frac{dR}{d\rho} = l\rho^{(l-1)} e^{-\frac{\rho}{2}} y - \frac{1}{2}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y + \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y' =$$

$$= \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \left[\left(\frac{l}{\rho} - \frac{1}{2} \right) y + y' \right],$$

$$\frac{d^2R}{d\rho^2} = l(l-1)\rho^{(l-2)} e^{-\frac{\rho}{2}} y - \frac{1}{2} l\rho^{(l-1)} e^{-\frac{\rho}{2}} y + l\rho^{(l-1)} e^{-\frac{\rho}{2}} y' -$$

$$-\frac{1}{2}\left[l\rho^{(l-1)} e^{-\frac{\rho}{2}} y - \frac{1}{2}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y + \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y' \right] +$$

$$+ l\rho^{(l-1)} e^{-\frac{\rho}{2}} y' - \frac{1}{2}\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y' + \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y'' =$$

$$= \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} \left[\left(\frac{l(l-1)}{\rho^2} - \frac{l}{\rho} + \frac{1}{4} \right) y + \left(\frac{2l}{\rho} - 1 \right) y' + y'' \right]$$

Asendame need tulemused valemisse (17) ja jagame $\rho^l e^{-\frac{\rho}{2}}$-ga:

$$\left(\frac{l(l-1)}{\rho^2} - \frac{l}{\rho} + \frac{1}{4} \right) y + \left(\frac{2l}{\rho} - 1 \right) y' + y'' +$$

$$+ \left(\frac{2l}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} \right) y + \frac{2}{\rho} y' - \frac{l(l+1)}{\rho^2} y - \frac{1}{4} y + \frac{n}{\rho} y =$$

$$= y'' + \left(\frac{2l}{\rho} - 1 + \frac{2}{\rho} \right) y' + \left(\frac{l(l-1)}{\rho^2} - \frac{l}{\rho} + \frac{1}{4} + \frac{2l}{\rho^2} - \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} \right) y =$$

$$= y'' + \left(\frac{2l+2}{\rho} - 1 \right) y' + \left(-\frac{l}{\rho} - \frac{1}{\rho} + \frac{n}{\rho} \right) y = 0.$$

Korrutades viimast avaldist ρ-ga, saame

$$\rho y'' + [2(l+1) - \rho]\, y' + (n - l - 1) y = 0. \tag{20}$$

Selle valemi lahendiks on aga üldistatud Laguerre'i polünoomid, mida vaatame järgmiseks.

6 Üldistatud Laguerre'i polünoomid

Olgu $\alpha > -1$. Vaatleme järgmist Sturm-Liouville'i ülesannet: leida võrrandi

$$\frac{d}{dx}\left(x^{\alpha+1}e^{-x}\frac{dy}{dx}\right) + x^{\alpha}e^{-x}\lambda y = 0$$

mittetriviaalsed lahendid vahemikus $x \in [0, \infty)$, mis on punktis $x = 0$ tõkestatud ja ei kasva $x \to \infty$ korral kiiremini kui muutuja x lõplik aste.

Tehes lahti sulud, saame

$$x^{\alpha+1}e^{-x}y'' - x^{\alpha+1}e^{-x}y' + (\alpha+1)x^{\alpha}e^{-x}y' + x^{\alpha}e^{-x}\lambda y = 0 \quad \Big| \cdot x^{-\alpha}e^{x},$$

$$xy'' + (\alpha + 1 - x)y' + \lambda y = 0. \tag{21}$$

Defineerime funktsiooni $w(x) \doteq x^{m+\alpha}e^{-x}$ $(m = 0, 1, ...)$. Seda diferentseerides saame

$$w' = (m+\alpha)x^{m+\alpha-1}e^{-x} - x^{m+\alpha}e^{-x} = \frac{m+\alpha}{x}w - w \Rightarrow xw' = (m + \alpha - x)w.$$

Diferentseerides viimast seost veel $m + 1$ korda, saame

$$xw' + (x - m - \alpha)w = 0$$

$$xw'' + (x - m + 1 - \alpha)w' + w = 0$$

$$xw''' + (x - m + 2 - \alpha)w'' + 2w' = 0$$

$$...$$

$$xw^{(m+2)} + (x + 1 - \alpha)w^{(m+1)} + (m + 1)w^{(m)} = 0. \tag{22}$$

Defineerime nüüd otsitava funktsiooni $L_m^{\alpha}(x)$ läbi seose

$$w^{(m)}(x) \doteq m!x^{\alpha}e^{-x}L_m^{\alpha}(x) \Rightarrow L_m^{\alpha}(x) \doteq \frac{x^{-\alpha}}{m!}e^{x}w^{(m)}.$$

