

Kvantummechanika B

előadás fizika BSC hallgatóknak

Bene Gyula
docens

ELTE TTK Fizikai Intézet, Elméleti Fizikai Tanszék

2017. december 12.

Tartalomjegyzék

1. hét	4
1.1. Bevezetés. A kvantumelmélet jelentősége és eredményei.	4
1.2. A kvantumelmélet előzményei	4
1.2.1. Az anyag atomos szerkezete	4
1.2.2. Az elektron	8
1.2.3. Radioaktivitás	11
1.2.4. Az atomok szerkezete	11
1.2.5. Hőmérsékleti sugárzás és a hatáskvantum	13
1.2.6. A hatáskvantum első alkalmazásai. Hullámjelenségek részecsketulajdonságai .	19
1.2.7. Anyaghullámok	23
2. hét	24
2.1. A Bohr-elmélet	24
2.1.1. A Bohr-elmélet feltevései és alkalmazásuk a hidrogénatomra	26
2.1.2. A korrespondencia-elv.	28
2.1.3. A Sommerfeld-féle kvantumfeltételek	30
2.1.4. Az atomok mágneses nyomatéka	32
2.1.5. Az elektron spinje	34
2.1.6. A Pauli-elv. A periódusos rendszer kvalitatív értelmezése.	35
2.1.7. A Bohr-elmélet korlátai	37

3. hét	38
3.1. Fizikai mennyiségek mint operátorok és mérhető értékek mint sajátértékek	38
3.1.1. Operátorok és sajátértékek	42
3.1.2. A Heisenberg-féle felcserélési törvények	45
3.1.3. A lineáris harmonikus oszcillátor	46
3.1.4. Az impulzusmomentum	52
3.1.5. Az impulzusmomentum sajátértékproblémájának algebrai megoldása	59
3.1.6. A rotátor	61
3.1.7. Centrális erőterben mozgó tömegpont energia-sajátértékei és sajátfüggvényei .	62
3.1.8. Merev falú gömbbe zárt tömegpont	62
3.1.9. Háromdimenziós potenciálvölgy	62
3.1.10. A hidrogénatom	62
4. hét	64
4.1. Fizikai állapot és dinamikája. A Schrödinger-egyenlet	64
4.1.1. A dinamikai egyenlet	64
4.1.2. Az állapotfüggvény fizikai jelentése	64
4.1.3. Folytonos spektrumú operátorok esete	65
4.1.4. Stacionárius állapotok	65
4.1.5. A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggések	66
4.1.6. A fizikai mennyiségek középértékének időbeli változása. Az Ehrenfest-tétel . .	69
4.1.7. Szabad tömegpont mozgásának kvantummechanikai leírása	70
4.1.8. A kvantummechanika kapcsolata a klasszikus mechanikával	71
5. hét	73
5.1. Az elektronspin nemrelativisztikus elmélete	73
5.1.1. Az impulzusmomentum sajátértékproblémájának algebrai megoldása	73
5.1.2. Az elektronspin operátora és sajátérték-egyenlete	73
5.1.3. Impulzusnyomatékok összeadása: a teljes impulzusnyomaték	75
5.1.4. Az elektromágneses térben mozgó elektron Hamilton-operátora	77
5.1.5. Az elektron állapotegyenlete. A Pauli-egyenlet	80
6. hét	82
6.1. Alagút-jelenség	82
7. hét	83
7.1. Perturbációszámítás	83
7.1.1. Időfüggetlen perturbációszámítás	83

7.1.2.	Időfüggetlen perturbációs számítás elfajulás esetén	85
7.1.3.	Időfüggő perturbációs számítás	87
7.1.4.	Elektromágneses sugárzás kölcsönhatása atomokkal	89
7.1.5.	A törésmutató kvantumelmélete	91

8. hét **93**

8.1.	A kvantummechanikai többtestprobléma. Atomok és molekulák elmélete	93
8.1.1.	Sok részecskéből álló kvantummechanikai rendszer leírása	93
8.1.2.	Azonos részecskék és a Pauli-elv	94
8.1.3.	A héliumatom	97
8.1.4.	Közelítő módszerek atomok és molekulák energiaszintjeinek kiszámítására . . .	98
8.1.5.	Molekulák. A Born-Oppenheimer-közelítés	103
8.1.6.	A hidrogén-molekula-ion (H_2^+)	105
8.1.7.	A hidrogén-molekula	107
8.1.8.	A kémiai kötés és a vegyérték	108
8.1.9.	A van der Waals-erők	108

1. hét

1.1. Bevezetés. A kvantumelmélet jelentősége és eredményei.

A modern fizika alapja. Atomfizika, szilárdtestfizika (anyagtudomány, lézer, tranzisztor, integrált áramkör, informatika, nanostruktúrák), kvantumkémia (gyógyszerkutatás, vegyipar), molekuláris biológia (sejtműködés, fehérjék, DNS, géntechnológia), magfizika (atombomba, atomerőmű, fúziós reaktor, csillagok energiatermelése), részecskefizika (az anyag ma ismert legegyszerűbb szerkezete, standard modell, részecskegyorsítók, kozmológia és asztrofizika).

1.2. A kvantumelmélet előzményei

1.2.1. Az anyag atomos szerkezete

Dalton törvénye (többszörös súlyviszonyok törvénye).

Faraday törvényei:

$$m = \frac{1}{96485} \frac{QM}{n}$$

$$(q_e N_A = 1.602 \times 10^{-19} C \times 6.022 \times 10^{23} = 96485 C)$$



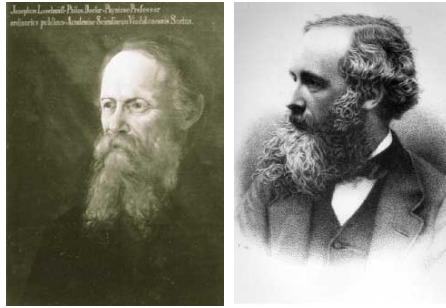
1. ábra. John Dalton (1766-1844) és Michael Faraday (1791-1867)

Kinetikus gázelmélet. A molekulák méretének és az Avogadro-számnak a meghatározása (Loschmidt, 1865, Maxwell, 1870):

Gázok diffúziós együtthatóinak méréséből meghatározható az l szabad úthossz. A kinetikus gázelmélet szerint ugyanis a diffúziós állandó $D = (1/3)lv_T = (1/3)l\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, ahol v_T a molekula átlagos sebessége, $R = 8.31 J/(mol K)$ az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, M a molekulatömeg. A szabad úthosszra

$$l \propto \frac{1}{nA}$$

érvényes, ahol $A = \pi a^2$ a molekula keresztmetszete (a a molekula sugara), n a térfogategységben levő molekulák száma. Ha a gázt cseppfolyósítják, meghatározható, hogy ugyanennyi össztömegű molekula mekkora teret tölt ki: szoros illeszkedést feltéve $V_f/V_g \propto na^3 \propto a/l$. Ebből $a \propto (V_f/V_g) l$, az Avogadro-szám pedig $N_A = nV_{mol} \propto (V_{mol}/l^3) (V_g/V_f)^2$.



2. ábra. Johann Joseph Loschmidt (1821-1895) és James Clerk Maxwell (1831-1879)

Statisztikus mechanika. A termodinamika törvényeinek levezetése a molekulákra alkalmazott klasszikus mechanika alapján.



3. ábra. Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906)

A molekulák létezésének bizonyítéka: Brown mozgás. Einstein-Smoluchowski-elmélet. Perrin kísérletei.

A virágporszem mozgását a vízmolekulák rendszertelen ütközései okozzák: ez a diffúzió mechanizmusa. A fizikai kép helyességét a belőle következő mennyiségi összefüggések kísérleti ellenőrzése bizonyítja.

Diffúzió: részecske-számsűrűség: n ill. tartózkodási valószínűség (egy részecske esetén): P

részecske-áramsűrűség: $\mathbf{j} = -D\nabla n$ ill. valószínűségi áramsűrűség: $\mathbf{j} = -D\nabla P$ (D : diffúziós állandó)

diffúziós egyenlet (a részecskeszám megmaradását kifejező kontinuitási-egyenlet):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad \text{ill.} \quad \frac{\partial P}{\partial t} = D\Delta P$$

alapmegoldás d dimenzióban ($d = 2$ vagy $d = 3$):

$$P = \frac{\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)}{(4\pi Dt)^{d/2}}$$

P a kezdetben az origóban elhelyezett részecske tartózkodási valószínűségét adja meg $t > 0$ időpontban. Ennek segítségével a négyzetes szórás

$$\langle r^2 \rangle = \int r^2 P(r) d^d r = 2dDt$$

A virágporszem mozgásegyenlete:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -6\pi\eta R\dot{\mathbf{r}} + \mathbf{F}(t)$$

R a virágporszem sugara, η a víz viszkozitása, $\mathbf{F}(t)$ a molekulák ütközéséből származó rendszertelenül változó nagyságú és irányú erő. Szorozzuk meg az egyenletet skalárisan az \mathbf{r} helyvektorral, és átlagoljuk az eredményt valamilyen, az ütközések közt eltelt időhöz képest nagy τ időtartamra! Az idő szerinti átlagolás definíciója $\overline{f} = (1/\tau) \int_0^\tau f(t) dt$.

Kapjuk:

$$m\overline{\mathbf{r}\ddot{\mathbf{r}}} = -6\pi\eta R\overline{\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}} + \overline{\mathbf{r}\mathbf{F}}$$

Felhasználjuk, hogy $\mathbf{r}\ddot{\mathbf{r}} = \frac{d}{dt}(\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}) - \dot{\mathbf{r}}^2$ és $\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} r^2$. Az adódik az egyenletből, hogy

$$-m\overline{\dot{\mathbf{r}}^2} = -3\pi\eta R \frac{\overline{r^2}}{\tau}$$

A statisztikus mechanika szerint T abszolút hőmérsékletű környezetben levő rendszer egy E energiájú mikroállapota $\propto e^{-E/(k_B T)}$ valószínűséggel fordul elő. Ebből következik az *ekvipartíció tétele*: termodinamikai egyensúlyban T hőmérsékleten az energia kifejezésében előforduló minden négyzetes tag átlagértéke $(1/2)k_B T$. Ennek alapján $(1/2)m\overline{\dot{\mathbf{r}}^2} = (d/2)k_B T$, amiből

$$\overline{r^2} = 2d \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \tau$$

A korábbi kifejezéssel összehasonlítva leolvasható a diffúziós állandó:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$



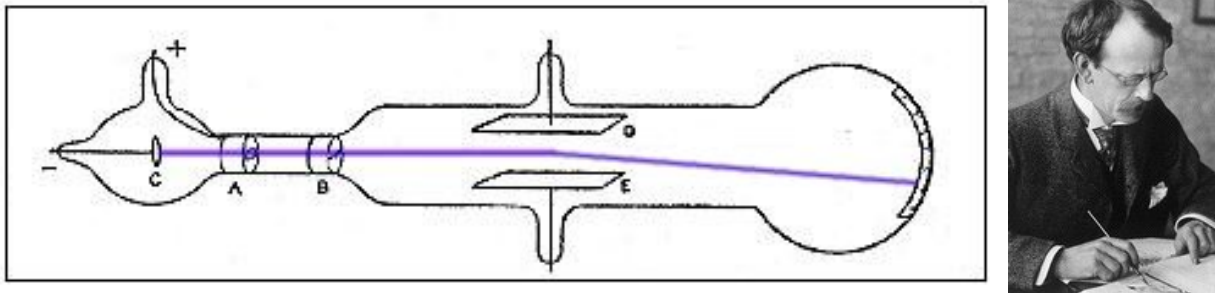
4. ábra. Albert Einstein (1879-1955), Marian Smoluchowski (1872-1917) és Jean Baptiste Perrin (1870-1942)

1.2.2. Az elektron

Az elektron felfedezése és fajlagos töltésének meghatározása (Thomson-kísérlet, 1897).

$$\frac{e}{m} = -1.759 \times 10^{11} \frac{C}{kg}$$

Az elektronok v sebessége a B anódtól jobbra elhelyezkedő térrészben állandó. Az O-E lemezekre



5. ábra. A Thomson-kísérlet vázlatja és Joseph John Thomson (1856-1940)

feszültséget kapcsolunk, ezzel E elektromos tér jön létre a lemezek között. Ezzel egyidejűleg a sebességre és az elektromos térerősségre egyaránt merőlegesen B mágneses indukciójú mágneses teret kapcsolunk be, majd a B indukció értékét úgy állítjuk be, hogy a qvB Lorentz-erő és a qE elektromotoros erő éppen kiegyenlítse egymást (a fluoreszkáló ernyőn az elektronsugár ilyenkor nem mutat kitérést). Az erők egyenlőségéből az elektronok sebessége meghatározható:

$$v = \frac{E}{B}$$

Ezután a mágneses teret kikapcsoljuk. Ha a lemezek szélessége l , akkor az elektronok $t = l/v$ idő alatt repülnek át közöttük, és ezalatt

$$v_{\perp} = t \frac{qE}{m} = \frac{qE l}{m v}$$

keresztirányú sebességre tesznek szert, így az elektronok a cső tengelyével olyan Θ szöget bezáró irányban repülnek tovább, melyre

$$\operatorname{tg}\Theta = \frac{v_{\perp}}{v} = \frac{qE l}{m v^2} = \frac{q B^2 l}{m E}$$

Az elektronsugár kitéréséből (ami az ernyőn megfigyelhető) és a cső vége meg a lemezek távolságából $\text{tg}\Theta$ meghatározható, így végül

$$\frac{q}{m} = \frac{E \text{tg}\Theta}{B^2 l}$$

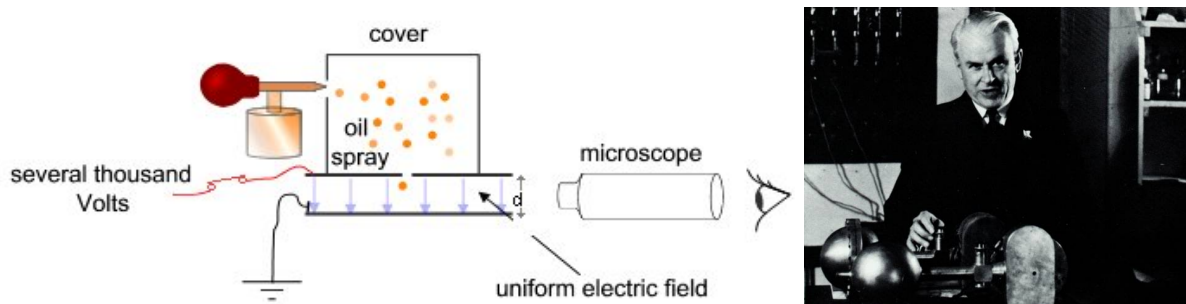
Mivel elektromágneses térben az elektron mozgásegyenlete

$$m\ddot{\mathbf{r}} = q(\mathbf{E} + \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}) ,$$

nyilvánvaló, hogy a pálya alapján csak a q/m arány határozható meg, külön a töltés és a tömeg nem. Más lesz a helyzet, ha nem elektromágneses erők is hatnak (ld. Millikan-kísérlet).

Az elektron töltésének meghatározása (Millikan-kísérlet, 1913).

$$e = -1.602 \times 10^{-19} C$$



6. ábra. A Millikan-kísérlet vázlatja és Robert Millikan (1868-1953)

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -6\pi\eta R\dot{\mathbf{r}} + m\mathbf{g} + q\mathbf{E}$$

(m az olajcsepp tömege, R a sugara, η a levegő viszkozitása, \mathbf{g} a nehézségi gyorsulás, q a töltés, \mathbf{E} az elektromos térerősség)

A sebesség gyorsan állandóvá válik (ekkor $\ddot{\mathbf{r}} = 0$), és

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{q}{6\pi\eta R}\mathbf{E} + \frac{m}{6\pi\eta R}\mathbf{g}$$

Tehát a sebességet az elektromos térerősség függvényében megmérve egyenest kapunk, melynek meredekségéből az olajcsepp q töltése meghatározható. Millikan azt találta, hogy ez a töltés mindig ugyanannak a $q_e = 1.6 \times 10^{-19} C$ elemi töltésnek egész számú többszöröse. Az elemi töltés az elektron töltésével azonos. Megjegyzés: az elektron töltésének ismeretében a Faraday-állandóból meghatározható az Avogadro-szám:

$$N_A = \frac{96485C}{1.602 \times 10^{-19}C} = 6.022 \times 10^{23}$$

1.2.3. Radioaktivitás

α , β , γ sugárzás.



7. ábra. Henri Becquerel (1852-1908), Marie Curie (1867-1934) és Pierre Curie (1859-1906)

1.2.4. Az atomok szerkezete

Thomson-modell. Rutherford-szórás.

Ha a pozitív töltés az atom teljes térfogatát kitöltené, akkor a bombázó α -rész maximális potenciális energiája csak néhányszor tíz eV lenne. Mivel a Rutherford tervezte Geiger-Marsden-kísérletben a bombázó α -részecskék energiája 4.8 MeV volt, ebben az esetben a bombázó részecskék csekély irányváltozással mind áthaladnának a céltárgyon. Ezzel szemben a kísérletben egyes α -részecskék visszapattantak, ami azt jelenti, hogy a pozitív töltés nagyon kis tartományra kell, hogy összpontosuljon az atomon belül (az atom átmérőjének kevesebb, mint egy tized részére). Ha ez így van, akkor az atommagon történő szóródás ponttöltés Coulomb-terében történő szóródásnak felel meg, ami a hatáskeresztmetszet méréseivel igazolható.

Zq_e töltésű atommagon $E = \frac{m}{2}v_0^2$ energiájú, $2q_e$ töltésű α -részecskék szóródnak. Feltéve, hogy a szóró atommag pontszerű és tömege sokkal nagyobb, mint az α -részé,

$$E = \frac{m}{2}v_0^2 = \frac{m}{2}\dot{r}^2 + \frac{mr^2}{2}\dot{\phi}^2 + \frac{2Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

fejezi ki az energiamegmaradást és

$$J = mbv_0 = mr^2\dot{\phi}$$

az impulzusmomentum-megmaradást.

Ebből

$$\dot{r} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(E - \frac{2Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{Eb^2}{r^2} \right)}$$

$$\dot{\phi} = \frac{1}{r^2} b \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

amiből a pálya differenciálegyenlete

$$\frac{dr}{d\phi} = r^2 \sqrt{\frac{1}{b^2} - \frac{2Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 Eb^2} \frac{1}{r} - \frac{1}{r^2}}$$

Ennek megoldása

$$\phi = \pi - 2 \int_0^{1/r_{min}} \frac{dx}{\sqrt{\frac{1}{b^2} - \frac{2Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 Eb^2} x - x^2}}$$

azaz

$$ctg^2 \frac{\phi}{2} = 1 + \frac{16\pi^2 \epsilon_0^2 E^2}{Z^2 q_e^4} b^2$$

Differenciális szórási hatáskeresztmetszet:

$$\frac{d\sigma}{d\phi} = 2\pi b \left| \frac{db}{d\phi} \right| = \frac{Z^2 q_e^4}{16\pi\epsilon_0^2 E^2} \frac{\cos \frac{\phi}{2}}{\sin^3 \frac{\phi}{2}}$$

Ha A keresztmetszetű nyaláb esik h vastagságú céltárgyra (vékony lemez), melyben térfogategységként N atom van,

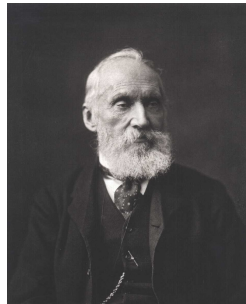
$$\Delta n = n \frac{(NAh)d\sigma}{A} = nNh \frac{d\sigma}{d\phi} d\phi$$

számú α -részecske szóródik $\phi \pm \frac{d\phi}{2}$ szögben.



8. ábra. Ernest Rutherford (1871-1937)

1.2.5. Hőmérsékleti sugárzás és a hatáskvantum



9. ábra. William Thomson, Lord Kelvin (1824-1907)

„Nineteenth-Century Clouds over the Dynamical Theory of Heat and Light” (Lord Kelvin, 1900)

Kirchoff törvénye: Hőmérsékleti egyensúlyban lévő test abszorpciós és emissziós együtthatóinak aránya a hőmérséklet és a frekvencia univerzális függvénye.

Abszolút fekete test: minden ráeső sugárzást elnyel (az abszorpciós együttható értéke 1).

Wien-féle eltolódási törvény: $\lambda_{max}T = 2.898 \times 10^6 \text{ nm K}$

Stefan-Boltzmann-törvény: abszolút fekete test sugárzásának intenzitása (energiaáram-sűrűsége)

$$j_E = \sigma T^4, \text{ ahol } \sigma = 5.6704 \times 10^{-8} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{ s K}^4}$$



10. ábra. Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), Wilhelm Wien (1864-1928) és Jožef Stefan (1835-1893)

A feketetest-sugárzás elméleti tárgyalása

Elektromágneses sugárzás l oldalélű kocka alakú üregben:
Maxwell-egyenletek az üreg belsejében:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{B} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \mathbf{E} &= 0 \\ \nabla \mathbf{B} &= 0\end{aligned}$$

Ebből következik, hogy

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} &= 0, & \nabla \mathbf{E} &= 0 \\ \Delta \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} &= 0, & \nabla \mathbf{B} &= 0\end{aligned}$$

Határfeltételek: az elektromos tér tangenciális komponense és a mágneses indukció normális komponense eltűnik a falakon.

$$\begin{aligned}E_x = 0, & \text{ ha } \begin{cases} y = 0 & \text{vagy} & y = l \\ z = 0 & \text{vagy} & z = l \end{cases}; & B_x = 0, & \text{ ha } x = 0 & \text{vagy} & x = l. \\ E_y = 0, & \text{ ha } \begin{cases} z = 0 & \text{vagy} & z = l \\ x = 0 & \text{vagy} & x = l \end{cases}; & B_y = 0, & \text{ ha } y = 0 & \text{vagy} & y = l.\end{aligned}$$

$$E_z = 0, \quad \text{ha} \begin{cases} x = 0 & \text{vagy} & x = l \\ y = 0 & \text{vagy} & y = l \end{cases}; \quad B_z = 0, \quad \text{ha} \quad z = 0 \quad \text{vagy} \quad z = l.$$

Az egyenleteknek a határfeltételeket kielégítő legáltalánosabb megoldása

$$E_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} q_{x,\mathbf{n}}(t) \cos\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

$$E_y = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} q_{y,\mathbf{n}}(t) \sin\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \cos\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

$$E_z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} q_{z,\mathbf{n}}(t) \sin\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \cos\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

és

$$B_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \frac{l(n_y \dot{q}_{z,\mathbf{n}}(t) - n_z \dot{q}_{y,\mathbf{n}}(t))}{\pi c^2 \mathbf{n}^2} \sin\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \cos\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \cos\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

$$B_y = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \frac{l(n_z \dot{q}_{x,\mathbf{n}}(t) - n_x \dot{q}_{z,\mathbf{n}}(t))}{\pi c^2 \mathbf{n}^2} \cos\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \sin\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \cos\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

$$B_z = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} \frac{l(n_x \dot{q}_{y,\mathbf{n}}(t) - n_y \dot{q}_{x,\mathbf{n}}(t))}{\pi c^2 \mathbf{n}^2} \cos\left(n_x \pi \frac{x}{l}\right) \cos\left(n_y \pi \frac{y}{l}\right) \sin\left(n_z \pi \frac{z}{l}\right),$$

ha

$$\mathbf{n} \mathbf{q}_{\mathbf{n}} = 0$$

(transzverzális hullámok). Emiatt módusonként két független amplitudó van:

$$\mathbf{q}_{\mathbf{n}}(t) = q_{\mathbf{n}}^{(1)}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(1)} + q_{\mathbf{n}}^{(2)}(t) \mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(2)}$$

Itt $\mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(r)}$ -ek ($r=1,2$) a polarizációs egységvektorok:

$$\mathbf{n} \mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(r)} = 0, \quad \mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(r)} \mathbf{e}_{\mathbf{n}}^{(s)} = \delta_{rs}$$

A $q_{\mathbf{n}}^{(r)}(t)$ amplitudók a harmonikus oszcillátor mozgásegyenletét elégítik ki:

$$\ddot{q}_{\mathbf{n}}^{(r)}(t) + \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^{(r)}(t) = 0$$

ahol

$$\omega_{\mathbf{n}} = \frac{\pi c}{l} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

a rezgés körfrekvenciája.

