

Elméleti Fizika 2.

Török János, Orosz László, Kertész János

2014. március 11.

Tartalomjegyzék

I. Statisztikus fizika	5
1. A statisztikus fizika alapjai	6
1.1. Statisztikus fizika tárgya. A statisztikus leírás szükségessége	6
1.2. A klasszikus mechanika néhány eredményének összefoglalása	7
1.3. Makro- és mikroállapotok. Állapotszám, normál rendszer	9
1.4. A termodinamikai egyensúly. Sokaságok, átlagok	12
2. Mikrokanonikus sokaság	14
2.1. A statisztikus fizikai entrópia tulajdonságai	15
2.2. A statisztikus fizikai hőmérséklet tulajdonságai	22
2.3. Kapcsolat a termodinamikával	24
2.3.1. Extenzív-intenzív mennyiségek	24
2.3.2. Energiamegmaradás	26
2.3.3. A termodinamika második főtétele. Valószínűségi értelmezés . . .	28
2.3.4. A termodinamika 3. főtétele	28
2.3.5. Fundamentális egyenlet	29
3. Kanonikus sokaság	31
3.1. Az energia fluktuációja	33
3.2. Energia szerinti eloszlás, a sokaságok egyenértékűsége	35
3.3. A szabadenergia	36
3.4. Az ekvipartíció tétele	37
4. Nagykanonikus és TPN sokaságok	42
4.1. Nagykanonikus sokaság	42
4.2. Nagykanonikus potenciál	43
4.3. (T,P,N)-sokaság	44
5. Korrelációk, szórás-kísérletek és válaszfüggvények	47
5.1. Sűrűségfluktuációk	47
5.2. Válaszfüggvények	49

6. Kölcsönható rendszerek, fázisátalakulások	52
6.1. Boltzmann-féle rendeződési elv	52
6.2. A fázisátalakulások osztályozása, elsőrendű átalakulások	53
6.3. A van der Waals-elmélet	55
6.4. Ferromágneses fázisátalakulás	58
6.5. A fázisátalakulások Landau-elmélete	65
 II. Kvantummechanika	 69
7. A klasszikus fizika érvényességének határai	71
7.1. Hőmérsékleti sugárzás	71
7.2. Szilárd anyag fajhője. Fényelektromos jelenség. Compton-effektus	75
7.2.1. Szilárd anyag fajhője	75
7.2.2. Fényelektromos jelenség	76
7.2.3. Compton-effektus	77
7.3. Az anyag hullámtermészete	78
7.3.1. de Broglie-féle hullámok	78
7.3.2. Davisson-Germer elektron interferencia kísérlete	79
7.3.3. Jönsson kétréses (Young-féle) elektronelhajlási kísérlete	80
7.4. Az atom elektronszerkezete	81
7.4.1. Az atom szerkezete, Rutherford kísérlete.	81
7.4.2. Az atomok vonalas színeképe	82
7.5. A Bohr-féle atommodell és korlátai	82
 8. Hullámmechanika	 85
8.1. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet	85
8.2. Az időtől független (stacionárius) Schrödinger-egyenlet	87
8.3. A Schrödinger-egyenlet megoldása néhány egyszerű problémára	88
8.3.1. Részecske egydimenziós potenciáldobozban	88
8.3.2. Lineáris harmonikus oszcillátor	91
 9. A kvantummechanika matematikai és fizikai alapjai	 96
9.1. Operátorok és reguláris függvények	96
9.2. A Hilbert tér	100
9.3. Operátorokkal és reguláris függvényekkel kapcsolatos tételek	102
9.4. A fizikai mérés alaptörvénye	103
9.5. Heisenberg-féle felcserélési relációk	105
9.6. Heisenberg-féle bizonytalansági összefüggések	107

10. Az impulzusmomentum operátor sajátértékei és sajátfüggvényei	113
10.1. Definíciók és felcserélési relációk	113
10.2. L_z sajátértékei és sajátfüggvényei	115
10.3. A p^2 és az L^2 operátorok kapcsolata	117
10.4. L^2 sajátértékei és sajátfüggvényei	119
11. Az energia operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei	121
11.1. A hidrogénatom spektruma	121
11.1.1. A radiális Schrödinger-egyenlet	121
11.1.2. A hidrogénatom kötött állapotai	122
12. A spin operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei	126
12.1. Kísérleti bizonyítékok az elektronspin léteire	126
12.1.1. A közös Zeeman-effektus	126
12.1.2. Anomális Zeeman-effektus	127
12.1.3. Stern–Gerlach-kísérlet (1922)	127
12.1.4. Einstein-de Haas kísérlet (1915)	129
12.2. A spinoperátor sajátértékei és sajátfüggvényei	130
13. Periódusos rendszer. Atomok	132
14. Perturbációszámítás	137
14.1. Az időtől független perturbációszámítás	137
14.1.1. A perturbálatlan probléma nem elfajult esetében	137
14.1.2. A perturbálatlan probléma elfajult esetében	140
14.2. Időfüggő perturbációszámítás	142
14.2.1. Indukált abszorpció és emisszió	145
14.2.2. Kiválasztási szabályok	146
15. Többrészesek rendszerek	148
15.1. Az azonosság elve	148
15.2. A Pauli-elv	150
15.3. A héliumatom	153
16. Szórási jelenségek	157
16.1. Szóródás egydimenziós potenciálgáton	157
III. Kvantumsokaságok	162
17. Kvantummechanikai állapotok, kvantumsokaságok	163
17.1. Kvantumsokaságok	163

II. rész

Kvantummechanika

Előszó

E jegyzet alapját Dr. Apagyi Barnabás írta, amit Dr. Szunyogh László egészített ki, az ő beleegyezésükkel készült ez a mű. Az eredeti jegyzet az egész féléves kvantummechanika kurzus számára íródott, amelyből én válogattam össze és a megfelelő egyetemi sablon formájára alakítottam a nyersanyagot, illetve az ábrákat. Néhány apróbb módosítástól eltekintve a teljes szerzői érdem Dr. Apagyi Barnabásé és Dr. Szunyogh Lászlóé.

Török János

7. fejezet

A klasszikus fizika érvényességének határai

A XIX. század végén mindössze néhány probléma maradt megoldatlanul a fizika egyes fejezeteiből. Ilyen volt például a hőmérsékleti sugárzás problémaköre, a szilárd anyag fajhőjének viselkedése a hőmérséklet függvényében, és egyes anyagok ún. láthatatlan sugárzásának megmagyarázása. Abban azonban szinte minden fizikus egyetértett, hogy ezen problémák megértése (azaz a megfigyelt jelenségeknek matematikai formulákba való sűrítése) a klasszikus mechanika, az elektrodinamika, a termodinamika, vagy a statisztikus mechanika jól kidolgozott keretein belül lehetséges, és csupán idő kérdése a megfelelő válasz megadása.

Ezzel szemben, éppen ezen megválaszolatlan kérdések voltak azok, amelyek mintegy kikényszerítették egy új gondolkodásmód, egy új tudományág létrejöttét, amelyet ma KVANTUMMECHANIKA névvel illetünk. A kvantummechanika tudománya nyitott utat az anyag mikrostruktúrájának megértéséhez, feltárásához, a világról alkotott képünk módosulásához.

7.1. Hőmérsékleti sugárzás

Fekete test: minden beeső fényt elnyel $\Rightarrow$ minden anyagi testnél erősebben sugároz izzítás hatására. (Egy lehetséges megvalósítása: lyuk egy a oldalú üreges fém kockán.)

Kérdés: adott T hőmérsékleten mennyi energiát sugároz ki a fekete test egységnyi térfogata a fény egységnyi frekvencia-intervallumára vonatkoztatva, azaz

$$U(\nu, T) = ? \quad (7.1)$$

A fény elektromágneses hullám λ hullámhosszal, ν frekvenciával ($\lambda\nu = c$, $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$ a fénysebesség.) Az üregben állóhullámok alakulnak ki. Állóhullámokat egydimenzióban így írhatjuk: $\psi(x) \sim \sin kx$, ahol $\psi(0) = \psi(a) = 0$ a határfeltételek miatt.

Tehát a k hullámszáma a következő feltétel adódik:

$$ka = n\pi \rightarrow k = n \frac{\pi}{a} = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi \frac{\nu}{c}, \quad n = 0, 1, \dots \quad (7.2)$$

A feketetestet **üregrezonátorként** foghatjuk fel, amelyben térbeli állóhullámok alakulnak ki. Ezek hullámszám-vektorának három komponensére a következő feltételek adódnak:

$$\begin{aligned} k_x a &= n_1 \pi, & n_1 &= 0, 1, \dots \\ k_y a &= n_2 \pi, & n_2 &= 0, 1, \dots \\ k_z a &= n_3 \pi, & n_3 &= 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (7.3)$$

azaz $k^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = 4\pi^2 \frac{\nu^2}{c^2}$

Meghatározzuk a lehetséges (n_1, n_2, n_3) **módusok** Z számát $\nu' < \nu$ esetére.

Legyen:

$$R^2 \equiv n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \left(\frac{2\pi\nu}{c} \frac{a}{\pi} \right)^2 \quad (7.4)$$

A teljes térfogatban ν -nél kisebb módusok Z száma az R sugarú gömb térfogatának nyolcada, szorozva 2-vel (a kétféle módus miatt):

$$Z(\nu) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} R^3. \quad (7.5)$$

A ν és $\nu + d\nu$ közötti módusok dZ száma $V = a^3$ térfogatban:

$$dZ(\nu) = 8\pi \left(\frac{a}{c} \right)^3 \nu^2 d\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu \quad (7.6)$$

Mennyi energiát képviselnek ezek a módusok (oszillátorok)?

Ha egy oszillátorra jutó átlagos energia $\bar{\epsilon}$, akkor a ν és $\nu + d\nu$ közötti frekvencia intervallumban térfogategységenként

$$dW = \frac{dZ}{V} \bar{\epsilon} = \frac{8\pi}{c^3} \bar{\epsilon} \nu^2 d\nu \equiv U(\nu, T) d\nu \quad (7.7)$$

energia van, azaz

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \bar{\epsilon} \nu^2. \quad (7.8)$$

A statisztikus mechanika képes az

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(T) = E_{tot}/N_{tot} \quad (7.9)$$

átlagenergia meghatározására hőmérsékleti egyensúly esetén. Legyen ui. az N_{tot} számú *megkülönböztethető* objektum (oszillátor) közül N_n számúnak ϵ_n energiája és *tegyük fel*, hogy

$$\epsilon_n = n \epsilon_0, \quad n = 1, 2, \dots \quad (7.10)$$

(Vegyük észre, hogy $\varepsilon_0 \rightarrow 0$ határátmenet esetén az egyes módus-csoportok közötti energia *folytonosan* változik, amint azt megszámlálhatóan végtelen számú módus esetén el is várjuk első pillanatban.)

A Boltzmann-eloszlás szerint (k_B a továbbiakban a Boltzmann állandót jelöli: $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$):

$$\frac{N_n}{N_{tot}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{k_B T}}} \quad (7.11)$$

A rendszer egyetlen objektumára jutó átlagos energia $\beta = 1/k_B T$:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon}(T) &= \frac{E_{tot}}{N_{tot}} = \sum_n \frac{N_n}{N_{tot}} \varepsilon_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n \beta}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \varepsilon_0 e^{-n \varepsilon_0 \beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \varepsilon_0 \beta}} = \\ &= \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \varepsilon_0 \beta}}{1 + e^{-\varepsilon_0 \beta} + (e^{-\varepsilon_0 \beta})^2 + \dots} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} [1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})]}{1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})} = \\ &= \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0 \beta} / (1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})^2}{1/(1 - e^{-\varepsilon_0 \beta})} = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0 / k_B T}}{1 - e^{-\varepsilon_0 / k_B T}} \\ &= \frac{+\varepsilon_0}{\varepsilon_0 / k_B T + \frac{1}{2}(\varepsilon_0 / k_B T)^2 + \dots} = \frac{k_B T}{1 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 / k_B T + \dots} \end{aligned} \quad (7.12)$$

$$\bar{\varepsilon}(T) = \frac{\varepsilon_0}{e^{\varepsilon_0 / k_B T} - 1}. \quad (7.13)$$

Klasszikus határátmenet ($\varepsilon_0 \rightarrow 0$) esetén: $\bar{\varepsilon}(T) = k_B T$ (ekvipartíció tétele!), azaz

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} k_B T \nu^2 \quad (7.14)$$

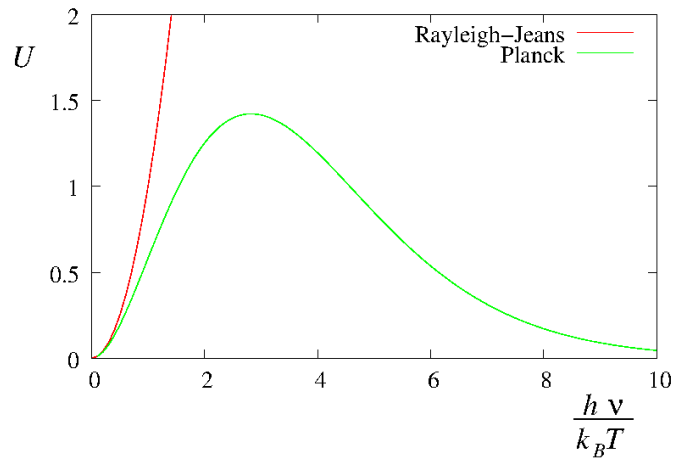
Ez a Rayleigh–Jeans-féle sugárzási törvény, amely csak kis ν -kre érvényes, ui. a kisugárzott összenergiára ($E_{tot} = \int_0^{\infty} U(\nu, T) d\nu = \infty$) végtelent ad, ami nyilvánvaló ellentétben áll a tapasztalattal.

Planck-gondolt arra 1900-ban, hogy a módusok átlagenergiája, $\bar{\varepsilon}(T)$, esetleg túl erősen van képviselve a nagyfrekvenciás tartományban (s ettől lesz ∞ az energia), azaz $\bar{\varepsilon}(T) < k_B T$ egyenlőtlenség teljesülésére lenne szükség nagy ν -k esetén. Ez elérhető az

$$\varepsilon_0 = h\nu \quad (7.15)$$

munkahipotézis bevezetésével (ld. (7.13) utáni sorfejtés nevezőjét). Ezzel

$$U(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu / k_B T} - 1}, \quad (7.16)$$



7.1. ábra. Kisugárzott energia, Rayleigh-Jeans és Planck-törvény.

amely a **Planck-féle sugárzási törvény** ($h = 6,62620 \cdot 10^{-34}$ Js a **Planck-állandó**).
Következmények:

- $\nu \rightarrow 0$ esetén visszaadja a **Rayleigh-Jeans törvényt**:

$$U \sim k_B T \nu^2, \quad (7.17)$$

- $\nu \rightarrow \infty$ esetén pedig a **Wien-féle sugárzási törvényt**:

$$U \sim \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, \quad (7.18)$$

amely a sugárzás nagyfrekvenciás tartományában érvényes.

- Ezenkívül megadja a ún. **Wien-féle eltolódási törvényt**:

$$\lambda_{max} T = \text{const} \quad (7.19)$$

(λ_{max} jelenti az adott T hőmérséklethez tartozó maximális energiájú sugárzás hullámhosszát; a tétel bizonyításához nyilvánvalóan $dU/d\lambda = 0$ -t kell meghatározni.)

- Továbbá megkapjuk a **Stefan-Boltzmann-törvényt**, amely kimondja, hogy a teljes kisugárzott energia arányos a hőmérséklet negyedik hatványával:

$$E_{tot} = \int_0^\infty U(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi k_B^4}{c^3 h^3} T^4 \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \text{const} \cdot T^4 \quad (7.20)$$

A Planck-féle sugárzási törvény teljes összhangban van a tapasztalattal. Amellett, hogy különféle gyakorlati alkalmazásai vannak (pl. csillagfelszín hőmérsékletek meghatározása), elvi jelentősége felbecsülhetetlen. Először jelent meg a Planck-féle **hatáskvantum**, a h állandó. Először jelent meg a kvantum fogalma kvantitatív módon, matematikai formulában. Az egyes frekvencia-módusok *legkisebb* energiája (az ε_0) nem lehet végtelenül kicsi, hanem véges adagokban, a frekvenciával arányos kvantumokban jelentkezik, és a módusok energiái ennek az ε_0 kvantumnak egészszámú többszörösei lehetnek csak. A Planck-féle sugárzási törvény mérföldkő a fizika történetében, s egyben a kvantumfizika születését jelenti.

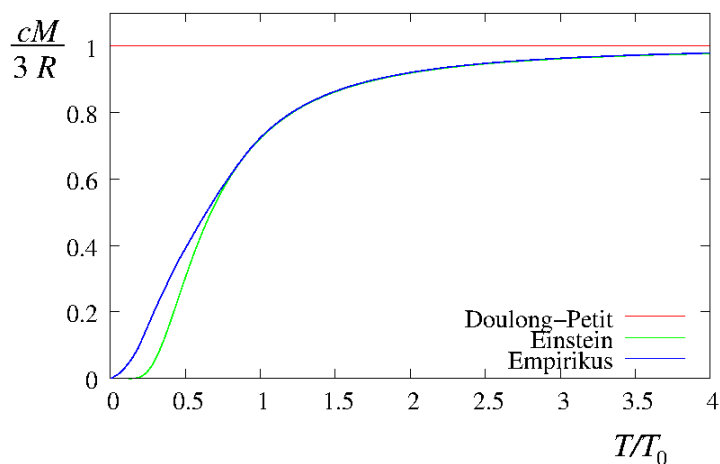
7.2. Szilárd anyag fajhője. Fényelektromos jelenség. Compton-effektus

7.2.1. Szilárd anyag fajhője

Vizsgálata megmutatta, hogy a szilárd anyag energiája is kvantált, mint a fényé.

Fajhő (C): az az energia mennyiség, amelyet a gramm-molekulasúlynyi anyaggal közölni kell ahhoz, hogy hőmérsékletét egy fokkal emeljük (ekvivalens a molhővel):

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{dE}{dT}. \quad (7.21)$$



7.2. ábra. A fajhő alacsony hőmérsékleten a Dulong-Petit, illetve az Einstein-szabály szerint.

1 gramm-molekulasúlynyi anyagban $L = 6 \cdot 10^{23}$ molekula van.

1 gramm-molekulasúlynyi kristályt $3L$ oszcillátorral jellemezhetjük.

1 gramm-molekulasúlynyi kristály (szilárd anyag) energiája:

$$E = 3L\bar{\epsilon} \quad (7.22)$$

($\bar{\epsilon}$ az egy módusra [oszcillátorra] jutó átlagenergia, L a Loschmidt-szám).

Klasszikus határátmenetben ($\bar{\epsilon} \rightarrow k_B T$)

$$E = 3Lk_B T. \quad (7.23)$$

A fajhő: $C = dE/dT = 3Lk_B = \frac{M}{3R}$, Ahol M a mólsúly és R az egyetemes gázállandó.

Ez a **Dulong–Petit-szabály**, amely kis hőmérsékletekre nem érvényes.

Hogy a $T \rightarrow 0$ viselkedést is megmagyarázza, Einsteinnek támadt az a merész gondolata 1906-ban, hogy alkalmazza a fény-oszcillátorokra egyszer már bevált eloszlási törvényt a szilárd testeket alkotó anyagi részecskék (hő-)rezgéseire is. Azaz

$$\bar{\epsilon} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} = \frac{k_B T_0}{e^{T_0/T} - 1}, \quad (7.24)$$

ahol $h\nu/k_B T = T_0/T$ (most T a változó, $T_0 = h\nu/k_B$ pedig egy kristályra jellemző mennyiség).

Ezzel a fajhő:

$$C = 3L \frac{d\bar{\epsilon}}{dT} = -\frac{3Lk_B T_0}{(e^{T_0/T} - 1)^2} e^{T_0/T} \left(-\frac{T_0}{T^2}\right) = 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{e^{T_0/T}}{(e^{T_0/T} - 1)^2}. \quad (7.25)$$

Mármost két határeset lehetséges:

- ha $T_0 \ll T$, akkor $C \rightarrow 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \frac{1}{(T_0/T)^2} = 3Lk_B$ azaz visszakaptuk a Dulong-Petit szabályt; a másik eset
- ha $T_0 \gg T$, akkor $C \rightarrow 3Lk_B \left(\frac{T_0}{T}\right)^2 e^{-T_0/T}$, amely kvalitatíve megadja a fajhő viselkedését kis hőmérsékletekre (7.2 ábra).

7.2.2. Fényelektromos jelenség

A fényelektromos jelenségek bizonyítékot szolgáltat „fényrészecskék” (**fotonok**) létezésére.

Tapasztalati tény, hogy egyes anyagok (pl. Na, vagy Zn) fénnel való besugárzás hatására *elektronokat* bocsátanak ki. A kibocsátott elektronok kinetikus energiájának maximuma független a fénysugár intenzitásától és csakis a fény frekvenciájától (ν) függ, méghozzá lineárisan. Másrészt a fényintenzitás növelésével egyenes arányban nő a kibocsátott elektronok száma. E tapasztalati tények vezették Einsteint 1905-ben arra a

felismerésre, hogy a fény és az anyag elektronjai között egyedi ütközési folyamat játszódik le, amelyre az energiamérleg a következőképpen írható:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv_{max}^2 + A. \quad (7.26)$$

A az ún. kilépési munkát jelenti, amely energia ahhoz szükséges, hogy az elektron kiszabaduljon a fémbe kötött állapotából. A (7.26) összefüggés, amely teljes egyezésben áll a tapasztalattal, $E = h\nu$ energiamennyiséget tulajdonít az egyedi kölcsönhatási folyamatban résztvevő fényrészecskének. (vö. Planck $\varepsilon_0 = h\nu$ munkahipotézisével.)

Az egyedi elektronokkal kölcsönható fényrészecskéket Einstein **fotonoknak** nevezte el, és az ún. **tűsugárzás** (adott irányba haladó véges hosszúságú hullámvonulat) szemléleti képet fűzte a folyamathoz.

7.2.3. Compton-effektus

A Compton-effektus bizonyítékot szolgáltat arra, hogy a fotonok $E = h\nu$ energiával és $\frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}$ impulzussal rendelkeznek.

A jelenség lényege abban áll, hogy anyagon való áthaladás (szóródás) révén a fény hullámhossza, ill. frekvenciája megváltozik (λ nő, ν csökken). A megváltozás mértéke csupán a szórési szög (θ) függvénye.

Képletbe sűrítve a tapasztalati tényeket, írhatjuk:

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \lambda_0(1 - \cos\theta), \quad (7.27)$$

ahol $\lambda_0 = h/mc$ a szóró anyagtól független fizikai állandó (m az elektron nyugalmi tömege). (7.27) frekvenciákra érvényes alakja:

$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1 = -\frac{h\nu_1^2}{mc^2}(1 - \cos\theta), \quad (7.28)$$

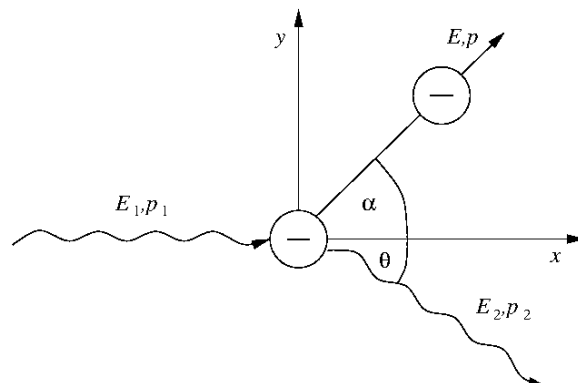
Mindkét tapasztalati képlet megmagyarázható a foton és a szóró anyag egy elektronja közötti kölcsönhatásra felírt energiamérleg és impulzusmérleg segítségével.

- energiamérleg:

$$h\nu_1 = h\nu_2 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (7.29)$$

- impulzusmérleg (x és y irányban):

$$\begin{aligned} \frac{h\nu_1}{c} &= \frac{h\nu_2}{c} \cos\theta + mv \cos\alpha \\ 0 &= \frac{h\nu_2}{c} \sin\theta - mv \sin\alpha. \end{aligned} \quad (7.30)$$



7.3. ábra. Elektron szóródása elektronon.

A három egyenlet elegendő az ismeretlen v (elektron sebesség) és az α (elektron eltérülési szög) kiküszöbölésére és a fenti (7.27)-(7.28) tapasztalati képletek levezetésére. A levezetésnél kihasználandó az a további tapasztalat, hogy a megváltozások az eredeti frekvenciához, ill. hullámhosszhoz képest elhanyagolhatók (tehát pl. $\nu_1 \gg \Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, azaz $\nu_1 \approx \nu_2$).

7.3. Az anyag hullámtermészete

7.3.1. de Broglie-féle hullámok

de Broglie 1924-ben gondolt arra elsőként, hogy ha a fény, amely elektromágneses hullám, részecsketulajdonságokat mutat (ui. a fény energiával és impulzussal rendelkező foton-részecskékből áll), akkor talán fordítva is igaz, és minden $m v$ impulzusú (m tömegű és v sebességű) részecske hullámtulajdonsággal is rendelkezik. A kapcsolatot a fény $\leftrightarrow$ foton analógiából sejtette meg: a foton energiája $E = h\nu$, impulzusa $p = h\nu/c$; a fény hullámhossza kifejezhető a foton impulzusával ($\lambda\nu = c$ miatt) a következőképp: $\lambda = h/p$. Ezt általánosítva kis sebességű anyagi részecskére, kapjuk a hullámtulajdonságok és részecsketulajdonságok közti fontos **de Broglie-féle összefüggést**:

$$\lambda = \frac{h}{m v}. \quad (7.31)$$

Makroszkopikus világunkban a (7.31) által az anyagi testhez rendelt hullámhossz mérhetetlenül kicsiny. Pl. egy 1 tonnás autó (7.31) szerinti hullámhossza, miközben 100 km/h sebességgel halad, $\lambda_{\text{autó}} = 2.4 \cdot 10^{-37}$ m.

A mikroszkopikus világban azonban kimutatható λ létezése, azaz érvényre jut a részecskék hullám természete. Gyorsítsunk pl. elektronokat U feszültséggel. A gyorsítás

hatására az elektronok $mv^2/2 = eU$ energiára tesznek szert (e az elektron töltése), amiből impulzusuk $p = mv = \sqrt{2meU}$ -nek adódik. Így az elektron hullámhossza:

$$\lambda_{\text{elektron}} = h/mv = h/\sqrt{2me} \cdot 1/\sqrt{U} = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (7.32)$$

(amennyiben U -t Volt-ban mérjük és figyelembe vesszük, hogy $m = 9,10940 \cdot 10^{-31}$ kg, $e = 1,60218 \cdot 10^{-19}$ C, $h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Js). Összehasonlításképpen: egy atom átmérője $\approx 10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ Å}$, tehát az atomok világában az elektron hullám jellegének lényeges szerepe lehet.

7.3.2. Davisson-Germer elektron interferencia kísérlete

Hogy ez így van, azaz, hogy az anyagrészecskék interferenciára képesek, azt először Davisson és Germer mutatta ki 1927-ben, elektronnyalábot ejtve vékony fémfóliára. Az elektronok (feltételezett) hullámhosszát az előbbi képlet szerint U -val szabályozták. Egy szcintillációs felfogóernyőn olyan interferenciaképet észleltek, amilyent röntgensugárzással is kaptak (akkor, ha $\lambda_{\text{röntgen}} = \lambda_{\text{elektron}}$).

Magyarázat: egy λ hullámhosszal és $\nu = 1/\tau$ frekvenciával rendelkező, balról jobbra tovaterjedő, egydimenziós síkhullám (ami de Broglie feltételezése nyomán a szabad elektronhoz rendelendő) a következőképpen írható:

$$\Psi(x, t) = Ae^{2\pi i(x/\lambda - t/\tau)} = \Psi(x + \lambda, t + \tau) \quad (7.33)$$

(τ -t periódusidőnek hívjuk; egy szabad hullám tulajdonsága az, hogy térben λ szerint, időben τ szerint periódikus).

