

42 Valovna mehanika

Valovni delci – Makroskopski hodci – Ansambli in valovne funkcije – Ravni valovi in valovni paketi – Razmazanost gibanja – Kvantni gibalni zakon – Lastne funkcije energije – Sipanje na potencialni oviri – Gibanje v potencialni jami – Harmonični oscilator – Enoelektronski atom – Vrtilna količina – Večelektronski atomi

42.1 Valovni delci

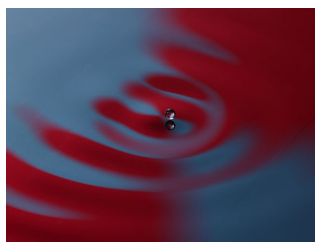
Videli smo, da se fotoni in elektroni pri nekaterih poskusih vedejo kot delci in pri drugih kot valovi. Kako si naj to razlagamo? So to delci ali valovi? Ali morda oboje hkrati? In kakšni so potem opisi in zakoni njihovega gibanja?

Pilotski val Privlačna je misel, da so fotoni in elektroni hkrati delci in valovi. Morda je vsak elektron delec, obdan z nekakšnim stojnim valom. Predstavljamo si lahko, da morda elektron niha in "trese" prostor okoli sebe, to je svoje ozadje, in v njem ustvarja svoj *pilotski val*. Ta val potem vpliva nazaj na gibanje elektrona. Elektron in njegov pilotski val sta nerazdružljiva celota – *valovni delec*. Ko prileti elektron na oviro, recimo na dve reži v zaslonu, gre pilotski val skozi obe reži, pri tem interferira sam s seboj in nastali interferenčni val usmeri elektron skozi eno izmed rež. Nato oba nadaljujeta pot do zaslona. Tako se dogaja z vsemi elektroni, ki vpadejo na oviro. Vendar se vsak ukloni drugače in na zaslonu naredi drugo piko. Vsi elektroni skupaj pa zgradijo celotno interferenčno sliko. Podobno velja tudi za druge delce – masne in brezmasne.

42.2 Makroskopski hodci

Gladinski hodci Morda lahko nihajoče delce in njihove pilotske valove poustvarimo z makroskopskimi telesi? V plitvo posodo nalijemo silikonsko olje in posodo tresemo v navpični smeri s takšno frekvenco, da se na gladini pojavijo prvi kapilarni valovi. Potem frekvenco rahlo znižamo, da valovi izginejo, in na gladino previdno spustimo milimetersko kapljico olja. Kapljica začne skakati po gladini kot človek po trampolinu: zaradi tanke plasti zraka med kapljico in oljem pa se med seboj ne združita. Pri primerni frekvenci pride kapljica v resonanco z gladino: tedaj se okoli nje pojavi stojni val. Kapljica jezdi na svojem valu. Kapljica in njen val tvorita pri tem nerazdružljivo celoto; rečemo, da je to *valovni hodec* (COUDER).

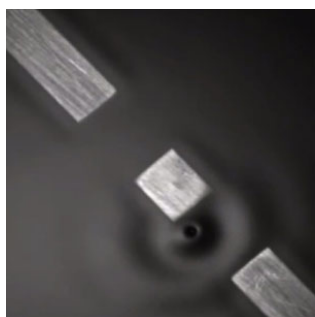
Nemoteno gibanje Valovni hodec niha na tistem mestu v kadi, kamor smo kapljico spustili. Ko pa ga rahlo potisnemo v izbrano smer, se giblje tja premo in enakomerno. Delec in val, oba se gibljeta sinhronizirano.



Slika 42.1 Gladinski hodec. To je milimetrski kapljica olja na navpično nihajoči oljni gladini. Okoli kapljice se izoblikuje stojni val. Kapljica in val se združno gibljeta premo in nekomerno. (Bush, 2015)

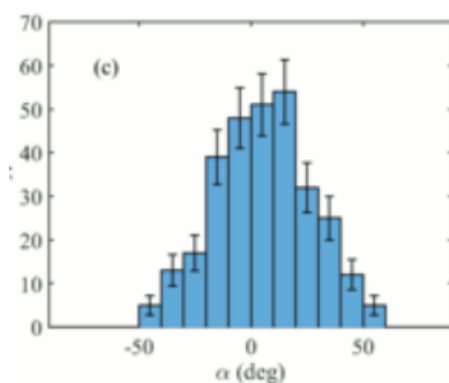
Sipanje na oviri

Postavimo na hodčevo pot oviro z dvema režama! Hodec vpadne na oviro, njegov pilotski val gre skozi obe reži, interferira sam s sabo, potegne kapljico skozi eno režo in jo nato usmeri v določeno smer. Hodec je s tem zarisal svoj tir.



Slika 42.2 Vpad hodca na oviro z dvema režama. (Couder, 2006)

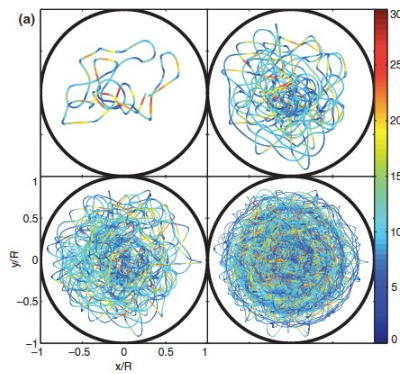
Zaporedni hodci, ki jih vse spustimo iz istega mesta z enako hitrostjo, po prehodu ovire zavijejo v različne smeri. To pa zato, ker drobne razlike v začetnih pogojih in s tem drobne razlike pri vpadu na oviro kritično vplivajo na prehod. Poglejmo porazdelitev velikega števila uklonjenih tirov po smeri! Potihoma pričakujemo, da bo podobna, kot če bi na reži vpadalo ravno valovanje z valovno dolžino pilotskega vala. Žal izrazitih maksimumov in minimumov ne uspemo poustvariti.



Slika 42.3 Smerna porazdelitev uklonjenih tirov za dvojno režo. Zarisala jo je množica 301 enakih hodcev. Interferenčnih maksimumov in minimumov (žal) ne uspemo poustvariti. (Andersen, 2015)

Vezano gibanje

Dajmo hodca v krožno ogrado in vrtimo nihajočo posodo okoli navpične osi! Tir hodca se zdi sprva kaotičen. Sčasoma pa začne pilotski val interferirati s svojo brazdo in časovno povprečje tira pokaže izrazite krožne maksimume. To je statistična porazdelitev hodčevih lokacij po prostoru. Ima obliko osno simetričnih stojnih valov. Razlika med statističnim stojnim "valovanjem" in pilotskim valom hodca je očitna.



Slika 42.4 Hodčev tir v krožni ogradi za različna trajanja. Po dolgem času se pokažejo koncentrični krogi, kjer se je hodec največ zadrževal. To je statistični stojni "val", ki opisuje "razpršenost" hodčeve lege po prostoru. (Harris, 2013)

Rušenje tirov

Valovni hodci nudijo nazorno sliko o tem, kako se utegnejo gibati elektroni. Seveda slika ni popolna: hodci se gibljejo v dveh dimenzijah in njihov pilotni val je vtisnjen v okolišnjo tekočino. Elektroni se gibljejo v treh dimenzijah in sredstvo, v katero je vtisnjen njihov pilotni val, je "prostor". Pri hodcih je izvor tresenja v ozadju, pri elektronih pa v njih samih. Glavna razlika med obojima pa je naslednja. Hodce lahko gledamo s svetlobo, ki jo odbijajo, in jih pri tem nič ne motimo. Elektrone pa lahko gledamo, v principu, le preko "otipavanja" s fotoni (ali drugimi delci) in pri tem bolj ali manj močno ter nepredvidljivo spremenimo njihovo hitrost. Tir, ki ga opazujemo, s tem razrušimo. Kljub temu pa bomo sliko obdržali kot vodnico v nadaljnje raziskave. Če se bo pokazala za nepravilno, jo bomo pač spremenili ali zavrgli.

42.3 Ansambli in valovne funkcije

Delci in ansambli

Kam na zaslon bo izsevani elektron po preletu kristala priletel, tega vnaprej ne vemo. Zadelek je kritično odvisen od začetnih pogojev elektrona in od motenj, ki jih ta doživi vzdolž svojega tira. Vemo pa, da množica izsevanih "enakih" elektronov na zaslonu nariše določen vzorec. Očitno je nepredvidljivo gibanje posamičnih elektronov vendarle takšno, da se v množični ponovitvi pokorava določenim zakonitostim.

Namesto da preučujemo enkratno gibanje posamičnega elektrona, kar je verjetno brezupno početje, raje preučujemo mnogokratno ponovitev tega gibanja pod istimi pogoji. Idealno bi to pomenilo, da en in isti elektron znova in znova spravljamo v isto začetno stanje (izhod iz topa) in vsakokrat izmerimo, kam na zaslon vpade. V praksi tega seveda ne moremo narediti. Zato namesto enega elektrona pripravimo množico elektronov v kolikor se da enakem stanju in delamo poskuse z njimi. Namesto s posamičnim elektronom - v gibanju iz topa proti zaslonu - se bomo torej ukvarjali z *ansamblom* takih elektronov/gibanj. Namesto o tiru posamičnega elektrona $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ pa bomo govorili o njegovi verjetnostni porazdelitvi po prostoru

$$\rho(\mathbf{r},t) = \frac{dP}{dV}. \quad (42.1)$$

Verjetnost lege fotonov Ko govorimo o verjetnostni porazdelitvi elektrona v prostoru, se spomnimo na tole. V elektromagnetnem valovanju je gostota energijskega toka sorazmerna s kvadratom električne poljske jakosti: $j \propto |E|^2$. To pomeni, da je tudi pogostost/verjetnost, da v okolici kakšne točke zaznamo foton, sorazmerna s kvadratom električne poljske jakostji: $dP/dV \propto |E|^2$. Predstavljamo si lahko, da so elektromagnetni valovi nekakšno "pomožno ogrodje", ki opisuje gibanje ansambla fotonov: kjer je polje močnejše, se pojavlja več fotonov, kjer je šibkejše, pa manj.