A sugárzás teljes energiája

$$U = \int dV \left(\frac{\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 + \frac{\epsilon_0 c^2}{2} \mathbf{B}^2 \right) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{r=1}^2 \frac{l^3 \epsilon_0}{16 \omega_{\mathbf{n}}^2} (\dot{q}_{\mathbf{n}}^{(r)2}(t) + \omega_{\mathbf{n}}^2 q_{\mathbf{n}}^{(r)2}(t))$$

A klasszikus statisztikus mechanika szerint egy ilyen rendszerre alkalmazható lenne az ekvipartíció tétele: minden négyzetes taghoz (szabadsági fok) $\frac{k_B T}{2}$ energia tartozna. A végtelen számú módusra összegezve így azonban végtelent kapnánk az energiára: ez az ún. „ultraibolya katasztrófa”.

Adott frekvenciájú módusok száma (minden frekvenciához két módus tartozik, amelyek egymásra merőleges polarizációjúak):

$$2d^3 \mathbf{n} \rightarrow 2 \frac{1}{8} 4\pi n^2 dn = \frac{l^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega = \frac{8\pi l^3}{c^3} \nu^2 d\nu$$

Ha az ekvipartíció tétele érvényes volna, akkor a spektrális sűrűség

$$u(\nu) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2$$

lenne (Rayleigh-Jeans-törvény). Ez kis frekvenciákon jó közelítést ad, de nagy frekvenciákon hibás.

Kvantumhipotézis (Planck, 1900)

Az oszcillátor energiája nem folytonosan változik, hanem mindig egy diszkrét érték egész számú többszöröse, amely pedig arányos a frekvenciával:

$$U_j(\nu) = j h \nu \quad j = 0, 1, 2, 3, \dots$$

A $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js}$ mennyiség (Planck-állandó vagy hatáskvantum) új természeti állandó.

Adott frekvenciájú oszcillátor energiájának várható értéke (átlaga):

$$\bar{U}(\nu) = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} j h \nu e^{-\frac{j h \nu}{k_B T}}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-\frac{j h \nu}{k_B T}}} = \frac{h \nu}{e^{\frac{h \nu}{k_B T}} - 1}$$

Levezetés: jelöljük $1/(k_B T)$ -t β -val, ekkor

$$\bar{U}(\nu) = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h \nu \beta}}{\sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h \nu \beta}}$$



11. ábra. Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947)

Az itt szereplő összeg egy mértani sor:

$$\sum_{j=0}^{\infty} e^{-j h\nu\beta} = \sum_{j=0}^{\infty} (e^{-h\nu\beta})^j = \frac{1}{1 - e^{-h\nu\beta}}$$

Ezt az előző képletbe visszahelyettesítve megkapjuk a végeredményt:

$$\bar{U}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Kis frekvenciákra ez $k_B T$ -hez tart (ekvipartíció), nagy frekvenciákra azonban exponenciálisan tart nullához.

Ennek segítségével a spektrálsűrűség (Planck-törvény):

$$u(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Teljes energiasűrűség:

$$u = \int_0^{\infty} u(\nu) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3} T^4$$

($x = (h\nu)/(k_B T)$ új változóval)

Egyezik a Stefan-Boltzmann-törvénnyel!

Hol van a spektrum maximuma?

$$\frac{du(\nu)}{d\nu} = \frac{d}{d\nu} \left(\frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) = 0$$

Ebból

$$3(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1) - \frac{h\nu}{k_B T} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} = 0$$

Az egyenlet gyöke

$$\frac{h\nu_m}{k_B T} = 2.82\dots$$

Wien-féle eltolódási törvény.

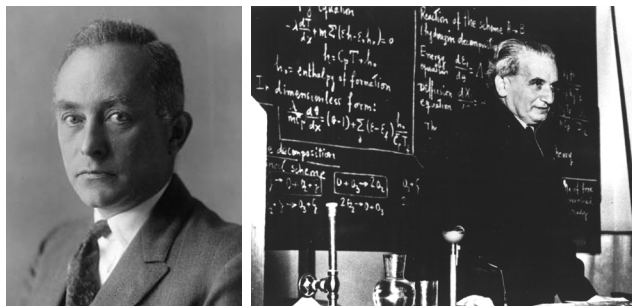
1.2.6. A hatáskvantum első alkalmazásai. Hullámjelenségek részecsketulajdonságai

Szilárdtestek fajhője.

Klasszikus statisztikus fizika: Dulong-Petit-szabály (szilárd anyagok fajhője $3k_B$). Valójában - összhangban a termodinamika III. főtételeivel - a fajhő alacsony hőmérsékleten nullához tart. Magyarázat: a rácsrezgések energiája kvantált (fononok). Emiatt egy ν frekvenciájú oszcillátor energiája T hőmérsékleten nem $k_B T$, hanem

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Figyelembe véve a rácsrezgések spektrumát, ebből alacsony hőmérsékleten $U \propto T^4$ következik, tehát a fajhő $c = \frac{1}{N} \frac{dU}{dT} \propto T^3$. (Max Born és Kármán Tódor, 1913).



12. ábra. Max Born (1882-1970) és Kármán Tódor (1881-1963)

Fotonok. A fényelektromos jelenség.

Fényelektromos jelenség: ultraibolya fény hatására alkálifémekből elektronok lépnek ki. A klasszikus elektrodinamika alapján a jelenség nem magyarázható (a klasszikus elmélet szerint gyenge fényintenzitás esetén akár napokba is telne, míg az elektron a szükséges energiát összegyűjti, míg valójában a kilépés azonnal bekövetkezik, ráadásul az intenzitással növekednie kellene a kilépő elektronok maximális energiájának, de ilyen függés nem figyelhető meg).

Lénárd kísérletei: a kilépő elektronok maximális sebességét a fény frekvenciája, számukat a fény intenzitása határozza meg. Egy bizonyos (a kísérletben használt fémtől függő) küszöbfrekvencia alatt egyáltalán nem lépnek ki elektronok a fémből.

Einstein magyarázata a fotonkép segítségével.

Foton: $h\nu$ energia, $\frac{h}{\lambda}$ impulzus.

$$h\nu = A + \frac{1}{2}mv^2$$

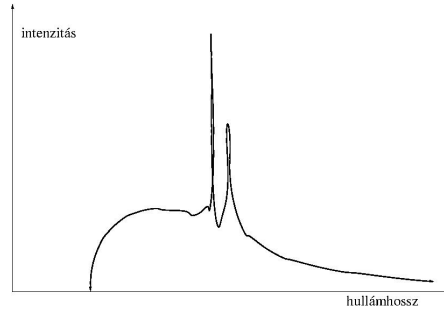
A : kilépési munka



13. ábra. Lénárd Fülöp (Philipp Eduard Anton Lenard, 1862-1947) és Albert Einstein (1879-1955)

Duane-Hunt törvény.

A röntgenspektrum közöbenergiája ugyancsak a fotonképpel magyarázható. A röntgensőben (vákuumban) több tízezer voltos feszültséggel felgyorsított elektronok csapódnak a fém anódra, ahol hirtelen lelassulva folytonos spektrumú fékezési röntgensugárzást bocsátanak ki (és még néhány éles csúcs is megjelenik): A megfigyelhető minimális hullámhossz (ill. maximális frekvencia) a fotonkép



14. ábra. Röntgenső sugárzásának spektruma

segítségével kvantitatívan értelmezhető:

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = q_e U ,$$

tehát az U feszültséggel felgyorsított elektron a teljes mozgási energiáját egy fotonnak adja át (a kilépési munka most elhanyagolható).

Compton-effektus.

Grafitra eső röntgensugárzás hullámhossza megváltozik a szórás szögétől függően. Magyarázat: a fotonok az elektronokkal rugalmasan ütköznek és ennek során energiájuk és impulzusuk megváltozik.

Impulzusmegmaradás:

$$p_f = p'_f \cos \phi + p_e \cos \theta$$

$$p'_f \sin \phi = p_e \sin \theta$$

Energiamegmaradás:

$$p_f c + m_e c^2 = p'_f c + \sqrt{m_e^2 c^4 + p_e^2 c^2}$$

Az első két egyenletből

$$p_e^2 = (p_e \cos \theta)^2 + (p_e \sin \theta)^2 = (p_f - p'_f \cos \phi)^2 + (p'_f \sin \phi)^2 = p_f^2 + p_f'^2 - 2p_f p'_f \cos \phi$$

Az energiamegmaradást kifejező egyenletben a gyökös tagot kifejezzük és négyzetre emelünk:

$$m_e^2 c^4 + p_e^2 c^2 = (p_f c + m_e c^2 - p'_f c)^2 \equiv p_f^2 c^2 + m_e^2 c^4 + p_f'^2 c^2 + 2p_f m_e c^3 - 2p'_f m_e c^3 - 2p_f p'_f c^2 ,$$

majd behelyettesítjük p_e^2 előbbi kifejezését. Egyszerű rendezéssel kapjuk, hogy

$$m_e c(p_f - p'_f) = p_f p'_f (1 - \cos \phi) ,$$

azaz ($\lambda = h/p$ miatt)

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \phi)$$



15. ábra. Arthur Holly Compton (1892-1962)

1.2.7. Anyaghullámok

de Broglie: A hullámtulajdonságokkal (diffrakció) rendelkező fény oszthatatlan részecskéként viselkedhet. Fordítva, a részecsketulajdonságokkal rendelkező elektron is viselkedhet hullámként.

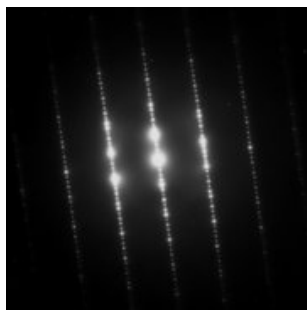
Hullámhossz:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Frekvencia:

$$\nu = \frac{E}{h}$$

Davisson-Germer kísérlet: lassú elektronok nikkeltálon diffrakciót szenvednek. A diffrakciós képből a hullámhossz meghatározható, és az teljes összhangban van de Broglie elméletével.



16. ábra. Eletrondiffrakciós kép transzmissziós elektronmikroszkópban



17. ábra. Prince Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892-1987), Clinton Joseph Davisson (1881-1958) és George Paget Thomson (1892-1975)

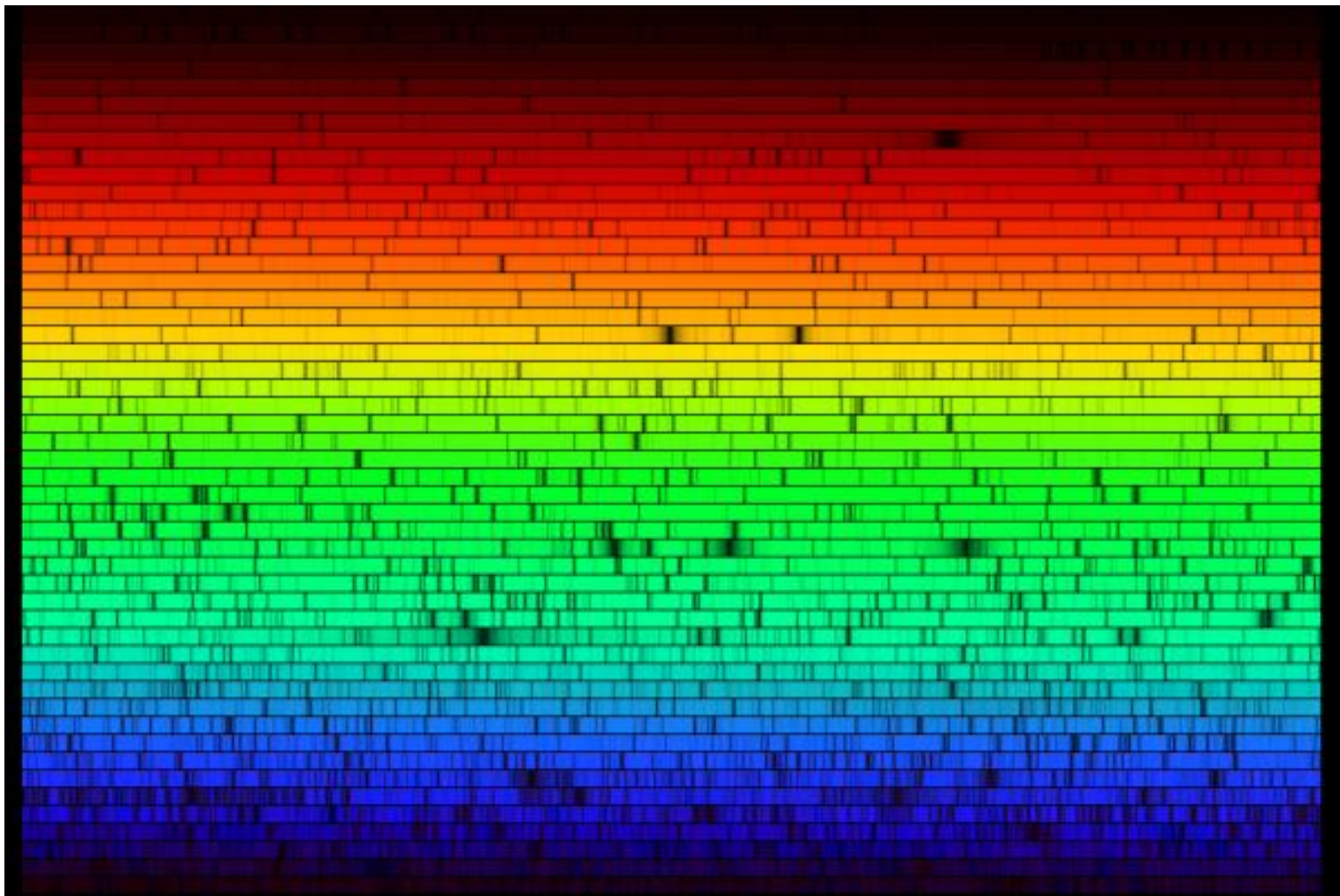
2. hét

2.1. A Bohr-elmélet

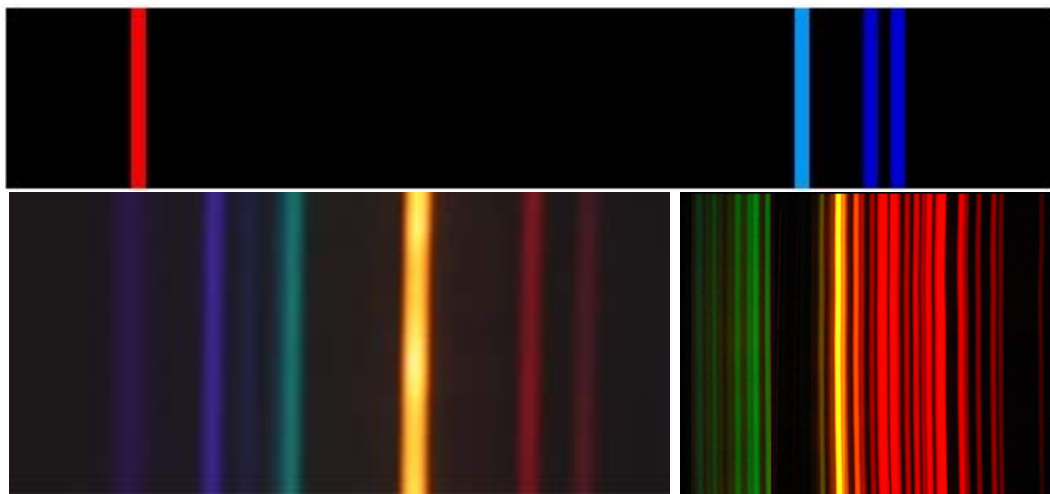
Vonalas színekép. Bohr-modell. Franck-Hertz-kísérlet.



18. ábra. Niels Bohr (1885-1962), James Franck (1882-1964) és Gustav Ludwig Hertz (1882-1975)



19. ábra. A Nap abszorpciós színeképe



20. ábra. A hidrogén, a hélium és a neon emissziós színeképe

2.1.1. A Bohr-elmélet feltevései és alkalmazásuk a hidrogénatomra

1. Csak azok a pályák megengedettek, melyeknek az impulzusmomentuma $\hbar = h/(2\pi)$ egész számú többszöröse.

$$m_e v r = n\hbar$$

2. A megengedett pályán keringő elektron nem bocsájt ki sugárzást. Sugárzás akkor következik be, ha az elektron magasabb energiájú megengedett pályáról alacsonyabb energiájú megengedett pályára ugrik. Foton elnyelésekor az elektron az alacsonyabb energiájú megengedett pályáról a magasabb energiájú megengedett pályára ugrik.

3. Frekvenciafeltétel:

$$E_k - E_v = h\nu \text{ (emisszió)}$$

$$E_v - E_k = h\nu \text{ (abszorpció)}$$

Alkalmazás a hidrogénatomra:

$$m_e \frac{v^2}{r} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$r^2 m_e^2 v^2 = \frac{m_e q_e^2}{4\pi\epsilon_0} r$$

$$\hbar^2 n^2 = \frac{m_e q_e^2}{4\pi\epsilon_0} r$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon_0}{q_e^2} \frac{\hbar^2}{m_e} n^2$$

$$E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_n = -\frac{q_e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\nu_{n,n'} = \frac{q_e^4 m_e}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{n,n'}} = \frac{q_e^4 m_e}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Rydberg-állandó

$$R = \frac{q_e^4 m_e}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c}$$

Pontosabb érték a redukált tömeggel:

$$m'_e = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_m}}$$

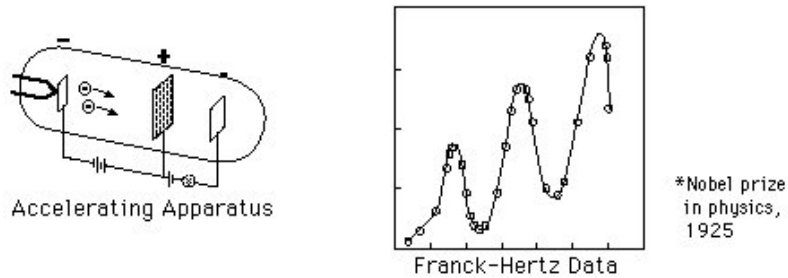
$$R' = \frac{R}{1 + \frac{m_e}{m_m}}$$

Számított érték: $R = 1.095 \times 10^7 m^{-1}$, mért érték: $1.097 \times 10^7 m^{-1} = 1/(91.13 nm)$

$n = 2$, $n' = 3, 4, \dots \infty$: Balmer-sorozat. Paschen ($n=3$), Lyman ($n=1$), Brackett ($n=4$), Pfund ($n=5$) sorozatok. Hidrogénspektrum csillagok légkörében. Egy elektront tartalmazó ionok spektruma (He^+).

Közvetlen bizonyíték az energiaszintek létezésére: Franck-Hertz-kísérlet.

Higanygőzzel töltött katódsugárcsőben az atomi energiaszintek közti különbségeknek megfelelő anódfeszültségeknél rugalmatlan szórás következik be és az anódáram lecsökken. Későbbi kísérletekben Gustav Hertz kimutatta, hogy az anódáram lecsökkenésekor megjelenik a megfelelő spektrumvonal.



21. ábra. A Franck-Hertz-kísérlet vázolata

Vonalas Röntgen-spektrumok értelmezése a Bohr-elmélet alapján (Moseley, 1914):

$$\sqrt{\nu_{K\alpha}} \propto Z - 1$$

2.1.2. A korrespondencia-elv.

Határesetben a kvantummechanikai törvények a megfelelő klasszikus mechanikai törvényekbe mennek át.

Pl. $n' - n = 1 \ll n$ esetén

$$\nu_{n,n'} = Rc \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \approx Rc \frac{2}{n^3},$$

ahol R a Rydberg-állandó. Másrészt a keringés klasszikus frekvenciája a körmozgásra felírt Newton-törvényből

$$\nu_n^{kl} = \frac{v}{2\pi r} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}} \frac{1}{r^{3/2}}$$

Ezt az előbbi kifejezéssel egyenlővé téve

$$r = a_0 n^2$$

adódik, ahol

$$a_0 = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{q_e^2}{\epsilon_0 m_e R^2 c^2} \right)^{1/3}.$$

Két szomszédos energiaszint különbsége ezzel felírható

$$E_{n+1} - E_n = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{(n+1)^2} + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{1}{n^2} \approx \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} \frac{2}{n^3}$$

alakban, ami a Planck-állandósorozosa az $(2Rc)/n^3$ frekvenciának. Ebből az egyenlőségéből

$$a_0 = \frac{q_e^2}{16\pi^2\epsilon_0 R c \hbar}$$

adódik. Az a_0 -ra a korrespondencia-elv segítségével fentebb kapott kifejezést ezzel összevetve a Rydberg-állandó kiküszöbölhető. A Bohr-sugárra azt kapjuk, hogy

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{q_e^2 m_e}.$$

Ezt a klasszikus mozgástörvénnyel kombinálva megkapjuk az impulzusmomentum kvantálását:

$$N = mvr = \sqrt{\frac{q_e^2 m_3}{4\pi\epsilon_0} r} = \sqrt{\frac{q_e^2 m_3}{4\pi\epsilon_0} a_0} n = n\hbar$$

és az energiaszintek kifejezését:

$$E_n = -\frac{q_e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{q_e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

A Rydberg-állandó

$$R = \frac{q_e^4 m_e}{64\pi^3 \epsilon_0^2 \hbar^3 c}.$$

A korrespondencia-elv segítségével meghatározható az emissziós spektrumvonalak intenzitása és polarizációja. Tiltott átmenetek, kiválasztási szabályok (pl. $\delta l = \pm 1$).

2.1.3. A Sommerfeld-féle kvantumfeltételek



22. ábra. Arnold Sommerfeld (1868-1951)

Ellipszispályák kvantálása (Sommerfeld):

Kanonikus impulzusok:

$$p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} ; \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}}$$

Itt L a Lagrange-függvény:

$$L = \frac{m_e}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\phi}^2) + \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Sommerfeld-féle kvantumfeltételek:

$$\oint p_r dr = n_r h$$

$$\oint p_\phi d\phi = k h$$

n_r : radiális kvantumszám, k : azimutális kvantumszám.