Mármost Ψ -t kifejezhetjük a hullámot karakterizáló ($\lambda, \tau = 1/\nu$) mennyiségek helyett az anyagi részecskék mozgására jellemző (p, E) mennyiségekkel is, de Broglie ($\lambda = h/p$), ill. Planck-és Einstein ($E = h\nu = h/\tau$) által megadott elemi összefüggések segítségével:

$$\Psi(x, t) = Ae^{2\pi i(x-Et)/h} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \quad (7.34)$$

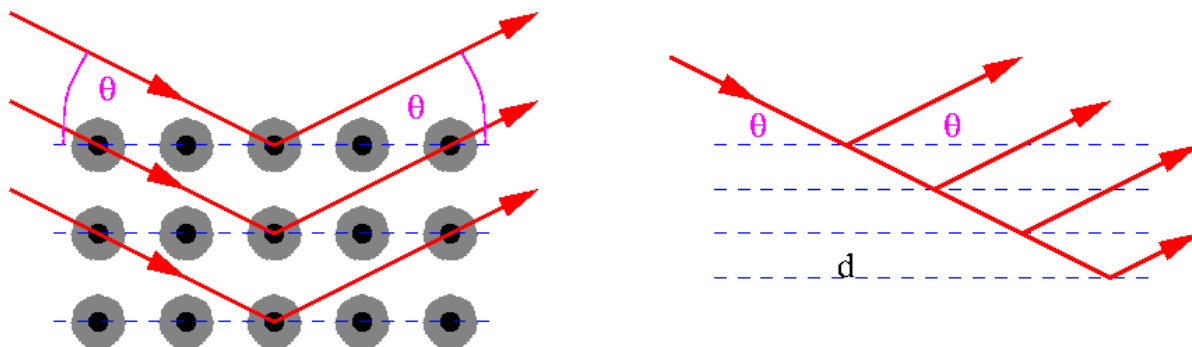
ahol bevezettük (az exponensben) Dirac nyomán az ún. „ $\hbar$ -vonás” állandót:

$$\hbar = h/2\pi = 1,05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js} = 6.582 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \quad (7.35)$$

Az elektron-hullám intenzitása, ami az ernyőn észlelhető: $I = |\Psi|^2 = |A|^2$. Koherens forrásból származó elektronok hulláma szóródás után:

$$\Psi = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} + Ae^{\frac{i}{\hbar}(p[x+d]-Et)} \quad (7.36)$$

(az egyik lehetséges pályán az elektron-hullám $d = d_1 + d_2$ úttal többet tesz meg, ld. az 7.4 ábrát.)



7.4. ábra. Koherens elektronnyaláb szóródása vékony fólián. A rétegek távolsága d .

Ebből az intenzitás:

$$I = |\Psi|^2 = 2A^2 \left(1 + \cos \frac{pd}{\hbar} \right) \quad (7.37)$$

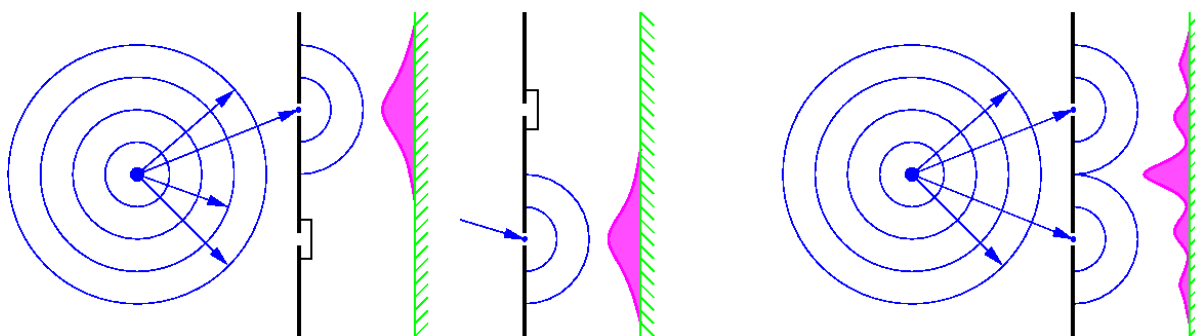
Mármost a d útkülönbség fix, és a fémbeli rács távolsággal, valamint a fixen tartott beesési szöggel kapcsolatos. Az elektron impulzusa ($p = h/\lambda = h\sqrt{U/150}$), ill. λ hullámhossza viszont hangolható az elektront gyorsító U feszültség változtatásával, s ezáltal az I elektron-intenzitásban változást tapasztalhatunk az alábbiak szerint:

$$\cos \frac{pd}{\hbar} = \cos 2\pi \frac{p}{h} d = \cos 2\pi \frac{d}{\lambda} = \begin{cases} 1, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = 2n\pi \rightarrow \lambda = \frac{d}{n} \rightarrow I = 4A^2 \\ 0, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = (2n+1)\frac{\pi}{2} \rightarrow \lambda = \frac{4}{2n+1}d \rightarrow I = 2A^2 \\ -1, & \text{ha } 2\pi \frac{d}{\lambda} = (2n+1)\pi \rightarrow \lambda = \frac{2}{2n+1}d \rightarrow I = 0 (!) \end{cases} \quad (7.38)$$

U változtatásával Davisson és Germer pontosan a fenti meg gondolás alapján számított intenzitás-növekedést (ill. -hiányt!) észlelte.

7.3.3. Jönsson kétréses (Young-féle) elektronelhajlási kísérlete

C. Jönsson *elektronokkal* végezte el 1961-ben T. Young, a XVIII-XIX. században élt angol fizikus híres kétréses fényinterferencia kísérletét. A két $50 \mu\text{m} \cdot 0,3 \mu\text{m}$ keresztmetszetű rés egymástól $10 \mu\text{m}$ távolságra helyezkedik el (ld. a 7.5 ábrát). A felfogóernyőn kialakuló intenzitás maximum jól mutatja a koherens elektronok hullámtulajdonságából fakadó interferenciaképet abban az esetben, amikor mindkét rés nyitva van.

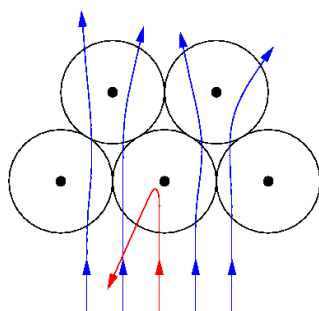


7.5. ábra. Intenzitás a kétrés kísérletben. Balra: ha csak az egyik rés van nyitva, jobbra: interferencia két rés esetében.

7.4. Az atom elektronszerkezete

7.4.1. Az atom szerkezete, Rutherford kísérlete.

Századunk elején J.J. Thomson, az elektron felfedezőjének atomképe volt általánosan elfogadott. Eszerint az atomot tömegének túlnyomó részét képviselő homogén eloszlású **pozitív töltés**, valamint ebben a folytonos háttértöltésben szabályosan elhelyezkedő, elektrodinamikai erők hatására egyensúlyban levő, a pozitív töltést leárnyékoló **elektronok** alkotják. Ez az atommodell csupán az atomok semlegességét és az elektronok származási helyét volt hivatott megmagyarázni, de pl. a vonalas színek keletkezésére már nem tudott kijelentést tenni.



7.6. ábra. Hátraszórás a Rutherford-kísérletben.

Rutherford 1911-ben α -sugárzást bocsátott vékony fémfóliára. A Thomson-modell érvényessége esetén a $2e$ pozitív töltéssel rendelkező α -részecskéknek gyakorlatilag eltérülés nélkül kellett volna áthaladni az atomokat alkotó folytonos eloszlású pozitív felhőn. Ezzel szemben a beesési iránytól jelentős eltérülési szöggel szórt α -részecskéket is detek-

táltak a kísérletben, ami az atom túlnyomó tömegét alkotó pozitív töltés nem folytonos, hanem kis térfogatra koncentrált mivoltát jelentette.

Az atom ezen kis térfogatú, pozitív töltésű részét hívjuk **atommagnak**. Az atomnak csak az ilyen kis térfogatban elhelyezkedő pozitív töltésű része képes olyan intenzív elektromos erőteret létesíteni, amellyel a jelentős mértékű α -részecske eltérülést magyarázhatjuk. (Magfizikai kurzusban később részletes matematikai tárgyalást is nyer ez a kérdés.)

Rutherford tehát kísérlete révén felfedezte az atommagot. A kísérletből meghatározható volt az atommag töltése (Z), amely egyezőnek bizonyult a rendszámmal, az elemek periódusos rendszerben elfoglalt helyének sorszámával. A kísérletből következtetni lehetett az atommag méretére is, amely $\sim 10^{-15}$ m-nek adódott. A helyes atomkép csak 1932-ben, a neutron felfedezése után alakult ki. Eszerint az atom Z protonból, N neutronból és Z elektronból áll, mérete $\sim 10^{-10}$ m, tömegének túlnyomó része a magban koncentrálódik.

7.4.2. Az atomok vonalas színeképe

A múlt század végén, e század elején, elsősorban Balmer, Ritz és Rydberg spektroszkópiai munkássága nyomán ismertté vált, hogy a hidrogéngáz által kibocsátott, ill. elnyelt fény spektruma (frekvenciákra való eloszlása) ún. *termekbe*, egész számokkal kapcsolatos mennyiségekbe rendezhető. Így pl. a hidrogéngáz látható színeképe a következő képlet érvényes:

$$\frac{1}{\lambda_n} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(2+n)^2} \right), \quad (7.39)$$

ahol $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ egész szám, $R = 10\,967\,775,9 \text{ m}^{-1}$ egy tapasztalatilag meghatározott konstans, az ún. Rydberg-állandó.

7.5. A Bohr-féle atommodell és korlátai

1913-ban Bohr a hidrogénatom vonalas színeképe tanulmányozása során észrevette, hogy az atom elektronjának impulzusmomentumára és energiájára kirótt két kvantumfeltétel segítségével magyarázni tudja a színekép szerkezetét. Bohr két posztulátuma a következő volt:

a) Az elektron csak meghatározott, kiválasztott pályákon keringhet és, ezeken az ún. stacioner pályákon nem sugároz. A pályákat a **Bohr-féle kvantumfeltétel** határozza meg:

$$m_e v_n r_n = n \hbar, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (7.40)$$

ahol n a lehetséges pályákat számozza le, v_n és r_n jelöli az n -edik pályán keringő m_e tömegű elektron sebességét és a pálya sugarát.

b) Az atom az elektronnak egy E_n energiájú pályáról egy E_m energiájú pályára való átmenete közben fényt sugároz ki (ill. nyel el), amelynek ν frekvenciáját a következő összefüggés határozza meg:

$$E_n - E_m = \hbar \omega = h \nu [= \varepsilon_0(!)]. \quad (7.41)$$

A két posztulátumhoz a következő megfontolásokat lehet fűzni. Az a) kvantumfeltétel (bár ezt Bohr még nem tudhatta) azt jelenti, hogy az elektronhoz tartozó de Broglie hullámhossz éppen egész számszor (n -szer) mérhető fel a körpálya kerületére. A (7.40)-es összefüggés ui. a következő alakba írható át:

$$2 r_n \pi = n \frac{h}{m_e v_n} = n \lambda_n, \quad (7.42)$$

amely éppen azt jelenthetné, hogy stacionárius állóhullámok (elektronhullámok) alakulnak ki az atomban. Másrészt – Ze töltésű magot feltételezve az atom középpontjában – az a) feltételt az erők egyensúlyát kifejező

$$m_e \frac{v_n^2}{r_n} = k \frac{Z e^2}{r_n^2}, \quad (7.43)$$

ahol $k = 1/(4\pi\varepsilon_0)$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{V}^{-1}\text{m}^{-1}$ a dielektromos konstans) képlettel ötvözve, kiszámíthatjuk az n -edik pályán keringő elektron v_n sebességét, ill. a pálya r_n sugarát:

$$v_n = k \frac{Z e^2}{\hbar n}, \quad (7.44)$$

$$r_n = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad (7.45)$$

ahol $a_0 = \hbar^2/(m_e k e^2) = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{m}$ egy állandót, az ún. Boht-sugarat jelöli.

Továbbá kiszámolható az n -dik pályán keringő elektron energiája:

$$E_n = E_{kin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v_n^2 - k \frac{Z e^2}{r_n} = -\frac{1}{2} \frac{m_e (k Z e^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2}. \quad (7.46)$$

A b) posztulátum segítségével kiszámolhatjuk az $n \rightarrow m$ átmenethez tartozó fény hullámhosszát (λ_{nm} , $n > m$):

$$\begin{aligned} E_n - E_m &= \frac{1}{2} \frac{m_e (k Z e^2)^2}{\hbar^2} \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) = h \nu_{nm} = \frac{h c}{\lambda_{nm}} = \\ &= \frac{1}{\lambda_{nm}} = \frac{1}{4\pi} \frac{m_e}{\hbar^3 c} (k Z e^2)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right). \end{aligned} \quad (7.47)$$

Ezt a képletet összevetve a vonalas színeképek 7.4.2 fejezetben felírt (7.39) képlettel, láthatjuk a b) hipotézis további erejét: a korábban csak a mérésekből meghatározható

tapasztalati állandót, az R Rydberg-állandót visszavezette korábban megismert fizikai állandókra.

$$R = \frac{1}{4\pi} \frac{m_e}{\hbar^3 c} (ke^2)^2 = 10\,967\,775,9 \text{ m}^{-1}. \quad (7.48)$$

Bár a (7.46)-es képlet nagy pontossággal megadja a hidrogénatom energiaszintjeit, s így spektrumának szerkezetét, a tizenhárom év múlva felfedezett kvantummechanika rávilágított a Bohr-féle atommodell tarthatatlanságára. Az első Bohr-féle posztulátum (az (7.40) egyenlet) szerint az impulzusmomentum értéke $n\hbar$, azaz a hidrogénatom alapállapotában is *van* impulzusmomentuma az elektronnak. Később látni fogjuk, hogy a kvantummechanika és a kísérletek szerint alapállapotban az impulzusmomentum értéke zérus. További hiányossága a Bohr-féle elméletnek, hogy többelektronos rendszerekre nem, vagy csak nagyon nehezen volt általánosítható, de a szolgáltatott energiaspektrum kifejezések pontosságban kívánnivalót hagytak maguk után a (7.46) kifejezés pontosságához viszonyítva. Legfőbb baj azonban a Bohr-féle atommodellel kapcsolatban az, hogy az általa sugallt bolygórendszerhez hasonlatos atomkép teljesen tarthatatlan. A kvantummechanika megmutatta, hogy a pálya (tehát a sebesség és hely) fogalma a mikrovilágban nem értelmezhető, így az atomi elektronok mozgását a bolygók mozgásához hasonlítani nem lehetséges.

8. fejezet

Hullámmechanika

Az előző fejezetből kiderült, hogy

- i) bizonyos fizikai rendszerek energiája, vagy impulzusmomentuma csak meghatározott (diszkrét) értékeket vehet fel [kvantáltság elve];
- ii) a részecske és hullám leírás között nincs elvi különbség: egyazon fizikai rendszer egyszer hullámként, másszor részecskeként mutatkozik meg a körülményektől függően [részecske-hullám – dualizmus elve].

Ezen újonnan feltárt jelenségek a klasszikus fizika egyik ágába sem voltak beilleszthetőek, így szükségszerűen kikényszerítődött a fizika egy új fejezete, amelyet **kvantummechanikának** nevezünk. Schrödinger és Heisenberg volt az a két fizikus, aki – egymástól függetlenül és formailag eltérő módon – 1926-ban matematikai alakban fogalmazta meg a fenti két elvet egyesítő törvényt. A Schrödinger-féle formalizmust *hullámmechanikának*, a Heisenberg alkotta kvantummechanikát *mátrixmechanikának* szoktuk nevezni. (Fizikai szempontból a két formalizmus ekvivalens egymással.)

Elsőként a differenciálegyenleten alapuló és hullámfüggvény fogalmat (és matematikai konstrukciót) használó Schrödinger-féle hullámmechanikával ismerkedünk meg. A mátrixokkal, sajátértékekkel és sajátvektorokkal operáló Heisenberg-féle mátrixmechanikát a későbbiekben fogjuk érinteni.

8.1. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet

Schrödinger 1926-ban a fényre vonatkozó hullámegyenlet analógiájára alapozva felállította a nemrelativisztikus részecskék tér- és időbeli mozgását leíró hullámegyenletet. Egy időben és térben tovaterjedő, $\underline{k}$ hullámszámmal és ω körfrekvenciával rendelkező síkhullám a következőképp írható fel:

$$\Psi(\underline{r}, t) = A e^{i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(\underline{p}\underline{r} - E t)}, \quad (8.1)$$

ahol kihasználtuk a $\underline{k} = p/\hbar$ és $\omega = E/\hbar$ összefüggéseket (A egy állandót jelöl).

Mármost a fényre, amely *relativisztikus* „részecskékből” áll (azaz $E = \hbar\omega = pc = \hbar kc$), a körfrekvencia és a hullámszám közti $\omega(\underline{k})$ összefüggés, az ún. *diszperziós reláció* a következőképpen írható:

$$\omega(\underline{k}) = ck. \quad (8.2)$$

Ezért a

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = -\omega^2 \Psi, \quad (8.3)$$

$$\Delta \Psi = -k^2 \Psi, \quad (8.4)$$

összefüggéseket behelyettesítve a diszperziós relációba a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \Delta \Psi, \quad (8.5)$$

amely a jól ismert hullámgörvény.

Nemrelativisztikus részecskék alkotta anyagra az $E = \hbar\omega = \frac{p^2}{2m} + V$ összefüggés miatt a diszperziós reláció $V = \text{állandó}$

$$\omega(\underline{k}) = \frac{\hbar}{2m} k^2 + \frac{1}{\hbar} V \quad (8.6)$$

és ezért a

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i\omega \Psi, \quad (8.7)$$

$$\Delta \Psi = -k^2 \Psi, \quad (8.8)$$

összefüggések miatt a keresett hullámgörvény a következőképpen írható:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi. \quad (8.9)$$

Ez az **időtől függő Schrödinger-egyenlet**, vagy más néven: az **állapotegyenlet**, amelynek fennállását Schrödinger *tetszőleges* $V(\underline{r}, t)$ potenciál esetére posztulálta.

A $\Psi(\underline{r}, t)$ **hullámfüggvény** (állapotfüggvény) a szóbanforgó mikrorészecske(rendszer) térbeli jellemzésére szolgál, és *valószínűségi amplitúdó*ként interpretáljuk. Eszerint annak valószínűsége, hogy a rendszer az $\underline{r}$ körüli dv intervallumban található: $|\Psi(\underline{r}, t)|^2 dv$. Mivel a rendszer a térben valahol biztosan megtalálható, a hullámfüggvény abszolút érték négyzetének a teljes térre vett integrálja egységnyi értéket kell felvegyen,

$$\int |\Psi(\underline{r}, t)|^2 dv = 1. \quad (8.10)$$

Azt mondjuk, hogy a hullámfüggvény *normálható*.

Jóllehet a Schrödinger-egyenlet formális analógiára épült posztulátum, mégis, a felfedezése óta eltelt több mint fél évszázad tudományos tapasztalata bebizonyította, hogy az időtől függő Schrödinger-egyenlet az anyagi világ alapvető axiómája. Pontosan írja le a nemrelativisztikus, sok részecskéből álló mikrorendszerek (atomok, molekulák, atommagok, szilárd testek) állapotát, és egyben magába foglalja a makroszkopikus világban érvényes Newton-i egyenleteket is. Az időtől függő Schrödinger-egyenlet a mikroszkopikus anyagi világ olyan alapvető mozgásegyenlete, amelyből – elvben – a mikroobjektum minden lényeges fizikai tulajdonsága kiszámolható, meghatározható. 1926-ban történt felfedezése óta számítjuk a kvantummechanika születését.

8.2. Az időtől független (stacionárius) Schrödinger-egyenlet

Időtől független erőter $[V \neq V(t)]$ esetén megkísérelhetjük a Ψ hullámfüggvényt változóiban szeparált alakban felírni:

$$\Psi(\underline{r}, t) = \psi(\underline{r}) \cdot \Theta(t). \quad (8.11)$$

Ezt (13)-ba helyettesítve, átrendezéssel olyan egyenletet kapunk, amely egyik oldalán csupán t -től, másik oldalán csupán $\underline{r}$ -től függő mennyiségek állnak:

$$i\hbar \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \Delta\psi + V(\underline{r}) = E. \quad (8.12)$$

Ez természetesen csak úgy lehetséges, ha a bal- és a jobboldal egy idő- és térváltozótól független állandó, amelyet E -vel jelöltünk.

Így tehát két egyenletet kaptunk az állapotfüggvény idő- és térbeli viselkedésének meghatározására:

$$\frac{d}{dt}\Theta = -i\hbar^{-1}E\Theta, \quad (8.13)$$

amely megoldását azonnal felírhatjuk:

$$\Theta = \exp[-iEt/\hbar] = \exp[-i\omega t]; \quad (8.14)$$

a másik egyenlet a hullámfüggvény térszerű részét határozza meg,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta\psi + V(\underline{r})\psi = E\psi, \quad (8.15)$$

a megfelelő *határfeltételekkel* kiegészítve.

Ez utóbbi egyenlet az **időtől független Schrödinger egyenlet**, más néven: **stacionárius Schrödinger-egyenlet**, vagy röviden: **Schrödinger-egyenlet**.

A teljes megoldás a

$$\Psi(\underline{r}, t) = \psi(\underline{r})e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \quad (8.16)$$

alakban írható.

A valószínűségi interpretáció következményeként a hullámfüggvény a normálhatóságon kívül további, ún. *regularitási feltételeket* kell kielégítsen:

1. ψ folytonos függvény kell legyen;
2. ψ egyértékű kell legyen;
3. ψ véges értékű kell legyen (ez a normálhatósággal kapcsolatos feltétel).

A felsorolt feltételeknek eleget tevő függvényeket *reguláris függvényeknek* nevezzük.

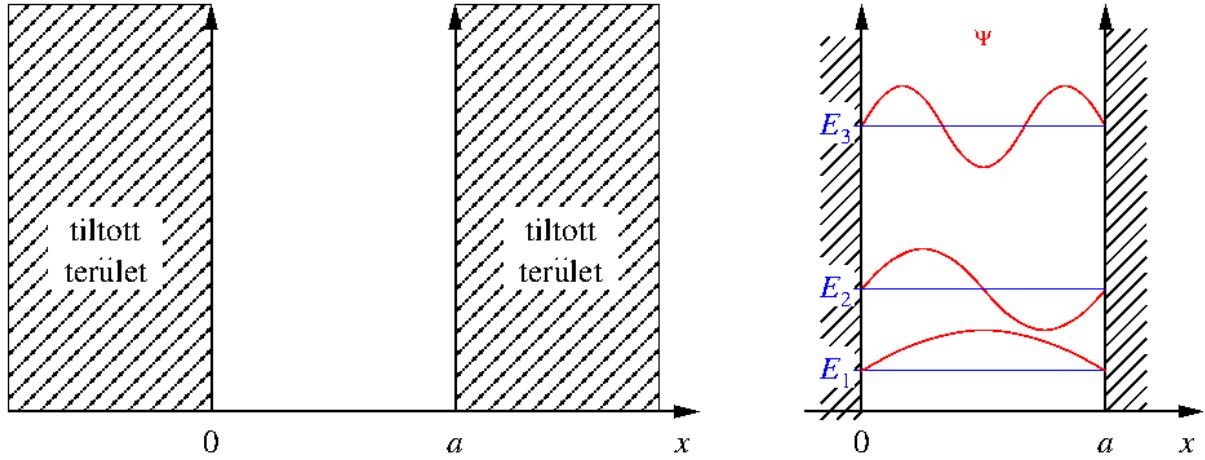
A fent megfogalmazott regularitási feltételek általában a (8.15) Schrödinger-egyenletben szereplő E konstansnak csak bizonyos értékei mellett teljesülnek. Maga az E konstans energia dimenziójú mennyiség s így kézenfekvő a rendszer energiájával azonosítani. (Konkrét számítási eredményeknek a kísérletileg mért összenergia értékekkel való összehasonlítása bebizonyította, hogy ez így is van.) A regularitási feltételek által megszabott különböző $E_1, E_2, \dots$ értékek a mikrorendszer lehetséges (kvantált) energia értékeit jelentik, a hozzájuk tartozó $\psi_1, \psi_2, \dots$ megoldások pedig a mikrorendszer állapotát jelölik. A (8.15) egyenlet a matematikában jól ismert sajátérték-egyenletnek felel meg; az E_n mennyiségeket a *sajátértékeknek*, a ψ_n megoldásokat pedig *sajátfüggvényeknek* nevezzük.

A Schrödinger-egyenlet jelentősége felbecsülhetetlen. Egész iparágak alapultak olyan mikroszkopikus objektumokra, mikrorendszerekre, amelyek fizikai tulajdonságait a (8.15) egyenlet segítségével lehet feltárni. Így pl. a szilárd testek belső szerkezete, a vékonyrétegek, a félvezetők tulajdonságai, stb. a Schrödinger-egyenlet megoldása révén tanulmányozhatók. Ezen objektumok képezik az alapját többek közt a modern híradástechnika-iparnak, vagy a számítógép-iparnak. A vegyipar, a gyógyszergyártás, az atomenergiatermelés inherens alapját olyan mikrorendszerek (atomok, molekulák, vegyületek és atommagok) képezik, amelyek tulajdonságait kizárólag a Schrödinger-egyenlet segítségével ismerhetjük meg egzaktul.

8.3. A Schrödinger-egyenlet megoldása néhány egyszerű problémára

8.3.1. Részecske egydimenziós potenciáldobozban

Tekintsünk egy mindkét oldalán lezárt vízszintes csövet (ld. 8.1 ábra), amelyben egy m tömegű részecske (pl. golyó, vagy elektron) súrlódásmentesen mozoghat. A részecske potenciális energiája a csőben nulla, az áthatolhatatlan oldalfalak pedig végtelen potenciális



8.1. ábra. Egydimenziós végtelen mély potenciálgödör. Jobbra, az energianívók és a sajátállapotok szemléltetése.

energiafalat jelentenek számára. Az ilyen idealizált rendszer számára a potenciálfüggvény az ábrán látható dobozhoz hasonló alakkal rendelkezik és ezért ezt a modellt egydimenziós potenciáldoboz modellnek nevezzük. A potenciált tehát a következő alakban írhatjuk fel:

$$V(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } 0 \leq x \leq L, \\ \infty & \text{máskülönben.} \end{cases} \quad (8.17)$$

Írjuk fel a (8.15) alatti Schrödinger-egyenletet a problémára (azaz, az m tömegű részecskének a fenti egydimenziós potenciálban való mozgásának, ill. lehetséges állapotainak leírására):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (8.18)$$

a megfelelő két határfeltétellel, amelyek most a folytonosság követelménye szerint a következőképpen írhatók:

$$\psi(0) = \psi(L) = 0. \quad (8.19)$$

Bevezetve a $k = \sqrt{2mE/\hbar^2} \geq 0$ hullámszám mennyiséget, a Schrödinger-egyenlet a következő egyszerű formában írható:

$$\psi''(x) = -k^2\psi(x) \quad (8.20)$$

ahol $0 \leq x \leq L$. Ennek megoldása

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx \quad (8.21)$$

két (integrációs) állandót tartalmaz. Kihasználva az origóbeli folytonosságot $\psi(0) = 0$, kapjuk:

$$A = 0 \quad (8.22)$$

Azaz a megoldás a következő alakot veheti fel:

$$\psi(x) = B \sin kx. \quad (8.23)$$

Az $x = L$ -beli folytonosság ezért csak úgy biztosítható, ha

$$B \sin kL = 0 \quad (8.24)$$

amiből:

$$kL = n\pi \quad (8.25)$$

azaz az energiával kapcsolatos k hullámszám nem vehet fel tetszőleges értéket, hanem csak k_n lehet:

$$k_n = n \frac{\pi}{L} \quad (8.26)$$

Amiből az energia:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} k_n^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \equiv E_1 n^2. \quad (8.27)$$

Azt kaptuk, hogy az energia csak E_1 egész-számú többszöröse lehet. Az $n + 1$ kvantumszámmal jellemzett nívóról az n -dik nívóra történő átmenet esetén a felszabaduló energia

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = (2n + 1)E_1. \quad (8.28)$$

Mármost, amennyiben a szóbanforgó test makroszkópikus tömeggel rendelkezik, pl. $m = 10^{-3}$ [kg], és a potenciáldoboznak (csőnek) is makroszkópikus mérete van, pl. $L = 10^{-2}$ [m], akkor $E_1 \approx 4.4 \times 10^{-60}$ [J]. Az energiának ilyen kis adagokban történő változása természetesen mérhetetlen és a megfigyelő számára folytonosnak tűnik. Atomi méretek esetén azonban a kvantáltság már feltűnő, és figyelembe veendő. Tekintsünk ui. egy elektront $m = 9 \times 10^{-31}$ [kg] egy atomi méretű potenciáldobozban $L = 10^{-9}$ [m]. Ekkor $E_1 = 2 \times 10^{-19}$ [J] = 1,3 [eV]. Elektronvoltnyi energia megváltozásokat viszont (elektronok esetén) már könnyen lehet mérni, s ezáltal észlelni a bezárt elektron energiaállapotainak kvantált voltát.

