Hamiltonski operator Coulombskega potenciala (in z upoštevanjem vrtilne količine) ima obliko

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}+\frac{l(l+1)}{2mr^2}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)u(r)=Eu(r)$$

Na obeh straneh pomnožimo z $\frac{1}{\kappa^2}\frac{2m}{\hbar^2}$, nato uvedemo sledeče spremenljivke in konstante:

$$\rho=\kappa r \qquad \frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}=|E| \qquad \rho_0=\frac{me^2}{2\pi\varepsilon_0\hbar^2\kappa}$$

Dobimo sledečo diferencialno enačbo:

$$u''-\frac{l(l-1)}{\rho^2}u+\frac{\rho}{\rho_0}u-u=0$$

Uvedemo novo spremenljivko:

$$u(\rho)=\rho^{l+1}v(\rho)e^{-\rho}$$

S tem naša diferencialna enačba postane

$$\rho v''+2(l+1-\rho)v'+(\rho_0-2(l+1))v=0$$

To diferencialno enačbo je Schrödinger rešil z Laplaceovo transformacijo, kar pa je zamudno in komplicirano, zato bomo mi to storili drugače: Foberniusova metoda razvoja v vrsto, ki smo jo spoznali pri Matematiki IV.

$$v(\rho)=\sum_{k=0}^{\infty}c_k\rho^k$$

$$v'(\rho)=\sum_{k=0}^{\infty}(k+1)c_{k+1}\rho^k$$

$$v''(\rho)=\sum_{k=0}^{\infty}k(k+1)c_{k+1}\rho^{k-1}$$

To vstavimo v diferencialno enačbo in dobimo:

$$\sum_{k=0}^{\infty}\left[\left(k(k+1)+2(l+1)(k+1)\right)c_{k+1}+\left(-2k+(\rho_0-2(l+1))\right)c_k\right]\rho^k=0$$

Ker moramo to veljati za vsak k, mora biti izraz v oglatih oklepajih enak 0. To nam da rekurzivno zvezo:

$$c_{k+1}=\frac{2(k+l+1)-\rho_0}{(k+1)(k+2l+2)}\,c_k$$

Oglejmo si limito $k\gg 1$:

$$c_{k+1}\approx\frac{2}{k}c_k$$

Dobljena funkcija pa ni omejena, kajti v limiti $k\gg 0$ velja tudi:

$$e^{2x}=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{2^kx^k}{k!}=\sum_{k=0}^{\infty}\alpha_kx^k,\ \alpha_{k+1}\approx\frac{2}{k}\alpha_k$$

Se pravi je $u(\rho)\big|_{k\gg 0,\,\rho\gg 0}=\rho^{l+1}e^{2\rho}e^{-\rho}\sim e^{\rho}$

To, da funkcija divergira, je problematično, saj je tedaj ne moremo normalizirati (če pa je ne moremo normalizirati, ni ustrezna valovna funkcija). Kako se temu izognemo? Zahtevamo lahko, da je vrsta končna namesto neskončna: Izberemo $k_{\max}$ in koeficient $c_{k_{\max}+1}$ nastavimo na 0. Tako naša vrsta postane polinom stopnje

$$2\left(k_{max}+l+1\right)=\rho_0=2n,\ n\in\mathbb{N}$$

Tako dobimo funkcijo oblike

$$u(\rho)\sim\rho^{k+l+1}e^{-\rho}$$

Označimo $n=\rho/2=k_{\max}+l+1$. Velja:

$$E=-\frac{\hbar^2\kappa^2}{2m}=-\frac{me^2}{8\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2\rho_0}$$

$$E_n=-\frac{m}{2\hbar^2}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2\frac{1}{n^2}=-\frac{|E_1|}{n^2}$$

Kvantni Laplace-Runge-Lenzov vektor. Laplace-Runge-Lentzov vektor smo srečali pri klasični mehaniki, vendar ga moramo v kvantni mehaniki malo prilagoditi. Operator $\vec{p} \times \vec{L}$ namreč ne komutira. Pauli je kvantni Laplace-Runge-Lenzov vektor definiral kot

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\left(\vec{p} \times \vec{L} + \left(\vec{p} \times \vec{L}\right)^{\dagger}\right) - \frac{me_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\vec{r}}{\vec{r}}$$

Ta vektor ima sledeče zanimive lastnosti:

$$[L_\alpha, A_\beta] = i\hbar\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}A_\gamma$$

$$[\vec{A}, H] = 0, \quad [L^2, H] = 0, \quad [\vec{L}, H] = 0$$

Degeneracija. Opazimo, da lahko delec (elektron v Coulombskem potencialu) neko vrednost energije doseže na več različnih načinov:

$$E = -\frac{|E_1|}{n^2}$$

n	l	k	u
1	0	0	$u(\rho) = e^{-\rho}$
2	0	1	$u(\rho) = \rho e^{-\rho} Y_0^0$
	1	0	$u(\rho) = e^{-\rho} Y_1^m$
3	0	2	$u(\rho) = \rho^2 e^{-\rho} Y_0^0$
	1	1	$u(\rho) = \rho e^{-\rho} Y_1^m$
	2	0	$u(\rho) = e^{-\rho} Y_2^m$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

Tabela 1: Različne možne rešitve za posamezne vrednosti n. Vidimo, da imamo za neki n ravno n različnih možnosti, pri čemer sploh še nismo upoštevali degeneracije Laguerrovih polinomov Y^m. Velja $-l \leq m \leq l$, torej imamo $2l+1$ različnih možnosti.