Mellékkvantumszám:

$$l = k - 1$$

Alkalmazás hidrogénatomra:

$$p_r = m_e \dot{r}$$

$$p_\phi = m_e r^2 \dot{\phi}$$

$$E = -cRh \frac{1}{(n_r + k)^2}$$

Főkvantumszám:

$$n = n_r + k$$

Az ellipszisek féltengelyei:

$$a = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q_e^2}$$

$$b = a \frac{k}{n}$$

$k = 0$ nem megengedett (magba esés).

A térbeli helyzet teljes megadásához három kvantumfeltétel szükséges:

$$L = \frac{m_e}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}^2) + \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$p_r = m_e \dot{r}$$

$$p_\theta = m_e r^2 \dot{\theta}$$

$$p_\psi = m_e r^2 \sin^2 \theta \dot{\psi}$$

$$\oint p_r dr = n_r h$$

$$\oint p_\theta d\theta = n_\theta h$$

$$\oint p_\psi d\psi = m h$$

Mivel ψ ciklikus koordináta, p_ψ , az impulzusmomentum z komponense mozgásállandó, ezért

$$p_\psi = m \frac{h}{2\pi} = m \hbar$$

$$m : -k, \dots, -1, 0, 1, \dots, k$$

(a Bohr-elméletnek ez a következtetése pontatlan!) Adott n és k esetén $2k + 1$ térbeli helyzet lehetséges.

$$k = n_\theta + |m|$$

$$n = n_r + n_\theta + |m|$$

A spektrum finomszerkezete.

A színképvonalak valójában több közeli vonalból állnak. Hidrogénben ezt relativisztikus effektusok okozzák, ideértve a spin-pálya kölcsönhatást és a potenciális energia relativisztikus korrekcióját is.

$$\left(E + \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right)^2 - p^2 c^2 = m_e^2 c^4$$

$$E - m_e c^2 = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx \frac{p^2}{2m_e} - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2}$$

A relativisztikus korrekció megszünteti az elfajulást, és az energia függni fog a mellékkvantumszámtól. Az első korrekció nagyságrendje:

$$-\frac{p^4}{8m_e^3 c^2} \approx \alpha \frac{E_n}{4n^2}$$

Finomszerkezeti állandó:

$$\alpha = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

2.1.4. Az atomok mágneses nyomatéka

\mathbf{n} normálvektorú A területet határoló görbe mentén folyó I áram mágneses momentuma

$$\mathbf{M} = A I \mathbf{n}$$

Atomi pálya esetén

$$I = \frac{q_e}{T} = \frac{q_e v}{2\pi r}$$

ezért a mágneses momentum nagysága

$$|\mathbf{M}| = \frac{q_e v \pi r^2}{2\pi r} = \frac{q_e m_e v r}{2 m_e} = \frac{q_e}{2 m_e} m \hbar$$

Vektoriális alakban:

$$\mathbf{M} = -\frac{q_e}{2 m_e} \mathbf{N}$$

ahol \mathbf{N} az impulzusmomentum.

Bohr-magneton:

$$\mu_B = \frac{q_e \hbar}{2 m_e}$$

A színekvonalak felhasadása mágneses térben (Zeeman-effektus):

$$U_m = -\mathbf{M}\mathbf{B}$$

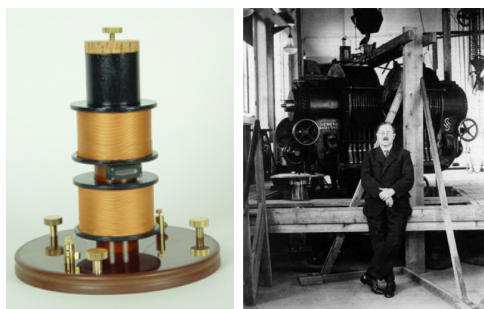
$$E_{n,m} = -\frac{R h c}{n^2} - \frac{q_e \hbar B}{2 m_e} m$$



23. ábra. Pieter Zeeman (1865-1943)

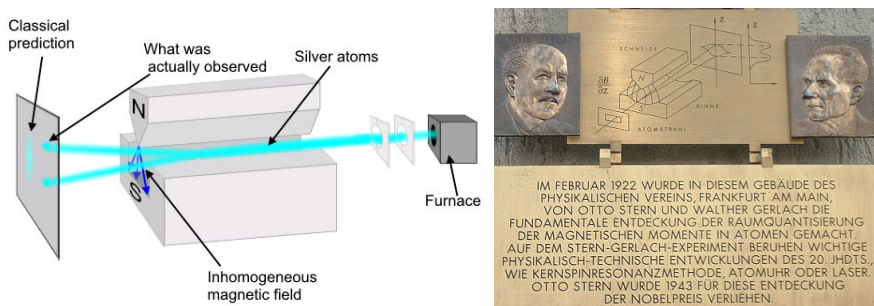
2.1.5. Az elektron spinje

Einstein-de Haas-effektus (1915): Vékony torziós szálon függő mágnesezhető fémdarabban erős mágneses térben az elektronok mágneses momentumai a tér irányába rendeződnek. A mágneses tér kikapcsolásakor a mágneses momentumok a hőmozgás miatt rendezetlenné válnak, és ezzel egyidejűleg az együttes impulzusmomentumuk is nullává válik. Az impulzusmomentum a kristályrácoknak adódik át a megmaradási tétel következtében, ami miatt a torziós szálon függő fém elfordul.



24. ábra. Kísérleti berendezés az Einstein-de Haas effektus mérésére, Wander Johannes de Haas (1878-1960)

A mágneses momentum kvantáltsága (Stern-Gerlach-kísérlet, 1922).



25. ábra. a Stern-Gerlach-kísérlet vázlatja, Otto Stern (1888-1969) és Walther Gerlach (1889-1979)

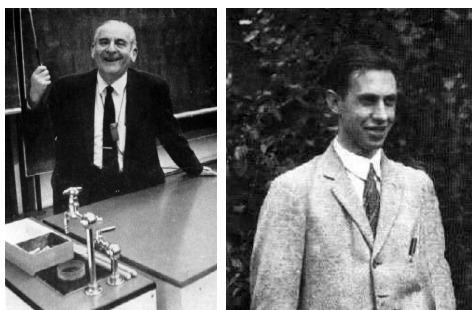
Inhomogén mágneses térben a mágneses dipólra erő hat:

$$\mathbf{F} = \nabla(MB)$$

Stern-Gerlach-kísérlet ezüsttel (1922) és hidrogénnel (1927): az atomnyaláb *két* sugárra válik szét.

Magyarázat (Goudsmit és Uhlenbeck,1926): az elektronnak $\hbar/2$ nagyságú saját impulzusmomentuma van.

A Stern-Gerlach-kísérlet további jelentősége: Rabi-oszcillációk, mágneses magrezonancia, NMR tomográfia, atomóra, mézer.



26. ábra. Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978) és George Eugene Uhlenbeck (1900-1988)

2.1.6. A Pauli-elv. A periódusos rendszer kvalitatív értelmezése.

Az atomi elektronoknak létezik egy negyedik kvantumszáma és egy atomon belül két elektronnak nem lehet mind a négy kvantumszáma azonos (kizárási elv, 1925).

A spin felfedezése után a negyedik kvantumszámot a spinnel azonosították. Főkvantumszám: $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ (K, L, M, N, O, P, Q), mellékkvantumszám: $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ (s,p,d,f,g), mágneses kvantumszám: $m = -l, \dots, 0, 1, \dots, l$, spinkvantumszám: $s = \pm \frac{1}{2}$.



27. ábra. Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958)

Periódusos rendszer (Mengelejev, 1869).

Hidrogénatom alapállapota: egy elektron az 1s állapotban.

Héliumatom: két elektron (ellentétes spinnel) az 1s állapotban (jelölés: $1s^2$).

Lítium: $1s^2 2s^1$

Berillium: $1s^2 2s^2$

Bór: $1s^2 2s^2 2p^1$

PERIÓDUS CSOPORT	s-elemek		AZ ELEMEK PERIÓDUSOS RENDSZERE																p-elemek																
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	VIII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	0																	
K	1 1,01 H 1 Hidrogén		relatív atomtömeg ——— 26,98 vegyjel ——— Al ³ ₈ ² rendszám ——— 13 — az elektronok eloszlása az energiaszinteken Alumínium																					4,00 He 2 Hélium											
L	2 6,94 Li 3 Lítium	9,01 Be 4 Berillium																	10,81 B 5 Bór	12,01 C 6 Szén	14,01 N 7 Nitrogén	16,00 O 8 Oxigén	19,00 F 9 Fluor	20,18 Ne 10 Neon											
M	3 22,99 Na 11 Nátrium	24,31 Mg 12 Magnézium																							26,98 Al 13 Alumínium	28,09 Si 14 Szilícium	30,97 P 15 Foszfór	32,07 S 16 Kén	35,45 Cl 17 Klór	39,95 Ar 18 Argon					
N	4 39,10 K 19 Kálium	40,08 Ca 20 Kalcium	44,96 Sc 21 Szkandium	47,90 Ti 22 Titán	50,94 V 23 Vanádium	52,00 Cr 24 Krom	54,94 Mn 25 Mangán	55,85 Fe 26 Vas	58,93 Co 27 Kobalt	58,71 Ni 28 Nikkel	63,55 Cu 29 Réz	65,39 Zn 30 Cink	69,72 Ga 31 Gallium	72,59 Ge 32 Germánium	74,92 As 33 Arzén	78,96 Se 34 Szelén	79,90 Br 35 Brom	83,80 Kr 36 Kripton																	
O	5 85,47 Rb 37 Rubídium	87,62 Sr 38 Stroncium	88,91 Y 39 Ittrium	91,22 Zr 40 Cirkónium	92,91 Nb 41 Niobium	95,94 Mo 42 Molibdén	98,91 Tc 43 Technécium	101,07 Ru 44 Ruténium	102,91 Rh 45 Ródium	106,4 Pd 46 Palládium	107,87 Ag 47 Ezüst	112,41 Cd 48 Kadmium	114,82 In 49 Indium	118,71 Sn 50 Ón	121,75 Sb 51 Antimon	127,60 Te 52 Tellúr	126,90 I 53 Jód	131,30 Xe 54 Xenon																	
P	6 132,91 Cs 55 Cézium	137,33 Ba 56 Bárium	57-71	178,49 Hf 72 Háfium	180,95 Ta 73 Tantál	183,85 W 74 Volfrám	186,21 Re 75 Rénium	190,2 Os 76 Ozmium	192,22 Ir 77 Iridium	195,09 Pt 78 Platina	196,97 Au 79 Arany	200,59 Hg 80 Higany	204,37 Tl 81 Tallium	207,2 Pb 82 Ólom	208,98 Bi 83 Bizmut	209 Po 84 Polónium	210 At 85 Asztácium	222 Rn 86 Radon																	
Q	7 223 Fr 87 Francium	226,03 Ra 88 Rádium	89-103	261 Rf 104 Raterfordium	262 Ha 105 Hanium	263 Uhh 106 Unnihexium	262 Uns 107 Unnilseptium	265 Uno 108 Unniloctium	266 Une 109 Unnilennium	*Az elemek ideiglenes elnevezése -104 Rf–Rutherfordium – 104 Ku–Kurtschatovium -105 Ha–Hanium – 105 Ns–Nielsbohrium																									

f-elemek

LANTANOIDÁK	138,91 57 Lantán	140,12 58 Cérium	140,91 59 Prazeodimium	144,24 60 Neodimium	145 61 Promethium	150,4 62 Szamárrium	151,96 63 Europium	157,25 64 Gadolínium	158,93 65 Terbium	162,50 66 Diszprózium	164,93 67 Holmium	167,26 68 Erbium	168,93 69 Tulium	173,04 70 Itterbium	174,97 71 Lutécium
AKTINOIDÁK	227,03 89 Aktínium	232,04 90 Tórium	231,04 91 Protaktínium	238,03 92 Urán	237,05 93 Neptúnium	244 94 Plutónium	243 95 Americium	247 96 Kürrium	247 97 Berkélium	251 98 Kalifornium	254 99 Einsteinium	257 100 Fermium	258 101 Mendeléviium	259 102 Nobélium	260 103 Lauréncium

28. ábra. A kémiai elemek periódusos rendszere



29. ábra. Dmitrij Ivanovics Mengyelejev (1834-1907)

2.1.7. A Bohr-elmélet korlátai

- A héliumatomra hibás eredményt ad (kaotikus dinamika, nem integrálható rendszer).
- A spektrumvonalak finomszerkezete már a hidrogénatom esetén is pontatlan.
- A spektrális intenzitás kiszámítása csak a korrespondenciaelv segítségével lehetséges.
- Az impulzusmomentum kvantálása hibás (valójában $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ az impulzusmomentum nagysága).
- A kovalens kötést nem tudja értelmezni.
- Nem veszi figyelembe az elektronok közötti kölcsönhatást, ezért a periódusos rendszer egyes részletei (alhéjak töltődésének sorrendje) a Bohr-elmélet alapján nem értelmezhetők.

3. hét

3.1. Fizikai mennyiségek mint operátorok és mérhető értékek mint sajátértékek

Komplex vektorokra és mátrixokra vonatkozó alapvető definíciók és tételek:

Vektor (Matematikai értelemben)

N dimenziós komplex vektor:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ \vdots \\ V_N \end{pmatrix}, \quad V_j \in \mathbb{C}$$

Összeadás

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})_j = A_j + B_j$$

Számmal való szorzás

$$(c\mathbf{V})_j = c V_j$$

Vektortér

ha $\mathbf{V}_1 \in \mathcal{V}$ és $\mathbf{V}_2 \in \mathcal{V}$ akkor $c_1\mathbf{V}_1 + c_2\mathbf{V}_2 \in \mathcal{V}$ ahol $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$

Lineáris függetlenség \mathbf{V}_1 és \mathbf{V}_2 lineárisan függetlenek (akkor és csak akkor), ha

$$c_1\mathbf{V}_1 + c_2\mathbf{V}_2 = 0 \implies c_1 = c_2 = 0$$

Transzponált

$$\mathbf{V}^T = (V_1 \quad V_2 \quad \dots \quad V_N)$$

Adjungált (Riesz-tétel)

$$\mathbf{V}^\dagger = (V_1^* \quad V_2^* \quad \dots \quad V_N^*)$$

Itt * a komplex konjugáltat jelenti.

Skalárszorzat (Komplex euklideszi tér)

$$(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{B} = \sum_{j=1}^N A_j^* B_j$$

Emiatt

$$(\mathbf{B}, \mathbf{A}) = (\mathbf{A}, \mathbf{B})^*$$

Hilbert-tér: teljes euklideszi tér. Teljesség: Cauchy-sorozatok konvergensek és a határértékük is eleme a térnek.

Ortonormált bázis, szeparábilis Hilbert-tér

$$\mathbf{e}_j \in \mathbf{H}, \quad (\mathbf{e}_j, \mathbf{e}_k) = \delta_{jk}$$

úgy, hogy

$$\forall \mathbf{V} \in \mathbf{H} \text{ esetén } \exists c_j \in \mathbb{C} \text{ úgy, hogy } \sum_j c_j \mathbf{e}_j = \mathbf{V}$$

Ekkor

$$c_j = (\mathbf{e}_j, \mathbf{V})$$

Mátrix

$$\mathbf{a} = [a_{ij}] = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & \dots & a_{NN} \end{pmatrix}$$

$$(\mathbf{aV})_i = \sum_{j=1}^N a_{ij} V_j$$

Egységmátrix

$$\mathbf{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

Összeg

$$(\mathbf{a} + \mathbf{b})_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$$

Szorzat

$$(\mathbf{ab})_{ij} = \sum_{k=1}^N a_{ik} b_{kj}$$

Általában $\mathbf{ab} \neq \mathbf{ba}$

Kommutátor

$$[\mathbf{a}, \mathbf{b}] = \mathbf{ab} - \mathbf{ba}$$

Inverz

$$\mathbf{a}^{-1}\mathbf{a} = \mathbf{a}\mathbf{a}^{-1} = \mathbf{1}$$

Determináns

$$\det \mathbf{a} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} (-1)^P a_{1i_1} a_{2i_2} \dots a_{Ni_N}$$

$$\det(\mathbf{ab}) = (\det \mathbf{a})(\det \mathbf{b})$$

Homogén lineáris egyenletrendszer megoldhatósági feltétele:

$$\mathbf{aV} = 0 \quad \text{megoldása akkor és csak akkor } \exists, \text{ ha } \det \mathbf{a} = 0$$

Tranzponált

$$a_{ij}^T = a_{ji}$$

Adjungált

$$a_{ij}^\dagger = a_{ji}^*$$

$$(\mathbf{ab})^\dagger = \mathbf{b}^\dagger \mathbf{a}^\dagger$$

Önadjungált (hermitikus) mátrix (Fizikai mennyiség)

$$\mathbf{h} = \mathbf{h}^\dagger$$

Unitér mátrix (Szimmetriatranszformáció)

$$\mathbf{u}^{-1} = \mathbf{u}^\dagger$$

Unitér mátrixszal végzett tranzformáció megőrzi a skalárszorzatot.

$$(\mathbf{uA}, \mathbf{uB}) = (\mathbf{uA})^\dagger \mathbf{uB} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{u}^\dagger \mathbf{uB} = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{B}$$

Hasonlósági tranzformáció

$$\mathbf{a}' = \mathbf{sas}^{-1}$$

Sajátérték-egyenlet

$$\mathbf{aV} = a\mathbf{V}$$

Itt a a sajátérték, \mathbf{V} a sajátvektor. Karakterisztikus egyenlet:

$$\det(\mathbf{a} - a\mathbf{1}) = 0$$

Hermitikus mátrix sajátértékei valósak, különböző sajátértékekhez tartozó sajátvektorai ortogonálisak

$$\mathbf{h}\mathbf{V} = h\mathbf{V}$$

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{h}\mathbf{V} = h\mathbf{V}^\dagger \mathbf{V}$$

Adjungálva:

$$\mathbf{V}^\dagger \mathbf{h}^\dagger \mathbf{V} = h^* \mathbf{V}^\dagger \mathbf{V}$$

Tehát $h = h^*$.

$$\mathbf{h}\mathbf{V}_1 = h_1 \mathbf{V}_1$$

$$\mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{h} = h_2 \mathbf{V}_2^\dagger$$

$$\mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{h}\mathbf{V}_1 = h_1 \mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{V}_1$$

$$\mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{h}\mathbf{V}_1 = h_2 \mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{V}_1$$

Mivel $h_1 \neq h_2$, $\mathbf{V}_2^\dagger \mathbf{V}_1 = 0$.

A sajátvektorok teljes bázist alkotnak.

A sajátvektorai bázisán a hermitikus mátrix diagonális.

A normált sajátvektorokból unitér mátrix képezhető. Az ezzel elvégzett hasonlósági transzformáció a hermitikus mátrixot diagonális alakra hozza.

Felcserélhető hermitikus mátrixoknak van közös sajátvektor-rendszere. Legyenek \mathbf{a} és \mathbf{b} felcserélhető hermitikus mátrixok. Ekkor

$$\mathbf{a}\mathbf{V} = a\mathbf{V}$$

$$\mathbf{b}\mathbf{a}\mathbf{V} = \mathbf{a}(\mathbf{b}\mathbf{V}) = a(\mathbf{b}\mathbf{V})$$

Ha a egyszeres sajátérték,

$$\mathbf{b}\mathbf{V} = b\mathbf{V}$$

(Ha a többszörös sajátérték, akkor \mathbf{b} a megfelelő alteret önmagára képezi le, emiatt \mathbf{V} megválasztható úgy, hogy \mathbf{b} sajátvektora legyen)

Elfajult sajátértékek. Ha \mathbf{a} és \mathbf{b} nem felcserélhető hermitikus mátrixok, de mindkettő felcserélhető a \mathbf{c} hermitikus mátrixszal, akkor \mathbf{c} -nek van elfajult sajátértéke (több sajátvektor tartozik egy sajátértékhez). Ui.

$$\mathbf{c}\mathbf{V} = c\mathbf{V}$$

$$c(\mathbf{aV}) = c(\mathbf{aV})$$

$$c(\mathbf{bV}) = c(\mathbf{bV})$$

De minden sajátvektorra $\mathbf{aV} = \text{const.} \times \mathbf{bV}$ nem teljesülhet, mert akkor \mathbf{a} és \mathbf{b} felcserélhető volna.

3.1.1. Operátorok és sajátértékeik



30. ábra. Werner Heisenberg (1901-1976), Erwin Schrödinger (1887-1961) és Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984)

Az atomi jelenségekre jellemzőek a diszkrét (nem folytonos) energiaszintek ill. a diszkrét impulzusmomentumvetületek. **A fizikai mennyiségeknek a kvantummechanikában hermitikus lineáris operátorok felelnek meg**, melyek skalárszorozattal ellátott komplex vektortéren (Hilbert-tér) vannak értelmezve. **Az operátorok sajátértékei szolgáltatják a fizikai mennyiség méréssel kapható értékeit.**

Példa: a spinkomponensek operátorai véges mátrixként adhatók meg, melyek a kétdimenziós komplex vektortéren hatnak.

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Az impulzusmomentum négyzete:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Sajátértékek meghatározása:

$$\hat{S}_x \mathbf{v} = s_x \mathbf{v}$$

$$\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = s_x \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -s_x & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -s_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$

Homogén lineáris egyenletrendszer megoldhatóságának feltétele a determináns eltűnése:

$$\det \begin{pmatrix} -s_x & \frac{\hbar}{2} \\ \frac{\hbar}{2} & -s_x \end{pmatrix} = s_x^2 - \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = 0$$

tehát a sajátértékek

$$s_x = \pm \frac{\hbar}{2}$$

A $\hbar/2$ sajátértékhez tartozó 1-re normált sajátvektor

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix},$$

a $-\hbar/2$ sajátértékhez tartozó sajátvektor

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Hasonlóan a másik két komponens esetén:

$$\det \begin{pmatrix} -s_y & -i\frac{\hbar}{2} \\ i\frac{\hbar}{2} & -s_y \end{pmatrix} = s_y^2 - \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = 0$$

$$s_y = \pm \frac{\hbar}{2}$$

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar}{2} - s_z & 0 \\ 0 & -\frac{\hbar}{2} - s_z \end{pmatrix} = s_z^2 - \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2 = 0$$

$$s_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

Végül

$$\hat{S}^2$$

sajátértékei:

$$\hat{S}^2 \mathbf{v} = s^2 \mathbf{v}$$

$$\det \begin{pmatrix} \frac{3\hbar^2}{4} - s^2 & 0 \\ 0 & -\frac{3\hbar^2}{4} - s^2 \end{pmatrix} = \left(s^2 - \frac{3\hbar^2}{4} \right)^2 = 0$$

$$s^2 = \frac{3}{4} \hbar^2$$

Az állapotvektor jellemzi a fizikai rendszer állapotát. Ennek segítségével meghatározható, hogy a különféle fizikai mennyiségek lehetséges értékei méréskor milyen valószínűséggel fordulnak elő. Példa: megmérjük az elektron saját impulzusmomentumának z komponensét egy Stern-Gerlach-berendezés segítségével (vagyis S_z -t) és értékét $-\hbar/2$ -nek találjuk. Ekkor mérés után az állapotvektor az S_z operátor $-\hbar/2$ sajátértékéhez tartozó sajátvektorával egyenlő:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ha az ilyen állapotvektorú elektronnak megmérjük az S_x spinkomponensét, akkor kaphatunk $\hbar/2$ -t is és $-\hbar/2$ -t is. A megfelelő valószínűségek meghatározásához felbontjuk az állapotvektort S_x normált sajátállapotai szerint:

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = c_+ \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + c_- \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

A c_{\pm} együtthatók kiszámítása:

$$c_+ = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$c_- = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{1}{\sqrt{2}}$$

Annak valószínűsége, hogy S_x mérésekor a $\hbar/2$ eredményt kapjuk, $|c_+|^2 = 1/2$, és annak valószínűsége, hogy a $-\hbar/2$ eredményt kapjuk, $|c_-|^2 = 1/2$.