A kapott eredményt más szempontból is megvizsgálhatjuk. Kérdezhetjük ui. azt, hogy milyen magas E_n energianívóra kell gerjeszteni egy potenciáldobozba zárt tömeget ahhoz, hogy észlelhető (mérhető) energiaváltozás történjen. A $\Delta E = E_n - E_1 = (n^2 - 1)E_1$ képletből kiderül, hogy makroszkópikus méretek esetén 10^{-7} [J] energia jó pontossággal mérhető $n \approx 10^{27}$, míg mikroszkópikus objektumok esetén (elektronvolt mérhető) a korábbi összefüggés alapján látjuk, hogy már kis kvantumszámok ($n = 2, 3, \dots$) is szerephez jutnak. (A kvantumosság „kézzelfogható”).

Első kvantummechanikai eredményünk kapcsán további megállapításokat is tehetünk.

1. A vizsgált rendszernek nincs zérus energiájú állapota. Mivel a potenciális energia zérus, a teljes energia tisztán a kinetikus (mozgási) energiával egyenő. A rendszer természetes állapota a mozgás. $n = 0$ kvantumszám kizárandó, mivel ez $\psi \equiv 0$ megoldást jelentené, ami viszont azt jelentené, hogy nincs részecske a megengedett térintervallumban.
2. A $k_n L = n\pi$ képletből következik, hogy $L = \frac{n\pi}{k_n} = n \frac{\lambda_n}{2}$ ($\lambda_n = \frac{2\pi}{k_n}$ a de Broglie-hullámhossz), azaz a részecske számára rendelkezésre álló intervallum a részecske de Broglie-felhullámhosszának egész számú többszöröse. (Ld. a 8.1 ábrát, és vö. a Bohr-posztulátummal kapcsolatos megállapításokkal.)

Jóllehet a Schrödinger-egyenlet által szolgáltatott energiaállapotokat eléggé részletesen elemeztük, a probléma teljes megoldását még nem végeztük el. Hátra van még a hullámfüggvény meghatározása, ill. a benne szereplő B konstans rögzítése. Ezt a normáltsági tulajdonság felhasználásával tudjuk meghatározni:

$$1 = \int |\psi_n|^2 dv = \int_0^L B^2 \sin^2 k_n x dx,$$

$$B = \sqrt{\frac{2}{L}}. \quad (8.29)$$

Tehát a potenciáldobozba zárt részecske hullámfüggvénye és lehetséges energiakészlete (azaz az egydimenziós potenciáldoboz probléma teljes megoldása) a következő (8.1 ábra):

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad (8.30)$$

ahol

$$k_n = \frac{\pi}{L} n, \quad (8.31)$$

emellett:

$$E_n = E_1 n^2,$$

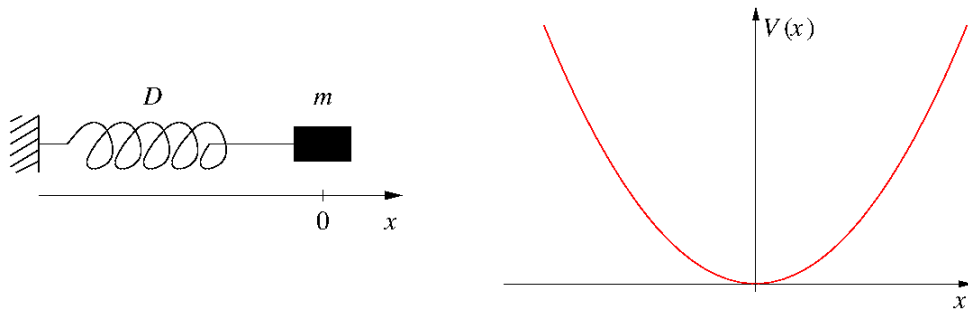
$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (8.32)$$

$n = 1, 2, \dots \infty$.

8.3.2. Lineáris harmonikus oszcillátor

A klasszikus fizikából tudjuk, hogy lineáris harmonikus rezgőmozgást azok a testek végeznek, amelyekre az x kitéréssel arányos, de azzal ellentétes irányú erő hat.

$$F = -Dx = -\text{grad}V \rightarrow V(x) = \frac{1}{2}Dx^2. \quad (8.33)$$



8.2. ábra. Klasszikus lineáris oszcillátor és a potenciál alakja.

Itt D jelöli az ún. *direkciós erőt*, $V(x)$ pedig a részecske potenciális energiája. (Lásd a 8.2 ábrát.)

Newton II. törvényét használva felírjuk a részecske mozgásegyenletét és megoldását

$$F = -Dx = m\ddot{x}$$

$$x(t) = A \sin \sqrt{\frac{D}{m}}(t - t_0), \quad (8.34)$$

amely két integrációs állandót tartalmaz (a mozgás A maximális amplitudóját és t_0 kezdő időpillanatát, amelyet nullának veszünk). A továbbiakban használni fogjuk a

$$\sqrt{\frac{D}{m}} = \frac{2\pi}{\tau} = 2\pi\nu = \omega \quad (8.35)$$

összefüggésekkel bevezetett τ = periódus idő, $\nu = \frac{1}{\tau}$ frekvencia, és ω = körfrekvencia (v. szögsebesség) mennyiségeket. A direkciós erő a körfrekvencia és a tömeg függvénye: $D = m\omega^2$.

Mármost – viszonyítási alapként – érdemes áttekinteni a klasszikus fizikában tanult energiaviszonyokat (ld. a 8.2 ábrát is):

- *potenciál*: $V = \frac{1}{2}Dx^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sin^2 \omega t$.
- *kinetikus energia*: $T = \frac{1}{2}m\dot{x}^2(t) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \cos^2 \omega t$
- *teljes energia*: $E = T + V = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 = \text{állandó}$

A harmonikus rezgőmozgást végző test teljes energiája állandó (energiamegmaradás), és csakis a maximális kitéréstől függ (ω -t az erőtvény és a tömeg rögzíti). A maximális kitérés viszont tetszőleges lehet, így a teljes energia is tetszőleges értéket vehet fel, *folytonosan* változhat.

A **kvantummechanikai** tárgyalás szerint ezzel szemben látni fogjuk, hogy a részecske energiája most sem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos értékeket vehet fel, csak adagokban, kvantumokban változhat. Tekintsük a lineáris harmonikus oszcillátor problémára vonatkozó Schrödinger-egyenletet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x). \quad (8.36)$$

Bevezetve a

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \eta = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad (8.37)$$

jelöléseket, a Schrödinger-egyenlet a következő alakban írható:

$$\psi'' + (\eta - \xi^2)\psi = 0. \quad (8.38)$$

A megoldást az ún. *Sommerfeld-féle polinom módszerrel* fogjuk előállítani, amely két lépésből áll. Először megoldjuk az egyenletet $\xi \rightarrow \pm\infty$ határesetben:

$$\psi_a'' = \xi^2 \psi_a \rightarrow \psi_a = e^{-\xi^2/2}. \quad (8.39)$$

(Visszahelyettesítéssel meggyőződhetünk róla, hogy $\xi \rightarrow \pm\infty$ határesetben a ψ_a megoldás kielégíti a differenciálegyenletet.)

Második lépésként az általános megoldást ezen aszimptotikus megoldás és egy polinom szorzataként keressük:

$$\psi = u(\xi)e^{-\xi^2/2}, \quad u(\xi) = \sum_{r=0}^{\infty} c_r \xi^r \quad (8.40)$$

E feltételezett megoldásnak a Schrödinger-egyenletbe való helyettesítése és $e^{-\xi^2/2}$ -vel történő egyszerűsítés után az

$$u'' - 2\xi u' + (\eta - 1)u = 0 \quad (8.41)$$

egyenletet kapjuk az $u(\xi)$ polinom meghatározására. Így szükségünk lesz az $u(\xi)$ polinom első és második deriváltjára:

$$\begin{aligned} u' &= \sum_{r=1}^{\infty} r c_r \xi^{r-1} = \sum_{r=0}^{\infty} r c_r \xi^{r-1}, \\ u'' &= \sum_{r=2}^{\infty} r(r-1) c_r \xi^{r-2} = \sum_{r=0}^{\infty} (r+2)(r+1) c_{r+2} \xi^r. \end{aligned} \quad (8.42)$$

Behelyettesítés után kapjuk:

$$\sum_{r=0}^{\infty} [(r+2)(r+1)c_{r+2} - 2rc_r + (\eta-1)c_r] \xi^r = 0. \quad (8.43)$$

Ez az egyenlet csak akkor teljesülhet, ha a szögletes zárójelben álló kifejezés r minden értékére zérus, amelyből egy rekurziós összefüggést kapunk az ismeretlen polinom együtthatóinak kiszámítására:

$$c_{r+2} = \frac{2r+1-\eta}{(r+1)(r+2)} c_r. \quad (8.44)$$

Vizsgáljuk meg, hogy e rekurziós összefüggés r nagy értékeire (azaz ξ magas hatványaira) milyen függvény hatványsorát állítja elő!

$$r \rightarrow \infty \quad c_{r+2} \sim \frac{2}{r} c_r, \quad (8.45)$$

ez viszont az e^{ξ^2} függvény hatványsorára jellemző rekurzió. Amennyiben tehát az $u(\xi)$ polinom hatványsora végtelen számú tagot tartalmazna, a teljes megoldás nem lenne reguláris. ($\psi \rightarrow e^{\xi^2/2}$ lenne $\xi \rightarrow \infty$ esetén.) Így a polinom szükségképpen véges fokszerű kell legyen. Azaz, kell létezzen egy maximális n fokszám, amelyre $c_n \neq 0$, viszont az összes többi $c_{n+2} = c_{n+4} = \dots = 0$. Ez csak úgy lehetséges, ha a rekurziós formula számlálója $r = n$ esetén zérussá válik, azaz

$$2n+1 = \eta \equiv \frac{2E}{\hbar\omega} \rightarrow E \equiv E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad (8.46)$$

ahol $n = 0, 1, 2, \dots$

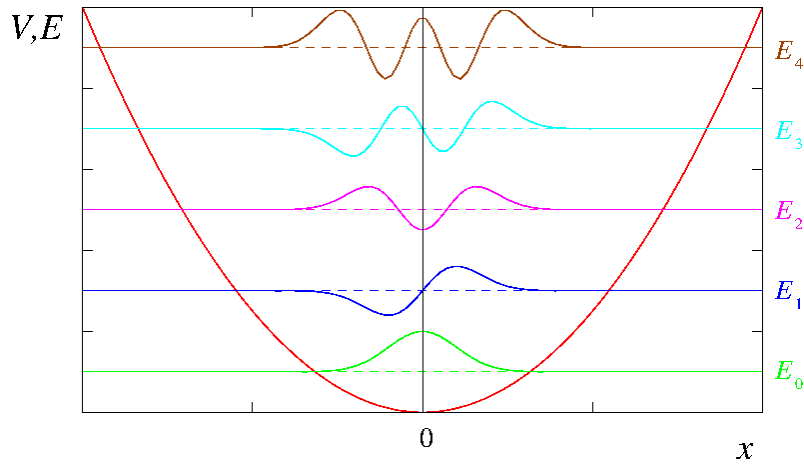
Azt az ismerős eredményt kaptuk, hogy a harmonikus oszcillátor potenciálban mozgó részecske teljes energiája a kvantummechanika szerint nem lehet tetszőleges, hanem csak bizonyos, az n kvantumszámokkal jellemzett értékeket vehet fel. Ezért az energia változása sem lehet folytonos, hanem csak $\hbar\omega$ adagok (kvantumok) többszöröseként történhet. Ezen kívül azt a (szintén ismerős) jelenséget vehetjük észre a fenti képletben, hogy a legmélyebb energiaszint nem zérus, azaz a harmonikus oszcillátor potenciálban nem alakul ki abszolút nyugalom, a részecske még alapállapotban is rendelkezik (ún. *zérusponti*) energiával.

A lineáris harmonikus oszcillátor probléma teljes hullámfüggvénye az eddigiek alapján a következőképpen írható:

$$\psi_n(x) = e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2} u_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right), \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad (8.47)$$

ahol $u_n(\xi)$ a fenti rekurziós formulából előállítható ún. Hermite-féle (az $e^{-\xi^2}$ súlyfüggvényre nézve ortogonális és normált) polinomokkal arányos, melynek első néhány tagja a következő ($N_n^2 = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}/2^n n!$):

$$\begin{aligned} u_0(\xi) &= N_0, \\ u_1(\xi) &= N_1 2\xi, \\ u_2(\xi) &= N_2 2(2\xi^2 - 1). \end{aligned} \quad (8.48)$$



8.3. ábra. Klasszikus lineáris oszcillátor sajátenergiái és sajátfüggvényei. A sajátfüggvények nincsenek normálva.

A kétatomos molekulák rezgési (vibrációs) színeképét harmonikus erők jelenlétével magyarázhatjuk meg. A fenti energiaképlet alapján ugyanis az n -dik energiaszintről az $n - 1$ -edikre való legerjesztődés esetén a molekula

$$h\nu = E_n - E_{n-1} = \hbar\omega \quad (8.49)$$

energiájú és $\nu = \frac{1}{2\pi}\omega$ frekvenciájú fotont sugároz ki. A színekép egymástól ugyancsak $\Delta\nu = \frac{1}{2\pi}\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}}$ távolságra levő vonalakból áll, s ez teljes mértékben megegyezik a tapasztalattal. A fenti megfontolásból következtetést vonhatunk le a molekula atomjai között ható harmonikus erő (a D direkciós erő) nagyságára is, amennyiben ismerjük tömegüket. Sósav (HCl) esetén pl. a kísérleti tapasztalatok szerint $\nu = 8,65 \times 10^{13} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ (ami $\sim 0,3 \text{ eV}$ energiájú és $\lambda \sim 35000\text{\AA}$ hullámhosszal rendelkező fotonnak felel meg) s ebből, valamint a más mérésekből ismert (redukált) tömeg felhasználásával $D = 0,48 \text{ [N/cm]}$ nagyságúnak adódik.

9. fejezet

A kvantummechanika matematikai és fizikai alapjai

Az előző fejezetben már láttuk, hogy Schrödinger hullámegyenlete képes a mikrofizikai objektumok energiaállapotaiban jelentkező kvantumos (diszkrét) jelenségeket is magyarázni. Röviden megemlítettük azt is, hogy a stacionárius Schrödinger-egyenlet a matematikában már régóta ismert ún. sajátérték-egyenletnek felel meg.

A fizikai mennyiségek értékének kvantumos, diszkrét változása ismeretlen volt a klasszikus fizikában, ezért ott a fizikai mennyiségeket folytonos, differenciálható függvényekkel írtuk le. A kisméretű mikroobjektumok vizsgálata megmutatta azonban, hogy a természetben a fizikai mennyiségek egyrészt folytonos, másrészt diszkrét értékkészlettel rendelkeznek, ezért a nekik megfelelő matematikai konstrukcióknak tükrözni kell e fontos tényt.

9.1. Operátorok és reguláris függvények

Dirac volt az, aki elsőként ismerte fel teljes általánosságban, hogy a **fizikai mennyiségek** matematikai reprezentánsai nem a klasszikus fizika szokásos függvényei, hanem bizonyos **operátorok**, amelyek a **fizikai állapotot** reprezentáló **reguláris függvények** terén, vagy más néven, a **Hilbert-téren** hatnak. Az a tér, amelyen az $\hat{O}$ operátor hat, az illető operátor $\mathcal{D}_O$ értelmezési tartománya.

- Egy f függvény számhoz (x) számot (y) rendel: $y = f(x)$. Példa: $0 = \sin \pi$.
- Egy $\hat{O}$ operátor függvényhez (f) függvényt (g) rendel: $g(x) = \hat{O}f(x)$. Példák: $g(x) = \frac{d}{dx}f(x)$, $g(x) = \sqrt{f(x)}$, stb.

Az operátorok a függvényekhez képest az absztrakció magasabb fokát képviselik, ezért nyilván sokkal gazdagabb lehetőséget kínálnak az elméleti leírás számára.

A fizikai mennyiségeket leíró (reprezentáló) **operátorok** nem lehetnek tetszőlegesek.

Az anyagi részecskékhez rendelt valószínűségi hullámok interferenciára való képessége (ld. például Davison-Germer kísérlet) vezetett el a szuperpozíció elv felállításához, amely kimondja, hogy két különböző állapot összege, szuperpozíciója is egy lehetséges állapot (azaz a Schrödinger-egyenletnek megoldása). Ahhoz, hogy a *szuperpozíció elve* teljesülhessen, szükséges az, hogy a fizikai mennyiségeket reprezentáló operátorok *lineárisak* legyenek. Egy $\hat{O}$ operátor lineáris, ha a következő tulajdonságokkal rendelkezik ($\psi_1, \psi_2 \in \mathcal{D}_O$):

$$\hat{O}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{O}\psi_1 + \hat{O}\psi_2, \quad (9.1)$$

és

$$\hat{O}(k\psi_1) = k(\hat{O}\psi_1), \quad (9.2)$$

ahol k egy tetszőleges (komplex) számot jelent.

Láthatjuk tehát, hogy pl. a négyzetgyök vonás ($\sqrt{}$), vagy az abszolútérték képzés ($||$) nem jöhet szóba, mint fizikai mennyiséget reprezentáló operátor.

Lineáris operátorok *összegét* a következő összefüggés értelmezi ($\psi \in \mathcal{D}_{O_1}, \mathcal{D}_{O_2}$):

$$(\hat{O}_1 + \hat{O}_2)\psi = \hat{O}_1\psi + \hat{O}_2\psi. \quad (9.3)$$

Lineáris operátorok *szorzata* pedig az operátorok egymás után való alkalmazását jelenti ($\psi \in \mathcal{D}_{O_2}, O_2\psi \in \mathcal{D}_{O_1}$):

$$\hat{O}_1\hat{O}_2\psi = \hat{O}_1(\hat{O}_2\psi) \equiv \hat{O}_1g, \quad \text{ahol } g = \hat{O}_2\psi. \quad (9.4)$$

(Így könnyen előfordulhat, hogy $\hat{O}_1\hat{O}_2\psi$ létezik, de $\hat{O}_2\hat{O}_1\psi$ már nem!)

Operátor négyzet az $\hat{O}^2 = \hat{O}\hat{O}$ összefüggést jelenti.

Különösen fontosak az olyan függvények, amelyeket a lineáris operátorok, az adott függvényt számszorosába viszik át:

$$\hat{O}\psi = k\psi, \quad k = \text{konstans}. \quad (9.5)$$

Az ilyen egyenletet az operátor *sajátérték-egyenletének* nevezzük, ψ -t az operátor *sajátfüggvényének*, k -t pedig a operátor *sajátértékének*. Az $\hat{O}$ operátor összes sajátértékét *spektrumnak* nevezzük.

A Schrödinger-egyenlet is egy speciális operátor egyenlet, az energia fizikai mennyiséghez rendelt $\hat{H}$ operátor sajátérték-egyenlete:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (9.6)$$

Alkossuk meg az energia $\hat{H}$ operátorát egydimenziós mozgás esetére! Legyen az x irányú *impulzus* fizikai mennyiséghez tartozó operátor

$$\hat{p}_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad (9.7)$$

azaz az x -szel való deriválás.

Az x irányú *elmozdulás (koordináta)* fizikai mennyiséghez tartozó operátor pedig legyen az x szerinti szorzás

$$\hat{x} \rightarrow x \cdot , \quad (9.8)$$

amiből azonnal következik, hogy a csupán koordinátákat tartalmazó *potenciál* fizikai mennyiséghez szintén a vele való szorzást rendeljük:

$$\hat{V}(x) \rightarrow V(x) \cdot . \quad (9.9)$$

Az *energia* fizikai mennyiséghez rendelt operátort ezek után könnyen felírhatjuk:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \hat{V}(x) \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (9.10)$$

és így a fenti operátoregyenlet

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V\psi = E\psi \quad (9.11)$$

valóban a (8.9) alatti Schrödinger-egyenletet adja egydimenziós mozgás esetén.

A fizikai mennyiségeket leíró (reprezentáló) operátorok természetesen nem tetszőleges függvényekre hatnak, hanem – az előző fejezettel összhangban – csak olyan függvényekre, amelyek fizikai állapotot jelenthetnek s így a következő tulajdonságokkal rendelkeznek:

- egyértékűek,
- folytonosak, és
- normálhatók (korlátosak).

Ezen tulajdonságokkal rendelkező függvényeket **reguláris függvények**nek nevezzük. A reguláris függvények összessége **Hilbert-teret** alkot.

A reguláris függvényekkel végzett számítások során gyakran szerepel két függvény szorzatának integrálja. A jelölések egyszerűsítése érdekében bevezetjük a *skalárszorzat* fogalmát a következő definícióval:

$$\langle f_i | f_k \rangle \equiv \int f_i^* f_k dv, \quad (9.12)$$

ahol az integrálás a függvényváltozók teljes értelmezési tartományára vonatkozik. Amint látjuk, a skalárszorzat olyan művelet, amely két függvényhez egy (komplex) számot rendel.

A skalárszorzat tulajdonságai a következők:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \psi_2 + \psi_3 \rangle &= \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_1 | \psi_3 \rangle \\
\langle \psi_1 | 0 \rangle &= 0, \\
\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle^*, \\
\langle k \psi_1 | \psi_2 \rangle &= k^* \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle,
\end{aligned} \tag{9.13}$$

ahol k egy tetszőleges (komplex) számot jelöl. Ezek a műveletek a vektorok skaláris szorzási szabályaira emlékeztetnek, ezért a skalárszorzat két elemét a *bra* ($\langle |$) és *ket* ($| \rangle$) részt célszerű egy absztrakt duális vektortér elemeinek tekinteni. [A *bra* és *ket* elnevezést Dirac vezette be az angol *bracket* (zárójel) szó felbontásával.] Így beszélhetünk két függvény *ortogonalitásáról*, amennyiben $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$.

Visszatérvén az operátorok sajátérték spektrumához, megjegyezzük, hogy van *folytonos* és *diszkrét* spektrum. Folytonos spektruma van pl. a differenciálás operátornak ($\hat{O} \equiv \frac{d}{dx}$), ui. ennek sajátérték-egyenlete a következő:

$$\frac{d}{dx} \psi = k \psi, \tag{9.14}$$

amelynek megoldása

$$\psi = A e^{kx}, \tag{9.15}$$

amelyből viszont a korlátosság regularitási követelmény miatt $k = \pm i|k|$ következik. A differenciálás operátor sajátértékeit az összes imaginárius szám képezi, sajátfüggvényei pedig $\psi = A e^{\pm i|k|x}$ alakúak.

Diszkrét spektrummal rendelkezik az energiaoperátoron kívül pl. a tükrözés (paritás) operátora, amelynek definíciója a következő: $\hat{P}f(x) = f(-x)$. Sajátérték egyenlete:

$$\hat{P}f(x) = kf(x) = f(-x). \tag{9.16}$$

Alkalmazzuk $\hat{P}$ -t még egyszer:

$$\hat{P}^2 f(x) = k^2 f(x) = f(x), \tag{9.17}$$

azaz $k^2 = 1$, amiből viszont $k = \pm 1$ következik. Tehát a paritás operátor sajátértéke a $+1$ vagy -1 lehet. A paritás operátor sajátfüggvényeit az összes páros ill. páratlan függvény képezi.

Bevezetjük az $\hat{O}^+$ *adjungált* operátor fogalmát a következő definícióval:

$$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \hat{O}^+ \psi_1 | \psi_2 \rangle, \tag{9.18}$$

ahol $\psi_2 \in \mathcal{D}_O$, $\psi_1 \in \mathcal{D}_{O^+}$, és általában $\mathcal{D}_O \neq \mathcal{D}_{O^+}$. Az olyan operátort, amelyre

$$\hat{O} = \hat{O}^+ \quad \text{és} \quad \mathcal{D}_O = \mathcal{D}_{O^+}, \tag{9.19}$$

önadjungált operátornak nevezzük.

A fizikában különlegesen fontosak az olyan operátorok, amelyekre

$$\langle \psi_1 | \hat{O} \psi_2 \rangle = \langle \hat{O} \psi_1 | \psi_2 \rangle \quad (9.20)$$

érvényes minden ψ_1 és $\psi_2 \in \mathcal{D}_O$ elemre. Ezek a **hermitikus** (v. szimmetrikus, ld. később) operátorok.

Az önadjungált operátorok természetesen hermitikusak is, viszont nem minden hermitikus operátor önadjungált is egyben. Ilyen pl. az impulzus operátor, amely hermitikus, de nem önadjungált a végpontokban eltűnő függvények terén [mivel a p^+ operátor terét választhatjuk bővebbre is (ld. később)].

9.1. Tétel *A hermitikus operátorok alkalmasak fizikai mennyiségek reprezentálására (leírására, ábrázolására), mivel ezek valós sajátértékkel rendelkeznek.*

Bizonyítás. Egyrészt

$$\langle \varphi | \hat{O} \varphi \rangle = \langle \varphi | k \varphi \rangle = k \langle \varphi | \varphi \rangle, \quad (9.21)$$

másrészt

$$\langle \varphi | \hat{O} \varphi \rangle = \langle \hat{O} \varphi | \varphi \rangle = \langle k \varphi | \varphi \rangle = k^* \langle \varphi | \varphi \rangle, \quad (9.22)$$

amiből $k = k^*$ következik. $\square$

Megjegyezzük továbbá, hogy *a szorzat operátor adjungáltja* (a definícióból következően) előállítható a tényező operátorok adjungáltjainak fordított sorrendben történő alkalmazásával:

$$(\hat{O}_1 \hat{O}_2)^+ = \hat{O}_2^+ \hat{O}_1^+. \quad (9.23)$$

A továbbiakban a fizikai mennyiségeket kizárólag *lineáris hermitikus operátorokkal* fogjuk jelölni, ezért a „kalap” ^ megkülönböztető jelet nem fogjuk alkalmazni.

9.2. A Hilbert tér

A $\mathcal{H}$ Hilbert tér olyan ∞ -dimenziós vektortér, amelyben az összes elemnek van véges hossza (normája). A tér elemei az f vektorok, amelyeken alábbi műveletek vannak értelmezve:

1. Skalárral való szorzás: ha $f \in \mathcal{H}$, és $\lambda \in \mathcal{C}$, akkor $\lambda f \in \mathcal{H}$.
2. Összeadás: ha f_1 és $f_2 \in \mathcal{H}$, akkor $f_1 + f_2 \in \mathcal{H}$.

Az 1. és 2. tulajdonságból következik, hogy két $\mathcal{H}$ -beli elem lineárkombinációja is $\mathcal{H}$ -beli elem: $f = \sum_i c_i f_i \in \mathcal{H}$.

3. Értelmezett az elemek közötti "belső szorzat", vagy skalárszorzat:

$$\langle f|g\rangle, \quad \text{ahol } f, g \in \mathcal{H}, \quad (9.24)$$

amely a $\mathcal{H}$ –beli elemeket a $\mathcal{C}$ komplex számok halmazába képezi le. A skalárszorzat a következő tulajdonságokkal rendelkezik:

- (a) $\langle f|g\rangle = \langle g|f\rangle^*$, ahol $*$ komplex konjugálást jelent;
- (b) $\langle \lambda_1 f|\lambda_2 g\rangle = \lambda_1^* \lambda_2 \langle f|g\rangle$
- (c) $\langle f_1 + f_2|g\rangle = \langle f_1|g\rangle + \langle f_2|g\rangle$ és $\langle f|g_1 + g_2\rangle = \langle f|g_1\rangle + \langle f|g_2\rangle$.
- (d) $|\langle f|g\rangle|^2 \leq \langle f|f\rangle \langle g|g\rangle$, Schwarz-egyenlőtlenség.

Az 3. tulajdonság alapján definiálható egy "hossz" (vagy *norma*): $\|f\|^2 = \langle f|f\rangle$, és az *ortogonalitás*: $f \perp g$, ha $\langle f|g\rangle = 0$. Az $\{f_i\}$ függvényrendszer *ortonormált*, ha $\langle f_i|f_j\rangle = \delta_{ij}$.