Verjetnost lege elektronov Kaj ne moremo elektronov obravnavati podobno? Postulirajmo "pomožno ogrodje" za gibanje ansambla elektronov po prostoru – kompleksno polje $\Psi(\mathbf{r},t)$ – in zahtevajmo: verjetnost dP , da se elektron znajde znotraj prostorninskega elementa dV , znaša (BORN)

$$\frac{dP}{dV} = |\Psi|^2. \quad (42.2)$$

Polje $\Psi(\mathbf{r},t)$ poimenujemo *valovna funkcija* ansambla elektronov. Zaradi kratkosti bomo večinoma rekli kar valovna funkcija elektrona. Pri tem se bomo zmeraj zavedali, da je to zgolj jezikovna olajšava in da se valovna funkcija nanaša na ansambel in ne na individualni delec. Namesto valovna funkcija bomo občasno rekli tudi *amplituda stanja* ali kar *stanje*. Verjetnostna definicija zahteva, da je valovna funkcija normirana:

$$\int |\Psi|^2 dV = 1. \quad (42.3)$$

Verjetnost, da elektron najdemo kjerkoli, je pač enaka ena. S tem smo privzeli, da elektroni ne morejo nastati in izginiti.

42.4 Ravni valovi in valovni paketi

Ravni valovi Najpreprostejše je gibanje elektronov, ki posamič izletajo iz elektronskega topa in nemoteno vpadajo na oddaljeni zaslon. Kdaj kakšen elektron izleti iz topa, tega ne vemo. Vemo pa, da ima kinetično energijo $K = eU$. S tem sta določeni njegova gibalna količina $G = \sqrt{2mK}$ in hitrost $v = G/m$. Prelet poteka po prostoru, kjer ni električnega polja, zato je tam potencialna energija elektrona enaka nič in njegova mehanska energija E je kar enaka kinetični energiji. Gibanje ansambla elektronov med topom in zaslonom opišemo formalno z ravnim valom

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}. \quad (42.4)$$

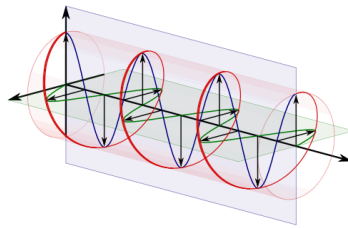
Z upoštevanjem znanih povezav

$$\begin{aligned} G &= h/\lambda = \hbar k \\ E &= h\nu = \hbar\omega \end{aligned} \quad (42.5)$$

dobimo

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(Gx - Et)/\hbar}. \quad (42.6)$$

To je torej valovna funkcija ansambla prostih elektronov z gibalno količino G , pri čemer $E = G^2/2m$. Verjetnostna gostota znaša $|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi = A^2$ in je neodvisna od časa in kraja, kakor tudi mora biti: kadarkoli in kjerkoli v curek postavimo primeren merilnik, zmeraj zaznamo približno enako število elektronov na časovno enoto. Ker je verjetnostna gostota konstantna vzdolž celotne osi x , valovne funkcije ne moremo normirati. Zato opisuje zgolj relativne verjetnosti in ne absolutnih.



Slika 42.5 Valovna funkcija ansambla prostih delcev. To je kompleksna vijačnica. S časom se togo pomika vzdolž svoje osi. (Anon)

Valovni paketi

Ravni val opisuje elektrone z ostro določeno gibalno količino in s popolnoma nedoločeno lego. Vemo pa, da s superpozicijo ravnih valov različnih valovnih dolžin lahko zgradimo najrazličnejše funkcije [28.9]. Poljubno valovno funkcijo ob času $t = 0$, recimo ji *valovni paket*, torej lahko zapišemo kot

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int A(k)e^{ikx} dk. \quad (42.7)$$

Oblika paketa $\Psi(x)$ je odvisna od tega, kakšne uteži $A(k)$ izberemo. Če želimo sestaviti točno določen paket, moramo izbrati, kot že vemo, točno določene uteži

$$A(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(x)e^{-ikx} dx. \quad (42.8)$$

Kakšen pa je stvarni pomen paketa $\Psi(x)$? Slejkoprej pomeni njegov kvadrat verjetnostno gostoto $dP/dx = |\Psi|^2$: na intervalu $x \pm dx/2$ znotraj paketa naštejemo delež dP ansambelskih elektronov. V paketu pa se ne skrivajo elektroni z enotno gibalno količino k , marveč elektroni, ki imajo različne vrednosti k : eni imajo takšno, drugi drugačno. Simetrija enačb vsiljuje zaključek

$$\frac{dP}{dk} = |A|^2. \quad (42.9)$$

Tudi verjetnostna porazdelitev gibalne količine mora biti normirana:

$$\int |A|^2 dk = 1. \quad (42.10)$$

Valovni paket $\Psi(x)$ in njegov spekter $A(k)$ sta torej medsebojni harmonični transformiranki. Kot že vemo, velja za taki dve

funkciji povezava $\int |\Psi|^2 dx = \int |A|^2 dk$. Če upoštevamo normiranost obeh funkcij, je to pač očitno: $1 = 1$.

Razpršenost lege in hitrosti

Če imamo torej opravka s paketom $\Psi(x)$ in želimo vedeti, kakšne so gibalne količine elektronov v njem, izračunamo najprej spekter $A(k)$ kot harmonično transformacijo $\Psi(x)$ in ga nato kvadriramo. Različni paketi očitno vsebujejo različne razpore gibalnih količin. Elektroni v takem paketu torej niso "razmazani" zgolj po prostoru, ampak so "razmazani" tudi po hitrosti. Seveda to ne pomeni, da je kak individualni elektron ob istem času na različnih mestih oziroma da ima ob istem času različne hitrosti, ampak naslednje. Če v ansamblu elektronov določamo lego – bolj v mislih kot zares –, zaznamo nekatere tu, druge drugje v paketu; in če jim določamo hitrost – spet bolj v mislih kot zares –, se pokaže pri enih taka, pri drugih drugačna. Kakšno lego in kakšno hitrost elektrona bomo izmerili v posamičnem primeru, vnaprej ne moremo napovedati. Izračunamo lahko le verjetnosti za izmerke.

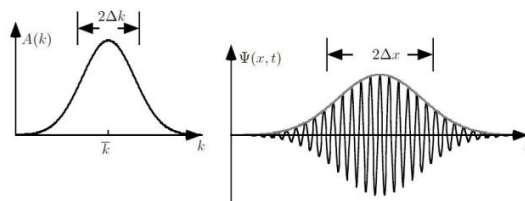
42.5 Razmazanost gibanja

Standardni valovni paket

Pa izberimo primeren razpis gibalnih količin $A(k)$ in pogledjmo, kakšen je ustrezni valovni paket $\Psi(x)$! Priročna izbira je standardni razpis $A(k) \propto \exp -(k - k_0)^2/4\sigma_k^2$. Njegova harmonična transformacija je $\Psi(x) \propto \exp ik_0x \cdot \exp -x^2\sigma_k^2$. Če zapišemo $\sigma_k^2 = 1/4\sigma_x^2$, vidimo, da smo dobili standardno moduliran ravni val. Disperzija gibalne količine in disperzija lege sta med seboj povezani:

$$\sigma_x \sigma_k = 1/2 . \tag{42.11}$$

Čim širši je valovni paket, tem ožji razpon hitrosti najdemo v njem. V neskončnem ravnem valu je hitrost enovita, kakor tudi mora biti.



Slika 42.6 Valovni paket $\Psi(x)$ s standardnim spektrom $A(k)$. Prikazana je le realna komponenta paketa. (Anon)

Standardni paket vsebuje ravne valove z različnimi valovnimi vektorji, ki pripadajo različnim hitrostim elektronov: $\exp i(kx - \omega t) = \exp ik(x - \omega t/k)$, $\omega/k = G/2m = v$. Zato se ti ravni valovi tudi različno hitro gibljejo. Standardni paket se zato giblje, hkrati pa se mu tudi spreminja oblika. Pričakujemo, da se njegova prostorska disperzija veča, zaradi normiranosti pa se mu vrh

niža. Hitrejši ansambelski elektroni pač bežijo naprej, počasnejši pa zaostajajo.