3.1.2. A Heisenberg-féle felcserélési törvények

Poisson-zárójelek a klasszikus mechanikában:

$$\{f(q, p), g(q, p)\} = \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_j} \frac{\partial g}{\partial p_j} - \frac{\partial f}{\partial p_j} \frac{\partial g}{\partial q_j}$$

Ha $f = q_k$ és $g = p_l$, akkor

$$\{q_k, p_l\} = \delta_{kl}$$

A Heisenberg-féle felcserélési törvények

$$[\hat{q}_k, \hat{p}_l] = i\hbar\delta_{kl}\hat{1}$$

Operátorok koordinátareprezentációban. Hilbert-tér: négyzetesen integrálható függvények.

A koordináta operátora:

$$\hat{x} = x$$

Az impulzus operátora:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

Vektoriálisan:

$$\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}$$

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$$

skalárszorzat:

$$(f, g) = \int f^*(\mathbf{r})g(\mathbf{r})dV$$

Hidrogénatom alapállapota.

Az energia operátora:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_e} \hat{p}^2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Polárkoordinátákban:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Keressünk $\exp(-a r)$ alakú sajátfüggvényt!

$$\hat{H} \exp(-a r) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} a^2 \exp(-a r) + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{2a}{r} \exp(-a r) - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \exp(-a r)$$

Ez akkor lesz a próbafüggvény számszorosa, ha

$$a = \frac{q_e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

Ekkor

$$H \exp(-a r) = -\frac{\hbar^2 a^2}{2m_e} \exp(-a r)$$

Tehát a sajátérték

$$E_0 = -\frac{q_e^4 m_e}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

3.1.3. A lineáris harmonikus oszcillátor

Klasszikus formulák:

Kitéréssel arányos visszatérítő erő (kis rezgés):

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -Dx$$

A mozgásegyenlet megoldása:

$$x = x_0 \cos(\omega t + \delta), \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}$$

Energia (Hamilton-függvény)

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

Kvantummechanikai tárgyalásmód:

Energiaoperátor koordinátareprezentációban:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$$

Sajátérték-egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \psi = E\psi$$

Új, dimenziótlan változók:

$$k = \frac{2E}{\hbar\omega}, \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

Sajátérték-egyenlet dimenziótlanított alakban:

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (k - \xi^2) \psi = 0$$

Megoldás Sommerfeld-féle polinom-módszerrel:

Aszimptotikus megoldás (nagy ξ -re):

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} \approx \xi^2 \psi$$

$$\psi = \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

A pontos megoldást $\psi = (\text{polinom}) \times \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$ alakban keressük:

$$\psi = \left(\sum_{j=0}^n c_j \xi^j\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \left(\sum_{j=0}^n c_j \xi^j\right) (-\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) + \left(\sum_{j=0}^n j c_j \xi^{j-1}\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{d\xi^2} &= \left(\sum_{j=0}^n c_j \xi^j\right) \xi^2 \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) + 2 \left(\sum_{j=0}^n j c_j \xi^{j-1}\right) (-\xi) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) - \left(\sum_{j=0}^n c_j \xi^j\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \\ &+ \left(\sum_{j=0}^n j(j-1) c_j \xi^{j-2}\right) \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\left(\sum_{j=0}^n j c_j \xi^{j-1}\right) \xi = \sum_{j=0}^n j c_j \xi^j$$

$$\sum_{j=0}^n j(j-1)c_j \xi^{j-2} = \sum_{j=0}^{n-2} (j+2)(j+1)c_{j+2} \xi^j$$

Tehát a sajátértékegyenletből

$$\sum_{j=0}^{n-2} (j+2)(j+1)c_{j+2} \xi^j + \sum_{j=0}^n (k - (2j+1)) c_j \xi^j = 0$$

Ebből $j = n$ esetén

$$k = 2n + 1$$

azaz

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

$$\psi_n = e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

$H_n(\xi)$: Hermite-polinom

$$\frac{d^2 H_n}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dH_n}{d\xi} + 2nH_n = 0$$

Az energiasajátértékek meghatározása operátor-módszerrel, közvetlenül a felcserélési reláció alapján

Bevezetünk egy nem-hermitikus operátort,

$$\hat{a} = \alpha \hat{x} + i\beta \hat{p}_x \text{-et}$$

és adjungáltját,

$$\hat{a}^\dagger = \alpha \hat{x} - i\beta \hat{p}_x \text{-et}$$

(α, β pozitív valós számok), hogy a

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \hat{x}^2$$

Hamilton-operátort (energia-operátor) leegyszerűsítsük. A definiáló összefüggésekből

$$\hat{x} = \frac{\hat{a} + \hat{a}^\dagger}{2\alpha}$$

és

$$\hat{p} = \frac{\hat{a} - \hat{a}^\dagger}{2i\beta}.$$

Ezeket behelyettesítjük \hat{H} kifejezésébe:

$$\hat{H} = \left(\frac{m\omega^2}{8\alpha^2} - \frac{1}{8m\beta^2} \right) (\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2}) + \left(\frac{m\omega^2}{8\alpha^2} + \frac{1}{8m\beta^2} \right) (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a})$$

Megköveteljük az első tag eltűnését, ami azt jelenti, hogy

$$\frac{\alpha}{\beta} = m\omega$$

és

$$\hat{H} = \frac{m\omega^2}{4\alpha^2} (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) .$$

Ezután kiszámítjuk az \hat{a} és \hat{a}^\dagger operátorok kommutátorát a Heisenberg-féle felcserélési reláció segítségével:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = [\alpha\hat{x} + i\beta\hat{p}_x, \alpha\hat{x} - i\beta\hat{p}_x] = 2\alpha\beta\hbar\hat{1}$$

Legyen

$$2\alpha\beta\hbar = 1 ,$$

akkor

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1} ,$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} ,$$

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2m\hbar\omega}} ,$$

és

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hbar\omega (\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2} \right) .$$

Elegendő tehát $\hat{a}^\dagger\hat{a}$ sajátértékeit meghatározni:

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi = \lambda\psi$$

Balról szorzunk \hat{a} -val:

$$\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\psi = \lambda\hat{a}\psi$$

$$(\hat{a}^\dagger\hat{a} + 1)\hat{a}\psi = \lambda\hat{a}\psi$$

átrendezve:

$$\hat{a}^\dagger\hat{a}(\hat{a}\psi) = (\lambda - 1)(\hat{a}\psi)$$

Ha tehát λ sajátérték, akkor $\lambda - 1$ is az. Azonban $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ pozitív szemidefinit, ugyanis

$$(\psi, \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi) = (\hat{a} \psi, \hat{a} \psi) \geq 0 ,$$

ezért a sajátértékek nem lehetnek negatívak. Ez úgy lehetséges, ha a legkisebb λ_0 sajátértékhez tartozó ψ_0 sajátállapotot az \hat{a} operátor nullába viszi át:

$$\hat{a} \psi_0 = 0$$

Ezt balról \hat{a}^\dagger -tal szorozva:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_0 = 0 \psi_0 ,$$

ahonnan leolvasható, hogy $\lambda_0 = 0$. A legkisebb sajátérték tehát a nulla. Ha a sajátértékegyenletet balról \hat{a}^\dagger -tal szorozzuk:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi = \hat{a}^\dagger (\hat{a} \hat{a}^\dagger - 1) \psi = \lambda \hat{a}^\dagger \psi ,$$

amiből

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger \psi) = (\lambda + 1) (\hat{a}^\dagger \psi) .$$

Ha tehát λ sajátérték, akkor $\lambda + 1$ is sajátérték. Mindebből az következik, hogy $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ sajátértékei a nemnegatív egész számok. Ezzel a harmonikus oszcillátor energia-sajátértékei

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) .$$

($n = 0, 1, 2, \dots$)

Példák Hilbert-térre: véges dimenziós komplex vektorok és négyzetesen integrálható függvények

Fizikai állapot:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \quad (\text{véges vektortér})$$

$$|\psi\rangle = \psi(x) \quad (\text{függvénytér})$$

Állapotvektor adjungáltja:

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi| = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} , -\frac{i}{\sqrt{2}} \right) \quad (\text{véges vektortér})$$

$$|\psi\rangle^\dagger = \langle\psi| = \psi^*(x) \quad (\text{függvénytér})$$

Skalárszorzat:

$$\langle \phi | \psi \rangle = (-i, 0) \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\sqrt{2}}, \text{ ha } |\phi\rangle = \begin{pmatrix} i \\ 0 \end{pmatrix} \text{ (véges vektortér)}$$

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\psi(x)dx \text{ (függvénytér)}$$

Lineáris operátor:

$$\hat{A}|\psi\rangle = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} \text{ (véges vektortér)}$$

$$\hat{A}|\psi\rangle = \left(x - i\frac{d}{dx}\right)\psi(x) = x\psi(x) - i\psi'(x) \text{ (függvénytér)}$$

Mátrixelem:

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = (-i, 0) \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} = -\frac{i}{\sqrt{2}} \text{ (véges vektortér)}$$

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \left(x - i\frac{d}{dx}\right)\psi(x)dx \text{ (függvénytér)}$$

Adjungált operátor:

$$\langle \phi | \hat{A}^\dagger | \psi \rangle = \left(\hat{A}|\phi\rangle\right)^\dagger |\psi\rangle = \langle \psi | \hat{A} | \phi \rangle^*$$

Önadjungált operátor:

$$\langle \phi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \phi \rangle^*$$

Várható érték:

$$\overline{H} = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$

Példa: bebizonyítjuk, hogy az impulzusoperátor önadjungált.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\psi(x)dx = -i\hbar \phi^*(x)\psi(x)|_{-\infty}^{\infty} + i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \phi'^*(x)\psi(x)dx = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar\frac{d}{dx}\right)\phi(x)dx\right)^*$$

3.1.4. Az impulzusmomentum

A klasszikus mechanikában az impulzusmomentum megmaradása a forgási invariancia következménye. A kvantummechanikában az impulzusmomentum operátora a végtelen kis elforgatás operátorával arányos.

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

(bizonyítandó, hogy hermitikus)

Valóban, $\delta\phi$ szögű elforgatás során a helyvektor változása $\delta\mathbf{r} = \delta\phi \times \mathbf{r}$, így egy $\psi(\mathbf{r})$ függvény megváltozása

$$\delta\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \delta\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}) \approx (\delta\mathbf{r} \nabla) \psi = (\delta\phi \times \mathbf{r}) \nabla \psi = \delta\phi (\mathbf{r} \times \nabla) \psi$$

forgási invariancia \iff az impulzusmomentum operátora felcserélhető az energia operátorával

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\hat{\mathbf{L}}\psi = E\hat{\mathbf{L}}\psi$$

$$\hat{\mathbf{L}}\hat{H}\psi = E\hat{\mathbf{L}}\psi$$

Az impulzusmomentum-komponensek felcserélési szabályai:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_j, \hat{L}_k] &= \epsilon_{jmn} \hat{r}_m \hat{p}_n \epsilon_{kst} \hat{r}_s \hat{p}_t - \epsilon_{kst} \hat{r}_s \hat{p}_t \epsilon_{jmn} \hat{r}_m \hat{p}_n = \epsilon_{jmn} \epsilon_{kst} (\hat{r}_m \hat{p}_n \hat{r}_s \hat{p}_t - \hat{r}_s \hat{p}_t \hat{r}_m \hat{p}_n) \\ &= \epsilon_{jmn} \epsilon_{kst} (\hat{r}_m (-i\hbar \delta_{ns} + \hat{r}_s \hat{p}_n) \hat{p}_t - \hat{r}_s (-i\hbar \delta_{mt} + \hat{r}_m \hat{p}_t) \hat{p}_n) \\ &= -i\hbar \hat{r}_m \hat{p}_t (\epsilon_{jms} \epsilon_{kst} - \epsilon_{jst} \epsilon_{kms}) \end{aligned}$$

Mivel pedig

$$\epsilon_{jms} \epsilon_{kst} = \epsilon_{jms} \epsilon_{tks} = \delta_{jt} \delta_{mk} - \delta_{jk} \delta_{mt}$$

ill.

$$\epsilon_{jst} \epsilon_{kms} = \epsilon_{tjs} \epsilon_{kms} = \delta_{tk} \delta_{jm} - \delta_{tm} \delta_{jk}$$

végül

$$[\hat{L}_j, \hat{L}_k] = -i\hbar \hat{r}_m \hat{p}_t (\delta_{jt} \delta_{mk} - \delta_{tk} \delta_{jm}) = -i\hbar \epsilon_{jks} \epsilon_{stm} \hat{r}_m \hat{p}_t = i\hbar \epsilon_{jks} \hat{L}_s$$

Pályamomentum és spinmomentum

$$[\hat{S}_j, \hat{S}_k] = i\hbar \epsilon_{jkt} \hat{S}_t$$

Továbbá

$$[\hat{L}_j, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{S}_j, \hat{S}^2] = 0$$

ii.

$$\begin{aligned}
[\hat{L}_j, \hat{L}^2] &= [\hat{L}_j, \hat{L}_k^2] = \hat{L}_j \hat{L}_k \hat{L}_k - \hat{L}_k \hat{L}_k \hat{L}_j \\
&= \left(i\hbar \epsilon_{jkn} \hat{L}_n + \hat{L}_k \hat{L}_j \right) \hat{L}_k - \hat{L}_k \left(i\hbar \epsilon_{kjn} \hat{L}_n + \hat{L}_j \hat{L}_k \right) \\
&= i\hbar \left(\epsilon_{jkn} \hat{L}_n \hat{L}_k - \epsilon_{kjn} \hat{L}_k \hat{L}_n \right) = i\hbar \epsilon_{jkn} \left(\hat{L}_n \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_n \right) = 0
\end{aligned}$$

mivel ϵ_{jkn} a k, n összegző indexekben antiszimmetrikus, míg $\hat{L}_n \hat{L}_k + \hat{L}_k \hat{L}_n$ ugyanezekben az indexekben szimmetrikus (a teljes kifejezés emiatt egyenlő önmaga -1 -szeresével, tehát nulla).

Az impulzusmomentum sajátértékei és sajátfüggvényei

A felcserélési szabályok alapján közös sajátfüggvény-rendszere van pl. \hat{L}_z -nek és \hat{L}^2 -nek. Impulzusmomentum-komponensek kifejezése derékszögű koordinátákban:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\hat{L}_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\
\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(r^2 \Delta - (\mathbf{r} \nabla)^2 - \mathbf{r} \nabla \right)
\end{aligned}$$

Impulzusmomentum-komponensek kifejezése gömbi polárkoordinátákban:

$$\begin{aligned}
\hat{L}_x &= -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
\hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)
\end{aligned}$$

Az impulzusmomentum bármely komponense és az impulzusmomentum négyzete felcserélhetők, ezért létezik közös sajátfüggvény-rendszerük. A különböző komponensek nem cserélhetők fel (\Rightarrow elfajulás), ezért pl. \hat{L}_z és \hat{L}^2 közös sajátfüggvényeit kereshetjük meg.

$$\begin{aligned}\hat{L}_z\psi &= l_z\psi \\ \hat{L}^2\psi &= L^2\psi\end{aligned}$$

Itt l_z és L^2 a sajátértékek (valós számok), míg ψ a közös sajátfüggvény. Beírva a polárkoordinátás alakot \hat{L}_z sajátérték-egyenletébe:

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = l_z\psi$$

Ennek megoldása (az integrációs állandó csak φ vonatkozásában állandó, ϑ -tól függhet):

$$\psi = \Theta(\vartheta) \exp\left(i\frac{l_z}{\hbar}\varphi\right)$$

mivel pedig ψ -nek 2π szerint periodikusnak kell lennie φ -ben (hiszen φ és $\varphi + 2\pi$ ugyanaz a térbeli pont, ha r és ϑ változatlan),

$$l_z = m\hbar$$

(m egész szám) és

$$\psi = \Theta(\vartheta)e^{im\varphi}$$

Ezt behelyettesítjük \hat{L}^2 sajátérték-egyenletébe. Kapjuk:

$$-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)\Theta(\vartheta)e^{im\varphi} = L^2\Theta(\vartheta)e^{im\varphi}$$

egyszerűsítve:

$$\left(\frac{d^2}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{d}{d\vartheta} - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} + \frac{L^2}{\hbar^2}\right)\Theta(\vartheta) = 0$$

(Mivel Θ csak ϑ függvénye, közöséges differenciálegyenletet kell megoldanunk.) Felhasználjuk a

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta} = \frac{d^2}{d\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{d}{d\vartheta}$$

azonosságot:

$$\left(\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\sin\vartheta\frac{d}{d\vartheta} - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} + \frac{L^2}{\hbar^2}\right)\Theta(\vartheta) = 0$$

és bevezetjük a

$$\xi = \cos\vartheta$$

új változót. Mivel $d\xi = -\sin\vartheta d\vartheta$,

$$\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{d}{d\vartheta} = -\frac{d}{d\xi}$$

és

$$\sin\vartheta \frac{d}{d\vartheta} = -\sin^2\vartheta \frac{d}{d\xi} = -(1-\xi^2) \frac{d}{d\xi}$$

Ezzel a sajátérték-egyenlet:

$$\frac{d}{d\xi} \left((1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1-\xi^2} \right) \Theta = 0$$

Ennek az egyenletnek $\xi = \pm 1$ szinguláris pontjai. Ezek közelében a megoldás $(1-\xi^2)$ valamilyen hatványával kell hogy eltűnjön, hogy a szinguláris $\frac{m^2}{1-\xi^2}$ tényezőt kompenzálja. Keressük tehát az aszimptotikus (azaz $|\xi| \approx 1$ esetén közelítőleg érvényes) megoldást $\Theta = (1-\xi^2)^a$ alakban.

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left((1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) &= \frac{d}{d\xi} \left((1-\xi^2)(-2a\xi)(1-\xi^2)^{a-1} \right) = \frac{d}{d\xi} \left((-2a\xi)(1-\xi^2)^a \right) \\ &= -2a(1-\xi^2)^a + 4a^2\xi^2(1-\xi^2)^{a-1} = -(2a+4a^2)(1-\xi^2)^a + 4a^2(1-\xi^2)^{a-1} \end{aligned}$$

$|\xi| \approx 1$ esetén a második tag dominál. Ennek kell a $-\frac{m^2}{1-\xi^2}\Theta = -m^2(1-\xi^2)^{a-1}$ tagot kompenzálnia, tehát

$$4a^2 = m^2$$

Így tehát az aszimptotikus megoldás

$$\Theta_a = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}$$

A Sommerfeld-féle polinom-módszerrel keressük a pontos sajátfüggvényt:

$$\Theta = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{j=0}^k c_j \xi^j$$

$$(1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} = -|m|\xi(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{j=0}^k c_j \xi^j + (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}+1} \sum_{j=0}^k j c_j \xi^{j-1}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} \left((1-\xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) &= -|m|(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{j=0}^k c_j \xi^j + m^2 \xi^2 (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}-1} \sum_{j=0}^k c_j \xi^j - |m|\xi(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{j=0}^k j c_j \xi^{j-1} \\ &\quad - (|m|+2)\xi(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \sum_{j=0}^k j c_j \xi^{j-1} + (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}+1} \sum_{j=0}^k j(j-1) c_j \xi^{j-2} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) + \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} \left[\sum_{j=0}^k \left(\frac{L^2}{\hbar^2} - (|m| + j)(|m| + j + 1) \right) c_j \xi^j + \sum_{j=0}^{k-2} (j + 2)(j + 1) c_{j+2} \xi^j \right]$$

Ennek a kifejezésnek az eltűnéséből $j = k$ esetén

$$\frac{L^2}{\hbar^2} = (|m| + k)(|m| + k + 1)$$

következik, vagy ($l = |m| + k$ jelöléssel, $l \geq |m|$):

$$L^2 = l(l + 1)\hbar^2$$

Sajátfüggvények:

$$\psi_{lm} = (1 - \xi^2)^{\frac{|m|}{2}} P_l^m(\xi) e^{-im\varphi}$$

$P_l^m(\xi)$: csatolt Legendre-polinom ($l - |m|$ fokú).