A Hilbert-tér eddigi tulajdonságai hasonlítanak az $\mathcal{E}_n$ véges dimenziós Euklidészi vektortér tulajdonságaihoz. Az eltérés a következő tulajdonságban van:

4. Egy $\{f_i\}$ vektorsorozat **teljes**, ha bármely $f \in \mathcal{H}$ lineárkombinációként írható fel vele, azaz

$$f = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i, \quad f_i \in \mathcal{H}, \quad c_i \in \mathcal{C}. \quad (9.25)$$

A *Riesz-Fischer tétel* az, amely bizonyítja, hogy a fenti összegzés konvergens, azaz a $\mathcal{H}$ –tér teljes. A teljesség megfogalmazásának egy másik módja a következő. Tekintsünk egy vektorsorozatot (Cauchy-sorozat): $f_1, f_2, \dots$. Tegyük fel, hogy minden $\epsilon > 0$ –ra találhatunk egy l –et úgy, hogy bármely véges m –re $\|f_{l+m} - f_l\| < \epsilon$. E sorozat konvergenciáját bizonyítja a Riesz-Fischer tétel, amelyet illetően a matematikai szakirodalomra utalunk (pl. Szőkefalvi-Nagy: Funkcionálanalízis). Népszerűen megfogalmazva: a tétel a végtelen dimenziós Hilbert-tér teljességét bizonyítja, azaz azt, hogy a végtelen dimenziós térben kiválasztható egy végtelen elemből álló sorozat (*bázis*), amely szerint a tér bármely eleme kifejezhető.

Az absztrakt Hilbert-tér egy speciális realizációja (modellje) az $\mathcal{L}_2$ –tér, azaz a *négyzetesen integrálható, komplex értékű függvények tere*, ahol a norma véges:

$$\|f\|^2 = \langle f|f\rangle = \int f^*(x) f(x) dx < \infty. \quad (9.26)$$

Itt x bárhány változót jelölhet, és az integrálás az f függvény teljes értelmezési tartományára kiterjesztendő.

Arról, hogy az $\mathcal{L}_2$ –tér Hilbert tér, úgy győződhetünk meg, hogy belátjuk sorban az 1-4. tulajdonságok érvényességét a négyzetesen integrálható függvények körében is.

9.3. Operátorokkal és reguláris függvényekkel kapcsolatos tételek

9.2. Tétel *Különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények ortogonálisak egymásra.*

Bizonyítás. Legyen

$$\begin{aligned} O\varphi_m &= k_m\varphi_m \\ O\varphi_n &= k_n\varphi_n, \end{aligned} \tag{9.27}$$

és $k_m \neq k_n$ és az általánosság megőrzése mellett $k_n \neq 0$. Ekkor

$$\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \frac{1}{k_n} \langle \varphi_m | O\varphi_n \rangle = \frac{1}{k_n} \langle O\varphi_m | \varphi_n \rangle = \frac{k_m}{k_n} \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle, \tag{9.28}$$

amiből következik, hogy

$$(k_n - k_m) \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 0, \tag{9.29}$$

s mivel az első tényező nem zérus, a második kell az legyen. $\square$

9.3. Tétel *n -szeres degeneráltság esetén létezik n számú ortogonális sajátfüggvény*

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy f_1 és f_2 ugyanazon k sajátértékhez tartozó két különböző sajátfüggvény, azaz

$$Of_1 = kf_1, \quad Of_2 = kf_2 \quad \text{és} \quad \langle f_1 | f_2 \rangle \neq 0. \tag{9.30}$$

Alkosson $\varphi_1 \equiv f_1$ és $\varphi_2 \equiv a_1 f_1 + a_2 f_2$ két, egymásra már ortogonális sajátfüggvényt az eredeti k sajátértékkel természetesen, mivel $O\varphi_1 = k\varphi_1$ és $O\varphi_2 = k\varphi_2$. Az ismeretlen a_1 , a_2 együtthatók egyértelműen meghatározhatók a $\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = 0$ ortogonalitási és a $\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1$ normáltsági feltételekből. $\square$

Kettőnél magasabb degenerációs fok esetén a páronkénti ortogonalitás és a normáltsági feltételek mindig elegendő számú egyenletet szolgáltatnak az ismeretlen lineárkombinációs együtthatók meghatározására.

9.4. Tétel *Hermitikus operátorok sajátfüggvényei teljes függvényrendszert alkotnak*

Bizonyítás. E tétel bizonyítását illetően utalunk a matematikai szakirodalomra (Riesz–Fischer-tétel), ill. a korábbi analízis tanulmányokra. A tétel alapvető jelentőségű a kvantummechanikában, ui. egy függvényrendszer teljessége azt jelenti, hogy szerinte bármely reguláris függvény sorba fejthető. Azaz egy tetszőleges $\psi(x)$ állapotfüggvényt elő lehet állítani, mint a $\varphi_n(x)$ sajátfüggvények szuperpozíciója:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \varphi_n(x), \quad \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \delta_{nm}. \tag{9.31}$$

A kifejtési együtthatókat meghatározó

$$c_n = \langle \varphi_n | \psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x') \psi(x') dx' \quad (9.32)$$

képletet visszahelyettesítve a kifejtésbe, majd az integrálást és az összegezést felcserélve kapjuk a következő kifejezést

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(x') \right] \psi(x') dx', \quad (9.33)$$

amelyből leolvasható a teljességet kifejező összefüggés

$$\sum_n \varphi_n(x) \varphi_n^*(x') = \delta(x - x'), \quad (9.34)$$

ahol $\delta(x)$ a Dirac-féle δ -függvényt jelöli (tulajdonságait ld. később a 4. fejezetben).

A $\psi(x)$ állapot normáltságából a

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = \sum_r |c_r|^2 = 1 \quad (9.35)$$

ún. *normáltsági feltétel* következik a kifejtési együtthatókra vonatkozóan.

Folytonos spektrum esetén a fenti egyenletekben összegzés helyett integrálás értendő. $\square$

9.5. Tétel Könnyen beláthatjuk még, hogy a normálhatósági regularitási követelmény az energiaoperátor hermitikusságából levezethető:

Bizonyítás.

$$\frac{d}{dt} \langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle H \Psi | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | H \Psi \rangle = 0, \quad (9.36)$$

azaz $\langle \Psi | \Psi \rangle = \text{állandó}$. $\square$

9.4. A fizikai mérés alaptörvénye

Tiszta állapotról beszélünk, ha $\psi = \varphi_n$, azaz ψ éppen az egyik (az n -edik) *sajátállapota* az O operátorhoz tartozó fizikai mennyiségnek. Ha ekkor mérés sorozatot hajtunk végre a mindig ψ állapotban levő rendszeren, akkor biztosak lehetünk benne, hogy a mérések a k_n sajátértéket fogják szolgáltatni. Ilyenkor $c_n \neq 0$ és $c_m = 0$, ($m \neq n$) és $|c_n|^2 = 1$.

Szuperponált állapotról akkor beszélünk, ha nem az előbbi eset valósul meg, azaz ha $\psi = \sum_n c_n \varphi_n$. Ekkor azt mondhatjuk csak, hogy az a φ_n sajátfüggvény van erősebben

képviselve a ψ állapotban, amelyikhez tartozó $|c_n|^2$ kifejezés nagyobb. Fel kell tehát tételeznünk (s aztán a tapasztalattal összevetni), hogy a mérés sorozat az ilyen φ_n -hez tartozó k_n sajátértéket nagyobb *valószínűséggel* szolgáltatja eredményül, mint a kisebb $|c_m|^2$ -tel képviselt állapotokhoz tartozó k_m sajátértékeket.

Ezek után a **fizikai mérés alaptörvénye** a következőképpen fogalmazható meg:

annak W valószínűsége, hogy a ψ állapotban lévő rendszeren elvégzett mérés a φ_n sajátfüggvényhez tartozó sajátértéket, k_n -et adja eredményül, éppen

$$W(k_n) = |c_n|^2 = |\langle \varphi_n | \psi \rangle|^2, \quad (9.37)$$

és a mérés után a rendszer a φ_n sajátállapotban található ($\psi \rightarrow \varphi_n$).

Feltehetjük a kérdést: vajon mennyi a kérdéses mennyiség *középértéke*?

Amennyiben N mérésből N_n -szer mérünk k_n sajátértéket a kezdetben mindig ugyanabban a ψ állapotban levő rendszeren (sokaságon), akkor a középérték definíció szerint:

$$\bar{O} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_n k_n \frac{N_n}{N}. \quad (9.38)$$

Felhasználva a mérési alaptörvényt, valamint további átalakításokat végezve nyerjük:

$$\bar{O} = \sum_n k_n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_n}{N} = \sum_n k_n W_n(k_n) = \sum_n k_n |c_n|^2 = \quad (9.39)$$

$$= \sum_{m,n} k_n c_m^* c_n \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \langle \sum_m c_m \varphi_m | O \sum_n c_n \varphi_n \rangle = \langle \psi | O \psi \rangle \equiv \langle O \rangle \quad (9.40)$$

Tehát a mérések középértéke megegyezik a fizikai mennyiség sűrűség szerinti átlagértékével, amit *várható értéknek* is nevezünk. Ebből is látszik a ψ állapotfüggvény centrális szerepe: az állapotfüggvény ismeretében a mérések várható (átlag)értéke előre meghatározható. A problémát általában az jelenti, hogy valós fizikai rendszer esetén a ψ állapotfüggvény nem ismeretes.

Szemléltető példaként számítsuk ki az L hosszúságú egydimenziós potenciáldobozban levő m tömegű részecske x koordinátájának a középértékét (=várható értékét). Az n -edik gerjesztett állapotban levő részecske állapotfüggvénye az előző fejezetből ismert módon $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x$, ahol $k_n = n \frac{\pi}{L}$. A középérték tehát

$$\bar{x} = \langle \psi_n | x | \psi_n \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin^2 \frac{n\pi}{L} x dx = \frac{2}{L} \int_0^L x \frac{1}{2} (1 - \cos 2 \frac{n\pi}{L} x) dx = \frac{2}{L} \cdot \frac{L^2}{4} = \frac{L}{2} \quad (9.41)$$

Azt nyertük, hogy sok mérés végrehajtása esetén a részecske koordinátájára átlagban $L/2$, azaz a doboz közepének helykoordinátája adódna mérési eredményül.

Számítsuk most ki az impulzus átlagát. Könnyen beláthatjuk, hogy

$$\bar{p}_x = \langle \psi_n | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | \psi_n \rangle = 0, \quad (9.42)$$

azaz az impulzus középértéke zérus. Eredményeink megnyugtatóak; klasszikus fizikai szemléletünk alapján éppen ezen átlagértékekre számíthattunk.

A fizikai mérés alaptörvénye alapján Ehrenfest-tétele így írható:

$$\frac{d\bar{p}_x}{dt} = m \frac{d^2\bar{x}}{dt^2} = -\frac{\overline{\partial V}}{\partial x} = \overline{F_x} (= \langle F_x \rangle). \quad (9.43)$$

9.5. Heisenberg-féle felcserélési relációk

Mint láttuk, a fizikai mennyiségek lineáris hermitikus operátorokkal reprezentálhatók. Ezen operátorok a fizikai rendszer lehetséges állapotait leíró reguláris függvényeken (a Hilbert tér elemein) hatnak. Két operátor egymás utáni hatása egy függvényre általában különbözik az operátorok fordított sorrendben való alkalmazásának hatásától. Azt mondjuk, hogy az ilyen operátorok nem felcserélhetők: $AB \neq BA$.

Legyen pl. $A = p_x \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ az x -irányú impulzus operátora, míg $B = x \equiv x \cdot$ az x -irányú elmozdulás (koordináta) operátora. Ekkor, mivel

$$\frac{\partial}{\partial x}(x\psi) = \psi + x \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad (9.44)$$

azaz

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}(x\psi) - x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\hbar}{i} \psi, \quad (9.45)$$

kapjuk a következő összefüggést

$$(p_x x - x p_x)\psi = \frac{\hbar}{i} \psi. \quad (9.46)$$

Definiáljuk a két operátor felcserélhetőségét mérő *kommutátort*

$$[A, B] \equiv AB - BA. \quad (9.47)$$

Ha két operátor kommutátora zérus, a két operátor felcserélhető egymással, különben nem.

Fenti eredményünk ψ tetszőleges voltára figyelemmel, kommutátorral is kifejezhető:

$$[p_x, x] = \frac{\hbar}{i}. \quad (9.48)$$

Hasonlóképpen

$$[p_y, y] = \frac{\hbar}{i}, \quad (9.49)$$

$$[p_z, z] = \frac{\hbar}{i}, \quad (9.50)$$

de például

$$[p_x, y] = 0, \quad (9.51)$$

és ciklikus felcseréléssel hasonlóan a többi iránypárosításra nézve.

A klasszikus fizikában $[p_x, x] = 0$, azaz a fizikai mennyiségek felcserélhetők egymással. Azt, hogy ez csak közelítő érvénnyel igaz, és bizonyos fizikai mennyiségek (azaz a nekik megfelelő operátorok) nem felcserélhetők egymással, **Heisenberg** ismerte fel elsőként, és ezért a (9.48-9.51) egyenleteket *Heisenberg-féle felcserélési relációknak* hívjuk. A Heisenberg-relációk a természet alapvető törvényei közé tartoznak.

9.6. Tétel *Felcserélhető operátoroknak vannak közös sajátfüggvényei.*

Bizonyítás. Legyen φ A -nak nem elfajult sajátfüggvénye: $A\varphi = a\varphi$. Ekkor, mivel $AB = BA$,

$$A(B\varphi) = BA\varphi = Ba\varphi = a(B\varphi), \quad (9.52)$$

azaz $B\varphi$ sajátfüggvénye A -nak ugyanazzal az a sajátértékkel, ezért $B\varphi$ arányos kell legyen φ -vel: $B\varphi = b\varphi$. $\square$

A tétel fordítottját is bizonyítjuk:

9.7. Tétel *Ha két operátor sajátfüggvényei közösek, akkor felcserélhetőek.*

Bizonyítás. Legyen φ közös sajátfüggvénye az A és B operátoroknak, azaz $A\varphi = a\varphi$ és $B\varphi = b\varphi$. Bizonyítjuk, hogy ekkor $[A, B] = 0$ a φ sajátfüggvényre vonatkozóan.

$$AB\varphi = A(b\varphi) = bA\varphi = ba\varphi = B(a\varphi) = BA\varphi \quad (9.53)$$

Azaz $[A, B] = 0$ (a φ - sajátfüggvényre való alkalmazás szempontjából). $\square$

9.8. Tétel *Amennyiben $[F, H] = 0$, azaz egy F fizikai mennyiség operátora felcserélhető az energiaoperátorral, akkor az F mozgásállandó.*

Bizonyítás. Tegyük fel, hogy F operátora explicit módon nem függ az időtől: $\partial F / \partial t = 0$. Ekkor az $\overline{F}$ átlagértéke még függhet az időtől a $\Psi(\mathbf{r}, t)$ állapotfüggvényen keresztül. Képezve a középérték idő szerinti deriváltját és kihasználva az állapotegyenletet ($\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} H\Psi$), kapjuk:

$$\begin{aligned} \frac{d\overline{F}}{dt} &= \frac{d}{dt} \langle \Psi | F \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | F \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi | F \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right\rangle = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \langle H \Psi | F \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | F H \Psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi | [H, F] \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (9.54)$$

Tehát $\frac{d\overline{F}}{dt} = 0$, ha $[H, F] = 0$ $\square$

A

$$\frac{dF}{dt} = \frac{i}{\hbar} [H, F] \quad (9.55)$$

mennyiséget *kvantummechanikai időderivált*nak nevezzük.

A kvantummechanikai időderivált segítségével gyorsabban levezethetjük Ehrenfest-tételét és mélyebb bepillantást nyerhetünk a newtoni mechanika törvényeinek érvényességi körébe.

Legyen $F = x \cdot$. Ekkor

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{i}{\hbar} [H, x] = \frac{i}{2m\hbar} (p_x^2 x - x p_x^2) = \\ &= \frac{i}{2m\hbar} (p_x(p_x x - x p_x) + (p_x x - x p_x)p_x) = \frac{1}{m} p_x \end{aligned} \quad (9.56)$$

Legyen $F = p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Ekkor

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{i}{\hbar} (H p_x - p_x H) = \frac{i}{\hbar} (V p_x - p_x V) = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (9.57)$$

Ennek vége a várható értékét, kapjuk Ehrenfest-tételét. Newton törvényei tehát operátor egyenlőség alakjában érvényesek.

9.6. Heisenberg-féle bizonytalansági összefüggések

Ha egy mikrorendszer ψ állapotfüggvénye az A operátornak (fizikai mennyiségnek) nem sajátfüggvénye, akkor az A által leírt fizikai mennyiség értékére a mérések általában különböző értékeket szolgáltatnak. Minél távolabb vannak ezek az értékek az általuk szolgáltatott átlagértéktől, annál *határozatlanabb* (*elmosódottabb*) ilyenkor a kérdéses fizikai mennyiség értéke, azaz annál nagyobb a mérés *szórása*.

Definiáljuk a **négyzetes közepes eltérést** (szórásnégyzetet):

$$(\Delta A)^2 = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle, \quad (9.58)$$

ahol $\langle A \rangle \equiv \langle \psi | A \psi \rangle$ az A fizikai mennyiség (= hermitikus operátor) várható (átlag-, közép-) értéke.

9.9. Tétel *A négyzetes közepes eltérés sajátállapotban (és csakis ebben) zérus.*

Bizonyítás. Kiindulunk a definícióból, majd elvégezzük a négyzetreemelést és a középelemelést:

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | (A - \langle A \rangle)^2 \psi \rangle = \langle \psi | (A^2 - 2A\langle A \rangle + \langle A \rangle^2) \psi \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2. \quad (9.59)$$

Sajátállapotban ($A\psi = k\psi$) a jobboldal valóban zérust ad $(k \cdot k - k^2) = 0$, egyébként nem. $\square$

Bizonyítjuk a következő *tételt*:

9.10. Tétel *Amennyiben két fizikai mennyiség operátora egymással nem felcserélhető, akkor közepes eltérésük szorzatának legkisebb értéke a két operátor kommutátorából képezett várható érték abszolút értékének a fele, azaz*

$$\text{ha } [A, B] = C, \quad \text{akkor } \Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C \rangle|. \quad (9.60)$$

Bizonyítás. Kiindulunk az analízisből jól ismert

$$\langle f|f \rangle \langle g|g \rangle \geq \langle f|g \rangle \langle g|f \rangle = |\langle f|g \rangle|^2 \quad (9.61)$$

Schwarz-féle egyenlőtlenségből, és definiáljuk az $A' = A - \langle A \rangle$, $B' = B - \langle B \rangle$ hermitikus operátorokat, amelyek kommutátora szintén C : $[A', B'] = C$. Legyen továbbá $f = A'\psi$ és $g = B'\psi$. Ezt a Schwarz-egyenlőtlenségbe helyettesítve kapjuk

$$\begin{aligned} (\Delta A \Delta B)^2 &\geq |\langle A'B' \rangle|^2 = \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 = \\ &= \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \\ &+ \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle^* \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle + \\ &+ \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle^*. \end{aligned} \quad (9.62)$$

Az utolsó két tag zérust ad, mivel

$$\langle \psi | (A'B' \pm B'A') \psi \rangle^* = \pm \langle \psi | (A'B' \pm B'A') \psi \rangle. \quad (9.63)$$

Így tehát

$$(\Delta A \Delta B)^2 \geq \left| \left\langle \frac{A'B' + B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 + \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2. \quad (9.64)$$

Az első tagot elhagyva még inkább teljesül az egyenlőtlenség:

$$(\Delta A \Delta B)^2 \geq \left| \left\langle \frac{A'B' - B'A'}{2} \right\rangle \right|^2 = \left| \left\langle \frac{C}{2} \right\rangle \right|^2. \quad (9.65)$$

Mindkét oldalból gyököt vonva kapjuk a (25a) alatti összefüggést. $\square$

Mármost legyen $B = p_x$, $A = x \rightarrow C = -\frac{\hbar}{i}$. Behelyettesítve (25a)-ba, kapjuk a híres *Heisenberg-féle határozatlansági relációkat*

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (9.66)$$

továbbá, mivel választhatjuk A -t és B -t az y -, ill. z -irányú elmozdulásnak és impulzusnak is,

$$\Delta y \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (9.67)$$

$$\Delta z \Delta p_z \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (9.68)$$

A Heisenberg-féle határozatlansági relációnak rendkívül mély fizikai (és filozófiai) tartalma van. Azt mondja ki, hogy a koordináta és az impulzus (vagy két más, egymással nem felcserélhető operátorral reprezentált) fizikai mennyiség mérése egyszerre nem végezhető el tetszőleges pontossággal egy mindig azonos ψ állapotban levő rendszer-sokaságon. A (9.66-9.68) egyenlőtlenségek pontosan azt jelentik, hogy a mindig azonos ψ állapotban levő rendszerek sokaságán sokszor megmérve az x -értéket, majd sokszor megmérve a p_x értékét, a mérés során adódó Δx és Δp_x hibák (szórások) szorzata még végtelen pontos műszereket használva sem lehet kisebb, mint a (9.66-9.68) által megszabott alsó korlát. Ezt a negatív állítást szokták a klasszikus szemléletünkkel jobban megragadható, egyetlen objektumra vonatkozó kijelentésként megfogalmazni: egy részecske koordinátája és impulzusa (vagy két más, egymással fel nem cserélhető operátorhoz tartozó fizikai mennyiség) egyidejűleg nem vehet fel pontos (határozott) értéket, s így nem is mérhető tetszőleges pontossággal egyidejűleg.

A *makrofizikai* mérésekben a tételnek nincs észrevehető folyománya. Legyen ui. egy $m = 5 \times 10^{-3}$ [kg] tömegű golyónk, amelynek helyét $\Delta x = 10^{-6}$ [m] ($=1\mu$ m) pontossággal mérjük meg. Ekkor a golyó sebességének határozatlansága a bizonytalansági relációból következően

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \approx \frac{1 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6} \text{ kg m}} = 10^{-26} \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (9.69)$$

Ilyen kis sebességek mérésére, észlelésére a makrofizika nem képes, s így megérthetjük, hogy a (9.66-9.68) egyenleteknek a makrofizikában miért nincs észrevehető jelentőségük.

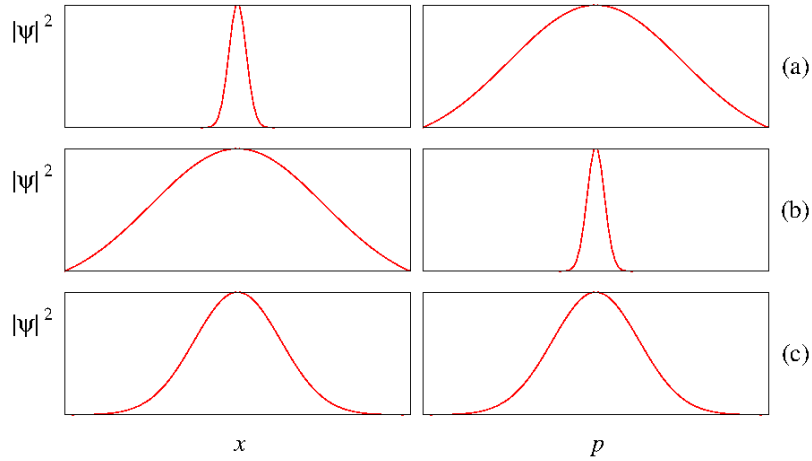
A *mikrofizikában*, a kis méretek világában viszont igencsak nagy jelentőséggel bírnak a (9.66-9.68) összefüggések. Próbáljuk megmérni az elektron helyét és sebességét egy atomon belül! Az elektron helyének mérési bizonytalansága maximálisan az atom átmérője lehet: $\Delta x = 10^{-10}$ [m]. Az elektron tömege $m = 9 \times 10^{-31}$ [kg], ezért a sebességének mérési bizonytalansága:

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \approx \frac{1 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{1,8 \cdot 10^{-30} \cdot 10^{-10} \text{ kg m}} = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 500 \frac{\text{km}}{\text{s}}. \quad (9.70)$$

Ez azt jelenti, hogy eleve reménytelen vállalkozás egy atomon belüli elektron sebességének és tartózkodási helyének egyidejű mérése.

A Heisenberg-féle határozatlansági reláció egyben azt is jelenti, hogy a mikrofizikában nem érvényes a *pálya* fogalma. Egy részecske pályájáról ui. akkor beszélhetünk, ha a

részecskének minden időpillanatban ismerjük a tartózkodási helyét, valamint sebességének nagyságát és irányát. Az atomban ez gyakorlatilag (és elvileg is) kizárt, mert amint láttuk, az elektron helyének egyre pontosabb mérése egyre elmosódottabbá tenné a sebességére vonatkozó mérés értékét és vizont. Nem jelenti ez persze azt, hogy általában az elektronnak, mint mikroszkopikus (tömegű) részecskének, nem beszélhetünk a pályájáról. Katódsugárcsőben, vagy ciklotronban az elektron *pályájának* (vagyis helyének Δx és sebességének Δv) bizonytalansága, elmosódottsága a berendezés méreteihez képest elhanyagolható. Tegyük fel például, hogy a ciklotronban a mágneses tér által 1 [m] sugarú *körpályára* kényszerített elektron helyét (a berendezés tervezhetősége miatt) $\Delta x = 10^{-4}$ [m] pontossággal kell ismernünk (megmérnünk). Ez $\Delta v \approx 5 [\frac{\text{cm}}{\text{s}}]$ sebességbizonytalanságot jelent, ami viszont a ciklotronbeli tipikusan MeV energiájú elektronsebességekhez viszonyítva elhanyagolható. Tehát ciklotron esetén beszélhetünk az elektron pályájáról.



9.1. ábra. A Heisenberg-féle határozatlansági szemléltetése különböző állapotokkal.

A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggés rávilágít a mikrofizikának a makrovilághoz képesti sokkal gazdagabb mozgásformáira. Tekintsünk pl. egy elektront. A 9.1 (a) ábrán az elektron olyan mozgásállapotban van, hogy helyét jól ismerjük, impulzusa viszont szétkent eloszlást mutat. Az ilyen állapot a makroszkopikus fizikában megismert „tömegpont” fogalomra hasonlít.

A 9.1 (b) ábrán egy „hullám” mozgásforma ismerhető fel, amelyre az jellemző, hogy az impulzus jól meghatározott, a mozgást végző objektum viszont nem lokalizálódik egy adott helyre.

A 9.1 (c) ábrán a két előző közti végtelenül sokféle mozgásforma egy lehetséges változatát tüntettük fel.

A *zérusponthoz tartozó energiák* létét a Heisenberg-féle határozatlansági relációk segítségével is megérthetjük. Például az egydimenziós potenciáldoboz esetén a részecske x koordinátájának várható értéke $\langle x \rangle = L/2$ volt. Azaz az x koordináta mérési bizonytalansága is

legfeljebb $L/2$ lehet: $\Delta x \leq L/2$. Ebből (9.66-9.68) alapján

$$\Delta v \geq \frac{\hbar}{2m\Delta x} \geq \frac{\hbar}{mL} \quad (9.71)$$

következik. Így a lokalizáltság miatti minimális (csupán az elmosódottságból adódó), energiára az

$$E_{\min} = \frac{1}{2}m(\Delta v)^2 \geq \frac{\hbar^2}{2mL^2} = \frac{E_1}{\pi^2}, \quad (9.72)$$

alsó korlátot kaptuk, amely az E_1 zérusponti energia nagyságrendjébe eső érték.

Amint azt a (9.66) egyenletből látjuk, a határozatlansági relációk a (9.48-9.51) felcserélési törvények egyenes következményei. Így tehát a (9.48)-(9.51) felcserélési törvények kapcsán mondottakat érdemes újra megismételni: azok a kvantummechanika legalapvetőbb axiómái. A felcserélési törvényekből lezármasztatható határozatlansági relációkra pedig úgy tekinthetünk, mint kvantitatív, matematikai formákban kifejezett korlátját annak a szándékunknak, hogy a klasszikus (makroszkópikus) fizikából szerzett absztrakt fogalmainkkal (hely, sebesség, energia, idő, stb.) mikrofizikai (kis mérettartományokban lejátszódó) jelenségeket értelmezzünk, ill. leírjunk.