Poljubni valovni paket

Kaj pa valovni paketi drugačnih oblik? Tudi oni imajo disperzijo lege in gibalne količine:

$$\begin{aligned}\Delta x^2 &= \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \\ \Delta G^2 &= \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle = \langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2,\end{aligned}\quad (42.12)$$

pri čemer je $\langle F(x) \rangle = \int F(x) |\Psi(x)|^2 dx$ in $\langle F(G) \rangle = \int F(G) |A(G)|^2 dG$. Brez izgube splošnosti privzamemo, da sta povprečji $\langle x \rangle$ in $\langle G \rangle$ enaki nič, kar dosežemo s primernim zamikom koordinat. Tako dobimo $\Delta x^2 = \int x^2 |\Psi(x)|^2 dx$ in $\Delta G^2 = \int G^2 |A(G)|^2 dG$. — Uvedemo okrajšavi $f(x) = x\Psi(x)$ in $g(G) = GA(G)$. Potem velja $\Delta x^2 = \int |f(x)|^2 dx$ in $\Delta G^2 = \int |g(G)|^2 dG$. — K funkciji $g(G)$ uvedemo obratno harmonično transformiranko $h(x) = (1/\sqrt{2\pi\hbar}) \int g(G) \exp(iGx/\hbar) dG$. Integracija po delih da $h(x) = -i\hbar d/dx \Psi(x)$. — Po energijskem izreku velja $\int |g(G)|^2 dG = \int |h(x)|^2 dx$, zato $\Delta G^2 = \int |h(x)|^2 dx$. — Za poljubni kompleksni funkciji f in h velja (kakor se prepričamo posebej) "trikotniška neenakost" $\int f^* f dx \cdot \int h^* h dx \geq |\int f^* h dx|^2$. Označimo $z = \int f^* h dx$ in $z^* = \int h^* f dx$. Ker $|z|^2 = \text{Re}(z)^2 + \text{Im}(z)^2 \geq \text{Im}(z)^2 = ((z - z^*)/2i)^2$, lahko zapišemo $|\int f^* h dx|^2 \geq ((\int f^* g dx - \int g^* f dx)/2i)^2$. — Z nekaj truda izračunamo $\int f^* g dx - \int g^* f dx = i\hbar$. Nato zložimo skupaj vse delne rezultate in dobimo $\Delta x^2 \Delta G^2 \geq (i\hbar/2i)^2$ oziroma (HEISENBERG)

$$\Delta x \Delta G \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (42.13)$$

Produkt razpršenosti lege in gibalne količine je za vsak paket večji od $\hbar/2$. Posebej je odlikovan normalni paket, pri katerem je produkt razpršenosti najmanjši. Pri tridimenzionalnih paketih velja zapisana *relacija razpršenosti* za vsako smer in ustrezno komponento gibalne količine posebej.

Atom kot valovni paket

Elektronski paket v vodikovem atomu ima razpršenost lege in razpršenost gibalne količine. Privzemimo, da je radij atoma večji od razpršenosti lege: $r \geq \Delta x$ (1) in da je gibalna količina elektrona večja od svoje razpršenosti: $G \geq \Delta G = \hbar/2r$ (2). Energija atoma znaša $E = G^2/2m - q^2/r$ (3). Iz (2) izrazimo radij $r = \hbar/G$ (4), ga vstavimo v (3) in dobimo $E = G^2/2m - q^2 G/\hbar$ (5). Poiščemo minimum te energije, torej rešitev enačbe $dE/dG = 0$, in dobimo $G = q^2 m/\hbar$. Vstavitev v (4) in (5) da polmer in ionizacijsko energijo vodikovega atoma:

$$\begin{aligned}r &= \frac{\hbar^2}{mq^2} \\ E &= -\frac{mq^4}{2\hbar^2}\end{aligned}\quad (42.14)$$

Rezultat je točno tak kot pri planetarnem modelu atoma [41.9], to je $0,53 \text{ \AA}$ in $-13,6 \text{ eV}$.

42.6 Kvantni gibalni zakon

Kakor elektromagnetni valovi zadoščajo klasični valovni enačbi, tako pričakujemo, da tudi valovne funkcije ansambla elektronov – prostih ali v polju sil – zadoščajo neki kvantni valovni enačbi. Poiščimo jo!

Gibanje prostega delca

Najpreprostejše je gibanje prostega delca vzdolž osi x . Kakršnokoli že je to gibanje, k energiji delca prispeva zgolj njegova kinetična energija: $E = G^2/2m$. Enačbo pomnožimo s poljubno valovno funkcijo: $E \cdot \Psi(x,t) = G^2/2m \cdot \Psi(x,t)$. Če je ta funkcija ravni val $\Psi = \exp i(Gx - Et)/\hbar$, potem vidimo $E \cdot \Psi = i\hbar \partial\Psi/\partial t$ in $G^2/2m \cdot \Psi = -\hbar^2/2m \partial^2\Psi/\partial x^2$, torej:

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}. \quad (42.15)$$

Zapisana enačba zagotovo velja za kakršenkoli ravni val. Velja pa tudi za vsoto dveh ali več ravnih valov, na primer $a\Psi_1 + b\Psi_2$, v kar se prepričamo z neposredno substitucijo. To pomeni, da velja tudi za poljuben valovni paket, saj je ta sestavljen iz samih ravnih valov. Zato lahko zadevo obrnemo in rečemo: tule je enačba, ki opisuje gibanje valovnih paketov; če poznamo valovni paket ob nekem času, enačba napoveduje njegovo prihodnost. Posplošitev na tri dimenzije je preprosta:

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi. \quad (42.16)$$

Gibanje delca v polju sile

Gibanje prostega delca ni preveč zanimivo. Mnogo pomembnejše je gibanje delca v polju sil, zlasti v elektrostatičnem polju znotraj atomov. Energija delca v takem polju je vsota njegove kinetične in potencialne energije: $E = G^2/2m + W$. Na podoben način kot pri prostem delcu dobimo

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + W(x)\Psi \quad (42.17)$$

oziroma v treh dimenzijah (SCHRÖDINGER)

$$i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\Psi + W(\mathbf{r})\Psi. \quad (42.18)$$

To je iskani *kvantni gibalni zakon* za ansambel delcev v potencialnem polju, recimo za elektrone v množici vodikovih atomov. Opisuje, kako se začetni valovni paket ansambla spreminja s časom. Zakona nismo (deduktivno) izpeljali iz kakšnih postulatov, ampak smo ga (induktivno) postavili z bolj ali manj upravičenim posploševanjem delnih spoznanj. Drugače tudi ne gre: osnovnih zakonov pač ne moremo izpeljati iz ničesar; če bi

jih lahko, bi prenehali biti osnovni zakoni. Ali je pravkar postavljeni zakon pravilen ali ne, pa bomo sodili na podlagi njegovih napovedi oziroma posledic.

Tok verjetnosti Ko se valovni paket giblje ali deformira, se v točkah prostora spreminja tamkajšnja verjetnostna gostota. Sprememba gostote znaša $\partial\rho/\partial t = \partial/\partial t (\Psi^*\Psi) = \Psi^{*'}\Psi + \Psi^*\Psi'$. Časovni odvod Ψ' izrazimo iz gibalne enačbe in časovni odvod $\Psi^{*'}$ iz konjugirane gibalne enačbe (zamenjamo $\Psi \rightarrow \Psi^*$ ter $i \rightarrow -i$), pa dobimo $\partial\rho/\partial t = (\hbar/2mi) (\nabla^2\Psi^*\Psi - \Psi^*\nabla^2\Psi)$. Izraz v oklepaju zapišemo kot $\nabla \cdot (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$. Lokalna sprememba gostote je torej enaka divergenci gostote toka

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (42.19)$$

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*).$$

To je kontinuitetna enačba za verjetnost. Integracija po prostornini pove $\int \partial\rho/\partial t dV = \int \nabla \cdot \mathbf{j} dV$. Leva stran je enaka $d/dt \int \rho dV$ in desna $\int \mathbf{j} d\mathbf{S}$. Z besedami: pretok verjetnosti skozi zaprto ploskev je enak spremembi zaobjete verjetnosti. Tako tudi mora biti, saj elektroni ne nastajajo in ne izginjajo. Posebej za ravni val dobimo $\rho = |A|^2$ in $j = |A|^2 G/m$, iz česar sledi $j = \rho v$. Verjetnostna gostota in gostota verjetnostnega toka sta povezani na enak način kot številčna gostota in gostota številčnega toka. To seveda ni nič čudnega, saj smo verjetnost lege posamičnega delca pravzaprav definirali kot številčno gostoto v ansamblu delcev.

42.7 Lastne funkcije energije

Stacionarna stanja Poizkusimo poiskati pakete/stanja, v katerih je verjetnostna gostota neodvisna od časa. Tedaj mora imeti valovna funkcija obliko

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t}, \quad (42.20)$$

saj je $|\exp(-i\omega t)|^2 = 1$. Takim stanjem rečemo *stacionarna stanja*. Ker je njihova frekvenca ostro določena, je takšna tudi njihova energija $E = \hbar\omega$. Zapisano valovno funkcijo vstavimo v kvantni gibalni zakon (42.17) in dobimo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + [W(x) - E]\psi = 0 \quad (42.21)$$

oziroma v treh dimenzijah (SCHRÖDINGER)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2\psi + [W(\mathbf{r}) - E]\psi = 0. \quad (42.22)$$

To je *stacionarna valovna enačba*. V njej nastopa poleg neznane valovne funkcije tudi neznana energija. Enačba določa, kakšne so stacionarna stanja ansambla delcev v predpisanem potencialu.

Ni vsaka valovna funkcija, ki zadošča stacionarni valovni enačbi, že kar sprejemljiva. Njen verjetnostni pomen zahteva, da mora biti enolična, omejena in kvadratno integrabilna. Nadalje je prvi odvod funkcije povezan z gibalno količino in drugi s kinetično energijo, ki morata biti obe enolični in končni, zato mora biti funkcija še gladka, to je, ne sme imeti skokov ali lomov.