Klasična limita. V klasični limiti imamo opravka z velikimi kvantnimi števili $n, l, m \gg 1$. Recimo, da opazujemo delec, ki se giblje po krožnici z radijem R. V klasični limiti bo veljalo

$$\Delta r^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 \leq R$$

Brown, 1973: za $n \gg 1$ ima valovna funkcija pri kroženju obliko

$$\psi_{nl} = \psi_{n,n-1} = C_n r^{n-1} e^{-\frac{r}{na_0}}$$

Gre za nekakšno Poissonovo porazdelitev: okoli $\langle r \rangle$ nastane ozek vrh. Velja:

$$\frac{\Delta r}{\langle r \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Nabit delec v magnetnem polju. Klasično:

$$m\ddot{\vec{r}} = e\left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right)$$

Lani smo izpeljali Hamiltonovo funkcijo

$$H = \frac{(\vec{p} - e\vec{A})^2}{2m} + e\varphi + U$$

Opomba: Vektor $\vec{A}$ služi kot potencial magnetnega polja. Je namreč tisti vektor, za katerega velja:

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A}, \qquad \vec{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}$$

Schrödingerjeva enačba:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{2m}\left(-i\hbar\nabla - e\overrightarrow{A}\right)^2\psi + e\varphi\psi + U\psi$$

$$\left(i\hbar\nabla = e\overrightarrow{A}\right)^2 f = -\hbar^2\nabla^2 f + i\hbar e(\nabla\cdot\overrightarrow{A})f + i\hbar e\overrightarrow{A}\cdot(\nabla f) + e^2A^2 f$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}\psi + \frac{i\hbar e}{m}\overrightarrow{A}\cdot(\nabla\psi) + \left(\frac{i\hbar e}{2m}\nabla\cdot\overrightarrow{A} + \frac{e^2}{2m}A^2 + e\varphi + U\right)\psi$$

Opomba: V dobljeni Schrödingerjevi enačbi ima potencial imaginarni del. To pomeni, da bi lahko prišlo do izgube verjetnosti. To pa se ne zgodi, in sicer iz dveh razlogov. Prvič, v enačbi nastopa prvi odvod $(\nabla\psi)$. Če bi šli izpeljevati verjetnostni tok za takšno enačbo, bi člen s prvim odvodom kompenziral imaginarni del potenciala. Drugič, brez izgube splošnosti lahko zapišemo $\nabla\cdot\overrightarrow{A} = 0$. to namreč velja za vsa (do zdaj ustvarjena) magnetna polja.

Zeemanova sklopitev. Izvrednotiti želimo člen s prvim krajevnim odvodom ψ, ki se nam je pojavil v enačbni. Predpostavimo, da je magnetno polje konstantno, homogeno in (zaenkrat) razmeroma šibko.

$$\overrightarrow{A} = -\frac{1}{2}\left(\overrightarrow{r}\times\overrightarrow{B}\right);\ \overrightarrow{B} = (0,0,B)$$

$$i\frac{e\hbar}{m}\overrightarrow{A}\cdot(\nabla\psi) = -i\frac{e\hbar}{2m}\left(\overrightarrow{r}\times\overrightarrow{B}\right)\cdot(\nabla\psi) = -\frac{e}{2m}\overrightarrow{L}\cdot\overrightarrow{B}\psi$$

Definiramo magnetni moment $\mu = \frac{e}{2m}\overrightarrow{L}$. Tedaj je $H_z = -\overrightarrow{B}\cdot\mu$.

Landanovi nivoji. Zanima nas še člen $\frac{e^2}{2m}A^2$.

$$\frac{e^2}{2m}\overrightarrow{A}\cdot\overrightarrow{A} = \frac{e^2}{8m}\left(B^2r^2 - \left(\overrightarrow{B}\cdot\overrightarrow{r}\right)^2\right) = \frac{e^2B^2}{8m}\left(x^2+y^2\right)$$

Opomba: To pomeni, da je potencial vedno osno simetričen okoli koordinatnega izhodišča. To je čudno, kajti problem postane odvisen od izbire koordinatnega sistema. Vzrok za zmedo je, da je potencial $\overrightarrow{A}$ nedoločen do gradienta neke funkcije natančno:

$$\overrightarrow{A}' = \overrightarrow{A} + \nabla\lambda(\overrightarrow{r,t}) \Rightarrow \overrightarrow{B} = \nabla\times\overrightarrow{A} = \nabla\times\overrightarrow{A}'$$

kajti rotor gradienta je enak 0.

Naredimo nekaj, čemur rečemo Landanova umeritev: izberemo $\overrightarrow{A} = B(-y,0,0)$, kar nam da magnetno polje $\nabla\times\overrightarrow{A} = (0,0,1)$. S tem naša diferencialna enačba postane

$$\frac{1}{2m}\left[\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x} + eBy\right)^2 + \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi + e\varphi\psi = E\psi$$

Uporabili bomo nastavek (ravni val):

$$\psi(\overrightarrow{r}) = e^{i(p_x x/\hbar + p_z z/\hbar)}\chi(y)$$

Funkcija $\chi(y)$ zaenkrat še ne poznamo. Zadošča nam predpostavka, da obstaja. Ko to vstavimo v enačbo, dobimo:

$$\frac{1}{2m}\left((p_x + eBy)^2 - \hbar^2\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\chi(y) = e\varphi\chi(y) = E\chi(y)$$

Zaenkrat bomo vzeli $\varphi = 0$. Da se tudi v splošnem primeru, je pa to koristna poenostavitev. Tedaj vidimo, da je problem postal enodimenzionalen in da je $\chi(y)$ rešitev nekakšnega harmonskega oscilatorja. Označimo $\omega^2 = \frac{e^2B^2}{m^2}$ in $y_0 = -\frac{p_x}{eB}$, da dobimo

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}y^2} = \frac{1}{2}m\omega^2(y-y_0)^2\right)\chi = E\chi$$