Röviden érdemes még megjegyezni, hogy a Heisenberg-féle határozatlansági relációk segítségével értelmezhetünk még számos további jelenséget, mint pl. a hidrogénatom (ld. később) alapállapotának szerkezetét (azt tudniillik, hogy miért nem zuhan a magba az elektron), az atomi és magnívók vonalszélességét (és élettartalmuk nagyságrendjét), az impulzusmomentum „furcsaságait” (ld. később), stb. Kiváló magyar nyelvű tárgyalás található a *Marx: Kvantummechanika*, ill. *Nagy Károly: Kvantummechanika* c. tankönyvekben.

Filozófiai tartalom: A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggések elvi korlátot állítanak a világ mechanisztikus megismerhetősége elé. Megdőlt a determinisztikus világkép, a Laplace-démon elvileg sem létezhet, mivel nem lehetséges egy adott időpillanatban a világegyetemet alkotó részecskék helyét és sebességét megismerni abszolút pontossággal. A mechanisztikusan determinisztikus világkép helyébe egy sokkal gazdagabb, *lehetőségekkel* teli világszemléletet kaptunk a kvantummechanikától cserébe: a világ nem eleve meghatározott, előre eldöntött valami, amelyben mi emberek (és minden más is) csupán statisztika szerepet játszunk. A fizikai mérés alaptörvényéből (a mérés valószínűségi értelmezéséből), valamint a mechanisztikus determinációt megdőntő Heisenberg-féle határozatlansági relációkból következően a világ minden pillanatban újjászületik, az újjászületés permanens állapotában van.

(Megjegyzendő, hogy noha e világszemlélet gyermekek számára is könnyen felfogható, a köztudatban, de még a műszaki/természettudományos képzettséggel rendelkezők körében sem terjedt el eléggé. Ezért van az, hogy **Teller Ede** minden interjújában, nyilatkozatában, előadásában stb. megragadja az alkalmat arra, hogy egy-két mondatban szót ejtsen ezen új világnézet lényegéről, amely egyben a kvantummechanika legfontosabb tanítása.)

Röviden meg kell említenünk az energia és idő fizikai mennyiség, valamint az impulzusmomentum z - komponense és az azimutális szög fizikai mennyiség felcserélési relációjával kapcsolatos problémákat.

Kimutatható az, hogy a nemrelativisztikus kvantummechanikában a tetszetős

$$\text{energiaoperátor : } \hat{E} \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \quad (9.73)$$

$$\text{id : } \hat{t} \rightarrow t. \quad (9.74)$$

hozzárendelés [amelyből formálisan „levezethető” az állapotegyenlet és felírható egy

$$[\hat{E}, \hat{t}] = \frac{\hbar}{i} \quad (\text{hibás}) \quad (9.75)$$

felcserélési reláció], nem létezik a teljes energia korlátossága miatt. Ezen operátorok értelmezési tartományát vizsgálva ugyanis kiderül, hogy az időnek diszkrét spektruma lenne. Bizonyítható azonban, hogy az energiamérés és időtartam mérés szórására mégis fennáll a

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{helyes}) \quad (9.76)$$

Heisenberg féle határozatlansági reláció.

A következő fejezetben fogjuk látni, hogy az impulzusmomentum z komponense az azimutális szög deriváltjával kapcsolatos:

$$L_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}. \quad (9.77)$$

A $[p_x, x] = \hbar/i$ felcserélési reláció analógiájára felírt

$$[L_z, \phi] = \frac{\hbar}{i} \quad (9.78)$$

reláció szintén problematikus, mert a belőle folyó

$$\Delta L_z \Delta \phi \geq \frac{\hbar}{2} \quad (\text{hibás}) \quad (9.79)$$

határozatlansági összefüggés helytelen. A felcserélési relációból a határozatlansági relációba történő levezetésnél ui. mindig kihasználtuk, hogy az operátorok hermitikusak. Viszont az L_z operátor csak a 2π szerint periódikus függvények terén hermitikus, míg $\phi = \arctan y/x$ nem periódikus. Jackiw és mások megmutatták, hogy periódikus (pl. $\Phi = \sin \phi$) változót használva, csak kis $\Delta \phi$ szórások esetén kapunk a fenti bizonytalansági relációhoz hasonló eredményt.

10. fejezet

Az impulzusmomentum operátor sajátértékei és sajátfüggvényei

10.1. Definíciók és felcserélési relációk

Ettől a fejezettől kezdve elkezdjük használni az Einstein-konvenciót, azaz egy kifejezésben mindig összegzünk az ismétlődő indexekre.

A tömegpont impulzusmomentumának (perdületének) definíciója a klasszikus mechanikában:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \quad (10.1)$$

vagy

$$L_i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} x_j p_k = \varepsilon_{ijk} x_j p_k \quad (10.2)$$

A kvantummechanikában a fenti definíciót megtartva, a megfelelő operátorokat helyettesítjük be. Vizsgáljuk meg az egyes komponensek felcserélési relációit:

$$[L_i, L_j] = \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jnm} [x_k p_l, x_n p_m] \quad . \quad (10.3)$$

Kihasználva az

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B \quad (10.4)$$

operátor azonosságot,

$$[x_k p_l, x_n p_m] = x_k [p_l, x_n p_m] + [x_k, x_n p_m] p_l = x_k [p_l, x_n] p_m + x_n [x_k, p_m] p_l \quad (10.5)$$

$$= \frac{\hbar}{i} (\delta_{nl} x_k p_m - \delta_{mk} x_n p_l) . \quad (10.6)$$

Ezt kihasználva:

$$\begin{aligned}
[L_i, L_j] &= \frac{\hbar}{i} \varepsilon_{ikl} \varepsilon_{jnm} (\delta_{nl} x_k p_m - \delta_{mk} x_n p_l) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\varepsilon_{ikn} \varepsilon_{jnm} x_k p_m - \varepsilon_{iml} \varepsilon_{jnm} x_n p_l) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\varepsilon_{ilm} \varepsilon_{jnm} x_n p_l - \varepsilon_{ikn} \varepsilon_{jmn} x_k p_m) \\
&= \frac{\hbar}{i} ([\delta_{ij} \delta_{nl} - \delta_{in} \delta_{jl}] x_n p_l - [\delta_{ij} \delta_{km} - \delta_{im} \delta_{jk}] x_k p_m) \\
&= \frac{\hbar}{i} (\delta_{ij} x_n p_n - x_i p_j - \delta_{ij} x_k p_k + x_j p_i) \\
&= i\hbar (x_i p_j - x_j p_i) \quad .
\end{aligned} \tag{10.7}$$

A független felcserélési relációkat explicit kiírva:

$$[L_x, L_y] = i\hbar (x p_y - y p_x) = i\hbar L_z \tag{10.8}$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar (z p_y - y p_z) = i\hbar L_x \tag{10.9}$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar (z p_x - x p_z) = i\hbar L_y \tag{10.10}$$

A fenti eredményeket másképpen is összefoglalhatjuk:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k \quad , \tag{10.11}$$

hiszen

$$\varepsilon_{ijk} L_k = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{klm} x_l p_m = x_i p_j - x_j p_i \quad . \tag{10.12}$$

Következésképpen

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{kij} [L_i, L_j] &= i\hbar \varepsilon_{kij} \varepsilon_{ijm} L_m = i\hbar (\delta_{mk} \delta_{ii} - \delta_{mi} \delta_{ki}) L_m \\
&= i\hbar (3L_k - L_k) = 2i\hbar L_k \quad .
\end{aligned} \tag{10.13}$$

A fenti relációt a (10.7) egyenletből kiindulva egyszerűbben is megkaphatjuk, mivel

$$\varepsilon_{kij} [L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{kij} (x_i p_j - x_j p_i) = 2i\hbar L_k \quad . \tag{10.14}$$

Innen azonnal következik, hogy

$$\underline{L} \times \underline{L} = i\hbar \underline{L} \quad . \tag{10.15}$$

A (10.11) vagy (10.15) relációkat kielégítő vektoroperátorok ún. *Lee-algebrát* alkotnak.

Következmények:

10.1. Tétel Az L_i operátorok közös ψ sajátfüggvényeire fennáll, hogy $L_i \psi = 0$.

Bizonyítás. Tételezzük fel pl., hogy ψ L_x és L_y közös sajátfüggvénye,

$$L_x\psi = a\psi \quad , \quad L_y\psi = b\psi \quad (\psi \neq 0) \quad (10.16)$$

Ekkor (10.8) egyenletből következik, hogy

$$L_z\psi = \frac{1}{i\hbar} (L_xL_y\psi - L_yL_x\psi) = 0 \quad . \quad (10.17)$$

Viszont akkor (10.9) alapján

$$L_x\psi = \frac{1}{i\hbar} (L_yL_z\psi - L_zL_y\psi) = 0 \quad , \quad (10.18)$$

és ugyanígy, (10.10) alapján $L_y\psi = 0$, tehát $a = b = 0$. $\square$

Megjegyzés: Később látni fogjuk, hogy ezek a $\psi(r)$ alakú, radiális (gömbszimmetrikus) függvények.

Az L^2 operátort az

$$L^2 = L_iL_i = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (10.19)$$

kifejezés definiálja.

10.2. Tétel Az L^2 operátor kommutál L_i -vel ($i = x, y, z$).

Bizonyítás.

$$\begin{aligned} [L^2, L_i] &= [L_kL_k, L_i] = L_k[L_k, L_i] + [L_k, L_i]L_k \\ &= i\hbar\epsilon_{kij} (L_kL_j + L_jL_k) = i\hbar (\epsilon_{kij} + \epsilon_{jik}) L_kL_j = 0 \quad . \end{aligned} \quad (10.20)$$

$\square$

10.3. Következmény Az L^2 és bármely L_i operátornak létezik közös sajátfüggvény rendszere.

10.2. L_z sajátértékei és sajátfüggvényei

Írjuk fel a perdület operátor z -komponensét:

$$L_z = xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i} (x\partial_y - y\partial_x) \quad , \quad (10.21)$$

10.4. Tétel *A L_z operátor gömbi koordinátákban*

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi \quad , \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi \quad , \quad z = r \cos \vartheta \quad , \quad (10.22)$$

az alábbi alakot veszi fel:

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \quad . \quad (10.23)$$

Bizonyítás.

$$\partial_\varphi = \frac{\partial x}{\partial \varphi} \partial_x + \frac{\partial y}{\partial \varphi} \partial_y + \frac{\partial z}{\partial \varphi} \partial_z = -y \partial_x + x \partial_y \quad . \quad (10.24)$$

□

Az L_z operátor hermiticitásának a

$$\begin{aligned} \langle \psi | L_z \phi \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int_0^{2\pi} \psi(\varphi)^* \partial_\varphi \phi(\varphi) = \frac{\hbar}{i} [\psi(\varphi)^* \phi(\varphi)]_0^{2\pi} + \int_0^{2\pi} \left(\frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \psi(\varphi) \right)^* \phi(\varphi) \\ &= \langle L_z \psi | \phi \rangle + \frac{\hbar}{i} [\psi(2\pi)^* \phi(2\pi) - \psi(0)^* \phi(0)] \quad , \end{aligned} \quad (10.25)$$

összefüggés alapján az a feltétele, hogy bármely ψ és g függvényre

$$\frac{\psi(2\pi)}{\psi(0)} \left(\frac{\phi(2\pi)}{\phi(0)} \right)^* = 1 \quad . \quad (10.26)$$

így tetszőleges $\alpha \in \mathbb{R}$ számhoz definiálható egy $\mathcal{L}_\alpha^2[0, 2\pi] = \{\psi : \psi(2\pi) = e^{i\alpha} \psi(0)\}$ függvényhalmaz, melyek mindegyikén L_z hermitikus. A hullámfüggvény egyértékűségére vonatkozó axióma miatt a fizikai állapotokat az $\mathcal{L}_0^2[0, 2\pi] = \{\psi : \psi(2\pi) = \psi(0)\}$ halmazon keressük.

L_z sajátérték-egyenlete,

$$L_z \psi(\varphi) = \frac{\hbar}{i} \partial_\varphi \psi(\varphi) = K \psi(\varphi) \quad , \quad (10.27)$$

mely normált megoldása

$$\psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\frac{i}{\hbar} K \varphi} \quad . \quad (10.28)$$

Az egyértékűség következtében

$$\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi) \quad \longrightarrow \quad \frac{K}{\hbar} = m \quad \longrightarrow \quad K = \hbar m \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad . \quad (10.29)$$

Azt kaptuk tehát, hogy a perdület z irányú komponense kvantált: $\hbar$ egész számszorosa lehet. Természetesen az x és y komponensekre is ezt mondhatjuk el, csupán a sajátfüggvények lesznek mások.

10.3. A p^2 és az L^2 operátorok kapcsolata

Az L^2 operátor sajátérték-problémájának megoldása előtt vizsgáljunk meg néhány alapvető összefüggést, mely a későbbiekben, nevezetesen a centrális potenciál Schrödinger-egyenletének tárgyalásakor, is segítségünkre lesz.

$$\begin{aligned}
 L^2 &= L_i L_i = \varepsilon_{ijk} \varepsilon_{ilm} x_j p_k x_l p_m = (\delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}) x_j p_k x_l p_m \\
 &= x_j p_k x_j p_k - x_j p_k x_k p_j = x_j \left(x_j p_k + \frac{\hbar}{i} \delta_{kj} \right) p_k - x_j p_k \left(p_j x_k - \frac{\hbar}{i} \delta_{kj} \right) \\
 &= r^2 p^2 + 2 \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} - x_j p_j p_k x_k = r^2 p^2 + 2 \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} - x_j p_j x_k p_k - 3 \frac{\hbar}{i} x_j p_j \\
 &= r^2 p^2 - (\underline{r} \underline{p})^2 - \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} \quad .
 \end{aligned} \tag{10.30}$$

A klasszikus mechanikában a fenti kifejezés utolsó tagja nem jelenik meg: az kizárólag az x és p operátorok felcserélési tulajdonságainak következménye. Az (10.30) egyenlet átalakításához a következő cserelációkat kell felhasználnunk:

$$[L_i, x_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l p_m, x_k] = \varepsilon_{ilm} x_l [p_m, x_k] = i\hbar \varepsilon_{ikl} x_l \quad , \tag{10.31}$$

$$[L_i, p_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l p_m, p_k] = \varepsilon_{ilm} [x_l, p_k] p_m = i\hbar \varepsilon_{ikm} p_m \quad , \tag{10.32}$$

melyekből

$$[L_i, r^2] = [L_i, x_k x_k] = x_k [L_i, x_k] + [L_i, x_k] x_k = 2i\hbar \varepsilon_{ikl} x_k x_l = 2i\hbar (\underline{r} \times \underline{r})_i = 0 \quad , \tag{10.33}$$

és teljesen hasonlóan

$$[L_i, p^2] = 0 \quad , \tag{10.34}$$

következik. Felhasználva, hogy

$$[A, B^{-1}] = -B^{-1} [A, B] B^{-1} \quad , \tag{10.35}$$

adódik, hogy

$$\left[L^2, \frac{1}{r^2} \right] = 0 \quad . \tag{10.36}$$

Ezért értelmes az (10.30) egyenletet az alábbi módon átalakítani,

$$p^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\underline{r} \underline{p})^2 + \frac{\hbar}{i} \underline{r} \underline{p} \right] + \frac{L^2}{r^2} \quad . \tag{10.37}$$

Definiáljuk a *radiális impulzus* operátorát:

$$p_r \equiv \frac{1}{r} \underline{r} \underline{p} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \quad , \tag{10.38}$$

melynek négyzete

$$p_r^2 \equiv \left(\frac{1}{r} \underline{rp} \right)^2 + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} + \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \underline{rp} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{r^2} \quad . \quad (10.39)$$

Segédtelek:

$$[p_k, f(r)] = \frac{\hbar}{i} f'(r) \frac{x_k}{r} \longrightarrow \left[p_k, \frac{1}{r} \right] = -\frac{\hbar}{i} \frac{x_k}{r^3} \quad (10.40)$$

$$[p_k, f(r) x_i] = \frac{\hbar}{i} \left(f(r) \delta_{ki} + f'(r) \frac{x_k x_i}{r} \right) \longrightarrow \left[p_k, \frac{x_i}{r} \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{r} \delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3} \right) \quad . \quad (10.41)$$

A fenti összefüggések felhasználásával

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r} \underline{rp} \right)^2 &= \frac{x_k}{r} p_k \frac{x_i}{r} p_i = \frac{x_k x_i}{r^2} p_k p_i + \frac{x_k}{r} \frac{\hbar}{i} \left(\frac{1}{r} \delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3} \right) p_i \\ &= \frac{x_k}{r^2} \underbrace{\left(x_i p_k + \frac{\hbar}{i} \delta_{ki} \right)}_{=p_k x_i} p_i - \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} = \frac{1}{r^2} (\underline{rp})^2 - \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} \quad , \end{aligned} \quad (10.42)$$

valamint

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \underline{rp} \frac{1}{r} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r^2} \underline{rp} + \frac{\hbar^2}{r^2} \quad , \quad (10.43)$$

adódik, amit behelyettesítve az (10.39) egyenletbe a

$$p_r^2 = \frac{1}{r^2} \left[(\underline{rp})^2 + \frac{\hbar}{i} \underline{rp} \right] \quad (10.44)$$

kifejezést nyerjük. A fenti kifejezéshez eljuthatunk úgy is, ha kihasználjuk a p_r operátort gömbi polárkoordinátás reprezentációját,

$$p_r = \frac{\hbar}{i} \left(\partial_r + \frac{1}{r} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{r} \partial_r r \quad . \quad (10.45)$$

Ekkor ugyanis

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r r \right)^2 \quad (10.46)$$

$$= -\hbar^2 \left[\partial_r^2 + \frac{2}{r} \partial_r \right] \quad (10.47)$$

$$= -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r^2 r \right) \quad (10.48)$$

$$= -\hbar^2 \left[\frac{1}{r} \partial_r r \partial_r + \frac{1}{r} \partial_r \right] \quad (10.49)$$

$$= -\frac{\hbar^2}{r^2} [r \partial_r r \partial_r + r \partial_r] \quad . \quad (10.50)$$

ami valóban az (10.44) operátor (polár)koordináta reprezentációja. Az (10.37) egyenlet alapján rögtön látjuk, hogy

$$p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \quad , \quad (10.51)$$

ami a klasszikus összefüggés analogonja azzal a különbséggel, hogy a cserelációk következtében a radiális impulzus kifejezésében megjelenik a $\frac{\hbar}{i} \frac{1}{r}$ tag. Mivel az L_i operátor kommutál az L^2 , p^2 és r^2 operátorokkal, látható, hogy

$$[L_i, p_r^2] = 0 \quad . \quad (10.52)$$

A p^2 operátor polárkoordinátás alakjából

$$\begin{aligned} p^2 &= -\hbar^2 \Delta \\ &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{r} \partial_r^2 r + \frac{1}{r^2} \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) \right] , \end{aligned} \quad (10.53)$$

most már könnyen le tudjuk választani az L^2 operátor kifejezését,

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) \quad . \quad (10.54)$$

Mivel az L^2 operátor csak a polár és azimutális szögkoordináták szerinti deriválásokat ill. azok szögfüggvényeit tartalmazza, így természetes, hogy felcserélhető az r és a p_r operátorokkal.

10.4. L^2 sajátértékei és sajátfüggvényei

Legyen $Y(\vartheta, \varphi)$ az L^2 operátor sajátfüggvénye $\hbar^2 \Lambda$ sajátértékkel,

$$-\left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_\varphi^2 \right) Y(\vartheta, \varphi) = \Lambda Y(\vartheta, \varphi) \quad . \quad (10.55)$$

Egyszerű algebrai átalakítások után a

$$\sin^2 \vartheta \left(\partial_\vartheta^2 + \cot \vartheta \partial_\vartheta + \Lambda \right) Y(\vartheta, \varphi) = -\partial_\varphi^2 Y(\vartheta, \varphi) \quad , \quad (10.56)$$

egyenlethez jutunk. A fenti egyenlet megoldása a mechanikából már ismert, ezek az úgynevezett *gömbharmonikusok*

$$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = A_\ell^{|m|} \sin^{|m|}(\vartheta) P_\ell^{|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad , \quad (10.57)$$

ahol az $A_{\ell|m|}$ normálási együtthatók

$$A_\ell^{|m|} = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \quad (10.58)$$

A sajátértékek

$$\Lambda = \hbar^2 \ell(\ell + 1), \quad (10.59)$$

ahol ℓ természetes szám. A gömbfüggvények tulajdonságaiból belátható, hogy amennyiben

$$\begin{aligned} L &= \hbar \sqrt{\ell(\ell + 1)} \\ L_z &= \hbar m_\ell, \end{aligned} \quad (10.60)$$

akkor $|m| \leq \ell$. Tehát:

$$\begin{aligned} \ell &= 0, 1, 2, \dots \\ m_\ell &= -\ell, \dots, -1, 0, 1, \dots, \ell \end{aligned} \quad (10.61)$$

Az első néhány gömbharmonikus:

ℓ	m	$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$
0	0	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta \exp(\pm i\varphi)$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \exp(\pm 2i\varphi)$

11. fejezet

Az energia operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei

A kvantummechanikának leggyakoribb alkalmazási területét éppen a kvantummechanikai részecske rendszerek (atomok, molekulák, atommagok, szilárd testek, klaszterek, vegyületek, stb.) lehetséges energiaértékeinek és az ezekhez tartozó hullámfüggvényeknek a meghatározása képezi. Mindez a Schrödinger-egyenlet megoldását jelenti, amely csupán a legegyszerűbb valóságos kvantumfizikai rendszerre, az egyetlen elektront Coulomb kölcsönhatással magához láncoló atommag esetére ismert analitikus formában.

A továbbiakban ezen legegyszerűbb kvantummechanikai rendszerek, a hidrogénatom és a hidrogénszerű ionok példáján keresztül mutatjuk be, hogy a kötött állapotban levő fizikai rendszerek energiája *kvantált*, és az (általában végtelen számú) energia-sajátértékek a megoldás során fellépő kvantumszámok segítségével egyértelműen klasszifikálhatók.

11.1. A hidrogénatom spektruma

11.1.1. A radiális Schrödinger-egyenlet

Centrális potenciál

$$V(\underline{r}) = V(r) \ , \quad (11.1)$$

esetén a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) \quad (11.2)$$

időfüggetlen Schrödinger-egyenlet megoldását kereshetjük a

$$\psi(\underline{r}) = P(r) Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) \quad (11.3)$$

alakban. Behelyettesítés után, a $P(r)$ függvényre a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] P(r) = EP(r) \quad (11.4)$$

differenciálegyenletet kapjuk. Használjuk az ismert

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r} \partial_r^2 r \right) \quad (11.5)$$

összefüggést és vezessük be az

$$R(r) = rP(r) \quad (11.6)$$

radiális hullámfüggvényt. Ekkor a (11.4) egyenletet átírhatjuk a

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r) \quad (11.7)$$

alakba, amit *radiális Schrödinger-egyenletnek* hívunk.

11.1.2. A hidrogénatom kötött állapotai

Tekintsünk egy Z rendszámú atomot! Ekkor egy elektronra

$$V(r) = -\frac{kZe^2}{r} \quad (11.8)$$

vonzó potenciál hat. Mivel a potenciál $r \rightarrow \infty$ -ben 0-hoz tart, a kötött állapotok negatív energiájúak,

$$E = -|E| . \quad (11.9)$$

A (11.7) egyenletet ezért a következőképpen alakíthatjuk át,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Z\alpha}{r} + |E| \right] R(r) = 0 , \quad (\alpha = ke^2) \quad (11.10)$$

Amiből:

$$\left[\frac{\hbar^2}{8m|E|} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{8m|E|} \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{Z\alpha}{4r|E|} - \frac{1}{4} \right] R(r) = 0 . \quad (11.11)$$

Bevezetve a

$$\xi = \frac{\sqrt{8m|E|}r}{\hbar} = \frac{2r}{r_0} \quad (11.12)$$

változót, ahol

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E|}} , \quad (11.13)$$

és az

$$\varepsilon = \frac{Z\alpha}{2|E|r_0} = \frac{Z\alpha\sqrt{2m|E|}}{2\hbar|E|} = \frac{mZ\alpha}{\hbar\sqrt{2m|E|}} = \frac{mZ\alpha}{\hbar^2}r_0 = Z\frac{r_0}{a_0}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m\alpha} = \frac{\hbar^2}{kme^2}, \quad (11.14)$$

paramétereket, a

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right] R(\xi) = 0 \quad (11.15)$$

differentiálegyenlethez jutunk. (A változócsere után a némiképp pongyola, $R(\xi) = R(r(\xi))$ jelölést használjuk.) A fenti egyenlet megoldásait könnyen megtaláljuk az értelmezési tartomány, $\xi \in (0, \infty)$, aszimptotikus pontjainak:

- $\xi \rightarrow \infty$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} &= \frac{1}{4} R(\xi) \\ R(\xi) &\propto e^{-\frac{1}{2}\xi} \end{aligned} \quad (11.16)$$

- $\xi \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} &= \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} R(\xi) \\ R(\xi) &\propto \xi^{\ell+1} \end{aligned} \quad (11.17)$$

A (11.15) egyenlet megoldását, a Sommerfeld-féle polinom módszer szellemében, keressük a

$$R(\xi) = e^{-\frac{1}{2}\xi} u(\xi) \quad (11.18)$$

alakban:

$$\frac{dR(\xi)}{d\xi} = e^{-\frac{1}{2}\xi} \left[-\frac{1}{2}u(\xi) + u'(\xi) \right], \quad (11.19)$$

$$\frac{d^2 R(\xi)}{d\xi^2} = e^{-\frac{1}{2}\xi} \left[\frac{1}{4}u(\xi) - u'(\xi) + u''(\xi) \right], \quad (11.20)$$

melyet behelyettesítve a (11.15) egyenletbe az

$$u''(\xi) - u'(\xi) + \left[\frac{\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2} \right] u(\xi) = 0 \quad (11.21)$$

egyenlethez jutunk. A $\xi \rightarrow 0$ aszimptotika miatt célszerű a megoldást

$$u(\xi) = \xi^s \sum_{i=0}^{\infty} c_i \xi^i \quad (11.22)$$

polinom alakban keresni, ahol s -et iniciális indexnek nevezik ($s > 1$). A szükséges deriválásokat elvégezve,

$$u'(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s) c_i \xi^{i+s-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+s-1) c_{i-1} \xi^{i+s-2}, \quad (11.23)$$

$$u''(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s)(i+s-1) c_i \xi^{i+s-2}, \quad (11.24)$$

a következő egyenletrendszert nyerjük:

$$0 = [s(s-1) - \ell(\ell+1)] c_0 \xi^{s-2} + \sum_{i=1}^{\infty} \{[(i+s)(i+s-1) - \ell(\ell+1)] c_i - [(i+s-1) - \varepsilon] c_{i-1}\} \xi^{i+s-2} = 0, \quad (11.25)$$

mely tetszőleges ξ -re akkor teljesül, ha mindegyik hatványtag együtthatója eltűnik. A legkisebb kitevőjű hatványtag együtthatóját vizsgálva ($c_0 \neq 0$),

$$s(s-1) - \ell(\ell+1) = 0 \quad (11.26)$$

amiből

$$s = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases} \quad (11.27)$$

a két megoldásból nyilvánvalóan csak az $s = \ell+1$ választás szolgáltat az origóban reguláris megoldást. A többi hatványtag együtthatójából a

$$c_i = \frac{i + \ell - \varepsilon}{(i + \ell)(i + \ell + 1) - \ell(\ell + 1)} c_{i-1} = \frac{i + \ell - \varepsilon}{i(i + 2\ell + 1)} c_{i-1}, \quad (11.28)$$

$i = 1, 2, \dots$ rekurziós összefüggés adódik. Mivel a c_i/c_{i-1} hányados nagy i -re $1/i$ -hez tart, nagy ξ -re $u(\xi) \propto e^\xi$, következésképpen $R(\xi) \propto e^{\frac{1}{2}\xi}$, ami nyilvánvalóan divergens $\xi \rightarrow \infty$ esetén. Reguláris megoldást tehát csak úgy kapunk, ha $u(\xi)$ véges polinom, azaz létezik olyan $i_{\max} = 1, 2, \dots$, hogy $c_{i_{\max}-1} \neq 0$, viszont $c_{i_{\max}} = 0$. Ekkor

$$\varepsilon = i_{\max} + \ell. \quad (11.29)$$

Vezessük be az

$$n = i_{\max} + \ell \quad (11.30)$$

jelölést, amit *főkvantumszámnak* nevezünk. Nyilvánvalóan,

$$n = 1, 2, 3, \dots \text{ és } n > \ell \quad (11.31)$$

$$r_0 = \frac{na_0}{Z}, \quad (11.32)$$

valamint a sajátenergia,

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2ma_0^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{m(kZe^2)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{kZe^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \\ E_n &= -\frac{kZe^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} \end{aligned} \quad (11.33)$$

A hullámfüggvény:

$$\psi_{n\ell m}(\underline{r}) = \frac{1}{r} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(r/2r_0) e^{-r/r_0} Y_\ell(\vartheta, \varphi) \quad (11.34)$$

ahol $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$ az $(n+1$ -ed fokú, $\ell+1$ -ik hatvánnyal kezdődő) asszociált Laguerre-polinomokat jelöli.