A sajátfüggvény meghatározása más módszerrel:

$l = |m|$ esetén $k = 0$, tehát

$$\Theta_{l,-l}(\vartheta) = (1 - \xi^2)^{\frac{l}{2}} = \sin^l \vartheta$$

és így

$$\psi_{l,-l}(\vartheta, \varphi) = \sin^l \vartheta e^{-il\varphi}$$

A többi sajátfüggvény:

A felcserélési relációk szerint

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

$$[\hat{L}_z, i\hat{L}_y] = \hbar \hat{L}_x$$

Emiatt

$$[\hat{L}_z, (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)] = \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)$$

vagy

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y) - (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\hat{L}_z = \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)$$

Alkalmazva mindkét oldalt a ψ_{lm} sajátfüggvényre:

$$\hat{L}_z(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm} - (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)m\hbar\psi_{lm} = \hbar(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm}$$

Tehát

$$\hat{L}_z \left((\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm} \right) = (m+1)\hbar \left((\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm} \right)$$

Másrészt $\hat{L}_x + i\hat{L}_y$ felcserélhető \hat{L}^2 -tel, tehát

$$\hat{L}^2 \left((\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm} \right) = l(l+1)\hbar^2 \left((\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm} \right)$$

Ezek szerint

$$\psi_{l,m+1} \propto (\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\psi_{lm}$$

$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y$: léptető operátor (emissziós operátor). Nem hermitikus!

$$\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

Ezzel tehát

$$\psi_{lm} = \left[e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right]^{m+l} \sin^l \vartheta e^{-il\varphi}$$

A normált sajátfüggvények az ún. gömbfüggvények:

$$Y_{lm} = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \sin^{|m|} \vartheta P_l^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

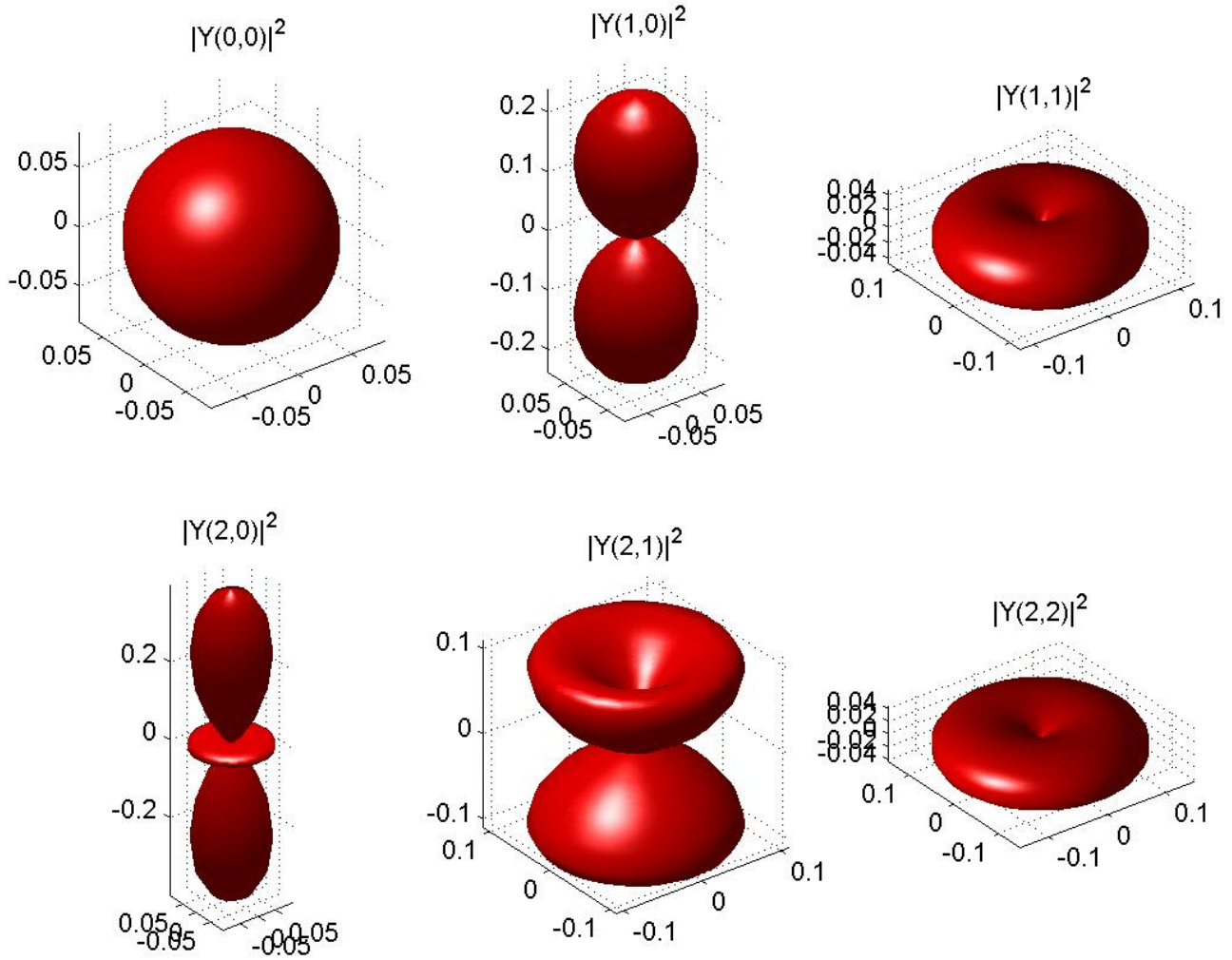
vagy expliciten:

$$Y_{lm} = (-i)^l \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{1}{2^l l!}} \frac{d^{l-m}}{\sin^m \vartheta (d \cos \vartheta)^{l-m}} \sin^{2l} \vartheta e^{im\varphi}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$$

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$



31. ábra. Az $l = 1$ és $l = 2$ mellékvantumszámú gömbfüggvények

3.1.5. Az impulzusmomentum sajátértékproblémájának algebrai megoldása

$$\begin{aligned} [\hat{J}_k, \hat{J}_l] &= i\hbar\epsilon_{klm}\hat{J}_m \\ [\hat{J}_k, \hat{J}^2] &= 0, \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \end{aligned}$$

Legyenek a $|j, m\rangle$ normált állapotok \hat{J}_z és \hat{J}^2 közös sajátállapotai.

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = J_z(m) |j, m\rangle$$

$$\hat{J}^2 |j, m\rangle = J^2(j) |j, m\rangle$$

Legyen

$$\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$$

és

$$\hat{J}_- = \hat{J}_+^\dagger = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}^2] = 0, \quad [\hat{J}_-, \hat{J}^2] = 0$$

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_z] = [\hat{J}_x, \hat{J}_z] + i[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = -i\hbar\hat{J}_y - \hbar\hat{J}_x = -\hbar\hat{J}_+$$

$$\hat{J}_+\hat{J}_z - \hat{J}_z\hat{J}_+ = -\hbar\hat{J}_+, \quad \hat{J}_z\hat{J}_+ = \hat{J}_+\hat{J}_z + \hbar\hat{J}_+$$

$$\hat{J}_z\hat{J}_+ |j, m\rangle = \hat{J}_+\hat{J}_z |j, m\rangle + \hbar\hat{J}_+ |j, m\rangle = (J_z(m) + \hbar) \hat{J}_+ |j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z\hat{J}_- = \hat{J}_-\hat{J}_z - \hbar\hat{J}_-, \quad \hat{J}_z\hat{J}_- |j, m\rangle = (J_z(m) - \hbar) \hat{J}_- |j, m\rangle$$

Ha $\hat{J}_+ |j, m\rangle$ nem nulla, akkor $J_z(m) + \hbar$ is sajátértéke \hat{J}_z -nek, ha pedig $\hat{J}_- |j, m\rangle$ nem nulla, akkor $J_z(m) - \hbar$ is sajátértéke \hat{J}_z -nek.

Azonban

$$\langle \psi | (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2) | \psi \rangle \geq 0$$

ezért $|\psi\rangle = |j, m\rangle$ esetén

$$J^2(j) \geq J_z(m)^2$$

Emiatt valamilyen $m = m_{max}$ esetén

$$\hat{J}_+ |j, m_{max}\rangle = 0$$

Hogyan lehetséges ez?

$$\begin{aligned}
\left| \hat{J}_+ |j, m\rangle \right|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_+^\dagger \hat{J}_+ |j, m\rangle = \langle j, m | \hat{J}_- \hat{J}_+ |j, m\rangle \\
&= \langle j, m | \left(\hat{J}_x - i\hat{J}_y \right) \left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y \right) |j, m\rangle = \langle j, m | \left(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i(\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x) \right) |j, m\rangle \\
&= \langle j, m | \left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z \right) |j, m\rangle = J^2(j) - J_z^2(m) - \hbar J_z(m)
\end{aligned}$$

Tehát

$$\hat{J}_+ |j, m_{max}\rangle = 0 \Rightarrow J^2(j) - J_z^2(m_{max}) - \hbar J_z(m_{max}) = 0$$

$J_z(m_{max})$ mellett sajátértékek $J_z(m_{max}) - \hbar$, $J_z(m_{max}) - 2\hbar$, $J_z(m_{max}) - 3\hbar$ stb., a hozzájuk tartozó $\hat{J}_- |j, m_{max}\rangle$, $\hat{J}_-^2 |j, m_{max}\rangle$, $\hat{J}_-^3 |j, m_{max}\rangle$ stb. sajátállapotokkal.

Valamilyen k egész számra azonban

$$\hat{J}_- \hat{J}_-^k |j, m_{max}\rangle = 0$$

kell hogy legyen, mert különben \hat{J}_z -nek tetszőlegesen nagy abszolút értékű sajátértékei lennének.

$$\begin{aligned}
\left| \hat{J}_- |j, m\rangle \right|^2 &= \langle j, m | \hat{J}_-^\dagger \hat{J}_- |j, m\rangle = \langle j, m | \hat{J}_+ \hat{J}_- |j, m\rangle \\
&= \langle j, m | \left(\hat{J}_x + i\hat{J}_y \right) \left(\hat{J}_x - i\hat{J}_y \right) |j, m\rangle = \langle j, m | \left(\hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i(\hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x) \right) |j, m\rangle \\
&= \langle j, m | \left(\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \right) |j, m\rangle = J^2(j) - J_z^2(m) + \hbar J_z(m)
\end{aligned}$$

Tehát

$$\hat{J}_- \hat{J}_-^k |j, m_{max}\rangle = 0 \Rightarrow J^2(j) - (J_z(m_{max}) - k\hbar)^2 + \hbar (J_z(m_{max}) - k\hbar) = 0$$

Az előbbi egyenlettel összevetve

$$J_z(m_{max}) = \frac{k\hbar}{2}$$

és

$$J^2(j) = \frac{k}{2} \left(\frac{k}{2} + 1 \right) \hbar^2$$

valamint

$$J_z(m) = m\hbar, \quad m = -\frac{k}{2}, -\frac{k}{2} + 1, \dots, \frac{k}{2}$$

\hat{J}^2 sajátállapotainak j indexét szokásosan a $\frac{k}{2}$ számmal azonosítjuk.

3.1.6. A rotátor

Forgó molekulák színeképe (rotációs színekép). Mozgó tömegpont energiája $r = \text{állandó}$ esetén:
Klasszikusan

$$\mathbf{L}^2 = (\mathbf{r} \times \mathbf{p})^2 = r^2 \mathbf{p}^2 - (\mathbf{r}\mathbf{p})^2$$

azaz

$$\mathbf{L}^2 = r^2 \mathbf{p}^2 - r^2 p_r^2$$

és így

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mu} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2}$$

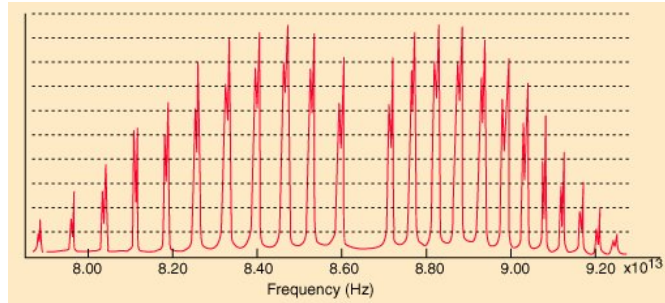
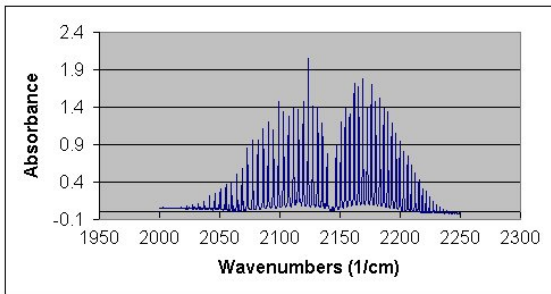
Kvantummechanikailag

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \text{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right]$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi(\vartheta, \varphi) = E \psi(\vartheta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \text{ctg} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right) = E \psi$$

$$\frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} \psi = E \psi, \quad E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$



32. ábra. A szénmonoxid (CO) és a sósav (HCl) molekula rezgési és forgási spektruma (infravörös abszorpciós spektrum)

3.1.7. Centrális erőterben mozgó tömegpont energia-sajátértékei és sajátfüggvényei

$$\left(\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} + V(r)\right)\psi = E\psi$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \right] \psi + V(r)\psi = E\psi$$

A gömbszimmetria következtében \hat{H} felcserélhető \hat{L}_z -vel és \hat{L}^2 -tel.

$$\psi = R_l(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) R(r) = 0$$

3.1.8. Merev falú gömbbe zárt tömegpont

$$V(r) = \begin{cases} 0, & \text{ha } r < a \\ +\infty, & \text{ha } r \geq a \end{cases}$$

3.1.9. Háromdimenziós potenciálvölgy

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & \text{ha } r < a \\ 0, & \text{ha } r \geq a \end{cases}$$

3.1.10. A hidrogénatom

$$V(r) = -\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Kötött állapotok: $E < 0$

Atomi hosszegység:

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E|}}$$

Dimenziótlan változó és paraméter:

$$\xi = 2\frac{r}{r_0}, \quad \mathcal{E} = \frac{\mu q_e^2 r_0}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$$

A dimenziótlanított sajátérték-egyenlet (időfüggetlen Schrödinger-egyenlet):

$$\frac{d^2 R}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{dR}{d\xi} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\mathcal{E}}{\xi} - \frac{l(l+1)}{\xi^2} \right] R = 0$$

Közelítő megoldás nagy ξ -re:

$$R = e^{-\frac{\xi}{2}}$$

Közelítő megoldás kis ξ -re:

$$R = \xi^l$$

Pontos megoldás:

$$R = e^{-\frac{\xi}{2}} \xi^l \sum_{j=0}^p c_j \xi^j$$

Behelyettesítve:

$$\sum_{j=0}^p (\mathcal{E} - l - j - 1) c_j \xi^j + \sum_{j=0}^{p-1} (j+1)(2(l+1) + j) c_{j+1} \xi^j = 0$$

$$\mathcal{E} = l + p + 1$$

$n = l + p + 1$ jelöléssel ($p \geq 0$ miatt $n \geq l + 1$)

$$E = -\frac{\mu q_e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

Általánosított Laguerre-polinomok.

4. hét

4.1. Fizikai állapot és dinamikája. A Schrödinger-egyenlet

4.1.1. A dinamikai egyenlet

$$(-\hat{H})\hat{t} - \hat{t}(-\hat{H}) = -i\hbar\hat{1}$$

$$\hat{t} = t, \quad \hat{H} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(x, y, z)$$

Időtől függő Schrödinger-egyenlet:

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

4.1.2. Az állapotfüggvény fizikai jelentése

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V(x, y, z)\psi$$

$$i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi^*\Delta\psi + V(x, y, z)\psi^*\psi$$

$$-i\hbar\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi\Delta\psi^* + V(x, y, z)\psi^*\psi$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi^*\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*)$$

$$\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^* = \psi^*\nabla\nabla\psi - \psi\nabla\nabla\psi^* = \nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$

Kontinuitási egyenlet:

$$\frac{\partial\psi^*\psi}{\partial t} + \nabla\left(\frac{i\hbar}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi]\right) = 0$$

$$\rho = \psi^*\psi$$

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}[\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi]$$

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\mathbf{j} = 0$$

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho dV = \oint_F \mathbf{j} d\mathbf{f}$$

$$\hat{O}|\psi_k \rangle = o_k |\psi_k \rangle$$

$$\langle \psi_j | \psi_k \rangle = \delta_{jk}$$

$$|\psi \rangle = \sum_k c_k |\psi_k \rangle$$

Valószínűség:

$$w_k = |c_k|^2 = |\langle \psi_k | \psi \rangle|^2$$

Várható érték:

$$\bar{O} = \sum_k w_k o_k = \sum_k \langle \psi | \psi_k \rangle o_k \langle \psi_k | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle$$

$$\sum_k |\psi_k \rangle o_k \langle \psi_k | \psi_j \rangle = \sum_k |\psi_k \rangle o_k \delta_{jk} = o_j |\psi_j \rangle$$

4.1.3. Folytonos spektrumú operátorok esete

4.1.4. Stacionárius állapotok

$$\hat{H}|\psi_j \rangle = E_j |\psi_j \rangle$$

$$|\psi(t) \rangle = \sum_j c_j(t) |\psi_j \rangle$$

$$i\hbar \sum_j \dot{c}_j |\psi_j \rangle = \hat{H} \sum_j c_j |\psi_j \rangle = \sum_j c_j E_j |\psi_j \rangle$$

$$i\hbar \dot{c}_j = E_j c_j$$

$$c_j = c_j(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t}$$

$$|\psi(t) \rangle = \sum_j c_j(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} |\psi_j \rangle$$

Stacionárius állapot:

$$e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} |\psi_j \rangle$$

Stacionárius állapotban a valószínűségi sűrűség állandó:

$$|\psi|^2 = |\psi_j|^2$$

4.1.5. A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggések

Nem felcserélhető operátoroknak nincs közös sajátfüggvény-rendszere. (pl. koordináta és impulzus, impulzusmomentum x és y komponense)

Szórásnégyzet:

$$(\Delta O)^2 = \sum_k w_k (o_k - \bar{O})^2 = \sum_k \langle \psi | \psi_k \rangle (o_k - \bar{O})^2 \langle \psi_k | \psi \rangle = \langle \psi | (\hat{O} - \bar{O})^2 | \psi \rangle$$

$$[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}$$

$$\hat{A}' = \hat{A} - \bar{A}$$

$$\hat{B}' = \hat{B} - \bar{B}$$

$$[\hat{A}', \hat{B}'] = i\hat{C}$$

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | \hat{A}'^2 | \psi \rangle = \langle \psi_a | \psi_a \rangle$$

$$|\psi_a \rangle = \hat{A}' | \psi \rangle$$

$$(\Delta B)^2 = \langle \psi | \hat{B}'^2 | \psi \rangle = \langle \psi_b | \psi_b \rangle$$

$$|\psi_b \rangle = \hat{B}' | \psi \rangle$$

Cauchy-Schwartz-Bunyakovszkij-féle egyenlőtlenség:

$$\langle \psi_a | \psi_a \rangle \langle \psi_b | \psi_b \rangle \geq |\langle \psi_a | \psi_b \rangle|^2$$

$$|\langle \psi_a | \psi_b \rangle|^2 = \langle \psi_a | \psi_b \rangle \langle \psi_b | \psi_a \rangle = \langle \psi | \hat{A}' \hat{B}' | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}' \hat{A}' | \psi \rangle$$

$$\hat{A}' \hat{B}' = \frac{1}{2} \left((\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}') + (\hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}') \right)$$

$$\hat{B}' \hat{A}' = \frac{1}{2} \left((\hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}') - (\hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}') \right)$$

$$\langle \psi | \hat{A}' \hat{B}' | \psi \rangle \langle \psi | \hat{B}' \hat{A}' | \psi \rangle = \frac{1}{4} \left\{ \left(\langle \psi | \hat{A}' \hat{B}' + \hat{B}' \hat{A}' | \psi \rangle \right)^2 - \left(\langle \psi | \hat{A}' \hat{B}' - \hat{B}' \hat{A}' | \psi \rangle \right)^2 \right\} \geq \frac{1}{4} \left(\langle \psi | \hat{C} | \psi \rangle \right)^2$$

Végül tehát

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} \bar{C}$$

Mivel

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{1}$$

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Heisenberg gondolkísérlete: a mikroszkóp felbontása a használt fény hullámhosszának nagyságrendjébe esik, pontosabban ϵ nyílásszögű fénynyaláb esetén

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2 \sin \frac{\epsilon}{2}}$$

Ekkor azonban a mért részecskén szóródó foton

$$\approx 2 \frac{h}{\lambda} \sin \frac{\epsilon}{2}$$

nagyságú impulzust ad át a részecskének, ekkora lesz tehát Δp_x . Ezzel

$$\Delta x \Delta p_x \approx h$$

Az energia-idő határozatlansági reláció.

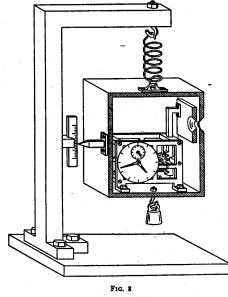
$$\Delta t \Delta E \geq \frac{\hbar}{2}$$

Bohr-Einstein-vita.



33. ábra. Albert Einstein és Niels Bohr a brüsszeli Solvay konferencián

Gondolatkísérlet a dobozba zárt sugárzással.



34. ábra. Az energia és idő közötti határozatlansági reláció „megkerülésére” Einstein által javasolt szerkezet (Bohr rajza)

A mutató helyzetének Δx pontosságú meghatározása

$$\Delta p \geq \frac{\hbar}{2\Delta x}$$

mértékű pontatlanságot okoz a doboz impulzusában. Ha a mérlegelés időtartama T , akkor a dobozra ható erőben ez

$$\Delta F = \frac{\Delta p}{T} \geq \frac{\hbar}{2T\Delta x}$$

pontatlansághoz vezet. Emiatt a tömeg mérése legfeljebb olyan Δm pontosságú lehet, melyre

$$\Delta mg = \Delta F ,$$

azaz

$$\Delta m \geq \frac{\hbar}{2gT\Delta x}$$

Az energia bizonytalansága ezzel

$$\Delta E = \Delta mc^2 \geq \frac{\hbar c^2}{2gT\Delta x}$$

Másrésztől azonban az általános relativitáselmélet szerint Δx nagyságú elmozdulás g nehézségi gyorsuláshoz tartozó gravitációs térben T idő alatt az óra olyan ΔT nagyságú sietéséhez (vagy késéséhez, az elmozdulás irányától függően) vezet, melyre

$$\Delta T = \frac{g\Delta x}{c^2} T .$$

Emiatt a hely mérésének hibája és a mérés véges időtartama az idő mérésében hibához vezet. Az előző két összefüggésből Δx -et kiküszöbölve kapjuk, hogy

$$\Delta E \geq \frac{\hbar}{2\Delta T},$$

összhangban az energia és idő közötti határozatlansági relációval.

4.1.6. A fizikai mennyiségek középértékének időbeli változása. Az Ehrenfest-tétel

$$\frac{d}{dt}\bar{O} = \frac{d}{dt} \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \left(\frac{d}{dt} \langle \psi | \right) \hat{O} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{O} \left(\frac{d}{dt} | \psi \rangle \right)$$

$$\frac{d}{dt}\bar{O} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{H} \hat{O} | \psi \rangle + \langle \psi | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \psi \rangle - \frac{i}{\hbar} \langle \psi | \hat{O} \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\partial \hat{O}}{\partial t} | \psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{O}] | \psi \rangle$$

A koordinátára és az impulzusra alkalmazva:

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{r}} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] | \psi \rangle$$

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{p}} = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] | \psi \rangle$$

Ha

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + V(\hat{\mathbf{r}})$$

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] = \frac{1}{2\mu} [\hat{p}^2, \hat{\mathbf{r}}] = -\frac{i\hbar}{\mu} \hat{\mathbf{p}}$$

és

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = [V(\hat{\mathbf{r}}), \hat{\mathbf{p}}] = i\hbar \nabla V(\hat{\mathbf{r}}) \equiv -i\hbar \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}})$$

ezzel

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{r}} = \frac{\langle \psi | \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle}{\mu}$$

$$\frac{d}{dt}\bar{\mathbf{p}} = \langle \psi | \mathbf{F}(\hat{\mathbf{r}}) | \psi \rangle$$

4.1.7. Szabad tömegpont mozgásának kvantummechanikai leírása

Írjuk fel a

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \psi = 0$$

Schrödinger-egyenlet megoldását négydimenziós Fourier-integrál alakjában (az általánosságot ez nem csorbítja)!

$$\psi = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \tilde{\psi}(\omega, \mathbf{k}) e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

Az egyenletbe behelyettesítve

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \left(-\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right) \tilde{\psi}(\omega, \mathbf{k}) e^{-i\omega t + i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 0$$

Ez csak úgy teljesülhet, ha

$$\tilde{\psi}(\omega, \mathbf{k}) \propto \delta \left(-\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \right)$$

(az arányossági tényező \mathbf{k} függvénye lehet) ezért az általános megoldás

$$\psi = \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \int_{-\infty}^{\infty} dk_z f(\mathbf{k}) \exp \left(-i \frac{\hbar k^2 t}{2\mu} + i\mathbf{k}\mathbf{r} \right)$$

Ez síkhullámok szuperpozíciója.

$$E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{p^2}{2\mu}$$

Dirac-deltára normált síkhullámok (ezek egyben stacionárius állapotok, energia- és impulzus-sajátállapotok is) koordinátareprezentációban:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \exp \left(-i \frac{p^2 t}{2\mu\hbar} + i \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar} \right)$$

Valóban,

$$\hat{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = -i\hbar\nabla\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \mathbf{p}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$$

Továbbá

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} = 2\pi\delta(k),$$

miatt

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{p}'}^*(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$$

Itt $\delta^3(\mathbf{p}) = \delta(p_x)\delta(p_y)\delta(p_z)$.