Lastne funkcije
energije

Prosti elektroni v curku imajo lahko kakršnokoli energijo. Za elektrone, zaprte v atomih, pa vemo, da imajo le diskretne vrednosti energije. To nas navaja na naslednjo domnevo. Stacionarna valovna enačba za vezani delec v danem potencialu $W(x)$ je podvržena tako zahtevnim robnim pogojem, da ji zadoščajo le izbrane energije E_n in njim ustrezajoče izbrane valovne funkcije $\psi_n(x)$. Poimenujemo jih *lastne energije* in *lastne funkcije energije*. Drugačnemu potencialu pa ustreza drug nabor lastnih energij in lastnih funkcij. Vezani elektron je torej lahko v tem ali onem *čistem stanju*

$$\Psi(x,t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (42.23)$$

ali pa v kakršnikoli linearni kombinaciji dveh ali več čistih stanj, to je v *mešanem stanju*:

$$\Psi(x,t) = \sum c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (42.24)$$

Čisto stanje si razlagamo tako, da je vsak ansambelski elektron v istem stanju, na primer ψ_1 , in ima isto energijo, namreč E_1 . Pod mešanim stanjem pa razumemo, da je, na primer, nekaj ansambelskih elektronov v stanju ψ_1 z energijo E_1 in nekaj v stanju ψ_2 z energijo E_2 . Kakor torej posamičen elektron ni hkrati na dveh mestih in nima hkrati dveh hitrosti, tako tudi nima hkrati dveh energij. Če bi ansambel lahko sestavili iz zaporednih meritev istega elektrona v enakem mešanem stanju, bi dobili zdaj tako, drugič drugačno čisto stanje/energijo. Mešano stanje tudi ni več stacionarno, saj posamezne funkcije $\psi_n(x)$ ne nihajo sinhrono. Verjetnostna gostota se zato s časom spreminja – ansambelski paket se deformira oziroma giblje.

Izračunajmo še gostoto verjetnosti za mešano stanje. Ta znaša $\Psi^* \Psi = (\sum c_n^* \exp(iE_n t/\hbar) \psi_n^*) \cdot (\sum c_m \exp(-iE_m t/\hbar) \psi_m)$, kar uredimo v

$$\Psi^* \Psi = \sum_n \sum_m c_n^* c_m e^{-i(E_m - E_n)t/\hbar} \psi_n^* \psi_m. \quad (42.25)$$

Verjetnostna gostota paketa torej niha s frekvencami, ki so podane z razlikami energij $E_m - E_n$ med čistimi stanji. Nazorno si predstavljamo, da je z verjetnostno gostoto elektrona v atomu opisana tudi njegova gostota naboja. Potem vidimo: kakor niha

gostota naboja, tako niha tudi izsevana svetloba. Črtasti sevalni spektri naravno sledijo iz energijskih stanj paketa.

Ortogonalnost lastnih funkcij

Dobro bi bilo še raziskati, kakšni so produkti lastnih funkcij $\psi_n^* \psi_m$. Za začetek naj bosta izbrani funkciji ψ_n in ψ_m realni. Vemo, da zadoščata isti stacionarni valovni enačbi $-\hbar^2/2m \nabla^2 \psi_n + W\psi_n = E_n \psi_n$ in $-\hbar^2/2m \nabla^2 \psi_m + W\psi_m = E_m \psi_m$. Prvo enačbo pomnožimo s ψ_m in drugo s ψ_n , potem drugo enačbo odštejemo od prve in dobljeno razliko integriramo po vsem prostoru: $-\hbar^2/2m \int (\psi_m \nabla^2 \psi_n - \psi_n \nabla^2 \psi_m) dV = (E_n - E_m) \int \psi_m \psi_n dV$. Levi integrand spremenimo v divergenco $\nabla \cdot (\psi_m \nabla \psi_n - \psi_n \nabla \psi_m)$. Prostorninski integral divergence lahko spremenimo v integral po objemajoči ploskvi. Na tej ploskvi, če je zelo daleč, pa so valovne funkcije enake nič, s tem pa postane nič tudi integral. Sledi, da je tudi desna stran enačbe enaka nič. Ker je E_n različen od E_m , mora veljati $\int \psi_m \psi_n dV = 0$, če $n \neq m$. Rečemo, da sta funkciji *ortogonalni*. Na podoben način pokažemo, da ortogonalnost velja tudi za kompleksne funkcije, pri čemer

$$\int \psi_m^* \psi_n dV = 0, \text{ če } n \neq m. \quad (42.26)$$

Če torej zapisano gostoto $\Psi^* \Psi$ integriramo po vsem prostoru, so integrali $\psi_n^* \psi_m$ različni od nič samo takrat, ko $n = m$. Zaradi normiranosti je vsak enak ena. Tako ugotovimo

$$\sum |c_n|^2 = 1. \quad (42.27)$$

Verjetnosti se seštevajo. Zato je verjetnost, da paketu izmerimo energijo E_n , enaka

$$P(E_n) = |c_n|^2, \quad (42.28)$$

povprečje vseh različnih izmerkov pa znaša $\langle E \rangle = \sum |c_n|^2 E_n$.

Razvoj po lastnih funkcijah

Sestavljanje ortogonalnih lastnih funkcij energije v mešano stanje spominja na sestavljanje harmoničnih valov v njihovo superpozicijo. Takoj se porodi misel, da je možno tudi obratno: morda lahko kakršnokoli stanje $\Psi(x,0)$ razvijemo v uteženo vsoto ortogonalnih lastnih funkcij energije, torej $\Psi(x,0) = \sum c_n \psi_n(x)$, pri čemer so koeficienti razvoja podani kot $c_n = \int \psi_n^* \Psi dV$. Če je to res - in privzeli bomo, da je - potem lahko s primerno izbiro koeficientov opišemo kakršnokoli razporeditev delcev v prostoru ob začetnem času $t = 0$, nadaljni razvoj pa je enolično določen kot $\Psi(x,t) = \sum c_n \psi_n(x) e^{iE_n t/\hbar}$. Težava je seveda v tem, da moramo poznati lastne funkcije energije za aktualni potencial.

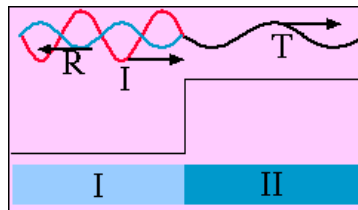
42.8 Sipanje na potencialni oviri

Do sedaj smo določili le valovne funkcije ansambla elektronov za gibanje v prostoru, kjer ni bilo električnega potenciala; to so bili ravni valovi oziroma njihove superpozicije. Ugotovitve veljajo v nespremenjeni obliki tudi za gibanje v konstantnem potencialu. Saj tam ne deluje na delec nobene sile.

Zdaj je napočil čas, da pogledamo, kakšne so valovne funkcije pri gibanju elektronov v prostorsko spremenljivih poljih potenciala. Ločimo dve kvalitativno različni vrsti gibanj: v prvem primeru prileti elektron od zunaj na potencialno spremembo, recimo pri vpadu na "rob" atoma, v drugem pa je elektron ujet znotraj potencialne jame, recimo v "notranjosti" atoma. Govorimo o *sipanju* in o *vezanem gibanju* elektrona.

Potencialna stopnica

Za obravnavo sipanja izberemo najpreprostejši primer: vpad elektrona na stopničast potencialni klanec: na intervalu $x < 0$ znaša $W = 0$, na intervalu $x > 0$ pa $W = W_0$. Pričakujemo, da bomo tako spoznali tipične lastnosti sipanja tudi na drugih, bolj zapletenih potencialnih ovirah.



Slika 42.7 Vpad delcev na potencialno stopnico. Stopnica je nižja od kinetične energije delca. Na stopnici se nekaj delcev odbije in nekaj se jih prepusti. (Thomas, D.)

Odboj in prepustnost

Naj elektroni vpadajo na klanec z leve strani. Dopustimo možnost, da se elektron na klancu odbije ali prepusti, kakor nas uči svetloba. Za elektron - vpadni, odbiti ali prepuščeni - je mehanska energija, to je vsota njegove kinetične in potencialne energije, med letom vedno konstantna: $G^2/2m + W = E$. Iz tega sledi, kako je gibalna količina elektrona odvisna od potenciala, v katerem se giblje: $G = \sqrt{2m(E - W)}$. Podobno velja za valovni vektor $k = G/\hbar$: na levi strani znaša $k_1 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ in na desni $k_2 = \sqrt{2m(E - W)/\hbar^2}$. Valovna funkcija na levi je vsota ravnega vpadnega in ravnega odbitega vala: $\psi_1 = \exp(ik_1x) + R \exp(-ik_1x)$. Amplitudo vpadnega vala smo postavili na 1. Valovna funkcija na desni pa pripada ravnemu prepuščenemu valu: $\psi_2 = T \exp(ik_2x)$. Na mestu potencialnega skoka pri $x = 0$ morata biti leva in desna valovna funkcija enaki: $\psi_1 = \psi_2$. Prav tako morata biti enaka njuna prva odvoda: $\partial\psi_1/\partial x = \partial\psi_2/\partial x$. V tadva pogoja vstavimo obe valovni funkciji in dobimo dve enačbi za koeficienta R in T . Iz njiju izračunamo:

$$R = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \quad (42.29)$$

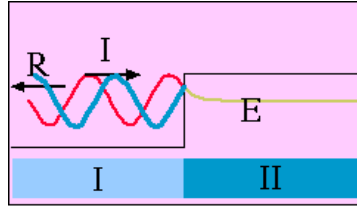
$$T = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}.$$

Verjetnost odboja znaša $P_r = |R|^2$. Ker se število elektronov ohranja, znaša verjetnost prepusta $P_t = 1 - P_r$.