12. fejezet

A spin operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei

12.1. Kísérleti bizonyítékok az elektronspin léte

A XX. század 20-as éveiben egyre inkább uralkodóvá vált az a felfogás, hogy az elektronnak saját impulzusmomentummal, *spinnel* kell rendelkeznie. Ezt az álláspontot sokféle kísérleti evidencia támasztotta alá.

12.1.1. A közös Zeeman-effektus

A XIX. század végén Zeeman holland fizikus a hidrogénszínkép tanulmányozása közben észrevette, hogy homogén mágneses tér hatására a színképvonalak kiszélesednek és felhasadnak.

A jelenség az atomi energianívók felhasadásával magyarázható. A klasszikus elektrodinamikából ismeretes, hogy a köráram mágneses teret kelt. Az atomban az $\underline{L}$ impulzusmomentummal rendelkező elektron elemi köráramot képvisel, amelynek mágneses tere a kör felületére merőleges irányban

$$B = If = \left(\frac{-ev}{2\pi r} \right) r^2 \pi = -\frac{e}{2m_e} r m_e v. \quad (12.1)$$

Ennek alapján az $\underline{L}$ impulzusmomentumhoz tartozó elemi mágneses momentum

$$\underline{M}^L = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{\hbar} \underline{L} \equiv -\mu_B \frac{1}{\hbar} \underline{L}, \quad (12.2)$$

illetve a z komponens:

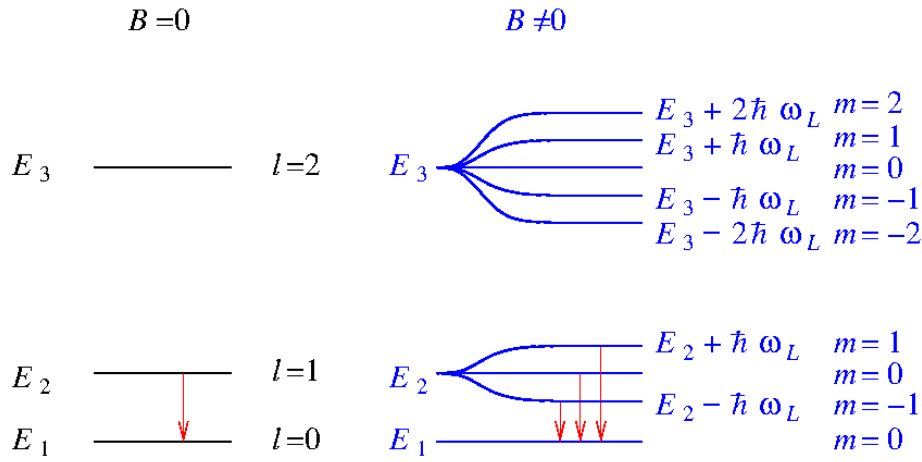
$$M_z^L = -\frac{e\hbar}{2m_e} \frac{1}{\hbar} L_z \equiv -\mu_B \frac{1}{\hbar} L_z, \quad (12.3)$$

ahol a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ arányossági tényező neve: Bohr-magneton. Értéke: $9,27 \times 10^{-24}$ J/T.

A $\underline{B} = (0, 0, \mathcal{B})$ homogén mágneses tér hatást gyakorol a mágneses dipólusra. Az ennek megfelelő potenciális energia a

$$V_{m\acute{a}gn}^L = -(\underline{M}^L, \underline{B}) = \mu_B \frac{1}{\hbar} L_z \mathcal{B} = \mu_B m_\ell \mathcal{B} \quad (12.4)$$

alakba írható, amely – a teljes Hamilton-operátort módosítva – az atomi elektronnívók $[(2\ell + 1)\text{-szeres}]$ felhasadásához vezet. Tehát pl. a $\ell = 1$ nívó felhasadása háromszoros. Ezzel szemben a színeképek tanulmányozása arra a következtetésre vezetett, hogy az $\ell = 2$ nívó felhasadása *ötszörös* (ld. 12.1 ábra).



12.1. ábra. A közönséges Zeeman-effektus szemléltetése.

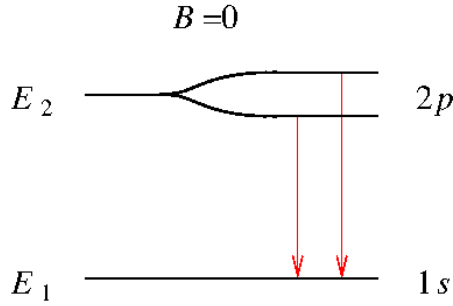
12.1.2. Anomális Zeeman-effektus

Bizonyos esetekben (pl. páratlan rendszámú atomok esetén) külső mágneses tér hiányában is észleltek nívófelhasadást a színeképek gondos tanulmányozása révén.

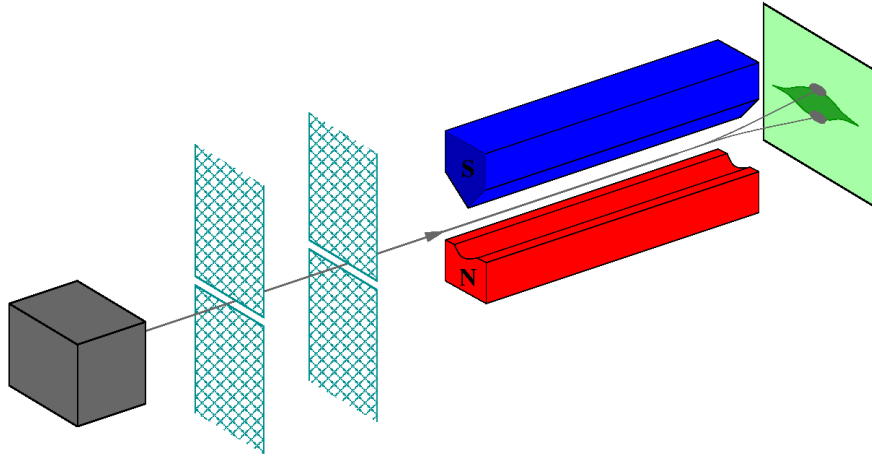
Úgy tűnt tehát, hogy az elektron egy további szabadsági fokkal rendelkezik, és ez saját impulzusmomentumban (*spin*ben) nyilvánul meg, amelyhez (töltött részecskéről lévén szó) saját mágneses momentum társul. Ez utóbbinak az atom belső mágneses terével való kölcsönhatása eredményezi aztán a megfigyelt dublett szerkezeteket (12.2).

12.1.3. Stern–Gerlach-kísérlet (1922)

Stern és Gerlach keskeny, ezüstatomokból álló nyalábot bocsátott át inhomogén mágneses téren. A tér az Ag-atom nyalábot *két részre* osztotta (lásd 12.3 ábra).



12.2. ábra. Az anomális Zeeman-effektus szemléltetése.



12.3. ábra. A Stern-Gerlach kísérlet vázlatos szemléltetése.

Mivel az Ag-atom zárt héjjal s azon kívül levő egyetlen elektronnal rendelkezik, amely az $n = 5$ és $\ell = 0$ kvantumszámmal jellemzett állapotban van, az ezüstatom teljes pályaimpulzusmomentuma ($\underline{L}$) zérus, az ebből eredő mágneses nyomaték ($\underline{M}^L$) tehát zérus. Ha létezik spin (saját impulzusmomentum), egyedül ez hordozhat mágneses nyomatékot ($\underline{M}^S$), amit meg lehet mérni *inhomogén* mágneses tér alkalmazásával. A mágneses kölcsönhatás potenciális energiája ugyanis

$$V_{\text{mágn}}^S = -(\underline{M}^S, \underline{B}), \quad (12.5)$$

és a nyalábra (az Ag-atomokra) ható erő

$$\begin{aligned} -\nabla V_{\text{mágn}}^S &= \nabla M_z^S \mathcal{B}(z) = (0, 0, F_z) \\ F_z &= M_z^S \frac{d\mathcal{B}(z)}{dz} \end{aligned} \quad (12.6)$$

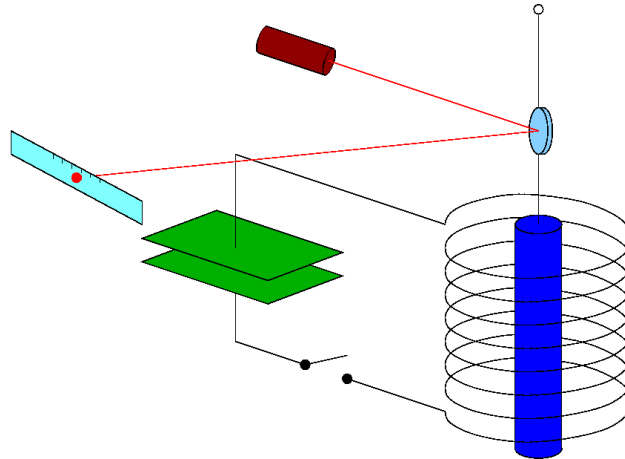
F_z az eltérülés mértékéből meghatározható, $d\mathcal{B}(z)/dz$ kísérleti adat, így M_z^S mérhető. A mérések $M_z^S = \mp\mu_B$ értéket szolgáltatottak az ezüst atom külső elektronjának mágneses momentumára. Ez az eredmény az elektron saját impulzusmomentumának z -komponenséhez feles kvantumszámot rendel, ugyanis

$$M_z^S = \mp\mu_B = -(2\mu_B)m_s \rightarrow m_s = \pm\frac{1}{2} \quad (12.7)$$

($m_s \in \mathbb{Z}$ a nyaláb legalább három részre való szakadását jelentené). Egyúttal kifejezi azt az érdekes körülményt is, hogy az elektron saját impulzusmomentumához *kétszer annyi* ($2\mu_B$) mágneses momentum tartozik, mint a pályamozgáshoz. Az elektron saját impulzusmomentumát $\mathbf{S}$ -sel jelölve, a spinből eredő mágneses momentum tehát a következőképpen írható:

$$\underline{M}^S = -2\mu_B \frac{1}{\hbar} \underline{S} \quad (12.8)$$

12.1.4. Einstein-de Haas kísérlet (1915)



12.4. ábra. Az Einstein-de Haas kísérlet vázlatos szemléltetése.

Einstein és de Haas eredetileg azt vizsgálta, vajon igaz-e az a feltételezés, hogy az anyagok mágnesezhetőségéért (a ferromágnességéért) az $\ell \neq 0$ impulzusmomentummal jellemezhető és ezért elemi köráramot képviselő (s így mágneses momentumot hordozó) elektronok pályá-impulzusmomentumának egyirányú beállása a felelős.

Ezt az eredményt erősíti meg a következő kísérlet is.

A 12.4 ábrán látható elrendezésben vékony szálon függő vashengert árammal átfolyt tekercsbe helyeztek. A tekercsben kialakuló mágneses tér egyirányba állítja be az (i -vel

jelölt) elemi köráramok mágneses momentumát, amelynek eredője egyenesen arányos az elemi impulzusnyomatékok eredőjével:

$$\frac{\sum_i |\underline{M}_i|}{\sum_i |\underline{L}_i|} = \frac{M}{L} = \mu_B/\hbar, \quad (12.9)$$

az arányossági tényező $1\mu_B$ Bohr-magneton (per $\hbar$).

A tekercsen átfolyó áram irányának megváltoztatása az elemi köráramoknak megfelelő parányi „iránytűk” (mágneses momentumok) átfordulását eredményezi, amely az elemi impulzusmomentumok ellentettre változásával jár együtt. Az impulzusmomentum megmaradásának törvénye szerint ezt az impulzusmomentum változást a henger mérhető elfordulása kompenzálja, amit a torziós szádra erősített tükör segítségével meg lehet figyelni és mérni ($\Delta L_{mért}$). Ugyancsak mérni lehet a vashenger mágnesezettségét és az átmágnesezésből eredő mágneses tér változást ($\Delta M_{mért}$). A két mérhető mennyiség arányára Einstein és de Haas a

$$\frac{\Delta M_{mért}}{\Delta L_{mért}} = 2\mu_B/\hbar \quad (12.10)$$

értéket kapták, amely a 2-es faktor megjelenése miatt csak úgy értelmezhető, hogy a ferromágnesség *nem* az elektronok pályaimpulzusmomentumával kapcsolatos, hanem az elektronok saját impulzusmomentumával, azaz spinjével. (Ezt az értelmezést csak később, Compton, Uhlenbeck, Goudschmidt, Pauli és Heisenberg munkássága révén sikerült megadni.)

12.2. A spinoperátor sajátértékei és sajátfüggvényei

A fenti eredmények alapján megérthetjük a 19. ábrán bemutatott nívóséma multiplisitasát. A $\underline{B} = (0, 0, \mathcal{B})$ z -irányú homogén mágneses térrel való kölcsönhatás révén keletkező

$$V_{mágn} = -(\underline{M}^L + \underline{M}^S, \underline{B}) = \mu_B \mathcal{B} \frac{1}{\hbar} (L_z + 2S_z) = \mu_B \mathcal{B} (m_\ell + 2m_s) \quad (12.11)$$

potenciális energiaoperátor $2(2\ell + 1)$ -szeres nívófelhasadást eredményez, amelyből $\ell = 1$ esetén az egyik nívó kétszeresen degenerált ($m_s = \pm 1/2$ és $m_\ell = \mp 1$).

A fenti eredmény implicite tartalmazza a spin z -komponensének sajátérték-egyenletét:

$$S_z \chi_s^{m_s} = \hbar m_s \chi_s^{m_s}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (12.12)$$

ahol $\chi_s^{m_s}$ a spinoperátor négyzetének is sajátfüggvénye:

$$\underline{S}^2 \chi_s^{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_s^{m_s}, \quad s = \frac{1}{2}. \quad (12.13)$$

A spinoperátor a pálya-impulzusmomentummal azonos felcserélési szabályoknak tesz eleget:

$$\begin{aligned}
[S_x, S_y] &= i\hbar S_z, \\
[S_z, S^2] &= 0. \\
[\underline{S}, \underline{r}] &= 0 \\
[\underline{S}, \underline{p}] &= 0 \\
[\underline{S}, \underline{L}] &= 0
\end{aligned} \tag{12.14}$$

Ez elegendő a spinoperátor és spinsajátfüggvény megalkotásához, amelyeknek a leginkább használatos reprezentációban felírt alakját levezetés nélkül közöljük $\underline{S} = \hbar \underline{\sigma}/2$, $\underline{\sigma}$ komponensei az ún. *Pauli-matrixok*:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{12.15}$$

$$\begin{aligned}
[\sigma_x, \sigma_y] &= 2i\sigma_z \\
[\sigma_z, \sigma^2] &= 0
\end{aligned} \tag{12.16}$$

$$\begin{aligned}
\alpha &\equiv \chi_{1/2}^{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \\
\beta &\equiv \chi_{1/2}^{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{12.17}$$

Ortonormalitás:

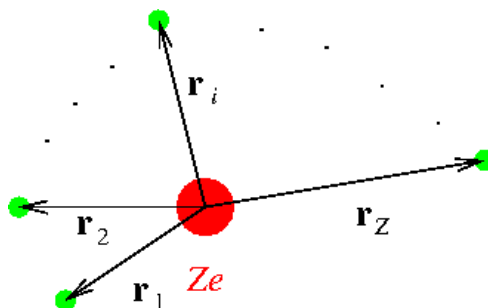
$$\begin{aligned}
\chi_s^{m_s*} \chi_{s'}^{m'_s} &= \delta_{ss'} \delta_{m_s m'_s} \\
s &= \frac{1}{2}, \quad m_s = \pm \frac{1}{2}.
\end{aligned} \tag{12.18}$$

13. fejezet

Periódusos rendszer. Atomok

Ebben a fejezetben sokat fogunk hivatkozni a máshonnan már ismert Pauli-elvre, amely szerint két elektron nem lehet ugyanabban az állapotban, azonban ezt csak később, az 15 fejezetben fogjuk belátni.

Az eddigiek elegendők ahhoz, hogy a kvantummechanika alapján kvalitatíve értelmezzük a *periódusos rendszert*, amely a fizikának és kémiának sokáig rejtélyét képezte.



13.1. ábra. Atomi kordináták egy atommag körül.

Tekintsünk egy Z –rendszámú atomot, amely Z számú elektront tartalmaz (13.1 ábra). Az atom Hamilton operátora

$$H_Z(1, 2, \dots, Z) = \sum_{i=1}^Z H(i) + \sum_{i \neq j}^Z V(i, j) \quad (13.1)$$

alakban írható fel, ahol

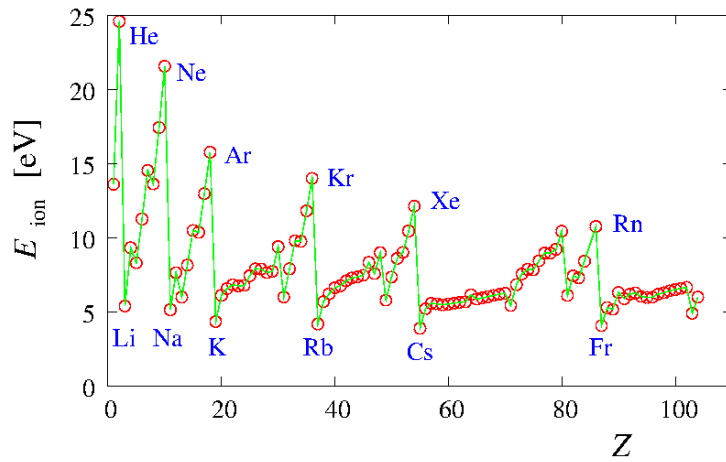
$$V(i, j) = k \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (13.2)$$

két elektron (taszító) Coulomb-kölcsönhatását jelenti, míg

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{r_i} - k\frac{Ze^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{r_i} - k\frac{(\sqrt{Z}e)^2}{r_i} \quad (13.3)$$

az i -edik elektron kinetikus energiáját, valamint a Ze töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\epsilon_0$). Elhanyagolva a $V(i, j)$ elektronkölcsönhatási tagot, felírhatjuk a Z rendszámú atom E_Z (közelítő) kötési energia képletét:

$$E_Z \approx E_1 \sum_{i=1}^Z \frac{1}{n_i^2}. \quad (13.4)$$



13.2. ábra. Atomok első ionizációs energiája a rendszám függvényében eV egységekben. Az adatok forrása: [1]

Amennyiben nem működne a Pauli-elv, és minden elektron az $n_i = 1$ -es (alap)állapotot foglalhatná el, akkor a képlet a kötési energiára monoton változást jósolna Z -ben, ellentétben a tapasztalt *periódikus* változással (13.2. ábra). Az atomok fizikai és kémiai tulajdonságai, így a kötési energiák is, periódikusan változnak a Z rendszám függvényében. A periódusokat lezáró elem jele, a Z rendszám és a ΔZ a 13.1 táblázatban található.

Az 13.1 és 13.2 táblázatban előforduló számok hasonlósága szembeszökő, és reményt nyújt arra nézve, hogy egyedül a Pauli-elv alkalmazásával megérthetjük a periódusos rendszerben kifejeződő fizikai és kémiai szabályosságokat. Ehhez azonban még egy fizikai megjegyzést kell tennünk. A magasabb héjakban csoportosuló, valamint a magasabb impulzusmomentummal rendelkező elektronok a magtól távolabbra helyezkednek el, mint az alacsonyabb héjban levő társaik. Ennek következtében számukra az effektív magtöltés

elem	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
ΔZ		8	8	18	18	32

13.1. táblázat. A nemesgázok rendszáma és távolságuk.

főhéj	K	L	M	N	alhéj	s	p	d	f
n	1	2	3	4	ℓ	0	1	2	3
$2n^2$	2	8	18	32	$2(2\ell + 1)$	2	6	10	14

13.2. táblázat. Az atomhéjakon található pályák és degeneráltságuk.

kisebb, le van árnyékolva a belső pályán mozgó társaik által. Így az egyes elektronok valójában egy $V(r) = -Ze^2/r + z_{nl}(r)e^2/r$ potenciáltérben mozognak, ahol a $z_{nl}(r)$ árnyékoló függvény állapotfüggő. Mindez azt eredményezi, hogy az elektronok energiája kis mértékben az ℓ mellékkvantumszámtól is függ.

Ezek után a periódusos rendszert a következőképpen írhatjuk le.

- *Első periódus:* $n = 1$, $\ell = 0$. Az (1s) héjban mindössze $2 \cdot 1^2 = 2$ elektron lehet. A H-atom esetén megkezdődik, és a He-atommal már le is záródik az $n = 1$ -es főhéj.
- *Második periódus:* $n = 2$, $\ell = 0, 1$. Az $n = 2$ -es főhéjban $2 \cdot 2^2 = 8$ elektron foglalhat helyet. A héj betöltődése az energetikailag kedvezőbb helyzetet jelentő (2s) alhéj betöltődésével kezdődik (Li-atom). A Be-atommal befejeződik a (2s) alhéj feltöltődése, így a B-atommal megkezdődik a következő alhéj, a (2p) felépülése (B, C, N, O). Az alhéjba tartozó elektronok száma a F-atom esetén öt, míg a maximális betöltöttség – 6 elektron a (2p) héjon – a neon (Ne) esetén valósul meg.
- *Harmadik periódus:* $n = 3$, $\ell = 0, 1$. Ebben a periódusban ugyanúgy 8 elem foglal helyet mint az előzőben, mivel csak az s és p alhéj töltődik be. A periódus Na-mal kezdődik, Mg-mal folytatódik, ahol a 3s alhéj telítetté válik. Ezután a 3p alhéj feltöltődésével folytatódik a periódus (Al, Si, P, S), amelynek utolsó előtti eleme a halogének csoportjába tartozó klór (Cl), míg az utolsó a nemesgáz argon (Ar).
- *Negyedik periódus:* $n = 4$, $\ell = 0$; $n = 3$, $\ell = 2$. Ebben a periódusban előbb az energetikailag kedvezőbb 4s héj töltődik be: K, Ca. Ezután folytatódik a még üres (3d) alhéj feltöltődése a szkandiummal (Sc); az alhéj fokozatos betöltődése olyan fontos fémeket ad, mint a Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ezután a 4p héj következik. A periódus utolsó előtti eleme a halogén Br, az utolsó a nemesgáz Kr.

- Hasonló módon épül föl az 5. *periódus*, amelyben először az (5s) héj töltődik be (Rb, Sr), majd folytatódik a (4d) héj feltöltődése (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh), amely a Pd-mal záródik. Ez utóbbi elem mégsem nemesgáz, mivel a (4d) héj a közelfekvő (5s) szint miatt nem stabilis, más elektronokkal való kölcsönhatása révén könnyen átrendeződik. A periódus utolsó előtti eleme a jód (J, vagy I), amelyben egy elektron hiányzik ahhoz, hogy az (5p) héj teljesen betöltődjön. A betöltődés a nemesgáz xenonnal (Xe) valósul meg.
- A 6. *periódusban* a (6s), (5d), valamint a (6p) héjak töltődnek fel, kezdve az alkáli fém típusú céziummal (Cs), folytatódva a földfémekhez tartozó báriummal (Ba), utolsó előtti elemként az antimonnal (At), végén pedig a nemesgáz típusú emanációval (Em), vagy másnéven radonnal (Rn). Az (5f) és (5g) pályák üresen maradnak a magas impulzusmomentumhoz tartozó szintek magas energiaszükséglete miatt.
- A 7. *periódus* összes elemét nem ismerjük, mivel az ide tartozó elemek atommagjai nagy töltésük miatt instabilak. Mindenesetre a (7s) héj töltődik fel az első oszlopba tartozó franciummal (Fr), és a második oszlopba tartozó rádiummal (Ra). Ezután az (5f) héj feltöltődése indul be: Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, stb.

Mármost könnyen megérthetjük a periódusos rendszer bizonyos jellegzetességeit. A nemesgázok *lezárt* elektronkonfigurációval rendelkeznek, ezért nem mutatnak vegyülésre hajlandóságot, még önmagukkal sem. A nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr, Xe) atomos állapotban vannak.

Az első oszlopba tartozó alkáli fémeknek {nemesgáz + külső elektron} szerkezete van. Ezért érthető, hogy heves reakciókra képes az utolsó előtti oszlopban álló halogénnel, amelyeknek viszont eggyel kevesebb elektronjuk van a nemesgáz konfigurációhoz képest. (Sók képződnek.)

Az alkáli *fémeket* azért hívjuk fémnek, mert könnyen leadható külső elektronnal rendelkeznek. Mint későbbi tanulmányainkban látni fogjuk, a fémes jelleggel azok az elemek rendelkeznek, amelyek le tudnak adni egy vagy két elektront a vezetési sávba. A második oszlopba tartozó *kétvegyértékű* földfémek már *két* elektronjuk révén tudnak vegyületet képezni.

Az *egyvegyértékű* halogének *egy* elektron felvételével az energetikailag kedvezőbb nemesgáz konfiguráció kialakítására törekednek. Az elektronfelvétel nemfémes jelleget kölcsönöz ezen utolsó előtti oszlopba tartozó elemeknek (a halogének gáz-, ill. folyadék állapotban fordulnak elő).

Ezek után könnyen megérthetjük a kvantummechanikai tanulmányunkban eddig előfordult nevezetes elemek tulajdonságait, amelyeket elektronszerkezetük határoz meg.

Másik példa a Stern–Gerlach-kísérletben előforduló ezüst (Ag) atom elektronszerkezete, amely a következőképpen írható fel:

$$(1)^2(2)^8(3)^{18}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1. \quad (13.5)$$

A teljes pálya impulzusmomentum zérus, a teljes spin viszont $\ell_s = 1/2$, amelynek értékét a legkülső pályán levő egyetlen elektron határozza meg.

Az a tény, hogy rendszámban egymáshoz közel álló elemek teljesen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságot mutatnak, míg egymástól nagyon különböző rendszámú elemek hasonló fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, a fizikának és kémiának sokáig megoldatlan rejtélye volt. A periódusos rendszer értelmezését méltán tarthatjuk a kvantummechanika egyik diadalaként számon. A rendezőelv, mint láttuk, a Pauli-elv volt, amely az azonosság elvéből fakadt ld. 15.1 fejezet. Ezért kimondhatjuk, hogy a részecskék megkülönböztethetlensége nem tudásunk hiányos voltát tükrözi, hanem a természet egyik törvényét fejezi ki. A Pauli-elvnek nagy szerepe van a kémiai kötés, a telítettség, valamint a vegyértékek létrejöttében, ill. magyarázatában.

14. fejezet

Perturbációszámítás

14.1. Az időtől független perturbációszámítás

A közelítő módszerek közül kiemelkedően fontos a perturbációszámítás. Alkalmazására akkor van lehetőség, amikor a H Hamilton-operátor két részre bontható,

$$H = H_0 + V, \quad (14.1)$$

egy ún. nemperturbált részre, amelynek megoldása ismert:

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (14.2)$$

valamint egy V perturbációra, amelynek hatása „gyenge”.

Ebben az alfejezetben olyan perturbációkkal foglalkozunk, amelyek nem függenek az időtől. Ezt a fajta közelítő számítást első kidolgozójáról Schrödinger-féle perturbációszámításnak nevezzük. Két esetet különböztetünk meg aszerint, hogy a perturbálatlan probléma elfajult, vagy nem elfajult.

14.1.1. A perturbálatlan probléma nem elfajult esetében

Célunk a teljes Schrödinger-egyenlet

$$(H - E_k)\psi_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (14.3)$$

megoldásának előállítása a nemperturbált $\psi_k^{(0)}$ megoldások teljes rendszere szerint. (Végig feltesszük, hogy ez a rendszer spektruma diszkrét, jóllehet folytonos spektrum esetére is érvényesek a megállapítások.) Ennek érdekében bevezetünk egy $0 \leq \lambda \leq 1$ valós paramétert s az eredeti probléma helyett a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított probléma

$$(H_0 + \lambda V - E_k(\lambda))\psi_k(\lambda) = 0, \quad (14.4)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$.