Matematikai kitérő:

Legyen $f(x)$ valós függvény, melyre

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) = 1$$

Ekkor

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{|a|} f\left(\frac{x}{a}\right)$$

Bármely Dirac-deltára vonatkozó azonosságot ennek az összefüggésnek az alapján lehet elvégezni.

Példa:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ikx} e^{-a^2 x^2} = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-a^2(x - i\frac{k}{2a^2})^2 - \frac{k^2}{4a^2}} = \lim_{a \rightarrow 0} e^{-\frac{k^2}{4a^2}} \frac{\sqrt{\pi}}{|a|} = 2\pi\delta(k)$$

A hullámfüggvény impulzusreprezentációban:

$$\psi(\mathbf{p}, t) = \langle \psi_{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \int d^3\mathbf{r} \psi_{\mathbf{p}}^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} f\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right) \exp\left(-i\frac{p^2 t}{2\mu\hbar}\right)$$

ezzel

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3\mathbf{p} \psi(\mathbf{p}, 0) \exp\left(-i\frac{p^2 t}{2\mu\hbar} + i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right)$$

Interferencia.

4.1.8. A kvantummechanika kapcsolata a klasszikus mechanikával

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \hat{H} \psi = 0$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(x, y, z)$$

Klasszikus határeset: az a távolság, amin a potenciál észrevehetően megváltozik, sokkal nagyobb a hullámhossznál (v.ö. geometriai optika, eikonál-egyenlet)

$$\psi = A(x, y, z, t) e^{i\frac{S(x, y, z, t)}{\hbar}}$$

Itt A és S valós függvények (amplitudó és fázis).

$$A \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{A}{2\mu} (\nabla S)^2 + \frac{\hbar}{2i\mu} A \Delta S + \frac{\hbar}{i\mu} \nabla S \nabla A - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta A + VA = 0$$

A valós és képzetes részeket szétválasztva:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2\mu} (\nabla S)^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu A} \Delta A + V = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{2\mu} A \Delta S + \frac{1}{\mu} \nabla S \nabla A = 0$$

$\hbar \rightarrow 0$ esetén a Hamilton-Jacobi-egyenletet kapjuk.

A hullámfüggvény szétfolyása

Szabad mozgást végző részecske:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3\mathbf{p} \psi(\mathbf{p}, 0) \exp\left(-i\frac{p^2 t}{2\mu\hbar} + i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right)$$

Legyen

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{\frac{3}{4}}} \exp\left(-\frac{r^2}{4\sigma^2} + i\frac{\mu\mathbf{v}\mathbf{r}}{\hbar}\right).$$

Ekkor

$$\psi(\mathbf{p}, 0) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int d^3\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}, 0) \exp\left(-i\frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right) = \left(\frac{2\sigma^2}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\sigma^2(\mathbf{p} - \mu\mathbf{v})^2}{\hbar^2}\right)$$

és

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \left(2\pi \left(\sigma + \frac{i\hbar t}{2\mu\sigma}\right)^2\right)^{-\frac{3}{4}} \exp\left(-\frac{\left(\mathbf{r} - \frac{2i\sigma^2\mu\mathbf{v}}{\hbar}\right)^2}{4\left(\sigma^2 + \frac{i\hbar t}{2\mu}\right)} - \frac{\sigma^2\mu^2 v^2}{\hbar^2}\right)$$

Kaotikus rendszerek a klasszikus mechanikában: kettős inga, Szinaj-biliárd, lökdösött rotátor

5. hét

5.1. Az elektronspin nemrelativisztikus elmélete

A saját impulzusmomentummal is rendelkező elektron teljes impulzusmomentuma az $\hat{\mathbf{L}}$ pályapulzusmomentum és az $\hat{\mathbf{S}}$ spinmomentum összege.

5.1.1. Az impulzusmomentum sajátértékproblémájának algebrai megoldása

$$\begin{aligned} [\hat{J}_k, \hat{J}_l] &= i\hbar\epsilon_{klm}\hat{J}_m \\ [\hat{J}_k, \hat{J}^2] &= 0, \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \end{aligned}$$

Legyenek a $|j, m\rangle$ normált állapotok \hat{J}_z és \hat{J}^2 közös sajátállapotai.

$$\begin{aligned} \hat{J}_z |j, m\rangle &= J_z(m) |j, m\rangle \\ \hat{J}^2 |j, m\rangle &= J^2(j) |j, m\rangle \end{aligned}$$

$$J^2(j) = \frac{k}{2} \left(\frac{k}{2} + 1 \right) \hbar^2$$

valamint

$$J_z(m) = m\hbar, \quad m = -\frac{k}{2}, -\frac{k}{2} + 1, \dots, \frac{k}{2}$$

\hat{J}^2 sajátállapotainak j indexét szokásosan a $\frac{k}{2}$ számmal azonosítjuk.

5.1.2. Az elektronspin operátora és sajátérték-egyenlete

$$\begin{aligned} \hat{S}_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \\ \hat{S}_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = -\frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}^2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\frac{3\hbar^2}{4} = \hbar^2 s(s+1), \quad s = \frac{1}{2}$$

$$\left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_+ \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$\hat{S}_+ \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

$$\hat{S}_- \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = 0$$

Az elektron anomális mágneses momentuma:

$$\mathbf{M}^S = -\frac{q_e}{\mu_e} \mathbf{S}$$

A z komponens sajátértékei

$$M_z^S = \pm \frac{q_e \hbar}{2\mu_e}$$

A teljes mágneses momentum

$$M_z = M_z^L + M_z^S = -\frac{q_e}{2\mu_e}(m + 2s_z)$$

5.1.3. Impulzusnyomatékok összeadása: a teljes impulzusnyomaték

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

$\hat{\mathbf{L}}$ és $\hat{\mathbf{S}}$ különböző Hilbert-téren hatnak, ezért egymással felcserélhetők.

$$[\hat{J}_k, \hat{J}_l] = i\hbar\epsilon_{klm}\hat{J}_m$$

$$[\hat{J}_k, \hat{J}^2] = 0, \quad \hat{J}^2 = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+$$

$$[\hat{L}_k, \hat{L}_l] = i\hbar\epsilon_{klm}\hat{L}_m$$

$$[\hat{L}_k, \hat{L}^2] = 0$$

$$[\hat{S}_k, \hat{S}_l] = i\hbar\epsilon_{klm}\hat{S}_m$$

$$[\hat{S}_k, \hat{S}^2] = 0$$

Egymással kölcsönösen felcserélhető operátorok:

$$\hat{J}_z, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2, \hat{S}^2$$

vagy

$$\hat{J}_z, \hat{J}^2, \hat{L}^2, \hat{S}^2$$

Mindkét operátorhalmaz sajátállapotai ugyanazt a Hilbert-teret feszítik ki.

Az első esetben a közös sajátállapot-rendszer

$$|l, m, s, s_z\rangle = |l, m\rangle \otimes |s, s_z\rangle$$

Ekkor

$$\hat{L}^2 |l, m, s, s_z\rangle = l(l+1)\hbar^2 |l, m, s, s_z\rangle$$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z |l, m, s, s_z\rangle &= m\hbar |l, m, s, s_z\rangle \\ \hat{S}^2 |l, m, s, s_z\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |l, m, s, s_z\rangle \\ \hat{S}_z |l, m, s, s_z\rangle &= s_z\hbar |l, m, s, s_z\rangle\end{aligned}$$

Végül \hat{J}_z sajátértéke $M\hbar$, ahol

$$M = m + s_z$$

A pályamomentum esetén koordinátareprezentációt, a spinmomentum esetén impulzusmomentum-reprezentációt használva:

$$\left| l, m, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ 0 \end{pmatrix}$$

A második esetben a sajátállapotok

$$|J, M, l, s\rangle$$

ami azt jelenti, hogy

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |J, M, l, s\rangle &= J(J+1)\hbar^2 |J, M, l, s\rangle \\ \hat{J}_z |J, M, l, s\rangle &= M\hbar |J, M, l, s\rangle \\ \hat{L}^2 |J, M, l, s\rangle &= l(l+1)\hbar^2 |J, M, l, s\rangle \\ \hat{S}^2 |J, M, l, s\rangle &= s(s+1)\hbar^2 |J, M, l, s\rangle\end{aligned}$$

Adott l és s esetében mi lehet J értéke?

Ha $M = -l - s$:

$$|l, -l, s, -s\rangle = |J, -J, l, s\rangle, \quad J = l + s$$

Ha $M = -l - s + 1$:

$$|l, -l + 1, s, -s\rangle \text{ és } |l, -l, s, -s + 1\rangle$$

ugyanazt az alteret feszítik ki, mint

$$|J, -J + 1, l, s\rangle, \text{ ahol } J = l + s \text{ és } |J, -J, l, s\rangle, \text{ ahol } J = l + s - 1$$

Ahogy M -et növeljük, a lehetséges sajátállapotok száma mindaddig növekszik, míg $M + l + s < 2\min(l, s)$. Minden újabb állapot újabb lehetséges J értéket jelent. A legkisebb lehetséges J ezek szerint

$$J_{min} = l + s - 2\min(l, s) = |l - s|$$

tehát J lehetséges értékei

$$J = |l - s|, |l - s| + 1, \dots, l + s$$

Valóban, az állapotok teljes száma

$$\sum_{J=|l-s|}^{l+s} (2J+1) = (2l+1)(2s+1)$$

5.1.4. Az elektromágneses térben mozgó elektron Hamilton-operátora

\mathbf{E} elektromos és \mathbf{B} mágneses térben mozgó klasszikus tömegpontra a

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Lorentz-erő hat. Ha bevezetjük az \mathbf{A} vektorpotenciált és a ϕ skalárpotenciált a

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$$

és

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}$$

összefüggésekkel, akkor a Hamilton-függvény (az energia a koordinátákkal és impulzusokkal kifejezve)

$$H = \frac{(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2}{2\mu} + q\phi$$

Ennek mintájára a kvantummechanikában

$$\hat{H} = \frac{(\hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}})^2}{2\mu} + q\hat{\phi}$$

Mértéktranszformáció:

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A} + \nabla \xi, \quad \phi \rightarrow \phi - \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

Töltött részecskének az elektromágneses térrel való kölcsönhatása a mértékelméletek (v.ö. standard modell) általános sémája szerint is származtatható:

- Adott egy anyagi rendszer egzakt globális szimmetriája. Jelen esetben ez a szimmetria a komplex hullámfüggvény fázisának tetszőleges megválasztását jelenti.

$$\psi \rightarrow \psi e^{i\delta}$$

- A globális szimmetria lokálissá tehető (most $\delta = \delta(\mathbf{r}, t)$), ha a deriváltakat mértékterek bevezetésével kovariánssá tesszük. A fázis deriváltját a mértéktér mértéktranszformációja kompenzálja. Jelen esetben a mértéktér a négyespotenciál (a skalárpotenciál és a vektorpotenciál).

$$\nabla \rightarrow \nabla + Q\mathbf{A}, \quad \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} - Q\phi$$

(Itt $Q = -iq/\hbar$ a q töltéssel arányos mennyiség.)

$$\begin{aligned} (\nabla + Q\mathbf{A}) \psi e^{i\delta(\mathbf{r}, t)} &= (\nabla \psi) e^{i\delta(\mathbf{r}, t)} + \psi e^{i\delta(\mathbf{r}, t)} i \nabla \delta(\mathbf{r}, t) + Q\mathbf{A} \psi e^{i\delta(\mathbf{r}, t)} \\ &= \left(\nabla \psi + Q \left[\mathbf{A} + \frac{i}{Q} \nabla \delta(\mathbf{r}, t) \right] \psi \right) e^{i\delta(\mathbf{r}, t)} \end{aligned}$$

- A mértéktér fizikai mező. A lokális szimmetria követelménye tehát egyértelműen meghatározza a mértéktérrel való kölcsönhatást.

\mathbf{A} vagy \mathbf{B} a fizikailag létező mező? Az Aharonov-Bohm-effektus.

Interferencia két résen:

- Elektromágneses tér nélkül az interferáló hullámok legyenek ψ_1 ill. ψ_2 . Közelíthetjük ezeket pl. síkhullámmal:

$$\psi_1 = e^{i\mathbf{k}_1 \mathbf{r}} \quad \psi_2 = e^{i\mathbf{k}_2 \mathbf{r}}$$

ahol \mathbf{k}_1 és \mathbf{k}_2 nagysága azonos, iránya különböző.

- Bekapcsoljuk a mágneses teret. Tegyük fel, hogy a töltött részecske a tér nem egyszeresen összefüggő tartományában mozoghat úgy, hogy ott a mágneses indukció nulla. A közbezárt tartományokban van mágneses indukció, ezért egy ilyen tartomány körül integrálva

$$\oint \mathbf{A} ds = \int \nabla \times \mathbf{A} d\mathbf{f} = \int \mathbf{B} d\mathbf{f} \neq 0$$

Ez éppen a mágneses fluxus.

- Mágneses tér jelenlétében $\psi_1 \exp\left(i\frac{q}{\hbar} \int_{r_0}^r \mathbf{A} ds\right)$ ill. $\psi_2 \exp\left(i\frac{q}{\hbar} \int_{r_0}^r \mathbf{A} ds\right)$ lesznek a megoldás. A hullámok fáziskülönbsége

$$\frac{q}{\hbar} \oint \mathbf{A} ds$$

értékkel megváltozik.

Ahol \mathbf{B} nullától különbözik, ott a részecske megtalálási valószínűsége nulla. A mágneses tér jelenléte mégis mérhető változást okoz.

Fluxuskvantálás szupravezető gyűrűben: a szupravezető belsejében mind az elektromos, mind a mágneses tér nulla. Emiatt a mágneses tér bekapcsolásakor a fáziskülönbségek csak 2π egész számú többszörösével változhatnak:

$$\frac{q}{\hbar} \oint \mathbf{A} ds = 2n\pi$$

($q = -2q_e$ a Cooper-párok töltése)

Fluxuskvantum:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2q_e}$$

5.1.5. Az elektron állapotegyenlete. A Pauli-egyenlet

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{2\mu}(\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} + \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2}{2\mu}\mathbf{A}^2 + q\hat{\phi}$$

$$\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla\mathbf{A}$$

Homogén mágneses térben

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r}$$

írható. Ekkor $\nabla\mathbf{A} = 0$ és

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{2\mu}\mathbf{B}(\mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}) + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\hat{\phi}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{2\mu}\mathbf{B}\hat{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\hat{\phi}$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \mathbf{B}\hat{\mathbf{M}}^L + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\hat{\phi}$$

A spinnel kapcsolatos mágneses nyomatékkal együtt:

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \mathbf{B}(\hat{\mathbf{M}}^L + \hat{\mathbf{M}}^S) + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\hat{\phi}$$

azaz

$$\hat{H} = \frac{1}{2\mu}\hat{\mathbf{p}}^2 - \frac{q}{2\mu}\mathbf{B}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\hat{\phi}$$

Pauli-egyenlet:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi - \frac{q}{2\mu}\mathbf{B}(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}})\Psi + \frac{q^2}{8\mu}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2\Psi - q\hat{\phi}\Psi = 0$$

Spin-pálya kölcsönhatás:

$$E_{sp} = M^S \left(\frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E} \right)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr}$$

$$E_{sp} = -\frac{1}{\mu c^2 r} \frac{d\phi}{dr} M^S (\mu \mathbf{v} \times \mathbf{r}) = \frac{1}{\mu c^2 r} \frac{d\phi}{dr} M^S \mathbf{L}$$

$$M^S = \frac{q}{\mu} \mathbf{S}$$

$$E_{sp} = \frac{q}{\mu^2 c^2 r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}}$$

Helyesen (ld. Dirac-egyenlet):

$$E_{sp} = \frac{q}{2\mu^2 c^2 r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{q}{2\mu} \mathbf{B} \left(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) + \frac{q}{2\mu^2 c^2 r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{8\mu} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 + q\phi$$

Behelyettesítve az elektron $q = -q_e$ töltését:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + \frac{q_e}{2\mu} \mathbf{B} \left(\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}} \right) - \frac{q_e}{2\mu^2 c^2 r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} + \frac{q_e^2}{8\mu} (\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 - q_e \phi$$

6. hét

6.1. Alagút-jelenség

7. hét

7.1. Perturbációszámítás

Az időfüggő vagy időfüggetlen Schrödinger-egyenlet gyakran nem oldható meg egzakt, analitikus formában. Emiatt nagy jelentősége van a közelítő ill. numerikus megoldási módszereknek. Az egyik legelterjedtebb és legtöbbször alkalmazott közelítő megoldási eljárás a perturbációszámítás („perturbáció” = „kis zavar”). Ilyenkor a megoldandó feladat megoldását valamilyen - lehetőleg attól csak kevésbé különböző - másik, egzaktul megoldható probléma ismert megoldásából kiindulva keressük. Ez a módszer sokszor hatékony, ha az ismert kiindulási feladat és a megoldandó feladat megoldásai hasonló jellegűek. (Más esetekben előfordul viszont, hogy a megoldások jellege alapvetően eltér. Emiatt nem lehet pl. a kölcsönhatás perturbatív figyelembevételével eljutni a szabad elektronok problémájának megoldásától a szupravezetés jelenségéig.)

7.1.1. Időfüggetlen perturbációszámítás

Tegyük fel pl., hogy ismerjük a $\hat{H}^{(0)}$ Hamilton-operátor sajátérték-problémájának teljes megoldását, azaz a

$$\hat{H}^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle$$

sajátérték-egyenletet kielégítő $E_n^{(0)}$ sajátértékeket és $|\phi_n^{(0)}\rangle$ sajátállapotokat. Keressük a $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ Hamilton-operátor E_n sajátértékeit és $|\phi_n\rangle$ sajátállapotait. Bevezetjük az ϵ perturbációs paramétert és feltételezzük, hogy a $\hat{H}(\epsilon) = \hat{H}^{(0)} + \epsilon \hat{H}^{(1)}$ Hamilton-operátor sajátértékei és sajátfüggvényei ϵ -ban analitikus módon mennek át $E_n^{(0)}$ -ből E_n -be ill. $|\phi_n^{(0)}\rangle$ -ből $|\phi_n\rangle$ -be, ha ϵ 0-tól 1-ig változik (láthatóan $\hat{H}(\epsilon = 0) = \hat{H}^{(0)}$ és $\hat{H}(\epsilon = 1) = \hat{H}$). Ekkor a

$$\hat{H}(\epsilon) |\phi_n(\epsilon)\rangle = E_n(\epsilon) |\phi_n(\epsilon)\rangle$$

sajátérték-egyenlet mindkét oldalát az ϵ perturbációs paraméter szerint Taylor-sorba fejtjük és a sorfejtés egyes rendjeiben a sajátérték és a sajátállapot sorfejtési együtthatóira adódó egyenleteket sorra megoldjuk. Ezzel megkapjuk $E_n(\epsilon)$ -t és $|\phi_n(\epsilon)\rangle$ -t ϵ szerinti Taylor-sor formájában, melybe $\epsilon = 1$ -et helyettesítve kapjuk az eredeti sajátérték-feladat megoldását. Ha a teljes Taylor-sort sikerül meghatározni, és az konvergencia az $\epsilon = 1$ helyen, akkor a megoldás egzakt. Gyakorlatban többnyire a sor egyes rendjeit vagy egyes tagok járulékaiknak teljes sorát lehet meghatározni, ezért a perturbációszámítás közelítő módszer.

A fent leírtak alapján kiszámítjuk a sajátértékek és a sajátállapotok két első korrekcióját.

$$E_n(\epsilon) = \sum_{j=0}^{\infty} E_n^{(j)} \epsilon^j = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \epsilon + E_n^{(2)} \epsilon^2 + \dots$$

$$|\phi_n(\epsilon)\rangle = \sum_{j=0}^{\infty} \epsilon^j |\phi_n^{(j)}\rangle = |\phi_n^{(0)}\rangle + \epsilon |\phi_n^{(1)}\rangle + \epsilon^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots$$

$$(\hat{H}^{(0)} + \epsilon \hat{H}^{(1)}) (|\phi_n^{(0)}\rangle + \epsilon |\phi_n^{(1)}\rangle + \epsilon^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots) = (E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\epsilon + E_n^{(2)}\epsilon^2 + \dots) (|\phi_n^{(0)}\rangle + \epsilon |\phi_n^{(1)}\rangle + \epsilon^2 |\phi_n^{(2)}\rangle + \dots)$$

Nulladrend:

$$\hat{H}^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_n^{(0)}\rangle$$

Első rend:

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle - \hat{H}^{(1)} |\phi_n^{(0)}\rangle$$

Másodrend:

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(2)}\rangle = E_n^{(2)} |\phi_n^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle - \hat{H}^{(1)} |\phi_n^{(1)}\rangle$$

k -adrend:

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) |\phi_n^{(k)}\rangle = (\text{alacsonyabb } (0, 1, \dots, k-1) \text{ rendű járulékok})$$

A nulladrend megoldását feltevés szerint ismerjük. Tegyük fel, hogy csak kötött állapotok vannak és azok 1-re normáltak:

$$\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(0)} \rangle = 1$$

Az első rend megoldása:

- Az egyenletet balról $\langle \phi_n^{(0)} |$ -al szorozva a baloldalon nullát kapunk. Ez meghatározza $E_n^{(1)}$ értékét:

$$E_n^{(1)} = \langle \phi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle$$

- Az egyenletet balról $\langle \phi_j^{(0)} |$ -al szorozzuk ($j \neq n$). Feltéve, hogy $E_j^{(0)} \neq E_n^{(0)}$, ebből megkapjuk a $\langle \phi_j^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle$ vetületet:

$$\langle \phi_j^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle = -\frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- A $\langle \phi_n^{(0)} | \phi_n^{(1)} \rangle$ vetületet az egyenlet nem határozza meg (ez a határozatlanság a normálási tényező tetszőleges voltának következménye), ezt nullának választjuk. Ekkor az állapot normája első rendben változatlan.

- Mivel $|\phi_j^{(0)}\rangle$ -ok teljes rendszert alkotnak,

$$|\phi_n^{(1)}\rangle = - \sum_{j \neq n} \frac{\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}} |\phi_j^{(0)}\rangle$$

A magasabb rendek egyenleteinek megoldása során ugyanezeket a lépéseket követjük. Ilyen módon kapjuk az energiasajátérték másodrendű korrekciójára:

$$E_n^{(2)} = - \sum_{j \neq n} \frac{|\langle \phi_j^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \phi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_j^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

Az alapállapot esetén ez mindig negatív.