Tuneliranje delca

Z računom smo pravzaprav zajeli dva primera: energija vpadajočih elektronov je večja od potencialnega skoka ali pa je manjša. V prvem primeru sta valovna vektorja na obeh straneh realna, prav tako amplitudi R in T . Imamo odboj in prepustnost. V

drugem primeru pa postane k_2 imaginaren. Zapišemo $k_2 = \sqrt{2m(E - W)} = i\sqrt{2m(W - E)} = i\kappa$, s čimer postane prepuščena valovna funkcija $\psi_2 = T \exp(-\kappa x)$. Ta hitro pojema z razdaljo. Verjetnost odboja je v tem primeru $P_r = R^*R = 1$ in verjetnost prepusta $P_t = 0$.



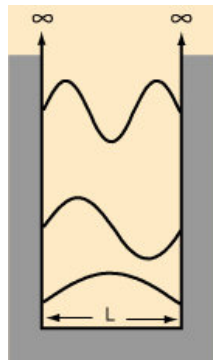
Slika 42.8 Vpad delcev na potencialno stopnico. Stopnica je višja od kinetične energije delca. Vsi delci se odbijejo, nekateri pa predtem tunelirajo v stopnico. (Thomas, D.)

Elektroni se torej pri vpadu na potencialni klanec vedejo čisto drugače kot klasični delci. Klasični delci z dovolj energije se vsi povzpnejo čez klanec in nadaljujejo pot. Če energije nimajo dovolj, se pa vsi obrnejo nazaj še pred vrhom. Kvantni delci pa se deloma odbijejo, tudi če imajo dovolj energije. Če energije nimajo dovolj, se pa kljub temu deloma povzpnejo preko vrha klanca in se šele od tam odbijejo. Rečemo, da elektroni *tunelirajo* v stopnico. Če bi bila ta kratka, bi na drugi strani celo prišli ven in nadaljevali pot.

42.9 Gibanje v potencialni jami

Neskončna potencialna jama

Najpreprostejši primer vezanega gibanja je elektron v neskončni potencialni jami: na intervalu $[0, D]$ znaša $W = 0$ in zunaj $W = \infty$.



Slika 42.9 Gibanje delca v neskončni potencialni jami. Vrisane so lastne valovne funkcije energije. (Anon)

Lastne valovne funkcije energije v jami so določene s stacionarno valovno enačbo $\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + E\psi = 0$. To je dobro znana enačba $\psi'' + \omega^2 \psi = 0$ s konstanto $\omega^2 = 2mE/\hbar^2$. Njene rešitve so $\sin \omega x$ in $\cos \omega x$. Zahtevamo, da je ψ na robovih enaka nič. Ni namreč mogoče, da bi delec imel kje neskončno veliko potencialno energijo. Pogoju na levem robu ustrezemo z izbiro funkcije sinus. Pogoju na desnem robu pa ustrezemo s pogojem $\sin \omega D = 0$, torej $\omega D = n/2$, $n = 1, 2, 3 \dots$. To seveda pomeni, da so lastne energije delca

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{D} \right)^2, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (42.30)$$

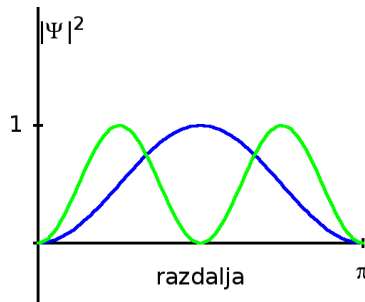
in (nenormirane) lastne funkcije

$$\psi_n = \sin \frac{n\pi}{D} x, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (42.31)$$

Zdaj vidimo, kako računi vodijo do diskretnih valovnih funkcij in do diskretnih energij: tako, da možnim valovnim rešitvam predpišemo določene robne pogoje. Enega izmed teh smo pravkar spoznali: v področju neskončno velike potencialne energije mora biti valovna funkcija enaka nič.

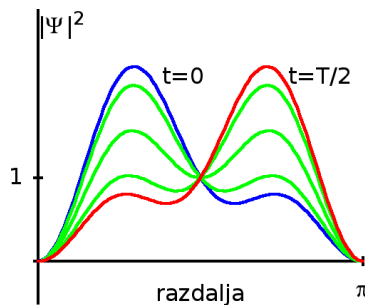
Čista in mešana stanja

Naj bo ansambel zaprtih delcev v kakšnem izmed čistih stanj, na primer v osnovnem stanju $n = 1$ z valovno funkcijo $\Psi = \sin(\pi x/D) \exp(-iE_1 t/\hbar)$. Stanje ansambla je tedaj opisana z verjetnostno gostoto $|\Psi|^2 = |\psi_1|^2 = \sin^2(\pi x/D)$ in se s časom ne spreminja. Mislimo si, da kakemu ansambelskemu delcu izmerimo energijo na primeren način. Meritev bi pokazala E_1 . Pravzaprav je res obratno: če izmerimo E_1 , potem vemo, da je bil delec v stanju ψ_1 .



Slika 42.10 Verjetnostna gostota za delec v potencialni jami. Prikazani sta gostoti v dveh čistih stanjih ψ_1 (modro) in ψ_2 (zeleno). V čistem stanju se gostota ne spreminja s časom.

Delci pa so seveda lahko tudi v mešanem stanju, recimo v takem z valovno funkcijo $\Psi = \sin(\pi x/D) \exp(-iE_1 t/\hbar) + \sin(2\pi x/D) \exp(-iE_2 t/\hbar)$. To ni več lastna funkcija in verjetnostna gostota $|\Psi|^2 = \sin^2(\pi x/D) + \sin^2(2\pi x/D) + 2\sin(\pi x/D) \sin(2\pi x/D) \cos(E_2 - E_1)t/\hbar$ se zato s časom spreminja. V ansamblu delcev v takem stanju bi izmerili posamič E_1 ali E_2 in sicer v enakih relativnih deležih



Slika 42.11 Verjetnostna gostota za delec v potencialni jami. Prikazna je gostota v mešanem stanju $\psi_1 + \psi_2$. Gostota se s časom periodično spreminja.

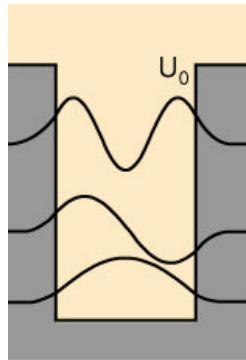
Razmazanost gibanja

Kakšna pa je gibalna količina delca v potencialni jami? Ker $E = G^2/2m$, sledi $G = \sqrt{2mE}$. Vstavimo izraz za energijo in dobimo $G = \pm \hbar(\pi n/D)$, $n = 1, 2, \dots$ V osnovnem stanju je $G = \pm \hbar(\pi/D)$. Pol delcev v ansamblu se giblje v desno, pol v levo. Posamičen delec torej ne miruje, ampak se giblje. Ožja kot je jama, hitreje se v njej

giblje. Gibanje je razmazano, kakor tudi mora biti: $\Delta x \Delta G \sim D\hbar\pi/D = \pi\hbar \geq \hbar/2$. Če je ansambel delcev v višjem stanju, imajo delci večjo gibalno količino. Če je v mešanem stanju, pa ima nekaj delcev takšno, nekaj pa drugačno.

Končna potencialna jama

Če ima potencialna jama končno globino, pričakujemo, da valovne funkcije na robovih niso nič, ampak da eksponentno tunelirajo v steno. Saj nas to uči sipanje na visoki oviri. Pri tem se morajo notranji sinusi rahlo deformirati, tako da se gladko raztegnejo čez robove v eksponentne repke. Temu ustrezno se morajo prilagoditi tudi lastne energije. Brez računanja smo torej izdelali kvalitativno sliko valovnih funkcij v končni potencialni jami.



Slika 42.12 Gibanje delca v končni potencialni jami. Vrisane so lastne valovne funkcije energije. (Anon)

Spekuliramo lahko celo naprej. Vidimo namreč, da v potencialni jami število n podaja število vozlišč valovne funkcije. Osnovno stanje z najnižjo energijo odgovarja funkciji brez vozlišč. Vsaka naslednja rešitev pa ima za eno večje število vozlišč. Privlačna je misel, da to velja tudi za bolj splošne potencialne jame, take, ki imajo poševne stene.

42.10 Harmonični oscilator

Valovna enačba zanj

Najpreprostejše "realistično" vezano gibanje delca je tisto, ko ta delec harmonično niha pod vplivom elastične sile $F = -kx$. To silo predstavimo s potencialom $F = -\partial W/\partial x$, torej $W = 1/2 kx^2 = 1/2 m\omega^2 x^2$. Pri tem je m masa delca in ω njegova frekvenca. Tako nihajo - po klasični teoriji - atomi v molekulah in kristalih. Koristno bi bilo, če bi o tem gibanju kaj več vedeli. Za to moramo rešiti valovno enačbo

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \psi = E\psi. \quad (42.32)$$

Brezdimenzijska oblika enačbe

Preden se lotimo reševanja, preoblikujemo enačbo v brezdimenzijsko obliko. Opazimo, da ima količina $m^2\omega^2/\hbar^2$ dimenzijo $(\text{dolžina})^{-4}$, zato definiramo $\alpha = \sqrt{(\hbar/m\omega)}$, ki ima dimenzijo dolžine. Za neodvisno spremenljivko nato uvedemo $\rho = x/\alpha$. Energijo pa normiramo kot $\varepsilon = 2E/\hbar\omega$. S tem se valovna enačba polepša v brezdimenzijsko obliko $d^2\psi/d\rho^2 = (\rho^2 - \varepsilon)\psi$ (1).