Et asendada seda võrrandisse (22), leiame kaks esimest tuletist:

$$w^{(m+1)} = \frac{d(w^{(m)})}{dx} = \frac{d(m!x^{\alpha}e^{-x}L_m^{\alpha})}{dx} = m!e^{-x}(\alpha x^{\alpha-1}L_m^{\alpha} - x^{\alpha}L_m^{\alpha} + x^{\alpha}\dot{L}_m^{\alpha}) =$$

$$= m!e^{-x}x^{\alpha}\left[(\alpha x^{-1} - 1)L_m^{\alpha} + \dot{L}_m^{\alpha}\right]$$

$$w^{(m+2)} = \frac{d(w^{(m+1)})}{dx} = m!e^{-x}(\alpha(\alpha-1)x^{\alpha-2}L_m^{\alpha} + \alpha x^{\alpha-1}\dot{L}_m^{\alpha} - \alpha x^{\alpha-1}L_m^{\alpha} - x^{\alpha}\dot{L}_m^{\alpha} +$$

$$\alpha x^{\alpha-1}\dot{L}_m^{\alpha} + x^{\alpha}\ddot{L}_m^{\alpha} - \alpha x^{\alpha-1}L_m^{\alpha} + x^{\alpha}L_m^{\alpha} - x^{\alpha}\dot{L}_m^{\alpha}) =$$

$$= m!e^{-x}x^{\alpha}\left[(\alpha(\alpha-1)x^{-2} - 2\alpha x^{-1} + 1)L_m^{\alpha} + (2\alpha x^{-1} - 2)\dot{L}_m^{\alpha} + \ddot{L}_m^{\alpha}\right].$$

Asendades need valemisse (22) ja jagades väärtusega $m!e^{-x}x^{\alpha}$, saame

$$x\ddot{L}_m^{\alpha} + [2\alpha - 2x + x + 1 - \alpha]\,\dot{L}_m^{\alpha} +$$

$$+ \left[\alpha(\alpha-1)x^{-1} - 2\alpha + x + \alpha - x + \alpha x^{-1} - 1 - \alpha^2 x^{-1} + \alpha + m + 1\right] L_m^{\alpha} =$$

$$= x\ddot{L}_m^\alpha + (\alpha + 1 - x)\dot{L}_m^\alpha + mL_m^\alpha = 0.$$

Viimase võrrandi kuju aga langeb kokku valemiga (21) juhul kui $\lambda = m$. Seega on funktsioonid L_m^α vaadeldava võrrandi omafunktsioonid, mis vastavad omaväärtustele $\lambda = m$.

Seega omaväärtuse $\lambda = m$ $(m = 0, 1, ...)$ korral on võrrandi (21) lahend funktsioon

$$L_m^\alpha(x) = \frac{x^{-\alpha}}{m!} e^x \frac{d^m}{dx^m}(x^{m+\alpha} e^{-x}).$$

Seda valemit nimetatakse Rodrigues'i valemiks ja antud funktsioone nimetatakse üldistatud Laguerre'i polünoomideks.

7 Vesiniku aatomi lahend

Vaadates nüüd uuesti valemit (20)

$$\rho y'' + [(2l+1) + 1 - \rho]\, y' + (n - l - 1)y = 0$$

on näha, et tegu on sama valemiga (21), mille lahendid olid üldistatud Laguerre'i polünoomid, kusjuures omaväärtused on

$$\lambda \doteq n - l - 1, \qquad \lambda = 0, 1, ...$$

ning nendele omaväärtustele vastavad omafunktsioonid on

$$y_{nl}(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho).$$

Kuna l on täisarv, siis peab ka n olema täisarv. Lisaks kuna $\lambda \geq 0$, siis peab $n \geq l + 1$. Ja kuna $l \geq 0$, siis peab n olema vähemalt 1. Fikseerides n-i, saame siit piirangu l-le:

$$l = n - 1 - \lambda \Rightarrow l = 0, ..., n - 1.$$

Asendame saadud tulemuse valemisse (19):

$$R_{nl}(r) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} y_{nl}(\rho) = \rho^l e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) = (\delta r)^l e^{-\frac{\delta r}{2}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\delta r).$$

Edasisteks lihtsustusteks toome sisse Bohri raadiuse a valemiga

$$a = \frac{\hbar^2}{M\epsilon^2} = 0.529\text{Å}.$$

Paneme selle valemisse (18):

$$n = \frac{2M\epsilon^2}{\hbar^2\delta} = \frac{2}{\hbar a\delta} \Rightarrow \delta = \frac{2}{na}$$

ja asendame funktsiooni R_{nl}:

$$R_{nl}(r) = \left(\frac{2r}{na}\right)^l e^{-\frac{r}{na}} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na}\right).$$

Normeeritud kogulahend oleks meil siis

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi),$$

kus

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, ...; \\ l &= 0, ..., n-1; \\ m &= -l, ..., 0, ..., l \end{aligned}$$

ning arvu n nimetatakse peakvantarvuks, l on orbitaalne kvantarv, m on magnetiline kvantarv ja $A_{nl} \in \mathbb{R}$ on normeerimiskonstant. Viimane avaldub normeerimistingimusest (5) järgnevalt:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left| A_{nl} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \right|^2 r^2 \sin\theta d\phi d\theta dr = 1,$$

$$A_{nl}^2 \int_0^\infty \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left| Y_{lm}(\theta, \phi) \right|^2 \sin\theta d\phi d\theta = 1.$$

Kuna sfäärharmoonik on juba normeeritud, lihtsustub võrrand veelgi

$$A_{nl}^2 \int_0^\infty \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr = 1$$

ja saame

$$A_{nl} = \sqrt{\frac{1}{\int_0^\infty \left| R_{nl}(r) \right|^2 r^2 dr}} = \sqrt{\left(\frac{2}{na}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n\left[(n+l)!\right]^3}}.$$

Konstantse tõenäosustiheduse pinnad on kujutatud joonisel 3.