A Schrödinger-féle perturbációs számítás *alapfeltevése* az, hogy az $E_k(\lambda)$ energia és a $\psi_k(\lambda)$ megoldás analitikus függvénye a λ (csatolási) állandónak, és így ezek hatványsorba fejthetők λ szerint:

$$\begin{aligned} E_k(\lambda) &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots, \\ \psi_k(\lambda) &= \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots. \end{aligned} \quad (14.5)$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig a keresett probléma megoldásait, amelyek a perturbáció „gyengesége” folytán konvergensek.) Helyettesítsük be ezt a sorfejtést a fenti Schrödinger-egyenletbe!

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_k^{(1)}) - \lambda^2 E_k^{(2)} - \lambda^3 E_k^{(3)} - \dots][\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots] = 0 \quad (14.6)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$. Tetszőleges λ -ra az egyenlet akkor elégíthető ki, ha λ minden hatványának együtthatója zérus:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^1 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^2 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(0)} = 0, \\ \lambda^3 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(3)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(2)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(3)}\psi_k^{(0)} = 0, \\ \dots : & \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ \lambda^n : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(n)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(n-1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(n-2)} - \dots - E_k^{(n)}\psi_k^{(0)} = 0. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Ezek azok az egyenletek, amelyek különböző rendben szukcesszíve meghatározzák az energiát, ill. a hullámfüggvényt. A nulladik rend, (λ^0) egyenlet, például azonosan megegyezik a nemperturbált problémával, amelyet ismerünk. A (λ^1) egyenletből az elsőrendű korrekciót kapjuk és így tovább. Ahhoz, hogy a megoldásokhoz lépésről-lépésre eljussunk, ki kell használni azt a tényt, hogy a nemperturbált megoldások, valamint a teljes megoldások (orto)normáltak:

$$\begin{aligned} \langle \psi_k^{(0)} | \psi_l^{(0)} \rangle &= \delta_{kl}, \\ \langle \psi_k | \psi_k \rangle &= 1, \end{aligned} \quad (14.8)$$

tetszőleges $k, l = 1, 2, \dots$ értékekre. Mármint ahhoz, hogy a $\psi_k \rightarrow \psi_k^{(0)}$, miközben $\lambda \rightarrow 0$ követelmény teljesüljön, a ‘kereszt-normát’ a következőképpen definiáljuk tetszőleges $k, l = 1, 2, \dots$ értékekre:

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k \rangle = 1 \quad (14.9)$$

Ebból viszont azonnal következik, hogy a különböző rendű megoldások a nemperturbált megoldásra ortogonálisak (összhangban azzal, hogy a különböző λ hatványok együtthatóinak el kell tűnnie):

$$\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(i)} \rangle = 0, \quad (14.10)$$

ahol $k = 1, 2, \dots$, illetve $i = 1, 2, \dots$. Ezek kihasználásával kaphatjuk meg a különböző korrekciókat. Pl. az elsőrendűt úgy, hogy (λ^1) -nel jelölt egyenletet balról beszorozzuk $\psi_k^{(0)*}$ -gal és integráljuk a változók szerint. Az így nyert

$$\langle \psi_k^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_k^{(0)} | (V - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.11)$$

egyenletből az első tag eltűnése miatt (H_0 hermitikus!) az elsőrendű energiakorrekció képlete:

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle. \quad (14.12)$$

Másrészt $j \neq k$ esetén a $\psi_j^{(0)*}$ -gal képezett matrixelem összefüggésből:

$$\langle \psi_j^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)}) \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} | (V - E_k^{(1)}) \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.13)$$

azaz az

$$(E_j^{(0)} - E_k^{(0)}) \langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle + \langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.14)$$

egyenletből a nullad- és elsőrendű megoldások átfedésére kapjuk:

$$c_{jk}^{(1)} \equiv \langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle = \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}, \quad (14.15)$$

Ezek az átfedési (ill. kifejtési együtthatók) felhasználhatók a hullámfüggvény elsőrendű korrekciójának meghatározására. Jól látszik, hogy miért volt szükséges feltételünk a nem elfajultság.

A hullámfüggvények kifejthető a $\psi_j^{(0)}$ -k teljes rendszere szerint:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_j c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)} = c_{kk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)}. \quad (14.16)$$

Az ismeretlen $c_{kk}^{(1)}$ együtthatót $\psi_k^{(1)}$ normáltsága rögzíti.

A hullámfüggvény első rendig korrekt kifejezése tehát ($\lambda = 1$):

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = (1 + c_{kk}^{(1)}) \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} \frac{\langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)}. \quad (14.17)$$

Az energia elsőrendig korrekt kifejezése pedig:

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} = E_k^{(0)} + \langle \psi_k^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \rangle. \quad (14.18)$$

14.1.2. A perturbálatlan probléma elfajult esetében

Abban az esetben, ha a perturbálatlan probléma k -adik szintje p -szeresen elfajult azaz

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \quad (14.19)$$

$k = 1, 2, \dots$, és $\alpha = 1, 2, \dots p$. Az előző megfontolások kismértékű változtatással érvényben maradnak. Az eredeti probléma helyett most is a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított problémát oldjuk meg,

$$(H_0 + \lambda V - E_{k\alpha}(\lambda))\psi_{k\alpha}(\lambda) = 0, \quad (14.20)$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a p -szeresen elfajult nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig, mint látni fogjuk, a keresett probléma már nem elfajult megoldásait.)

Az $E_{k\alpha}(\lambda)$ energiát és a $\psi_{k\alpha}(\lambda)$ megoldást (a perturbáció gyengesége folytán konvergens) hatványsorba fejtjük a λ csatolási állandó szerint:

$$\begin{aligned} E_{k\alpha}(\lambda) &= E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} + \dots \\ \psi_{k\alpha}(\lambda) &= \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (14.21)$$

Ezt a sorfejtést a megoldandó Schrödinger-egyenletbe helyettesítve a

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_{k\alpha}^{(1)}) - \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} - \lambda^3 E_{k\alpha}^{(3)} - \dots][\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \dots] = 0, \quad (14.22)$$

összefüggést kapjuk. A „ λ minden hatványának együtthatója zérus” feltételből nyerjük:

$$\begin{aligned} \lambda^0 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^1 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^2 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(2)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \lambda^3 : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(3)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(2)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(3)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \\ \dots : & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \lambda^n : & (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(n)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(n-1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(n-2)} - \dots - E_{k\alpha}^{(n)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \end{aligned} \quad (14.23)$$

A nulladik rend itt is azonosan megegyezik a nemperturbált problémával.

A (λ^1) -vel jelölt egyenletből az elsőrendű korrekciót úgy kapjuk, hogy balról beszorozzuk $\psi_{k\alpha'}^{(0)*}$ -gal és integráljuk a változók szerint. A kapott egyenlet

$$\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} \rangle + \langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle = 0, \quad (14.24)$$

első tagja eltűnik H_0 hermitikussága miatt, a második tag pedig a következő összefüggést szolgáltatja az elsőrendű energiakorrekció meghatározására:

$$E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle. \quad (14.25)$$

Ez $\alpha = \alpha'$ esetén akkor határozza meg az energiakorrekciót, ha $\alpha \neq \alpha'$ esetén egyben $\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V \psi_{k\alpha}^{(0)} \rangle = 0$ is teljesül. Azaz, ha a V perturbáció matrixelemei diagonálisak a perturbálatlan probléma $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ ($k = \text{fix}, \alpha = 1, 2, \dots, p$) sajátfüggvényeinek alterében.

Ez általában nem szokott teljesülni a rendelkezésre álló perturbálatlan megoldások esetén, viszont egy uniter transzformációval mindig található egy olyan bázis, amelyben V diagonális. Jelöljük ezt a bázist felülvonással, azaz $\alpha = 1, 2, \dots, p$ -re

$$\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} = \sum_{\alpha'=1}^p a_{\alpha\alpha'} \psi_{k\alpha'}^{(0)}, \quad (14.26)$$

már az a transzformált bázis, amelyre egyrészt kikötjük az ortonormalitást:

$$\delta_{\alpha\alpha'} = \langle \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | \bar{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha'''} \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.27)$$

$$= \sum_{\alpha''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha''} = \sum_{\alpha''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha''\alpha'}^T, \quad (14.28)$$

(amely eredmény mátrix alakban felírt formájából látszik legkönnyebben, hogy az $\mathbf{a}$ matrix uniter: $\underline{I} = \underline{a}^* \underline{a}^T \rightarrow \underline{a}^* = (\underline{a}^T)^{-1}$: unitaritási feltétel), másrészt megköveteljük, hogy a potenciál-matrix diagonális legyen:

$$E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \langle \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | V \bar{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \rangle = \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* a_{\alpha'\alpha'''} \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.29)$$

$$= \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^p a_{\alpha\alpha''}^* V_{k\alpha'', k\alpha'''} a_{\alpha'''\alpha'}^T, \quad (14.30)$$

ahol bevezettük a

$$V_{k\alpha'', k\alpha'''} = \langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \rangle \quad (14.31)$$

jelölést a potenciál-matrixra. Matrix alakba írva (és elhagyva a k állapotindexet) kapjuk az áttekinthetőbb

$$\underline{E}^{(1)} = \underline{a}^* \underline{V} \underline{a}^T \quad (14.32)$$

egyenletet, amely az $\underline{a}^* = (\underline{a}^T)^{-1}$ uniter-feltétel kihasználásával

$$\underline{a}^T \underline{E}^{(1)} = \underline{V} \underline{a}^T \quad (14.33)$$

formába írható, azaz (továbbra is elhagyva a fix k indexet, és emlékezve arra, hogy $\underline{E}^{(1)}$ diagonális) a

$$\sum_{\alpha'=1}^p V_{\alpha\alpha'} a_{\alpha''\alpha'} - E_{\alpha''}^{(1)} a_{\alpha''\alpha} = 0 \quad (14.34)$$

homogén lineáris egyenlet rendszert kaptuk az ismeretlen $a_{\alpha\alpha'}$ együtttható-matrix meghatározására. Ennek triviálistól különböző megoldása akkor van, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_{\alpha}^{(1)} & V_{12} & \dots & V_{1p} \\ V_{21} & V_{22} - E_{\alpha}^{(1)} & \dots & V_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{p1} & V_{p2} & \dots & V_{pp} - E_{\alpha}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \quad (14.35)$$

ahol $\alpha = 1, 2, \dots, p$ és $k = \text{fix}$) ún. *szekuláris determináns* eltűnik. Ez a feltétel elegendő a p -számú (nem feltétlen különböző) $E_{k\alpha}^{(1)}$ energiakorrekció meghatározására, amely révén a teljes energia elsőrendig korrekt értéke

$$E_{k\alpha} = E_k^{(0)} + E_{k\alpha}^{(1)} \quad (14.36)$$

A hullámfüggvény elsőrendű korrekcióját az uniter transzformációnak alávetett, teljes rendszert képező nemperturbált probléma sajátfüggvényei szerinti kifejtéssel

$$\psi_{k\alpha}^{(1)} = \sum_{j\alpha'} c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)} \bar{\psi}_{j\alpha'}^{(0)} \quad (14.37)$$

határozhatjuk meg a fentebb vázolt módon. E kifejtést behelyettesítve a $\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)}$ -al felírt (λ^1) -vel jelölt egyenletbe, majd balról $\psi_{l\alpha''}^{(0)*}$ -gal ($l \neq k$) beszorozva és integrálva a változókra, az ismeretlen $c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)}$ együttthatókra a

$$c_{k\alpha,j\alpha'}^{(1)} = \frac{\langle \psi_{k\alpha}^{(0)} | V \psi_{j\alpha'}^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (14.38)$$

képletet nyerjük, amely révén a hullámfüggvény elsőrendig korrekt alakja a következő:

$$\psi_{k\alpha} = \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} + \psi_{k\alpha}^{(1)} = (1 + c_{k\alpha;k\alpha}^{(1)}) \bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)} + \sum_{j \neq k} \sum_{\alpha'} \frac{\langle \psi_{k\alpha}^{(0)} | V \psi_{j\alpha'}^{(0)} \rangle}{E_j^{(0)} - E_k^{(0)}} \bar{\psi}_{j\alpha'}^{(0)}. \quad (14.39)$$

Itt $c_{k\alpha;k\alpha}^{(1)}$ a normálásból határozható meg.

Az elsőrendű korrekciók gyakran elegendő felvilágosítással szolgálnak a perturbáció okozta effektusokról.

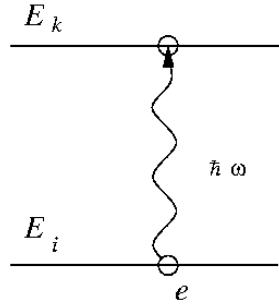
14.2. Időfüggő perturbációszámítás

Amennyiben egy atomot fénnel besugárzunk, a foton elektromágneses tere erőhatást gyakorol a $-e$ töltésű elektronra. A mágneses erőhatás az alapállapotban lévő elektronra sokkal kisebb, mint az elektromos, ezért jó közelítésben a fénysugárzás hatását az elektromágneses tér

$$\underline{\mathcal{E}} = \underline{\mathcal{E}}_0 \sin \omega t \quad (14.40)$$

elektromos komponense okozza. Az elektronra gyakorolt erő és az ennek következtében keletkező potenciális energia egy $\underline{r}$ távolság megtétele után a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} -\nabla V &= \underline{F} = -e\underline{\mathcal{E}} \\ V(\underline{r}, t) &= \int_0^{\underline{r}} \underline{F} d\underline{s} = \underline{F} \underline{r} = e(\mathcal{E}_{0x}x + \mathcal{E}_{0y}y + \mathcal{E}_{0z}z) \sin \omega t. \end{aligned} \quad (14.41)$$



14.1. ábra. A fény okozta gerjesztés szemléltetése.

Az elektron energiájának operátora

$$H = H_0(\underline{r}) + V(\underline{r}, t), \quad (14.42)$$

ahol H_0 meghatározza az elektron $\varphi_i(\underline{r})$ stacionárius állapotait,

$$H_0(\underline{r})\varphi_i(\underline{r}) = E_i\varphi_i(\underline{r}), \quad (14.43)$$

amelyeket ismertnek tételezünk fel. Az elektromágneses tér okozta $V(t)$ potenciális energia időfüggő, ezért az

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_i(\underline{r}, t)}{\partial t} = [H_0(\underline{r}) + V(\underline{r}, t)] \Psi_i(\underline{r}, t) \quad (14.44)$$

állapotegyenlet nem szeparálható az $\underline{r}$ és t koordinátákban. (A továbbiakban az $\underline{r}$ függés explicit feltüntetésétől általában eltekintünk, mert r jelölést fogunk használni a futó

állapotindex kvantumszámra.) Ez azt is jelenti, hogy egy $\Psi_i(t)$ állapot nem írható fel a $\varphi_i e^{-\frac{i}{\hbar} E_i t}$ stacionárius alakban, energiája nem lesz örökké E_i . A $\Psi_i(t)$ állapot időbeli változásának ismeretére azonban mégis szükségünk van az atomszínképek és az intenzitásviszonyok megértéséhez.

A megoldást az időfüggő (Dirac-féle) perturbációs számítás segítségével kapjuk meg.

Mivel a $\varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}$ stacionárius megoldások teljes rendszert képeznek, kifejtethetjük szerintük a keresett $\Psi_i(t)$ állapotokat:

$$\Psi_i(t) = \sum_r c_{ri}(t) \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}, \quad (14.45)$$

ahol az állapot nemtriviális időfüggését a kifejtési együtthatókra hárítottuk át. A megoldást a

$$\Psi_i(0) = \varphi_i \quad (14.46)$$

kezdeti feltétellel rögzítjük, ami a kifejtési együtthatókra a

$$c_{ri}(0) = \delta_{ri} \quad (14.47)$$

feltételt szolgáltatja (sajátállapotból indulunk).

A (14.45) alatti Ansatz-ot behelyettesítve az állapotegyenletbe, nyerjük:

$$\sum_r i\hbar \left(\frac{\partial c_{ri}(t)}{\partial t} - \frac{i}{\hbar} E_r c_{ri}(t) \right) \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t} = \sum_r c_{ri}(t) [E_r + V(t)] \varphi_r e^{-\frac{i}{\hbar} E_r t}. \quad (14.48)$$

Egyszerűsítve, valamint mindkét oldalt balról $\varphi_k^* \exp(iE_k t/\hbar)$ stacionárius állapotfüggvénnyel beszorozva és a térkoordinátákra kiintegrálva kapjuk a következő összefüggést:

$$\sum_r i\hbar \frac{\partial c_{ri}}{\partial t} \delta_{kr} e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_r)t} = \sum_r c_{ri} \langle \varphi_k | V \varphi_r \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_k - E_r)t}. \quad (14.49)$$

Bevezetve a $V_{kr} = \langle \varphi_k | V \varphi_r \rangle$ és $\omega_{kr} = (E_k - E_r)/\hbar$ jelöléseket és elvégezve a bal oldali összegzést, kapjuk a kifejtési együtthatókat meghatározó

$$\frac{dc_{ki}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \sum_r V_{kr}(t) c_{ri} e^{i\omega_{kr}t} \quad (14.50)$$

egyenletrendszer, amely ekvivalens az állapotegyenlettel. Az időfüggő perturbációs számítás alapját képező (14.50) alatti egyenletet integrálás után szukszcesszív approximációval oldhatjuk meg abban az esetben, ha a perturbáló $V(t)$ potenciál gyenge (azaz a $V_{kr}(t)$ matrixelemek kicsik):

$$c_{ki}^{(n+1)}(t) = c_{ki}^{(n)}(0) + \frac{1}{i\hbar} \sum_r \int_0^t V_{kr}(\tau) e^{i\omega_{kr}\tau} c_{ri}^{(n)}(\tau) d\tau. \quad (14.51)$$

Amennyiben a $V(t)$ perturbáció gyenge (azaz $V_{kr}t/\hbar \ll 1$), a rendszer egy ideig a kiinduló állapot közelében marad. Ezért nulladik közelítésben az átmeneti valószínűséget megadó kifejtési együtthatót a következőképpen vehetjük fel:

$$c_{ri}^{(0)}(t) = \delta_{ri}. \quad (14.52)$$

Ezt behelyettesítve a (14.51)-ik egyenlet jobb oldalába, az átmeneti amplitúdóra első rendben a következő kifejezést kapjuk:

$$c_{ki}^{(1)}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau. \quad (14.53)$$

Tehát annak valószínűsége (első rendben), hogy a $t = 0$ időpillanatban E_i energiával rendelkező állapotban levő rendszer t ideig tartó $V(t)$ perturbáció hatására átkerül az E_k energiájú állapotba, a következő ($i \neq k$):

$$W^{(1)}(i \rightarrow k) = \left| c_{ki}^{(1)}(t) \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2. \quad (14.54)$$

Amennyiben $V_{ki} = 0$, az átmenet *elsőrendben tiltott*. Ilyenkor az átmenet valószínűségéről a másodrendű amplitúdó ad felvilágosítást:

$$c_{ki}^{(2)}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t V_{ki}(\tau) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau + \frac{1}{(i\hbar)^2} \sum_r \int_0^t \int_0^\tau V_{kr}(\tau) V_{ri}(\tau') e^{i[\omega_{kr}\tau + \omega_{ri}\tau']} d\tau' d\tau, \quad (14.55)$$

amely első és második tagja $i \neq k$ esetén zérus, a harmadik tag pedig igen kicsi a kölcsönhatási matrixelem négyzetének megjelenése miatt.

14.2.1. Indukált abszorpció és emisszió

Alkalmazási példaként kiszámítjuk a fény által okozott (indukált) abszorpció és emisszió valószínűségét az ($i \rightarrow k$) átmenet esetén, első rendben. Az elektron-fény kölcsönhatás révén az elektron x irányú elmozdulásakor $V(x, t) = e\mathcal{E}_{0x}x \sin \omega t$ (perturbációs) potenciális energiára tesz szert. (Hasonló megfontolások tehetők az y és z -irányú elmozdulások esetén.) Ezt beírva a (14.54) egyenletbe, kapjuk

$$\begin{aligned} W_x^{(1)}(i \rightarrow k) &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \int_0^t \sin \omega \tau e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \int_0^t \frac{1}{2i} (e^{i\omega\tau} - e^{-i\omega\tau}) e^{i\omega_{ki}\tau} d\tau \right|^2 = \\ &= \frac{e^2 \mathcal{E}_{0x}^2}{\hbar^2} |x_{ki}|^2 \left| \frac{1}{2(\omega + \omega_{ki})} (e^{i(\omega + \omega_{ki})t} - 1) - \frac{1}{2(\omega_{ki} - \omega)} (e^{i(\omega_{ki} - \omega)t} - 1) \right|^2. \end{aligned} \quad (14.56)$$

Az indukált emisszió és abszorpció valószínűsége tehát függ az

$$x_{ki} = \langle \varphi_k | x \varphi_i \rangle = \int \varphi_k^*(r) x \varphi_i(r) dr \quad (14.57)$$

matricelemtől. Minthogy az elektron y és z irányban is mozoghat, átmenet az $i \rightarrow k$ állapotok között csak akkor jöhet létre, ha az x_{ik} , y_{ik} , z_{ik} koordináta átmeneti matrixelemek közül valamelyik nem zérus. Ez *kiválasztási szabályok* megállapítását teszi lehetővé, amellyel később foglalkozunk.

Könnyen belátható, hogy a (14.56) alatti átmeneti valószínűség időtől függő része akkor vesz fel nagy értéket, ha a nevezők zérushoz közelítenek. Ebből a tényből kapjuk a Bohr által heurisztikusan bevezetett *frekvencia-feltételeket*,

$$\omega_{ki} - \omega \approx 0 \quad \rightarrow \quad E_i + \hbar\omega \approx E_k \quad (14.58)$$

a *fényabszorpció*, és

$$\omega_{ki} + \omega \approx 0 \quad \rightarrow \quad E_i \approx E_k + \hbar\omega \quad (14.59)$$

az *indukált fényemisszió* jelenségére.

14.2.2. Kiválasztási szabályok

Mint az imént említettük, első rendben megengedett átmeneteket az jellemez, hogy legalább az egyik alábbi egyenlőtlenség teljesül:

$$x_{ki} \neq 0, \quad y_{ki} \neq 0, \quad z_{ki} \neq 0. \quad (14.60)$$

A kiválasztási szabályokat a harmonikus oszcillátoron szemléltetjük. Elegendő csak az x koordináta matrixelemét vizsgálni:

$$x_{n'n} = \langle \varphi_{n'} | x \varphi_n \rangle \neq 0, \quad (14.61)$$

ahol

$$\varphi_n = c_n e^{-\xi^2/2} u_n(\xi) \quad (14.62)$$

a harmonikus oszcillátor sajátfüggvényeit jelenti a korábban (ld. 8.3.2 fejezet) bevezetett jelölésekkel:

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x, \quad \omega = \sqrt{\frac{D}{m}}, \quad c_n = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{(1/4)} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \quad (14.63)$$

Az $u_n \equiv H_n$ Hermite-polinomra (a Schrödinger-egyenlet megoldás során) megismertük az alábbi összefüggést,

$$u_n''(\xi) - 2\xi u_n'(\xi) + 2n u_n(\xi) = 0. \quad (14.64)$$

Célszerű ezt átírni a következő formába:

$$u_{n+1} = 2\xi u_n - 2n u_{n-1}, \quad (14.65)$$

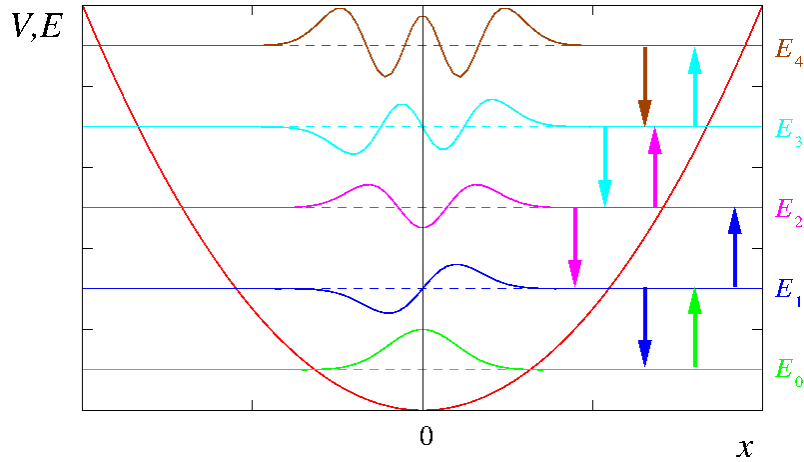
amelyből az első két tag, $u_0 = 1$ és $u_1 = 2\xi$, ismeretében az összes Hermite-polinom leszámaztatható.

Ezen előkészítés után a matrixelemet könnyű kiszámolni:

$$\begin{aligned} x_{n'n} &= \frac{c_{n'} c_n}{m\omega/\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} u_{n'}(\xi) \xi u_n(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{c_n}{c_{n+1}} \langle \varphi_{n'} | \varphi_{n+1} \rangle + n \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{c_n}{c_{n-1}} \langle \varphi_{n'} | \varphi_{n-1} \rangle = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \left[\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n',n+1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n',n-1} \right]. \end{aligned} \quad (14.66)$$

A harmonius oszcillátorra vonatkozó kiválasztási szabály, mivel az $y_{n'n}$ és $z_{n'n}$ matrixelemekre is ugyanez az eredmény adódik,

$$n \rightarrow n \pm 1. \quad (14.67)$$



14.2. ábra. A harmonius oszcillátor kiválasztási szabályainak (lehetséges átmeneteinek) szemléltetése. A vastag nyilak jelölik a lehetséges átmeneteket.

A harmonikus oszcillátor abszorpciós és emissziós színeke tehát *egyetlen* vonalat tartalmaz olyan ν frekvencián, amely pontosan megegyezik az oszcillátor klasszikus $\nu_0 = \omega/2\pi = \sqrt{\frac{D}{m}}/2\pi$ frekvenciájával:

$$\nu = \frac{E_{n+1} - E_n}{h} = \frac{E_n - E_{n-1}}{h} = \frac{\omega}{2\pi} = \nu_0. \quad (14.68)$$

A valóságban az ideális harmonikus oszcillátor eset csak közelítőleg valósul meg, ezért az oszcillátor (vibrációs) színekép mindig tartalmaz ν_0 mellett halványabb vonalakat is (anharmonikus oszcillátor).

15. fejezet

Többrészecskes rendszerek

15.1. Az azonosság elve

A mikrovilágban előforduló objektumok (elemi részecskék, elektronok, atomok, atommagok stb.) nagyfokú hasonlóságot mutatnak egymáshoz. A tapasztalat szerint ezen mikrorendszerek nemcsak hasonlóak, hanem minden tekintetben *azonosak* is egymással. Az egyik elektron olyan, mint a másik, ugyanazon tömeggel, töltéssel és más fizikai jellemzőkkel rendelkezik. A Holdról, vagy a meteoritokból származó ásványokat alkotó elemek azonosak a Föld bármely pontján találhatóakkal (az elemek rendszerbe foglalhatók).

Makroszkópikus világunkban előforduló fizikai rendszerek közül ilyen nagyfokú hasonlóság leginkább pl. egy hegedű húrjával kapcsolatban figyelhető meg: adott anyagú, hosszúságú, feszességű húr mindig ugyanazon a hangon fog megszólalni, függetlenül attól, hogy hol és mikor készítették. Az azonosság elve élesen ellentmond az atomok bolygómodellként való elképzelésének. Amíg Naprendszerünk számtalan olyan változatban megvalósulhat, amelyek a kezdeti feltételek kismértékű eltérésében különböznek csak, addig egy vasatom alapállapotban csak egyféleképpen valósulhat meg. Minden kisebb perturbáció arra nézve, hogy a vasatombeli elektronok mozgását megzavarja, hatástalan addig, amíg a közölt energia éppen nem elegendő a vasatom egyik gerjesztett állapotának létrehozásához.