7.1.2. Időfüggetlen perturbációs számítás elfajulás esetén

Elfajulás (degeneráció): különböző sajátállapotokhoz tartozó sajátértékek egyenlőek. Véletlen elfajulás és szimmetriával kapcsolatos elfajulás.

Legyenek az $E_n^{(0)}$ -hoz tartozó (ortonormált) elfajult állapotok $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ -k, tehát

$$\hat{H}^{(0)} |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$$

Természetesen a nulladrendű egyenletet a $|\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$ állapotok bármely lineáris kombinációja is kielégíti.

A perturbáció (azaz $\hat{H}^{(1)}$) megszüntetheti a degenerációt, tehát a $|\phi_{n,i}\rangle$ állapotokhoz különböző $E_{n,i}$ energiák tartozhatnak. Ekkor az $\epsilon \rightarrow 0$ határesetben az $|\phi_{n,i}(\epsilon)\rangle$ állapotok jól meghatározott lineáris kombinációkat választanak ki. Legyenek ezek

$$|\phi_{n,i}(0)\rangle = \sum_j a_{ij} |\phi_{n,i}^{(0)}\rangle$$

Itt a_{ij} unitér mátrix, mérete az elfajult sajátértékhez tartozó lineárisan független állapotok számával egyenlő. Az energiaszintek és energiák sorfejtése ϵ szerint:

$$E_{n,i}(\epsilon) = E_n^{(0)} + E_{n,i}^{(1)}\epsilon + E_{n,i}^{(2)}\epsilon^2 + \dots$$

$$|\phi_{n,i}(\epsilon)\rangle = |\phi_{n,i}(0)\rangle + \epsilon |\phi_{n,i}^{(1)}\rangle + \epsilon^2 |\phi_{n,i}^{(2)}\rangle + \dots$$

A sajátértékegyenlet ϵ -ban első rendű korrekciója:

$$(H^{(0)} - E_n^{(0)}) \left| \phi_{n,i}^{(1)} \right\rangle = E_{n,i}^{(1)} \left| \phi_{n,i}^{(0)} \right\rangle - \hat{H}^{(1)} \left| \phi_{n,i}^{(0)} \right\rangle$$

Szorozzuk meg ezt balról a $\left\langle \phi_{n,j}^{(0)} \right|$ állapottal! Az egyenlet baloldala eltűnik, a jobboldalból pedig

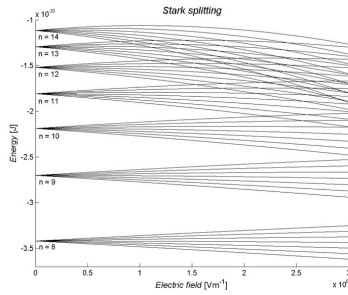
$$\sum_k \left\langle \phi_{n,j}^{(0)} \right| \hat{H}^{(1)} \left| \phi_{n,k}^{(0)} \right\rangle a_{ik} = E_{n,i}^{(1)} a_{ij}$$

Láthatóan $E_{n,i}^{(1)}$ a $\left\langle \phi_{n,j}^{(0)} \right| \hat{H}^{(1)} \left| \phi_{n,k}^{(0)} \right\rangle$ mátrix sajátértéke, a_{ij} pedig (rögzített i -re) a sajátvektora.

Hidrogénatom elektromos térben: a Stark-effektus

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - q_e E z$$

Paritás, lineáris és nemlineáris Stark-effektus



35. ábra. A lineáris Stark-effektus. Johannes Stark (1874-1957)

A hidrogénspektrum finomszerkezete

A Hamilton-operátor a vezető relativisztikus járulékokkal (mágneses tér nélkül):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - q\phi - \frac{q}{2\mu^2 c^2 r} \frac{d\phi}{dr} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} - \frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8\mu^3 c^2} + \frac{q\hbar^2}{4\mu^2 c^2} \frac{d\phi}{dr} \frac{\partial}{\partial r}$$

Itt $\phi = q/(4\pi\epsilon_0)1/r$.

Atomi egységekben:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} + \alpha^2 \left\{ \frac{1}{2r^3} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{L}} - \frac{1}{8} \Delta^2 - \frac{1}{4r^2} \frac{\partial}{\partial r} \right\}$$

Itt $\alpha = q^2/(4\pi\epsilon_0)/(\hbar c) \approx 1/137$ a finomszerkezeti állandó.

Energiasajátállapotok nulladrendben:

$$\phi_{n,l,m}(\mathbf{r})\chi(s_z) = R_{n,l}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\chi(s_z)$$

Elfajult perturbációszámítás.

$$2\hat{\mathbf{S}}\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2$$

Új impulzusmomentum-sajátállapotok:

$$|J, M, l, s \rangle = \sum_{s_z} c_{J,M,l,s,s_z} Y_{l,M-s_z}(\vartheta, \varphi)\chi(s_z)$$

A perturbáló operátor diagonális az

$$R_{n,l}(r)|J, M, l, s \rangle$$

bázison, tehát az energiasajátérték első korrekciói a diagonális mátrixelemekkel egyenlők.

$$\overline{\frac{1}{r}} = \int_0^\infty \frac{1}{r} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^2}$$

$$\overline{\frac{1}{r^2}} = \int_0^\infty \frac{1}{r^2} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^3(l+1/2)}$$

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \int_0^\infty \frac{1}{r^3} R_{n,l}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

Végül

$$E = -\frac{1}{2n^2} - \frac{\alpha^2}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right)$$

7.1.3. Időfüggő perturbációszámítás

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \left(\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) \right) |\psi\rangle$$

Mint az időfüggetlen esetben, ezúttal is bevezetjük az ϵ perturbációs paramétert és az

$$i\hbar \frac{\partial |\psi\rangle}{\partial t} = \left(\hat{H}^{(0)} + \epsilon \hat{H}^{(1)}(t) \right) |\psi\rangle$$

egyenlet megoldását ϵ szerint sorbafejtjük:

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \epsilon |\psi^{(1)}\rangle + \dots$$

Nulladrend:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(0)}\rangle = \hat{H}^{(0)} |\psi^{(0)}\rangle$$

Megoldás:

$$|\psi^{(0)}\rangle = \sum_k c_k^{(0)} \exp\left(-i \frac{E_k t}{\hbar}\right) |k\rangle$$

Itt $|n\rangle$ az n -edik energia-sajátállapot:

$$\hat{H}^{(0)} |n\rangle = E_n |n\rangle$$

Első rend:

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}^{(0)}\right) |\psi^{(1)}\rangle = \hat{H}^{(1)}(t) |\psi^{(0)}\rangle$$

Keressük a megoldást

$$|\psi^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)}(t) \exp\left(-i \frac{E_n t}{\hbar}\right) |n\rangle$$

alakban! Az együtthatókra kapjuk:

$$\dot{c}_n^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k^{(0)} \langle n | \hat{H}^{(1)}(t) | k \rangle \exp\left(-i \frac{(E_k - E_n) t}{\hbar}\right)$$

Véges ideig ható periodikus perturbáció:

$$\hat{H}^{(1)}(t) = \begin{cases} \hat{K} e^{\pm i\omega t} & \text{ha } 0 \leq t \leq \tau \\ 0, & \text{ha } t < 0, t > \tau \end{cases}$$

Ekkor

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \sum_k c_k^{(0)} \langle n | \hat{K} | k \rangle \frac{1 - \exp\left[i \left(\frac{(E_n - E_k)}{\hbar} \pm \omega\right) \tau\right]}{\frac{(E_n - E_k)}{\hbar} \pm \omega}$$

Legyen kezdetben ($t < 0$) a rendszer az m -edik stacionárius állapotában:

$$c_k^{(0)} = \delta_{km}$$

Ekkor

$$c_n^{(1)}(t) = \frac{1}{\hbar} \langle n | \hat{K} | m \rangle \frac{1 - \exp\left[i \left(\frac{(E_n - E_m)}{\hbar} \pm \omega\right) \tau\right]}{\frac{(E_n - E_m)}{\hbar} \pm \omega}$$

Átmeneti valószínűség a perturbáció hatására (a kezdeti m -edik stacionárius állapotból a végső n -edik állapotba):

$$W_{nm}(\tau) = |c_n^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \langle n | \hat{K} | m \rangle \right|^2 \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \tau \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \right]^2}$$

Mivel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi,$$

$\omega\tau \gg 1$ esetén

$$\frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \tau \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \right]^2} = \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \tau \right]}{\left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \tau \right]^2} \tau^2 = \tau \pi \delta \left[\frac{1}{2} \left(\frac{E_n - E_m}{\hbar} \pm \omega \right) \right]$$

Ezzel

$$W_{nm}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{nm}|^2 \tau \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega)$$

Lehetséges átmenetek:

abszorpció:

$$E_m + \hbar\omega = E_n$$

(indukált) emisszió:

$$E_m = E_n + \hbar\omega$$

Spontán emisszió.

Folytonos végállapotok esetén:

$$W(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{nm}|^2 \tau \rho(E_m \pm \hbar\omega)$$

7.1.4. Elektromágneses sugárzás kölcsönhatása atomokkal

$$\hat{H} = \frac{(\hat{p} - q\hat{A})^2}{2\mu} + q\hat{\phi}$$

Coulomb-mértékben ($\nabla \mathbf{A} = 0$):

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{q_e}{\mu} \mathbf{A} \hat{p} + \frac{q_e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2$$

($q = -q_e$)

$$\hat{H}^{(0)} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{q_e}{\mu} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}}$$

Elektromágneses hullám:

$$\mathbf{A} = \mathbf{e} A_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = \frac{1}{2} \mathbf{e} A_0 (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{i\omega t} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} e^{-i\omega t})$$

Ennek megfelelően az elektromos térerősség

$$\mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\mathbf{e} A_0 \omega \sin(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) .$$

Az időfüggés leválasztásával kapott \hat{K} operátor mátrixeleme:

$$K_{nm} = \langle n | \hat{K} | m \rangle = \frac{q_e A_0}{2\mu} \mathbf{e} \langle n | \hat{\mathbf{p}} | m \rangle$$

Mivel

$$[\hat{H}^{(0)}, \hat{\mathbf{r}}] = -i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}}{\mu} ,$$

írhatjuk, hogy

$$K_{nm} = \frac{i q_e A_0}{2\hbar} \mathbf{e} \langle n | [\hat{H}^{(0)}, \hat{\mathbf{r}}] | m \rangle = \frac{i q_e A_0}{2} \frac{E_n - E_m}{\hbar} \langle n | (\mathbf{e}\hat{\mathbf{r}}) | m \rangle$$

Legyen \mathbf{e} y irányú, ekkor

$$K_{nm} = \frac{i q_e A_0}{2} \omega_{nm} y_{nm} .$$

Kiválasztási szabályok:

Mivel \mathbf{r} szögfüggése Y_{10} -lal ill. $Y_{1\pm 1}$ -gyel arányos, y_{nm} ill. $\langle n | (\mathbf{e}\hat{\mathbf{r}}) | m \rangle$ az impulzusmomentum-összeadás szabálya szerint akkor lehet nullától különböző, ha a kezdeti $|m\rangle$ és a végső $|n\rangle$ állapotban a mellékvantumszám azonos, vagy egységnivel különbözik. A paritás miatt azonban a mellékvantumszámok nem lehetnek azonosak sem. Ebből az következik, hogy (első rendben) csak az

$$l \rightarrow l \pm 1$$

átmenetek lehetségesek.

7.1.5. A törésmutató kvantumelmélete

Emlékeztető (klasszikus elektrodinamika):

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \epsilon_0 c^2 \nabla \times \mathbf{B} &= \mathbf{j}_k + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \mathbf{D} &= \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \\ \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}\end{aligned}$$

\mathbf{P} : polarizáció, a térfogategység dipólmomentuma

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \\ \epsilon &= 1 + \chi \\ \epsilon &= n^2\end{aligned}$$

Atom dipólmomentuma:

$$\begin{aligned}\mathbf{d} &= \beta \mathbf{E}_{lok} \\ \mathbf{E}_{lok} &= \mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \\ \mathbf{P} &= N \mathbf{d} = N \beta \left(\mathbf{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \mathbf{P} \right) \\ \mathbf{P} &= \frac{N \beta}{1 - \frac{N \beta}{3\epsilon_0}} \mathbf{E} \\ \chi &= \frac{\frac{N \beta}{\epsilon_0}}{1 - \frac{N \beta}{3\epsilon_0}} \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} &= \frac{N \beta}{3\epsilon_0} \\ \text{Ha } n \approx 1: \\ n^2 &= 1 + \frac{N \beta}{\epsilon_0}\end{aligned}$$

ill.

$$n = 1 + \frac{N\beta}{2\epsilon_0}$$

Az β atomi polarizálhatóság kiszámítása:

$$|\Psi(t)\rangle = |m\rangle e^{-i\omega_m t} - \frac{iA_0 q_e}{2\hbar} \sum_n \omega_{nm} y_{nm} \left[\frac{e^{i(\omega_{nm} + \omega)t}}{\omega_{nm} + \omega} + \frac{e^{i(\omega_{nm} - \omega)t}}{\omega_{nm} - \omega} \right] |n\rangle e^{-i\omega_n t}$$

A dipólmomentum y -komponense:

$$\bar{d}_y = q_e \langle \Psi | y | \Psi \rangle = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{nm} q_e^2 |y_{nm}|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2} E_y$$

amiből az atomi polarizálhatóság

$$\beta = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{\omega_{nm} q_e^2 |y_{nm}|^2}{\omega_{nm}^2 - \omega^2}$$

8. hét

8.1. A kvantummechanikai többtestprobléma. Atomok és molekulák elmélete

8.1.1. Sok részecskéből álló kvantummechanikai rendszer leírása

$$\Psi = \Psi(t, x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N; s_1, \dots, s_N)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} + \hat{U}$$

\hat{E}_k : kinetikus energia, \hat{V} : potenciális energia külső térben, \hat{U} : részecskék közötti kölcsönhatási energia

$$\hat{E}_k = \sum_{l=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu_l} \Delta_l$$

$$\Delta_l = \frac{\partial^2}{\partial x_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_l^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_l^2}$$

$$\hat{V} = \hat{V}_1(\mathbf{r}_1) + \hat{V}_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \hat{V}_N(\mathbf{r}_N) = \sum_{l=1}^N \hat{V}_l(\mathbf{r}_l)$$

$$\hat{U} = \hat{U}_{12}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \hat{U}_{13}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3) + \dots + \hat{U}_{N-1,N}(\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l \neq k}^N \hat{U}_{kl}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)$$

$$\hat{H} = \sum_{l=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu_l} \Delta_l + \sum_{l=1}^N \hat{V}_l(\mathbf{r}_l) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l \neq k}^N \hat{U}_{kl}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)$$

Időfüggetlen Schrödinger-egyenlet (v.ö. stacionárius állapotok):

$$\left[\sum_{l=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu_l} \Delta_l + \sum_{l=1}^N \hat{V}_l(\mathbf{r}_l) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l \neq k}^N \hat{U}_{kl}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \right] \psi = E\psi$$

$\psi = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N; s_1, \dots, s_N)$: energia-sajátállapot.

A Hamilton-operátor nem függ a spinváltozóktól, ezért az energia-sajátfüggvény szorzat alakú:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N; s_1, \dots, s_N) = \Phi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N) \chi(s_1, \dots, s_N)$$

ahol

$$\left[\sum_{l=1}^N -\frac{\hbar^2}{2\mu_l} \Delta_l + \sum_{l=1}^N \hat{V}_l(\mathbf{r}_l) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1, l \neq k}^N \hat{U}_{kl}(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \right] \Phi = E\Phi$$

8.1.2. Azonos részecskék és a Pauli-elv

$$\begin{aligned}\xi_k &= (x_k, y_k, z_k, s_k) \\ \hat{\mathbf{V}}_i(\xi_i) &= \hat{\mathbf{V}}(\xi_i) \\ \hat{U}_{jk}(\xi_j, \xi_k) &= \hat{U}(\xi_j, \xi_k) \\ \hat{H} &= \sum_{l=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_l + \hat{V}(\xi_l) \right) + \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^{k-1} \hat{U}(\xi_k, \xi_j)\end{aligned}$$

Azonos részecskék megkülönböztethetetlenek:

- a határozatlansági reláció miatt nem lehet őket nyomon követni és így korábbi önmagukkal azonosítani, így egyediségük megszűnik
- ezzel összhangban semmilyen mérhető mennyiség várható értéke ill. mért értékének valószínűsége nem változik, ha két azonos részecskét a rendszerben felcserélünk.
- ez utóbbi azt jelenti, hogy azonos részecskék rendszerének hullámfüggvénye két részecske felcserélésekor csak egy konstans, egységnyi abszolút értékű $K = e^{i\alpha}$ komplex számmal szorozódhat.

$$\begin{aligned}\Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N) &= K \Psi(x_1, \dots, \xi_k, \xi_l, \dots, \xi_N) \\ \Psi(x_1, \dots, \xi_k, \xi_l, \dots, \xi_N) &= K \Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N) \\ \Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N) &= K^2 \Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N)\end{aligned}$$

Tehát

$$K^2 = 1 \Rightarrow K = \pm 1$$

Tehát azonos részecskék rendszerének hullámfüggvénye két részecske felcserélésekor vagy nem változik (bozonok [foton, π -mezon, K -mezon stb.]),

$$\Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N) = \Psi(x_1, \dots, \xi_k, \xi_l, \dots, \xi_N)$$

vagy előjelet vált (fermionok [elektron, proton, neutron, kvarkok, neutrínók stb.]).

$$\Psi(x_1, \dots, \xi_l, \xi_k, \dots, \xi_N) = -\Psi(x_1, \dots, \xi_k, \xi_l, \dots, \xi_N)$$

Azonos részecskék energiasajátállapotai kölcsönhatásmentes esetben (perturbációs számítás nulladik közelítése, ha a részecskék kölcsönhatását perturbációnak tekinthetjük):

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{l=1}^N \hat{H}^{(0)}(l)$$

Itt $H^{(0)}(l)$ az l -edik részecske Hamilton-operátora:

$$\hat{H}^{(0)}(l) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_l + V(\xi_l)$$

Ha

$$\hat{H}^{(0)}(l)\phi_k(\xi_l) = E_k\phi_k(\xi_l)$$

akkor

$$\hat{H}^{(0)}\psi = E\psi$$

megoldása:

$$\psi = \phi_{k_1}(\xi_1)\phi_{k_2}(\xi_2) \dots \phi_{k_N}(\xi_N)$$

és

$$E = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_N}$$

Ugyanehhez a sajátértékhez tartozik a

$$\phi_{k_1}(\xi_2)\phi_{k_2}(\xi_1) \dots \phi_{k_N}(\xi_N)$$

sajátfüggvény is, vagy általában

$$\phi_{k_1}(\xi_{j_1})\phi_{k_2}(\xi_{j_2}) \dots \phi_{k_N}(\xi_{j_N})$$

ahol j_1, j_2, \dots, j_N az $1, 2, \dots, N$ számok permutációja.

Szimmetrikus hullámfüggvény (bozonok):

$$\psi = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N} \phi_{k_1}(\xi_{j_1})\phi_{k_2}(\xi_{j_2}) \dots \phi_{k_N}(\xi_{j_N})$$

Antiszimmetrikus hullámfüggvény (fermionok):

$$\psi = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N} (-1)^P \phi_{k_1}(\xi_{j_1})\phi_{k_2}(\xi_{j_2}) \dots \phi_{k_N}(\xi_{j_N})$$

Itt P a permutáció párossága (hány pár cseréjével lehet az adott j_1, j_2, \dots, j_N permutációt az $1, 2, \dots, N$ sorrendből megkapni). Ez éppen a determináns definíciója.

Slater-determináns (normálási tényezővel):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\xi_1) & \phi_{k_1}(\xi_2) & \dots & \phi_{k_1}(\xi_N) \\ \phi_{k_2}(\xi_1) & \phi_{k_2}(\xi_2) & \dots & \phi_{k_2}(\xi_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{k_N}(\xi_1) & \phi_{k_N}(\xi_2) & \dots & \phi_{k_N}(\xi_N) \end{vmatrix}$$



36. ábra. John Clark Slater (1900-1976)

Egy technikai részlet: Hartree-féle atomi egységek A héjszerkezeti számításokat áttekinthetőbbé teszi, ha az egységrendszert a következőképpen választjuk:

- tömegegység: elektrontömeg ($m_e = 1$)
- hatás egysége: 2π -vel osztott Planck-állandó ($\hbar = 1$)
- elektromos töltés egysége: elemi töltés ($q_e = 1$)
- elektromos kölcsönhatás együtthatójának egysége: Coulomb-állandó ($\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$)

Ezek segítségével minden egyéb mennyiség egysége egyértelműen megadható. Pl.

- energia egysége:

$$\frac{q_e^4 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} = 27.211385 \text{ eV} = 4.35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J}$$

- távolság egysége:

$$\frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{q_e^2 m_e} = 0.052917721092(17) \text{ nm} = 5.2917721092(17) \times 10^{-11} \text{ m}$$

- idő egysége:

$$\frac{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^3}{q_e^4 m_e} = 2.418884326505(16) \times 10^{-17} \text{ s}$$

- sebesség egysége

$$\frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = 2.1876912633(73) \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

- gyorsulás egysége

$$\frac{q_e^6 m_e}{(4\pi\epsilon_0)^3 \hbar^4} = 9.044216126(42) \times 10^{22} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

- impulzus egysége:

$$\frac{q_e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = 1.992851882(24) \times 10^{-24} \frac{\text{kg m}}{\text{s}}$$

- impulzusmomentum egysége:

$$\hbar = 1.034 \times 10^{-34} \text{ Js}$$

Ezek egyben az atomokat jellemző fizikai mennyiségek nagyságrendjei. A hidrogén alapállapotú energiája pl. atomi egységrendszerben $-\frac{1}{2}$.

8.1.3. A héliumatom

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 - \frac{2q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 - \frac{2q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$$

Az energia-sajátértékek és sajátfüggvények meghatározása perturbációszámítással:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_1 - \frac{2q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_2 - \frac{2q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

Atomi egységekben:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{r_1} - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{2}{r_2}$$

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{1}{r_{12}}$$

Nulladrendű megoldás:

$$\Psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{k_1}(\xi_1) & \phi_{k_1}(\xi_2) \\ \phi_{k_2}(\xi_1) & \phi_{k_2}(\xi_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{k_1}(\xi_1)\phi_{k_2}(\xi_2) - \phi_{k_2}(\xi_1)\phi_{k_1}(\xi_2))$$

Alapállapot:

$$\Psi^{(0)} = \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2))$$

Alapállapot energiája:

$$E^{(0)} = -4$$

Az alapállapot energiájának korrekciója:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle = \frac{5}{4}$$

Első közelítésben tehát az energia $-2.75 = -74.83$ eV. Az első ionizációs energiára ezzel $-2.0 + 2.75 = 0.75 = 20.41$ eV adódik. A mért érték $24.587387936(25)$ eV.