Asimptotsko vedenje Za velike vrednosti ρ velja $(\rho^2 - \varepsilon) \rightarrow \rho^2$ in enačba se poenostavi v $d^2\psi/d\rho^2 = \rho^2\psi$. Poskusimo jo rešiti z eksponentnim nastavkom $\psi = \exp(\lambda\rho^2/2)$. Vstavitev v enačbo pove $\lambda^2 = 1$, torej $\lambda = \pm 1$, zato $\psi = A \exp(\rho^2/2) + B \exp(-\rho^2/2)$. Prvi člen narašča v neskončnost, zato ni sprejemljiv in ga zavržemo. Rešitev na celotnem območju zato iščemo z nastavkom $\psi = s(\rho) \exp(-\rho^2/2)$. Ko ga vstavimo v (1), dobimo $d^2s/d\rho^2 - 2\rho ds/d\rho + (\varepsilon - 1) = 0$ (2).

Osrednji polinom Spomnimo se, da ima n -ta vzbujena valovna funkcija v jami n vozlišč, zato je smiselno iskati rešitev v obliki polinoma stopnje n , torej $s(\rho) = \sum a_j \rho^j$. Če ta nastavek vstavimo v (2), dobimo $\sum [(j+1)(j+2)a_{j+2} - (2j+1-\varepsilon)a_j] \rho^j = 0$. Vsak koeficient mora biti enak nič, kar pomeni $a_{j+2} = [(2j+1-\varepsilon)/(j+1)(j+2)]a_j$. To je rekurzijska povezava iz poljubnih začetnih a_0 in a_1 za vse naslednike. Vsi sodi a -ji so nasledniki a_0 in vsi lihi a -ji so nasledniki a_1 .

Lastne energije Rekurzijska veriga - soda ali liha - se mora ustaviti pri $j = n$, to je, vsi njeni nadaljnji členi morajo biti enaki nič. To dosežemo z zahtevo $2n + 1 - \varepsilon = 0$, iz česar sledi $\varepsilon = 2n + 1$ oziroma (SCHRÖDINGER)

$$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2}), \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (42.33)$$

Delec v harmoničnem potencialu ima torej kvantizirane energije, kakor tudi mora biti. V osnovnem stanju ima energijo $E_0 = \hbar\omega/2$. Razmiki med energijskimi nivoji so enakomerni.

Lastne funkcije Določiti moramo še lastne funkcije. Iz vsega povedanega povzamemo

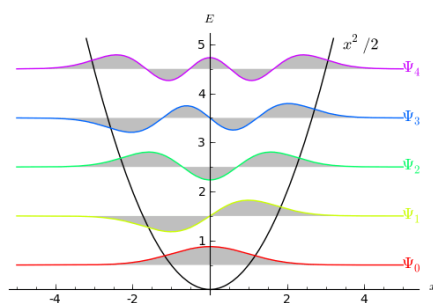
$$\psi_n(x) = \left(\sum_{j=0}^n a_j \rho^j \right) e^{-\rho^2/2} = H_n(\rho) e^{-\rho^2/2}, \quad \rho = \sqrt{(m\omega/\hbar)}x \quad (42.34)$$

$$a_{j+2} = \frac{2(j-n)}{(j+1)(j+2)} a_j.$$

Izračunajmo prvih nekaj (nenormiranih) lastnih funkcij! Če je n sod, postavimo $a_0 = 1$ in vse lihe koeficiente na nič. Če je n lih, postavimo $a_1 = 1$ in vse sode koeficiente na nič. Tako dobimo, kot primer

$$\begin{aligned} \psi_0 &= e^{-\rho^2/2} \\ \psi_1 &= \rho e^{-\rho^2/2}. \end{aligned} \quad (42.35)$$

Po potrebi funkcije še normiramo. Polinom H_n je stopnje n in vsebuje samo sode ali samo lihe potence. Tem polinomom rečemo *harmonični polinomi*.



Slika 42.13 Lastne funkcije v harmoničnem oscilatorju. (Anon)

Vse, kar smo prej povedali o čistih in mešanih stanjih za delec v pravokotni potencialni jami, velja z ustreznimi spremembami tudi za delec v harmonični jami.

42.11 Enoelektronski atom

Valovna enačba zanj

Poiščimo sedaj energijske nivoje in lastne funkcije energije za vodikov atom. Potencialna energija elektrona z nabojem $q = e/\sqrt{4\pi\epsilon_0}$ v elektrostatičnem polju jedra z nabojem q znaša $W(r) = -q^2/r$. Valovna enačba se zato glasi

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi - \frac{q^2}{r} \psi = E \psi. \quad (42.36)$$

Operator ∇^2 zapišemo - na že znani način - v polarnih koordinatah in dobimo

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E + \frac{q}{r} \right) \psi = 0. \quad (42.37)$$

Ločitev radialnega dela

Enačba je strašljiva. Rešitev iščemo v obliki produkta dveh funkcij, od katerih je ena odvisna zgolj od radija in druga zgolj od smeri

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi). \quad (42.38)$$

Zapisani produkt vstavimo v (42.37), izvlečemo "konstantne" faktorje izpod odvajanj, množimo z r^2 in delimo z RY ter zapišemo radialne člene na levi, krogelne pa na desni strani enačbe. Levi del je odvisen le od r , desni le od θ in φ . Za vse točke prostora sta lahko medsebojno enaka le, če je vsak zase enak isti konstanti A , torej

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{q}{r} \right) R - AR = 0 \quad (42.39)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2 Y}{d\varphi^2} + AY = 0.$$

Ločitev polarnega in azimutnega dela

Pridelali smo dve enačbi, *radialno* in *krogelno*. Slednja še vedno vsebuje dve spremenljivki, θ in φ . Potrebna je njena nadaljnja ločitev. Ravnamo tako kot prej. Z nastavkom

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (42.40)$$

razcepimo smerno enačbo v *polarno* in *azimutno* enačbo, pri čemer vpeljemo konstanto B , in po majhni preureditvi dobimo

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + A - \frac{B}{\sin^2 \theta} = 0 \quad (42.41)$$

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + B\Phi = 0.$$

Rešitev azimutne enačbe

Rešiti moramo torej tri enačbe: radialno, polarno in azimutno. Začnimo z zadnjo, ki je najpreprostejša. Njena rešitev je $\Phi = c_1 \exp(im\varphi) + c_2 \exp(-im\varphi)$, pri čemer $B = m^2$. "Greenwiški meridian" atoma lahko postavimo kjerkoli, zato udobno izberemo $c_2 = 0$. Zahtevamo še, da je azimutna funkcija enolična, to je $\Phi(0) = \Phi(2\pi)$, zato mora biti m celo število. Torej (nenormalizirano)

$$\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \quad (42.42)$$

Rešitev polarne enačbe

Sledi polarna enačba. Vanjo vstavimo $B = m^2$. Nato uvedemo novo spremenljivko $x = \cos \theta$, s čimer prevedemo iskanje funkcije $\Theta(\theta)$ na iskanje nove funkcije $P(x)$:

$$\Theta(\theta) = P(\cos \theta) = P(x). \quad (42.43)$$

Diferencial $d/d\theta = dx/d\theta \cdot d/dx = -\sin \theta d/dx$ pridela, ob uporabi identitete $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta = 1 - x^2$, enačbo

$$(1-x^2) \frac{d^2P}{dx^2} - 2x \frac{dP}{dx} + \left(A - \frac{m^2}{1-x^2} \right) P = 0. \quad (42.44)$$

Žal koeficienti niso konstante, zato ne vidimo, kako bi enačbo rešili. Na srečo pa je rešitev že poznana (iz študija stojnega valovanja na krogelni opni, s katerim se mi nismo ukvarjali); to je modificirana potenčna vrsta

$$P(x) = (1-x^2)^{m/2} \left[\sum_{j=0}^{\infty} a_{2j} x^{2j} + \sum_{j=0}^{\infty} a_{2j+1} x^{2j+1} \right] \quad (42.45)$$

$$a_{j+2} = \frac{(j+m)(j+m+1) - A}{(j+1)(j+2)} a_j. \quad (42.46)$$

Pri neugodni vrednosti A lahko postane vrsta na definicijskem intervalu $x \in [-1, 1]$ neomejena. Da se to ne zgodi, mora kakšen koeficient pri rekurziji postati nič; potem postanejo tudi vsi naslednji koeficienti enaki nič, vrsta postane polinom in nevarnost je odpravljena. Vidimo, da koeficient a_{j+2} postane nič, če $(j+m)(j+m+1) - A = 0$. To pa se zgodi, če za $j+m = l$ velja $A = l(l+1)$. Dovoljene vrednosti so torej

$$A = l(l+1), \quad l = 0, 1, 2 \dots \text{ in } |m| \leq l. \quad (42.47)$$

Za izbrani l in m se torej vrsta $P(x)$ okrajša v *polarni polinom* $P_{lm}(x)$. Prvih nekaj polinomov, izračunanih z rekurzijo iz $a_0 = 1$ in $a_1 = 1$ se glasi (nenormalizirano)

$$\begin{aligned} P_{00}(\cos \theta) &= 1 \\ P_{10}(\cos \theta) &= \cos \theta \\ P_{11}(\cos \theta) &= -\sin \theta. \end{aligned} \quad (42.48)$$