Lõpuks saame tuletada ka elektroni energia E. Võttes seose (18) ruutu saame:

$$n = \frac{2M\epsilon^2}{\hbar^2 \delta},$$

$$n^2 = \frac{4M^2\epsilon^4}{\hbar^4 \delta^2}.$$

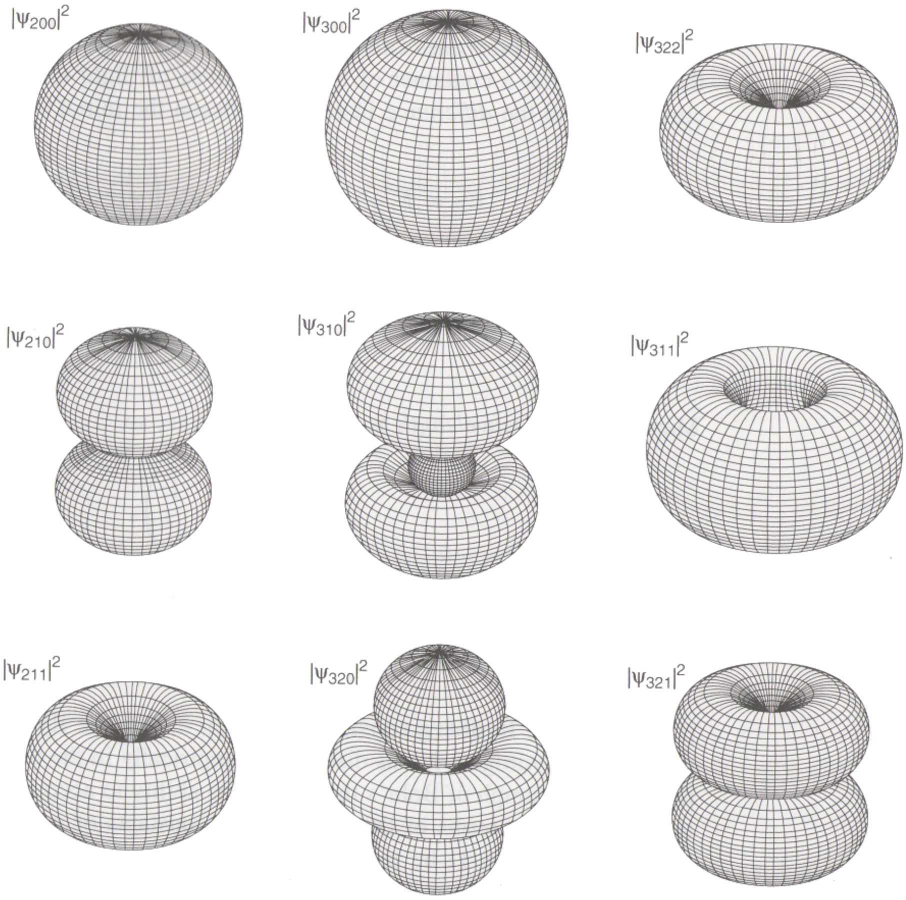
Asendades sinna (16) tuleb

$$\delta^2 = -\frac{8ME}{\hbar^2},$$

$$n^2 = -\frac{4M^2\epsilon^4}{\hbar^4} \cdot \frac{\hbar^2}{8ME} = -\frac{M\epsilon^4}{2\hbar^2 E} \Rightarrow E = -\frac{M\epsilon^4}{2\hbar^2 n^2}$$

ehk siis elektronil võivad vesiniku ümber olles olla järgnevad energiad:

$$E_n = -\frac{M\epsilon^4}{2\hbar^2 n^2} \qquad (n = 1, 2, ...).$$



Joonis 3: Konstantse $|\psi|^2$ pinnad elektroni jaoks vesiniku aatomis. Pilt on pärit David J. Griffithsi "Introduction to Quantum Mechanics, second edition" ja sealt omakorda Hans Dieter Dahmeni "The Picture Book of Quantum Mechanics, 3rd edition".

Kasutatud kirjandus

[Paal] Eugen Paal, "Matemaatilise füüsika võrrandid, 07.09.2006".

[Loide] Rein-Karl Loide, "Sissejuhatus kvantmehaanikasse".

[Griffiths] David J. Griffiths, "Introduction to Quantum Mechanics, second edition".

[Boas] Mary L. Boas, "Mathematical Methods in the Physical Sciences, third edition".