8.1.4. Közelítő módszerek atomok és molekulák energiaszintjeinek kiszámítására

Variációs eljárás

Ha $|\Psi\rangle$ tetszőleges normált állapot és E_0 az alapállapot energiája (legkisebb energiasajátérték), akkor

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$$

Ha ui. $|\Psi\rangle$ -t a $|\Phi_n\rangle$ energiasajátállapotok szerint kifejtjük,

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\Phi_n\rangle$$

és ezzel

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_j \sum_k c_j^* c_k \langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_k \rangle = \sum_j \sum_k c_j^* c_k E_j \delta_{jk} = \sum_j |c_j|^2 E_j \geq \sum_j |c_j|^2 E_0 = E_0$$

Ha tehát a $|\Psi\rangle$ állapotra feltételezünk valamilyen, szabad paramétereket tartalmazó koordinátareprezentációbeli függvényalakot (Ansatz-ot), és a paraméterek függvényében minimalizáljuk az energia várható értékét ebben az állapotban, akkor az alapállapot energiájának ill. az alapállapot hullámfüggvényének egy közelítéséhez jutunk (Ritz-féle variációs módszer).

Variációs közelítés a héliumatom alapállapotára:

$$\phi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{\kappa^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-\kappa r}$$

Ezzel az energia várható értéke

$$\kappa^2 - 4\kappa + \frac{5}{8}\kappa = \kappa^2 - \frac{27}{8}\kappa = \left(\kappa - \frac{27}{16}\right)^2 - \left(\frac{27}{16}\right)^2$$

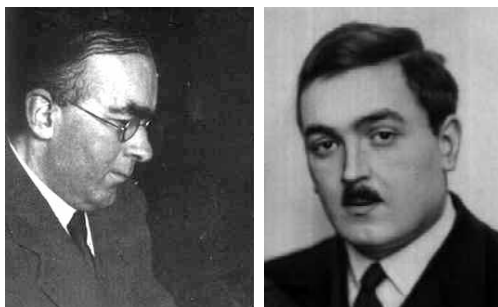
A minimum értéke $-\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.848 = -77.49$ eV (kísérleti érték: -78.95 eV), az első ionizációs energia pedig $0.848 = 23.07$ eV. A mért érték $24.587387936(25)$ eV.



37. ábra. Walter Ritz (1878-1909). A Ritz-féle variációs módszer mellett az ő nevét őrzi a hidrogén spektrumvonalait megadó Rydberg-Ritz-formula is.

Hartree-Fock-közelítés

A variációs módszert alkalmazhatjuk más módon is: függetlenrészecske-hullámfüggvényt írunk fel (Slater-determináns), melyben az egyrészecske-hullámfüggvényeket az energia várható értékének minimumából határozzuk meg.



38. ábra. Douglas Rayner Hartree (1897-1958) és Vlagyimir Alekszandrovics Fok (1898-1974)

Z rendszámú atom Hamilton-operátora:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^Z \left(-\frac{1}{2} \Delta_k - \frac{Z}{r_k} \right) + \sum_{k=2}^Z \sum_{j=1}^{k-1} \frac{1}{r_{jk}}$$

A Slater-determináns kifejtésekor fellépő tagok az energia várható értékének kifejezésében:

$$\int d\xi_1 \int d\xi_2 \dots \int d\xi_Z \Phi_{j_1}^*(\xi_1) \Phi_{j_2}^*(\xi_2) \dots \Phi_{j_Z}^*(\xi_Z) \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right) \Phi_{k_1}(\xi_1) \Phi_{k_2}(\xi_2) \dots \Phi_{k_Z}(\xi_Z)$$

$$= \left(\int d\xi_1 \Phi_{j_1}^*(\xi_1) \left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z}{r_1} \right) \Phi_{k_1}(\xi_1) \right) \left(\int d\xi_2 \Phi_{j_2}^*(\xi_2) \Phi_{k_2}(\xi_2) \right) \dots \left(\int d\xi_Z \Phi_{j_Z}^*(\xi_Z) \Phi_{k_Z}(\xi_Z) \right)$$

Itt $\int d\xi_j \equiv \int d^3\mathbf{r}_j \sum_{s_j}$. Az egyrészecske-állapotok ortogonalitása miatt a fenti tagok járuléka

$$\sum_k \int d\xi \Phi_k^*(\xi) \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \right) \Phi_k(\xi)$$

Az elektron-elektron kölcsönhatás energiajáruléka:

$$\int d\xi_1 \int d\xi_2 \dots \int d\xi_Z \Phi_{j_1}^*(\xi_1) \Phi_{j_2}^*(\xi_2) \dots \Phi_{j_Z}^*(\xi_Z) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{k_1}(\xi_1) \Phi_{k_2}(\xi_2) \dots \Phi_{k_Z}(\xi_Z)$$

$$= \left(\int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_{j_1}^*(\xi_1) \Phi_{j_2}^*(\xi_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{k_1}(\xi_1) \Phi_{k_2}(\xi_2) \right) \left(\int d\xi_3 \Phi_{j_3}^*(\xi_3) \Phi_{k_3}(\xi_3) \right) \dots \left(\int d\xi_Z \Phi_{j_Z}^*(\xi_Z) \Phi_{k_Z}(\xi_Z) \right)$$

Az egyrészecske-állapotok ortogonalitása miatt a fenti tagok járuléka a

$$\sum_{j=2}^Z \sum_{k=1}^{j-1} \int d\xi_1 \int d\xi_2 |\Phi_j(\xi_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_k(\xi_2)|^2$$

Coulomb-integrálok és a

$$- \sum_{j=2}^Z \sum_{k=1}^{j-1} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_j^*(\xi_1) \Phi_k^*(\xi_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(\xi_1) \Phi_j(\xi_2)$$

kicserélődési integrálok. A Hartree-Fock-egyenleteket a teljes energia Φ_n^* szerinti variációval kapjuk

$$\int d\xi |\Phi_n(\xi)|^2 = 1$$

mellékfeltétellel:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r} \right) \Phi_n(\xi) + \sum_{k \neq n} \int d\xi' \frac{|\Phi_k(\xi')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_n(\xi) - \sum_{k \neq n} \int d\xi' \frac{\Phi_k^*(\xi') \Phi_n(\xi')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Phi_k(\xi) = \lambda_n \Phi_n(\xi)$$

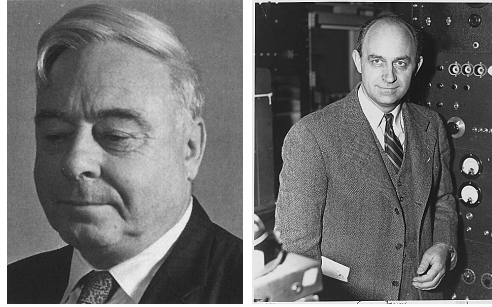
Itt λ_n -ek Lagrange-multiplikátorok. Az energia

$$E = \sum_{n=1}^Z \lambda_n - \left(\sum_{j=2}^Z \sum_{k=1}^{j-1} \int d\xi_1 \int d\xi_2 |\Phi_j(\xi_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_k(\xi_2)|^2 - \sum_{j=2}^Z \sum_{k=1}^{j-1} \int d\xi_1 \int d\xi_2 \Phi_j^*(\xi_1) \Phi_k^*(\xi_2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_k(\xi_1) \Phi_j(\xi_2) \right).$$

Alkalmazások: atomok, molekulák, szilárdtestek, atommagok. Kicszerélődési kölcsönhatás jelentősége: Hund-szabály, anti-Hund-szabály.

Thomas-Fermi eljárás

Az elektronok eloszlása (az atommaggal együtt) effektív elektromos potenciáalteret kelt. Ebben az effektív térben az elektronok eloszlását kváziklasszikus közelítés alapján határozzuk meg.



39. ábra. Llewellyn Hilleth Thomas (1903-1992) és Enrico Fermi (1901-1954)

A Φ elektrosztatikus potenciálra:

$$\Delta \Phi = \frac{q_e}{\epsilon_0} n(\mathbf{r}) - \frac{Zq_e}{\epsilon_0} \delta(\mathbf{r})$$

Elektronok száma:

$$Z = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r})$$

Állapotok száma a fázistérfogat-elemben:

$$2 \frac{d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{r}}{h^3}$$

Ebből

$$n(\mathbf{r}) = \frac{2}{h^3} \int d^3\mathbf{p} = \frac{2}{h^3} \frac{4\pi}{3} [2m_e (E_{max} + q_e \Phi(\mathbf{r}))]^{3/2}$$

Mivel $E_{max} < 0$, az atom határát az

$$E_{max} + q_e \Phi(\mathbf{r}_{max}) = 0$$

egyenlet határozza meg. Az elektronsűrűség kifejezését a Poisson-egyenletbe helyettesítve kapjuk, hogy

$$\Delta \Phi = \frac{q_e}{\epsilon_0} \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} [2m_e (E_{max} + q_e \Phi(\mathbf{r}))]^{3/2} - \frac{Zq_e}{\epsilon_0} \delta(\mathbf{r}) .$$

Gömbszimmetria:

$$\Delta \Phi = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\Phi)$$

Dimenziótlantítás:

$$r = ax$$

$$r (E_{max} + q_e \Phi(r)) = aV_0 \phi(x)$$

Ezzel

$$\phi'' = \frac{a^2 q_e^2 (2m_e V_0)^{3/2}}{V_0 3\pi^2 \epsilon_0 \hbar^3} \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}} - \frac{1}{V_0} \frac{Zq_e^2}{\epsilon_0 a} \delta(\mathbf{x})$$

Legyen

$$\frac{a^2 q_e^2 (2m_e V_0)^{3/2}}{V_0 3\pi^2 \epsilon_0 \hbar^3} = 1$$

és

$$\frac{1}{V_0} \frac{Zq_e^2}{\epsilon_0 a} = 4\pi ,$$

azaz

$$a = \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} Z^{-1/3} \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{q_e^2 2m_e}$$

és

$$V_0 = \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{4/3} \left(\frac{q_e^2}{4\pi \epsilon_0} \right)^2 \frac{2m_e}{\hbar^2} .$$

Ekkor

$$\phi'' = \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}} - 4\pi \delta(\mathbf{x})$$

A probléma megfogalmazható egy közöséges differenciálegyenlet peremérték-feladataként:
 $x > 0$ esetén

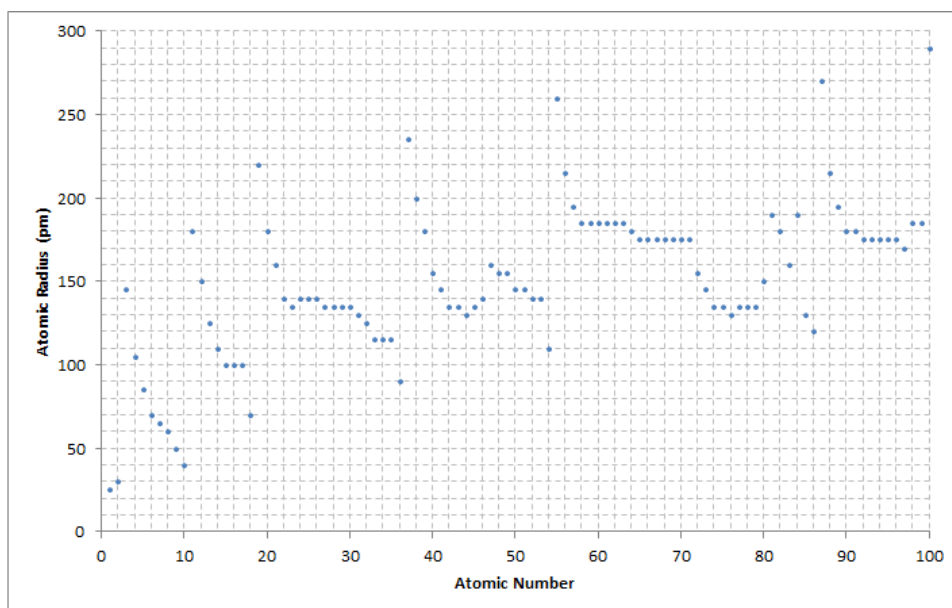
$$\phi'' = \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}}$$

$$\phi(0) = 1$$

$$\phi(x_{max}) = 0$$

$$\phi'(x_{max}) = 0$$

Mivel a $\phi(x)$ függvény univerzális (független az atom paramétereitől), a távolságok és így az atom sugara is $Z^{-1/3}$ szerint *csökkenne* a rendszámmal. A valóság egészen más:



40. ábra. Az atomsugár változása a rendszám függvényében

Modern statisztikus módszer (főleg szilárdtestfizikában): a pseudopotenciálok módszere (Hohenberg-Kohn-tételek, Kohn-Sham módszer, lokális sűrűség közelítés).

8.1.5. Molekulák. A Born-Oppenheimer-közelítés

Born-Oppenheimer-közelítés: sorfejtés az $\eta = \left(\frac{\mu}{M}\right)^{1/4}$ paraméter szerint. Elektronok energiája már nulladrendben is járulékot ad, a rezgési energia η^2 -tel, a forgási energia η^4 -nel arányos.



41. ábra. Max Born (1882-1970) és Robert Oppenheimer (1904-1967)

N_e számú elektron és N_m számú atommag alkotta molekula esetén

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^{N_e} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}_j} - \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_m} \frac{Z_n q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_n|} + \sum_{j=2}^{N_e} \sum_{k=1}^{j-1} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \sum_{n=2}^{N_m} \sum_{l=1}^{n-1} \frac{Z_n Z_l q_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_l|}$$

$$\hat{H}_1 = \sum_{n=1}^{N_m} -\frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_{\mathbf{R}_n}$$

Időfüggetlen Schrödinger-egyenlet:

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

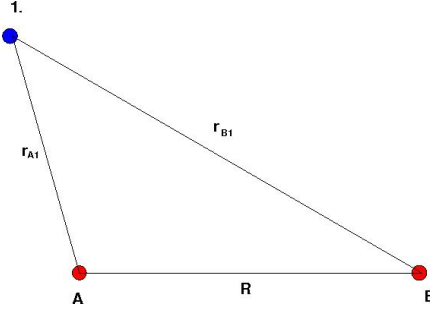
A Born-Oppenheimer közelítés nulladrendjében az energia-sajátfüggvények alakja

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$$

ahol

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ \left(\hat{H}_1 + \epsilon(\mathbf{R})\right)\Phi(\mathbf{R}) &= E\Phi(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

8.1.6. A hidrogén-molekula-ion (H_2^+)



42. ábra. Távolságok jelölése a hidrogén-molekula-ionban. A,B: atommagok, 1: elektron

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{R} \right]$$

Molekulapályák: itt a kétcentrumú vonzó potenciálban történő mozgásnak megfelelő energiasajátállapotok (egzakt analitikus megoldás létezik).

Molekulapályák közelítése atomi pályák lineáris kombinációjával (LCAO-módszer):

$$\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = C (\phi_{100}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) + k\phi_{100}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B)) = C (\phi_{100}(r_{A1}) + k\phi_{100}(r_{B1}))$$

Itt $C = C(k)$ normáló faktor, k pedig variációs paraméter.

$$C^2 \left[1 + k^2 + 2k \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1}) \phi_{100}(r_{B1}) \right] = 1$$

Az energia várható értéke:

$$\begin{aligned} \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle &= \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + C^2 \left[(1 + k^2) \left(E_{100} - \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}^2(r_{A1}) \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{B1}} \right) \right. \\ &+ 2k \left(E_{100} \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1}) \phi_{100}(r_{B1}) - \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1}) \phi_{100}(r_{B1}) \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{B1}} \right) \left. \right] \end{aligned}$$

$$E_{100} = -\frac{\mu q_e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

Minimalizálás k függvényében:

$$\frac{d}{dk} \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle \propto (1 - k^2)$$

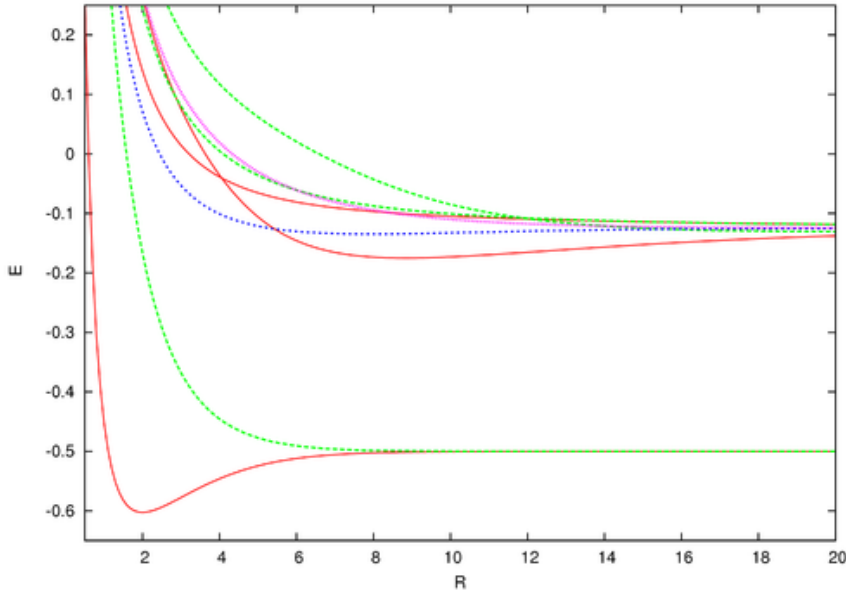
tehát $k = 1$ vagy $k = -1$. Az előbbi felel meg a minimumnak. Ekkor az elektron valószínűségeloszlása

$$|\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})|^2 \propto \phi_{100}^2(r_{A1}) + \phi_{100}^2(r_{B1}) + 2\phi_{100}(r_{A1})\phi_{100}(r_{B1})$$

ami pozitív marad az atommagok között (kötő molekulapálya), míg $k = -1$ esetén a felezősíkban a valószínűségeloszlás nulla (nem kötő molekulapálya).

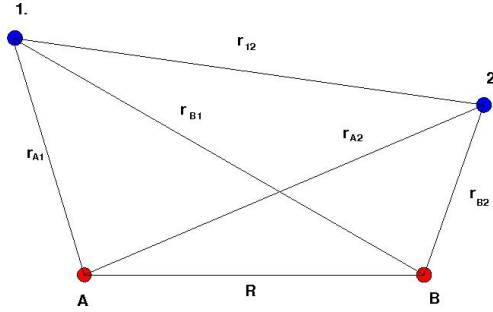
$$\begin{aligned} \epsilon(\mathbf{R}) &= \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \\ &+ \frac{\left(E_{100} - \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}^2(r_{A1}) \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} \right) + \left(E_{100} \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1})\phi_{100}(r_{B1}) - \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1})\phi_{100}(r_{B1}) \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{B1}} \right)}{1 + \int d^3\mathbf{r}_1 \phi_{100}(r_{A1})\phi_{100}(r_{B1})} \end{aligned}$$

Minimum létezése a magtávolság függvényében.



43. ábra. A H_2^+ ion energiája a magtávolság függvényében

8.1.7. A hidrogén-molekula



44. ábra. Távolságok jelölése a hidrogén-molekulában. A,B: atommagok, 1,2: elektronok

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right]$$

$$\hat{H}_0\phi(\mathbf{R}, \xi) = \epsilon(\mathbf{R})\phi(\mathbf{R}, \xi)$$

Itt az atommagok R távolsága csak paraméterként szerepel. A ξ változó az elektron-koordináták és spinváltozók összefoglaló jelölése. Mivel a \hat{H}_0 Hamilton-operátor spinfüggetlen,

$$\phi(\mathbf{R}, \xi) = \phi'(\mathbf{R}, \mathbf{r})\chi(s_1, s_2)$$

Közelítsük $\phi(\mathbf{R}, \xi)$ -t az előbbi közelítő molekulapályákból felépített Slater-determinánssal! (C ismét normálási tényező)

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{R}, \xi) &= C^2 \begin{vmatrix} (\phi_{100}(r_{A1}) + \phi_{100}(r_{B1}))\alpha(s_1) & (\phi_{100}(r_{A2}) + \phi_{100}(r_{B2}))\alpha(s_2) \\ (\phi_{100}(r_{A1}) + \phi_{100}(r_{B1}))\beta(s_1) & (\phi_{100}(r_{A2}) + \phi_{100}(r_{B2}))\beta(s_2) \end{vmatrix} \\ &= C^2 [\phi_{100}(r_{A1}) + \phi_{100}(r_{B1})] [\phi_{100}(r_{A2}) + \phi_{100}(r_{B2})] [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1)] \end{aligned}$$

$$\epsilon(\mathbf{R}) = \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle$$

itt is minimumot ad a magtávolság függvényében.

8.1.8. A kémiai kötés és a vegyérték

A vegyérték az egyazon kötő molekulapályán helyet foglaló spinszingleket alkotó elektronpárnak felel meg.

Molekulaszerkezeti számolások: variációs módszer pl. Gauss-függvények lineáris kombinációjával.

8.1.9. A van der Waals-erők

$$V(R) = -\frac{A}{R^6}$$

(nemrelativisztikus van der Waals erő) ill.

$$V(R) = -\frac{B}{R^5}$$

(relativisztikus van der Waals erő, v.ö. Casimir-effektus)

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{H}' \\ \hat{H}_A &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{A1}} \\ \hat{H}_B &= -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2 - \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{r_{B2}} \\ \hat{H}' &= \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}\left[\frac{1}{R} + \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}}\right]\end{aligned}$$

$$V(R) = \epsilon(R)$$

Az $\epsilon(R)$ alapállapotú energia meghatározását perturbációszámítással végezzük.

Nulladrend:

$$\begin{aligned}\phi_{\mathbf{n}}^{(0)} &= \phi_{n_1 l_1 m_1}(r_{A1})\phi_{n_2 l_2 m_2}(r_{B2}) \\ \epsilon(R)_{\mathbf{n}}^{(0)} &= E_{n_1 l_1 m_1} + E_{n_2 l_2 m_2} \\ \epsilon(R)_0^{(0)} &= 2E_{100}\end{aligned}$$

Ekkor

$$r_{A2} \approx r_{B1} \approx r_{12} \approx R \gg r_{A1}, r_{B2}$$

Ezért \hat{H}' -t sorbafejtjük \mathbf{r}_{A1} és \mathbf{r}_{B2} szerint:

$$\hat{H}' = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left[\mathbf{r}_{A1} \mathbf{r}_{B2} - \frac{3(\mathbf{r}_{A1} \mathbf{R})(\mathbf{r}_{B2} \mathbf{R})}{R^2} \right]$$

Ha \mathbf{R} z irányú:

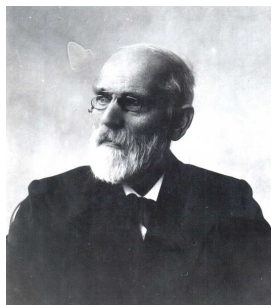
$$\hat{H}' = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} [x_{A1}x_{B2} + y_{A1}y_{B2} - z_{A1}z_{B2}]$$

Első rend:

$$\epsilon(R)^{(1)} = \langle \phi^{(0)} | \hat{H}' | \phi^{(0)} \rangle = 0$$

Másodrend:

$$\epsilon(R)^{(2)} = \sum_n \frac{|H'_{0n}|^2}{\epsilon(R)_0^{(0)} - \epsilon(R)_n^{(0)}} = -\frac{A}{R^6}$$



45. ábra. Johannes Diderik van der Waals (1837-1923)