Rešitev radialne enačbe

Preostane še radialna enačba, v katero vstavimo $A = l(l + 1)$. Najprej jo poskušamo poenostaviti. Vpeljemo novo odvisno in novo neodvisno spremenljivko

$$\begin{aligned} u &= rR \\ \rho &= \kappa r, \quad \kappa = \sqrt{-2mE/\hbar^2}. \end{aligned} \quad (42.49)$$

Ker je energija vezanega elektrona negativna, je podkorenski izraz pozitiven. Na ta način se radialna enačba poenostavi v obliko

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\lambda}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u = 0, \quad (42.50)$$

pri čemer $\lambda = 2mq^2/\hbar^2\kappa$. Nato pogledamo, kako se enačba vede pri velikih in malih vrednostih ρ . Ko $\rho \rightarrow \infty$, odpadeta člena $1/\rho$ in $1/\rho^2$ ter preostane $u'' = u$. Rešitvi sta $\exp(\rho)$ in $\exp(-\rho)$. Prva gre v neskončnost, zato obdržimo le drugo. Ko $\rho \rightarrow 0$, prevlada člen $1/\rho^2$ ter preostane $u'' = [l(l+1)/\rho^2]u$. To enačbo rešujemo s potenčnim nastavkom $u = \rho^s$, kar pokaže $s(s-1) = l(l+1)$, torej $s = -l$ in $s = l+1$. Rešitev ρ^{-l} gre v neskončnost, zato obdržimo drugo, ρ^{l+1} . Sedaj, ko poznamo obe limitni rešitvi, ju faktoriziramo ven iz splošne rešitve, to je, postavimo

$$u = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho). \quad (42.51)$$

Vstavitve v radialno enačbo pokaže

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + (\lambda - 2(l+1))v = 0. \quad (42.52)$$

Zapisano enačbo rešujemo z nastavkom

$$v(\rho) = \sum a_j \rho^j, \quad (42.53)$$

kar privede - z nekaj računanja - do koeficientne vsote, ki je enaka nič. Zato mora biti vsak koeficientni člen enak nič, iz česar sledi rekurzija

$$a_{j+1} = \frac{2(j+l+1) - \lambda}{(j+1)(j+2(l+1))} a_j. \quad (42.54)$$

Vrsto spet odrežemo v polinom z zahtevo $2(j+l+1) - \lambda = 0$. To pove, da mora veljati

$$\lambda = 2n, \quad n = 1, 2, 3 \dots \text{in } l < n. \quad (42.55)$$

Upoštevajoč definicijo λ neposredno sledi kvantizacija energije, kakor tudi mora biti (SCHRÖDINGER):

$$E_n = \frac{mq^4}{\hbar^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (42.56)$$

S tem izrazom za energijo zapišemo $\rho = kr$ kot $\rho = r/nr_B$. Izpišemo tudi že lahko poljubno radialno funkcijo. Nekaj prvih (nenormiranih) se glasi

$$R_{10} = \exp \frac{-r}{r_B} \quad (42.57)$$

$$R_{20} = \left(1 - \frac{r}{2r_B}\right) \exp \frac{-r}{2r_B}$$

$$R_{21} = \frac{r}{r_B} \exp \frac{-r}{2r_B}.$$

Združitev delnih rešitev

Radialne, polarne in azimutalne delne rešitve združimo v celotne lastne funkcije vodikovega atoma: $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)P_{lm}(\cos\theta)\Phi_m(\varphi)$. Kadar je to potrebno, izračunamo še normirno konstanto A preko pogoja $1/A = \int |\psi|^2 dV = \int |\psi|^2 r^2 \sin\theta dr d\varphi d\theta$. Lastne funkcije so oštevilčene s kvantnimi števili n, l in m . Ta števila, kot smo ugotovili, niso neodvisna. Izbira n omejuje l in izbira l omejuje m . Ponovimo ugotovitev:

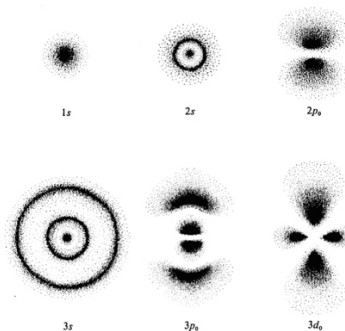
$$n = 1, 2, 3 \dots \quad (42.58)$$

$$l = 0, 1, 2 \dots n - 1$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l.$$

Navedena kvantna števila močno spominjajo na kvantna števila pri planetarnem modelu; to je tudi razlog, da smo jih enako poimenovali. Pomembna pa je ena izjema: število l ne gre več od 1 do n , pač pa od 0 do $n - 1$. To nas navaja na misel, da je vrtilna količina atoma - ki jo še nameravamo izračunati - v marsikaterem stanju enaka nič.

Kvadrat valovne funkcije je verjetnostna gostota, da se elektron znajde v kakšni točki v okolici jedra. Nazorno si jo predstavljamo kot oblak, ki ga gibajoči se elektron zarisuje okoli jedra.



Slika 42.14 Atom vodika v različnih lastnih stanjih nl : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d. Ta stanja so označena kot 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d. Prikazana je verjetnostna porazdelitev elektronskega oblaka. Namesto po ostrih orbitah se giblje elektron znotraj razmazanih orbital. (McQuarrie, 1983)

Izračunajmo še povprečni radij elektronskega oblaka v osnovnem (normiranem) stanju $R_{10} = (1/\sqrt{\pi r_B^3}) \exp(-r/r_B)$. Velja $\langle r \rangle = \int r |R_{10}|^2 dV$. Substituiramo $dV = r^2 dr \sin\theta d\varphi d\theta$ in izračunamo $\langle r \rangle = 3/2 \cdot r_B$.

Na enak način, kot smo obravnavali vodikov atom, lahko obravnavamo tudi vodik podobne atome, to je enoelektronske atome v polju jedra z nabojem Zq . Naboj jedra vstopa v obravnavo preko potencialne energije $W = -Zq^2/r$. Kjerkoli torej v obravnavi naletimo na q^2 , ga moramo nadomestiti z Zq^2 . Glavno mesto, kjer se skriva q^2 , pa je v definiciji atomske dolžine $r_B = \hbar^2/mq^2$. Kjerkoli naletimo na r_B , ga moramo zato nadomestiti z r_B/Z .

42.12 Vrtilna količina

Lastne enačbe količin

Če ima valovna funkcija ψ obliko ravnega vala, se v njej skrivajo elektroni z ostro določeno gibalno količino \mathbf{G} in velja "lastna enačba" $-i\hbar\nabla\psi = \mathbf{G}\psi$. Kadarkoli merimo, zmeraj dobimo enako vrednost. Če ima funkcija drugačno obliko, pa imajo elektroni v njej razmazano gibalno količino - enkrat izmerimo takšno, drugič drugačno.

Podobno velja za kinetično energijo: elektrone z ostrimi vrednostmi $K = \mathbf{G}^2/2m$ najdemo le v ravnih valovih in ti zadoščajo lastni enačbi $[(-i\hbar\nabla)^2/2m]\psi = K\psi$. Ravni valovi so torej lastne funkcije tako gibalne količine kot kinetične energije.

In podobno velja za energijo v potencialnem polju: ostre vrednosti $E = K + W$ najdemo samo v takšnih valovnih funkcijah, ki zadoščajo lastni enačbi $[(i\hbar\nabla)^2/2m + W]\psi = E\psi$. Za delec v neskončni potencialni jami, na primer, so to posamični harmonični valovi.

Lastna enačba za vrtilno količino

Pri gibanju elektrona v treh dimenzijah, na primer v atomih, se zakonu o ohranitvi energije pridruži še zakon o ohranitvi vrtilne količine: $\mathbf{r} \times \mathbf{G} = \mathbf{L}$. Naravno je predpostaviti, da vrednosti vrtilne količine in njim ustrezajoče valovne funkcije določa lastna enačba

$$-i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla)\psi = \mathbf{L}\psi. \quad (42.59)$$

Enačbo hočemo zapisati v krogelnih koordinatah, da bo primerna za obravnavo gibanja v centralnih potencialih. — Enačbo najprej zapišemo v komponentni obliki v kartezičnih koordinatah. Prva komponenta se glasi $L_x = -i\hbar(y\partial/\partial z - z\partial/\partial y)$ in ostali dve podobno. — Nato zapišemo kartezične odvode s krogelnimi: $\partial/\partial x = \partial r/\partial x \cdot \partial/\partial r + \partial\theta/\partial x \cdot \partial/\partial\theta + \partial\varphi/\partial x \cdot \partial/\partial\varphi$ in podobno za ostala dva. — Sledi dejanski izračun odvodov $\partial r/\partial x$, $\partial\theta/\partial x$, $\partial\varphi/\partial x$ ter podobno za ostale. — Potem vse skupaj združimo, vstavimo "manjkajočo" valovno funkcijo in dobimo enačbe za L_x , L_y in L_z kot funkcije krogelnih koordinat in odvodov nanje.

Velikost vrtilne količine

Velikost vrtilne količine dobimo kot $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$, kar znese

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = -\frac{L^2}{\hbar^2} \psi. \quad (42.60)$$

Veliko presenečenje! Dobili smo krogelno enačbo (42.39) s konstanto $A = L^2/\hbar^2$. Kot vemo, so rešitve te enačbe - krogelne funkcije $Y_{lm} = P_l(\cos \theta) \exp im\varphi$ - možne le za celoštevilске vrednosti $A = l(l+1)$ in celoštevilске vrednosti $|m| \leq l$, zato mora biti vrtilna količina takole kvantizirana:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (42.61)$$

Ista diferencialna enačba določa tako smerno gostoto elektronskega oblaka kot njegovo vrtilno količino zato, ker je tisti del operatorja ∇^2 , ki vključuje kote, sorazmeren z $-L^2/r^2$.

Njena navpična komponenta

Izmed treh komponent vrtilne količine je najpreprosteje zapisana "navpična" komponenta

$$-i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = L_z \psi. \quad (42.62)$$

Takoj vidimo, da ima rešitev $\exp(im\varphi)$, torej tudi katerokoli Y_{lm} . Neposredno sledi kvantizacija

$$L_z = m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm l \quad (42.63)$$

Pri izpeljavah se nismo naslanjali na nikakršen potencial, zato veljajo ugotovitve povsem splošno. Uporabne so povsod tam, kjer se vrtilna količina ohranja, to pa je zagotovo v vodikovem atomu.

Vodikov atom in vrtilna količina

Kar smo ugotovili glede vrtilne količine, se deloma razlikuje od napovedi planetarnega vodikovega modela. Prejšnja spoznanja moramo popraviti takole.

Minimalna vrednost l znaša 0 in ne 1. To pomeni, da je vrtilna količina atoma v stanjih 100, 200 ... enaka nič. Ta stanja so krogelno simetrična. Krogelno simetričen atom se "ne vrti".

Maksimalna vrednost l znaša $(n-1)$ in ne n . To pomeni, je število podstanj l , ki pripadajo stanju n , nespremenjeno, namreč n .

V stanju l ne velja $L = l\hbar$, ampak $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$.

V stanju l je maksimalna velikost L_z nekaj manjša od L . To pomeni, da se vektor vrtilne količine nikoli ne usmeri povsem vzdolž osi z .

42.13 Večelektronski atomi

Sistem delcev

Doslej smo razvili valovni opis le za en elektron v polju jedra (pravzaprav za ansambel enoelektronskih atomov). Posplošitev na atome z več elektroni je neposredna. Ansambel dvoelektronskih atomov, na primer, opišemo z valovno funkcijo

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi(1, 2). \quad (42.64)$$

To je funkcija v konfiguracijskem prostoru z $2 \cdot 3 = 6$ koordinatami. Prostorninski element znaša

$$dV = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (42.65)$$

in ustrezna gostota verjetnosti

$$\frac{dP}{dV} = |\psi|^2. \quad (42.66)$$

Valovna funkcija je normirana: $\int |\psi|^2 dV = 1$. Mutatis mutandis velja povedano tudi za atome z več kot dvema elektronoma.

Valovna enačba sistema

Kinetična energija dvoelektronskega sistema je enaka vsoti posamičnih kinetičnih energij in potencialna energija sistema je odvisna od leg vseh elektronov. Celotna energija je potem $E = K_1 + K_2 + W(1,2)$. Valovna enačba se zato glasi

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 \right] \psi + W(1,2)\psi = E\psi. \quad (42.67)$$

Če med elektroni ni sil (pa so), je celotna potencialna energija enaka vsoti posamičnih potencialnih energij v zunanjem polju: $W(1,2) = W(1) + W(2)$. Rešitev postavimo v obliki produkta $\psi(1,2) = u(1)v(2)$. Valovna enačba postane vsota dveh členov, ki je enaka E . To je mogoče le, če je prvi člen enak konstanti E_1 in drugi konstanti E_2 . Enačba se zato razcepi v dve enačbi

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 u + W(1)u &= E_1 u \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 v + W(2)v &= E_2 v \\ E &= E_1 + E_2. \end{aligned} \quad (42.68)$$

Ustrezna gostota verjetnosti pa je $\psi^* \psi = u^* u v^* v$. Verjetnost, da en elektron najdemo na mestu 1 in drugega na mestu 2 je enaka produktu posamičnih verjetnosti.

Simetrične in antisimetrične funkcije

Če imata elektrona vzajemno enako potencialno energijo (in imata jo), je valovna enačba simetrična glede na zamenjavo koordinat prvega delca s koordinatami drugega, to je, če je $\psi(1,2)$ rešitev valovne enačbe, je rešitev iste enačbe tudi $\psi(2,1)$. Prav tako je rešitev linearna kombinacija $\psi = c_1 \psi(1,2) + c_2 \psi(2,1)$. Z izbiro koeficientov $c_2 = c_1 = 1$ ali $c_2 = -c_1 = -1$ dobimo rešitvi $\psi(1,2) + \psi(2,1)$ ter $\psi(1,2) - \psi(2,1)$. Prvo rešitev imenujemo simetrično, drugo antisimetrično. Če v prvi zamenjamo 1 z 2, se valovna funkcija ne spremeni. Druga pa pri istem posegu spremeni predznak. V obeh primerih se gostota verjetnosti ne spremeni.

Elektroni so med seboj nerazločljivi. Gostota verjetnosti se ne sme spremeniti, če kordinate enega zamenjamo s koordinatami drugega. Računsko gledano pripadajo eni energiji vse mogoče linearne kombinacije obeh delnih rešitev. Glede na to, kako izberemo koeficienta c_1 in c_2 , pripade enemu ali drugemu elektronu drugačna vloga. Vse kar je računsko možno, pa ni tudi uresničeno. Privlačna je misel, da v naravi obstajajo le take rešitve, ki so simetrične ali antisimetrične. Očitno je antisimetrična funkcija v primeru $u = v$ enaka nič: v istem stanju

ne more biti dveh elektronov. Spomnimo se na spin in na izključitveno načelo [41.13]. Morda pa je to načelo zgolj posledica dejstva, da so valovne funkcije elektronov naravno antisimetrične? In zaradi uravnoveženosti: nemara so valovne funkcije fotonov, ki jih zaenkrat ne poznamo, simetrične? V podrobnejšo raziskavo se ne bomo spuščali.

Lupinski model
atomov

Izračunati natančno valovno funkcijo za ansambel atomov z več kot enim elektronom je brezupno početje. Zlahka pa si ustvarimo kvalitativno sliko o zgradbi takega atoma v osnovnem stanju. Za jedro z nabojem Zq poznamo "enodelčne" valovne funkcije ψ_{nlm} in ustrezne energije $E(n)$, vrtilne količine $L(l)$ ter komponente $L_z(m)$. No, in v ta enodelčna stanja po vrsti vstavljamo elektrone, upoštevajoč izključitveno načelo. Pri tem privzamemo, da vstavljeni elektroni nič ne vplivajo drug na drugega. Prvi elektron gre torej v ψ_{100} s spinom gor. Naslednji gre tudi tja, vendar s spinom dol. Sledi zasedba ψ_{110} , ψ_{11+1} in ψ_{11-1} ter tako naprej. Elektroni zapolnjujejo, po vrsti, *lupine* $n = 1, 2 \dots$. Znotraj vsake lupine zapolnjujejo, po vrsti, *podlupine* $l = 0, 1, 2 \dots n - 1$. In znotraj vsake podlupine zapolnjujejo *orbitale* $m = 0, \pm 1 \dots \pm l$. Maksimalno število elektronov v posamični lupini znaša $2n^2$, torej 2, 8, 18, 32, 50 itd.

Vsaki razporeditvi elektronov - torej vsakemu atomu - pripade ustrezajoča konfiguracijska gostota, celotna energija, celotna vrtilna količina j in komponenta celotne vrtilne količine m_j . V polni podlupini je skupna vrtilna količina (vsota vseh orbitalnih in spinskih) enaka nič, ker na vsak elektron pride drug elektron z nasprotno konfiguracijo. Ko atom absorbira ali izseva foton, se mu spremenita energija in vrtilna količina. Če predpostavimo, da ima foton spin 1, se zaradi ohranitve vrtilne količine spremeni stanje atoma le za $\Delta j = \pm 1$ in $\Delta m_j = 0, \pm 1$. Rečemo, da so to izbirna pravila sevanja.

Pri planetarnem modelu atoma smo ugotovili [41.11], da zaporedne krožnice vsebujejo 2, 8, 8, 18, 18 ... elektronov. Zdaj pa pravimo, da so zasedbena števila lupin (ki prevzemajo vlogo krožnic) 2, 8, 18, 32, 50 ... Kaj je torej prav? Pravzaprav oboje. V tretji energijski lupini gredo res elektroni do 8, vendar s tem lupina še ni polna. Nekaj naslednjih elektronov gre nato v spodnje orbitale lupine štiri, ki - tako sklepamo - so energijsko nižje od višjih orbit v lupini tri. Potem pa dokončajo zapolnjevanje do 18 v lupini tri. Vse to kaže, da je lupinski model atoma sicer kvalitativno dober, mu pa še precej manjka do kvantitativne uporabnosti. Z boljšimi modeli se ne bomo ukvarjali. □