A mikroobjektumok azonosságát tehát a perturbációkkal szembeni nagyfokú stabilitásával magyarázhatjuk, ami végső soron a fizikai mennyiségek kvantáltságával függ össze. (Ez viszont, legalábbis ami a zérusponti [alapállapot] energiát illeti, a határozatlansági elvvel kapcsolatos. Az azonosság elve tehát végső soron a (9.48-9.51) csererelációk egyik megnyilvánulási formája. Mindez azonban nagyon áttételesen függ csak össze, ezért leghelyesebb az azonosság elvét egy teljesen független alapelvnek tekinteni.)

Vizsgáljuk most meg, milyen matematikai következménnyel jár az azonosság elve a kvantummechanikában. Mivel az előbbiek szerint a kvantummechanikában határozott pályáról nem beszélhetünk [nem tudjuk nyomon követni (elvileg sem!) az egyes elemi

részecskéket], ezért pl. *két* azonos részecskéből álló rendszer $\Psi(1, 2)$ állapotfüggvénye ugyanazt az állapotot kell jelentse, mint $\Psi(2, 1)$. Azaz, minden mérés szempontjából azonosnak kell lenni a két állapotnak, amit a következő két egyenlettel fejezhetünk ki:

$$|\Psi(1, 2)|^2 = |\Psi(2, 1)|^2 \quad (15.1)$$

és

$$|\langle \Phi | \Psi(1, 2) \rangle|^2 = |\langle \Phi | \Psi(2, 1) \rangle|^2. \quad (15.2)$$

(Az első egyenlet a térbeli megtalálási valószínűségek azonosságát, a második pedig a mérésekkel szembeni azonosságot fejezi ki.)

A fenti egyenletekből az következik, hogy a két hullámfüggvény csak egy egységnyi abszolút értékű konstansszorzóban térhet el egymástól:

$$\Psi(1, 2) = k\Psi(2, 1) = k^2\Psi(1, 2). \quad (15.3)$$

Ebből következik, hogy $k^2 = 1 \rightarrow k = \pm 1$, azaz

$$\Psi(1, 2) = \begin{cases} +\Psi(2, 1) & \text{szimmetrikus, (bozonok)} \\ -\Psi(2, 1) & \text{antiszimmetrikus, (fermionok)} \end{cases} \quad (15.4)$$

a két részecske felcseréléssel szemben.

Kimondhatjuk tehát az azonosság elvéből fakadó matematikai tételt: *a kvantummechanikában csak olyan reguláris függvények írják le fizikai állapotot, amelyek szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak az azonos részecskék (változóinak) felcserélésével szemben.*

Az azonosság elvéből fakadó további tételek:

15.1. Tétel *Azonos részecskéből álló fizikai rendszer energiaoperátora mindig szimmetrikus: $H(1, 2) = H(2, 1)$.*

Bizonyítás. Tekintsük a

$$H(1, 2)\Psi(1, 2) = i\hbar \frac{\partial \Psi(1, 2)}{\partial t} \quad (15.5)$$

Schrödinger-egyenletet. Cseréljük fel az 1-es részecskét 2-sel. Kapjuk a

$$H(2, 1)\Psi(2, 1) = i\hbar \frac{\partial \Psi(2, 1)}{\partial t} \quad (15.6)$$

Schrödinger-egyenletet. Használjuk ki az állapotfüggvény azonosság elve következtében meglévő szimmetriáját a $1 \leftrightarrow 2$ koordináta cserével szemben. Kapjuk:

$$\pm H(2, 1)\Psi(1, 2) = \pm i\hbar \frac{\partial \Psi(1, 2)}{\partial t}. \quad (15.7)$$

Egyszerűsítve a mindkét oldalon előforduló $\pm$ -szal és kivonva a felcserélés előtti Schrödinger-egyenletet az iménti Schrödinger-egyenletből, kapjuk a szimmetrikusságot jelentő $H(2, 1) = H(1, 2)$ egyenletet. $\square$

15.2. Tétel *A (8.9) állapotegyenletnek mindig létezik szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus megoldása.*

Bizonyítás. Legyen $\Omega(1, 2)$ egy megoldás, azaz

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(1, 2)}{\partial t} = H(1, 2)\Omega(1, 2). \quad (15.8)$$

Ekkor viszont $\Omega(2, 1)$ is megoldás, hiszen

$$i\hbar \frac{\partial \Omega(2, 1)}{\partial t} = H(2, 1)\Omega(2, 1) = H(1, 2)\Omega(2, 1), \quad (15.9)$$

ahol kihasználtuk az előző tételt. Minthogy két megoldás szuperpozíciója is megoldás, a

$$\Psi(1, 2) = \Omega(1, 2) \pm \Omega(2, 1) \quad (15.10)$$

megoldás már a kívánt szimmetriát fogja mutatni. $\square$

15.2. A Pauli-elv

Az előző fejezetben láttuk: az azonosság elve megköveteli, hogy a hullámfüggvény azonos részecskék változóinak felcserélésével szemben szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus legyen. Azt is megállapítottuk, hogy az állapotegyenlet őrzi a hullámfüggvény szimmetriáját. Azaz, amennyiben pl. egy azonos részecskékből álló rendszer állapotfüggvénye szimmetrikus volt egy adott időpillanatban, akkor ez a szimmetria megőrződik az idők végezetéig. Felmerül tehát a kérdés, hogy elektronokból álló részecskerendszerek (elektron)hullámfüggvénye vajon milyen szimmetriatulajdonságot mutat két elektron felcserélése esetén.

A kérdést legkönnyebben egy héliumatomhoz hasonlító, kételektronos modell segítségével válaszolhatjuk meg.

A két elektront rendre 1 illetve 2-vel jelölve a héliumatom energiaoperátora a következőképpen írható:

$$H_{\text{He}}(1, 2) = H(1) + H(2) + V(1, 2), \quad (15.11)$$

ahol

$$V(1, 2) = k \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (15.12)$$

a két elektron (taszító) Coulomb kölcsönhatását jelenti,

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{r_i} - k \frac{2e^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{r_i} - k \frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i} \quad (15.13)$$

pedig az i -edik elektron kinetikus energiáját és a $2e$ töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\epsilon_0$).

Az említett modellproblémát úgy kapjuk, hogy az elektronok közti kölcsönhatást kikapcsoljuk: $V(1,2) = 0$. [A modellprobléma révén a hullámfüggvény szimmetriájára nyert eredmény a valóságos esetre is igaz marad.] Az energiaoperátor két olyan „hidrogénatom” Hamilton operátorából áll, amelyben e^2 helyett $e'^2 = (\sqrt{2}e)^2$ szerepel. Így a

$$[H(1) + H(2)]\varphi_{ab}(1,2) = E_{ab}\varphi_{ab}(1,2) \quad (15.14)$$

Schrödinger-egyenlet, azaz modellproblémánk sajátenergia értékeit azonnal felírhatjuk $(e')^4 = 4e^4$ miatt

$$E_{ab} = 4E_1 \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right) \quad (15.15)$$

alakban, ahol n_a és n_b jelenti a két elektron (1 vagy 2) által elfoglalt energiaszintek kvantumszámait $E_1 = -m_e(ke^2)^2/2\hbar^2 = -13,6$ eV; $n_a, n_b = 1, 2, \dots$

Az elektronok térbeli viselkedését jellemző $\varphi_{ab}(1,2)$ sajátfüggvények a $H(i)$ operátor normált $\varphi_a(i)$ sajátfüggvényeiből állíthatók elő a kívánt kétféle szimmetriával:

$$\begin{aligned} \varphi_{sz}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)), \\ \varphi_{as}(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)). \end{aligned} \quad (15.16)$$

Alapállapotban mindkét elektron a legmélyebb állapotban van:

$$n_a = n_b = 1 \quad \rightarrow \quad \varphi_a = \varphi_b \quad \rightarrow \quad \varphi(1,2) = \varphi_{sz}. \quad (15.17)$$

Azt kaptuk, hogy a hullámfüggvény térbeli (ún. „téryszerű”) része *szimmetrikus* kell legyen. Azonban egy elektron nemcsak a három térbeli szabadsági fokkal rendelkezik, hanem, amint azt az előző fejezet végén láttuk, az ettől teljesen független kétféle spin szabadsági fokkal is. A (modell)probléma *teljes* hullámfüggvényének így tartalmaznia kell a kétrészecske spinfüggvényeket is:

$$\Psi(1,2) = \varphi_{sz}(1,2)\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2). \quad (15.18)$$

A kérdés tehát az, hogy a kétrészecske spinoperátorához tartozó $\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2)$ spinsajátfüggvény milyen szimmetriával rendelkezik.

Egyszerű megfontolással beláthatjuk, hogy a $\chi_{1/2}^{\pm 1/2}(i)$ egyrészecske spinfüggvényekből négy különböző kétrészecske spinfüggvény-kombináció állítható elő. Ezek közül három az $\ell_s = 1$ teljes kétrészecske spinkvantumszámhoz tartozik, a három különböző

$m_s = (1, 0, -1)$ spinvetület kvantumszámnak megfelelően:

$$\begin{aligned}\chi_1^1(1, 2) &= \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \\ \chi_1^{-1}(1, 2) &= \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) \\ \chi_1^0(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \right].\end{aligned}\quad (15.19)$$

Ezek tehát mind szimmetrikusak az $1 \leftrightarrow 2$ felcseréléssel szemben.

Az $\ell_s = m_s = 0$ -hoz tartozó egyetlen kombináció,

$$\chi_0^0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \right), \quad (15.20)$$

viszont antiszimmetrikus.

Pauli volt az, aki elsőként felismerte és megfogalmazta azt, hogy az előbbi eredmény általánosan igaz:

A természetben csak antiszimmetrikus elektronállapotok valósulnak meg (Pauli-elv).

[Későbbi tanulmányainkban fogjuk látni, hogy bármely típusú feles spinű azonos részecskékből álló kvantummechanikai rendszer antiszimmetrikus hullámfüggvénnyel rendelkezik; ezek a *fermionok*, amelyek a Fermi-Dirac statisztikát elégítik ki (elektron, pozitron, nukleon, stb.). A Bose-Einstein statisztikának engedelmesskedő egész spinű (azonos) részecskékből álló rendszer hullámfüggvénye két részecske felcserélésével szemben pedig szimmetrikus. Ezek a *bozonok* (foton, pion, stb).]

A Pauli-elvnek van egy másik, szemléletes megfogalmazása is:

Atomon, vagy molekulán belül két elektron sohasem fordulhat elő azonos állapotban (Pauli-féle kizárási elv).

E megfogalmazás érvényességét, amely atommagokon belüli nukleonokra is vonatkoztatható, a következőképpen láthatjuk be.

Jelöljük a -val egy elektron atomon belüli összes kvantumszámát: $a \equiv \{n_a, \ell_a, m_{\ell_a}, s_a, m_{s_a}\}$. Ekkor a (spint is tartalmazó) $\psi_a(i)$ és $\psi_b(k)$ ($i, k = 1, 2$) egyelektron függvényekből felépíthető legáltalánosabb kételektron függvény a következő:

$$\Psi(1, 2) = c_{aa}\psi_a(1)\psi_a(2) + c_{ab}\psi_a(1)\psi_b(2) + c_{ba}\psi_b(1)\psi_a(2) + c_{bb}\psi_b(1)\psi_b(2), \quad (15.21)$$

ahol az együtthatók az illető állapot előfordulási valószínűségével kapcsolatosak. A fenti állapot akkor lesz antiszimmetrikus, azaz $\Psi(1, 2) = -\Psi(2, 1)$, ha az együtthatókat a következőképpen választjuk meg: $c_{aa} = c_{bb} = 0$, $c_{ab} = -c_{ba} = c$. Az antiszimmetritás követelményének kielégítése tehát megköveteli a $|c_{aa}|^2 = |c_{bb}|^2 = 0$ valószínűségek eltűnését, amely éppen a Pauli-féle kizárási elv fennállását jelenti.

A kapott hullámfüggvény determináns formában is felírható, mivel

$$\Psi(1, 2) = c [\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] = c \begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix}. \quad (15.22)$$

(A c konstans a normálási feltételből lehet meghatározni.)

Eredményünket általánosíthatjuk N elektron esetére is. Általában egy N elektronból (vagy nukleonból) álló rendszer leírására jó közelítést szolgáltat az az N -részesecske determináns, az ún. *Slater-determináns* hullámfüggvény, amely a spint is tartalmazó egyelektron (egynukleon) hullámfüggvényekből az ún. *spinpályákból* épül fel:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = c \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (15.23)$$

Ez a felírási mód a szimmetria követelménynek egzaktul eleget tesz, viszont a Schrödinger-egyenletet csak közelítőleg elégíti ki:

$$[H(1, 2, \dots, N) - E] \Psi(1, 2, \dots, N) \approx 0. \quad (15.24)$$

15.3. A héliumatom

Írjuk fel a He-atom energiaoperátorát

$$H_{\text{He}} = H_0 + V \quad (15.25)$$

formában (ld. (15.11-15.13) egyenletek)! A "perturbálatlan" operátor, amelynek sajátérték problémája ismeretes,

$$H_0 = H(1) + H(2) \quad (15.26)$$

alakban írható, ekkor

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_{\underline{r}_i} - k \frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i}, \quad (15.27)$$

ahol $i = 1, 2$, a perturbációt okozó operátor pedig az elektronok taszító kölcsönhatásából adódik:

$$V = k \frac{e^2}{r}, \quad (r = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|, \quad k = 1/4\pi\epsilon_0). \quad (15.28)$$

A H_0 perturbálatlan probléma a kicserélődés következtében kétszeresen elfajult ($p = 2$). Ez azt jelenti, hogy a $(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0$ sajátérték-egyenlet két ($\alpha = 1, 2 \equiv p$) lineárisan független megoldással rendelkezik, amelyek mindegyikéhez ugyanaz az $E_k^{(0)}$ nemperturbált energia tartozik. A nemperturbált megoldások $\varphi_a(i)$ hidrogénszerű függvények szorzatából építhető fel, és mind $\psi_{k1}^{(0)}(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$, mind $\psi_{k2}^{(0)}(1, 2) = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ megoldás, ugyanazon $E_k^{(0)} = E_a + E_b = 4E_1(1/n_a^2 + 1/n_b^2)$ sajátértékkel ($E_1 = -13,6\text{eV}$). A perturbálatlan probléma általános megoldása ezek lineárkombinációiból fog állni:

$$\bar{\psi}_{k\alpha}^{(0)}(1, 2) = a_{\alpha 1} \psi_{k1}^{(0)}(1, 2) + a_{\alpha 2} \psi_{k2}^{(0)}(1, 2) \quad (15.29)$$

ahol $\alpha = 1, 2$, és a normalizációs feltétel miatt az együtthatókra fennáll az

$$a_{\alpha 1}^2 + a_{\alpha 2}^2 = 1 \quad (15.30)$$

megszorítás.

Az elektronkölcsönhatás energiát módosító hatását elsőrendű perturbációs számítással vesszük figyelembe, amelynek egyenletei ($V_{ij} = \langle \psi_{ki}^{(0)} | V | \psi_{kj}^{(0)} \rangle$, $i, j = 1, 2$)

$$\begin{aligned} a_{\alpha 1}(V_{11} - E_{\alpha}^{(1)}) + a_{\alpha 2}V_{12} &= 0, \\ a_{\alpha 1}V_{21} + a_{\alpha 2}(V_{22} - E_{\alpha}^{(1)}) &= 0, \end{aligned} \quad (15.31)$$

(14.35) alapján meghatározzák mind az ismeretlen $a_{\alpha 1}$, $a_{\alpha 2}$ együtthatókat, mind az elsőrendű energiakorrekciót:

$$E_{\alpha}^{(1)} \equiv E_{k\alpha}^{(1)} \simeq E_{k\alpha} - E_k^{(0)} = E_{k\alpha} - E_a - E_b \quad (15.32)$$

$E_{k\alpha}$ pedig a k -ik állapot egzakt energiáját jelenti). A fenti homogén lineáris algebrai egyenletrendszer triviálistól különböző megoldásait akkor kapjuk meg, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_{\alpha}^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_{\alpha}^{(1)} \end{vmatrix} \quad (15.33)$$

szekuláris determináns eltűnik.

Észrevéve, hogy

$$V_{11} = V_{22} \equiv C = ke^2 \int \frac{|\varphi_a(\underline{r}_1)|^2 |\varphi_b(\underline{r}_2)|^2}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \approx 34 \text{eV} \quad (15.34)$$

az elektronok töltéseloszlásából származó *Coulomb*-kölcsönhatási energia, valamint a

$$V_{12} = V_{21} \equiv K = ke^2 \int \frac{\varphi_a^*(\underline{r}_1) \varphi_b(\underline{r}_1) \varphi_a(\underline{r}_2) \varphi_b^*(\underline{r}_2)}{|\underline{r}_1 - \underline{r}_2|} d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 > 0 \quad (15.35)$$

matricelemek a klasszikus analógiával nem rendelkező ún. *kicserélődési* kölcsönhatás következtében jönnek létre, $D = 0$ -ból következik $(C - E_{\alpha}^{(1)})^2 = K^2$, azaz

$$\begin{aligned} E_{k\alpha}^{(1)} &= E_{\alpha}^{(1)} = C \pm K, \\ a_{11} &= +a_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ a_{21} &= -a_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (15.36)$$

Azt kaptuk, hogy a V perturbáció a K kicserélődési kölcsönhatás révén feloldotta a Pauli elv okozta degenerációt, s így a k -ik állapot első rendig korrekt energiája két szintre, az

$$\begin{aligned} E_{k1} &= E_k^{(0)} + E_{k1}^{(1)} = E_a + E_b + C + K, & (\text{para}) \\ E_{k2} &= E_k^{(0)} + E_{k2}^{(1)} = E_a + E_b + C - K, & (\text{orto}) \end{aligned} \quad (15.37)$$

képlet szerint felhasadt. Az állapotok ennek megfelelően szétválnak egy szimmetrikus

$$\bar{\psi}_{k1}^{(0)}(1, 2) = \varphi_{sz}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \quad (15.38)$$

para, $S = 0$ szinglett, és egy antiszimmetrikus

$$\bar{\psi}_{k2}^{(0)}(1, 2) = \varphi_{as}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \quad (15.39)$$

orto, $S = 1$, triplett térszerű résszel rendelkező részre.

A Pauli-elv miatt az előbbihez antiszimmetrikus ($S = 0$) spinfüggvény, az utóbbihoz szimmetrikus ($S = 1$) kétrészecske spinfüggvény társul. Mivel a (mágneses nyomatékuk révén megvalósuló) spin-spin kölcsönhatás két elektron között kicsi, átmenet a *szingulett* ($S = 0$) állapotból a *triplett* ($S = 1$) állapotba ritkán valósul meg. Ezért kezdetben a héliumgázt két különálló komponensből összetett gáznak gondolták a spektroszkópusok és *orto*-, ill. *para*-héliumnak nevezték el ezt a két típust (orto-hélium az ($S = 1$) spintriplett).

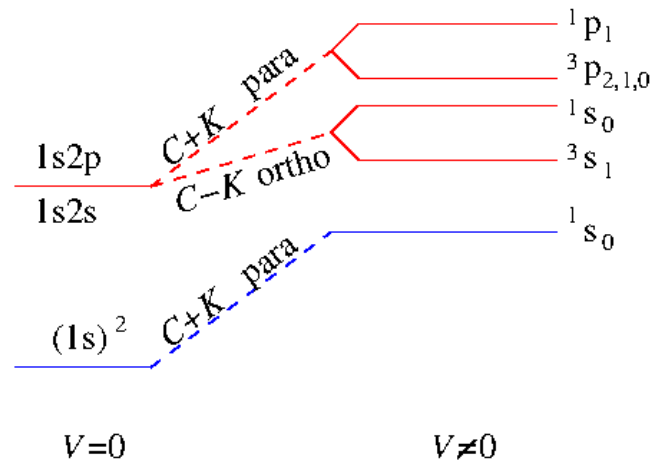
A héliumatom teljes (nulladrendű) hullámfüggvénye tehát a következő analitikus formában írható fel:

$$\psi_{He}^{orto}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \begin{cases} \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)] \\ \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) \end{cases} \quad (15.40)$$

és

$$\psi_{He}^{para}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)] \quad (15.41)$$

Az, hogy az eredetileg elfajult energianívók milyen irányba tolódnak el, természetesen C és K előjelétől és nagyságától függ. A C Coulomb integrál *pozitív*, mivel az integrandusz pozitív. (Fizikailag is ezt várjuk.) A K kicserélődési integrál nagysága a $\varphi_a\varphi_b$ egyrészecske állapotok átfedésétől függ: az (egyrészecske) alapállapot ($n_a = 1$)



15.1. ábra. A hélium atom nívósémája. A szintfelhasadás a Coulomb-taszítás és a spin-pálya kölcsönhatás következménye.

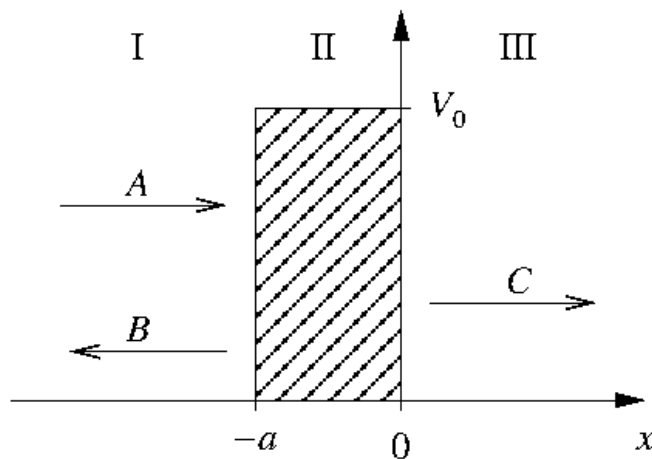
és egy magasan gerjesztett (egyrészecske) állapot esetén ($n_b = \text{nagy}$) nyilván kicsi lesz az (n_a, n_b) kétrészecske szinthez tartozó K kicserélődési energia. Explicit számolások megmutatják, hogy az alacsonyan fekvő nívókra ($n_a, n_b \sim 1, 2, \dots$) K is *pozitív*, és valamivel *kisebb* C -nél. A legmélyebben fekvő alapállapot *para-hélium* (ld. 15.1 ábra, ahol a $^{2S+1}L_J$ jelölés alkalmazzuk a kételektron állapot jellemzésére; S, L, J a megfelelő $\underline{S} = \underline{s}_1 + \underline{s}_2$, $\underline{L} = \underline{l}_1 + \underline{l}_2$, $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$ operátorokhoz tartozó kvantumszámok). (Orto alapállapot nem valósul meg a természetben) Az első gerjesztett $E_1 + E_2$ szint felhasad egy $E_1 + E_2 + C + K$ *para*- és egy $E_1 + E_2 + C - K$ *orto*-hélium állapotra. Ez utóbbi metastabil 10^4 s élettartammal, mivel alapállapotba való átmenete kiválasztási szabályok által (ld. 14.2.2 fejezet) első rendben tiltott. [Az első gerjesztett para-nívó is metastabil $\tau = 19.7$ ms élettartammal.]

16. fejezet

Szórási jelenségek

Ez az eset akkor valósul meg, amikor a szórási (=pozitív energiájú) állapotban levő részecske különböző potenciálú térrészekkel találkozik. Itt most azt az esetet vizsgáljuk, amikor a részecske mozgása során *egyetlen* egydimenziós potenciálon szóródik, amin részben áthalad, részben visszaverődik.

16.1. Szóródás egydimenziós potenciálgáton



16.1. ábra. Egydimenziós potenciálgát.

Legyen a derékszögű potenciál magassága V_0 , szélessége a (16.1 ábra):

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & -a \leq x \leq 0 \\ 0 & \text{egyébként.} \end{cases} \quad (16.1)$$

Klasszikus esetben egy m tömegű, E kinetikus energiájú részecske mindenképpen visszapattan a gátról, ha $E < V_0$, máskülönben áthalad felette.

Osszuk fel a teret három részre:

I: $x < -a$

II: $-a < x < 0$

III: $0 < x$.

A különböző térrészre vonatkozó hullámfüggvényeket a térrész számával fogjuk indexelni.

A kvantummechanika (s így a természet is) megengedi azonban, hogy véges valószínűsége legyen egy $E < V_0$ áthaladásnak, ill. egy $E > V_0$ visszaverődésnek. Ezt a következőképpen láthatjuk be.

A szórás (visszaverődést és áthaladást) a Schrödinger egyenlet írja le:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x). \quad (16.2)$$

A potenciálmentes térrészekben a pozitív energiájú részecske $p = \hbar k = \sqrt{2mE}$ impulzus sajátállapotban van, s így az aszimptotikus megoldások a következők:

$$\begin{aligned} \psi_I &= Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \\ \psi_{III} &= Ce^{ikx} \end{aligned} \quad (16.3)$$

Tudjuk, hogy a ψ_I hullámfüggvény A amplitúdójú része (a 16.1. ábrán nyíllal jelölt) balról jobbra haladó (beeső) részecske-hullámnak felel meg, a B amplitúdójú része pedig a visszavert részecske-hullámnak. Hasonlóképpen, ψ_{III} a potenciálgáton áthaladt részecske-hullámnak felel meg. Az A, B, C amplitúdók további fizikai jelentésének megállapítása céljából képezzük az áramsűrűséget az I-es és a III-as térrészben:

$$J_x = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla_x \Psi^* - \Psi^* \nabla_x \Psi), \quad (16.4)$$

az áramsűrűségekre $x \leq -a$ esetén

$$J_I(x) = v(|A|^2 - |B|^2) \equiv J_{\text{be}} - J_{\text{vissza}}, \quad (16.5)$$

$x < 0$ esetén

$$J_{III}(x) = v|C|^2 \equiv J_{\text{át}}, \quad (16.6)$$

képleteket nyerjük, ahol $v = \hbar k/m$ a részecske sebességét jelenti. Mivel a fenti áramsűrűségek x -től függetlenek, ezeket az egyes térrészekben levő nettó részecskefluxusként interpretálhatjuk, ami jól összeegyeztethető avval a fenti megállapítással, hogy A a beeső,

B a visszvert, C pedig az áthaladt részecske amplitúdója. Így a visszaverődési (reflexiós) együtthatót az

$$R = \frac{J_{\text{vissza}}}{J_{\text{be}}} = \frac{|B|^2}{|A|^2}, \quad (16.7)$$

az áthaladási (transzmissziós) tényezőt a

$$T = \frac{J_{\text{át}}}{J_{\text{be}}} = \frac{|C|^2}{|A|^2} \quad (16.8)$$

képlet definiálja. Megmaradás miatt $J_{\text{be}} = J_{\text{át}} + J_{\text{vissza}}$, amiből $R + T = 1$ következik.

R és T meghatározása érdekében szükségünk van a potenciálgáton belüli megoldásra, ψ_{II} -re, amely kapcsolatot teremt ψ_{I} és ψ_{III} között. Minthogy a középső tartományban ($-a \leq x \leq 0$) a potenciál konstans, a részecske erőmentes térben mozog, következésképpen szintén impulzussajátállapotban van. A megoldás $-a \leq x \leq 0$ esetén, ezért az előzőekhez hasonlóan (formálisan) szabad síkhullám:

$$\psi_{\text{II}} = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x} \quad (16.9)$$

ahol most az $\alpha = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ impulzus attól függően valós, vagy imaginárius, hogy $E - V_0$ értéke pozitív, vagy negatív.

Kapcsolatot a különböző térrészbeli megoldások és amplitúdóik között azon regularitási követelmény szolgáltat, miszerint a megoldásoknak és első deriváltjaiknak a potenciál véges szakadási helyein meg kell egyezniük:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(-a) &= \psi_{\text{II}}(-a), \quad \text{ill.} \quad \psi'_{\text{I}}(-a) = \psi'_{\text{II}}(-a) \\ \psi_{\text{II}}(0) &= \psi_{\text{III}}(0), \quad \text{ill.} \quad \psi'_{\text{II}}(0) = \psi'_{\text{III}}(0), \\ Ae^{-ika} + Be^{ika} &= Fe^{-i\alpha a} + Ge^{i\alpha a}, \quad \text{ill.} \quad k(Ae^{-ika} - Be^{ika}) = \alpha(Fe^{-i\alpha a} - Ge^{i\alpha a}), \\ F + G &= C, \quad \text{ill.} \quad \alpha(F - G) = kC. \end{aligned} \quad (16.10)$$

F és G eliminálása után egyszerű számolással a következő két egyenletet nyerjük a számunkra érdekes C/A , ill. B/A amplitúdó arányokra:

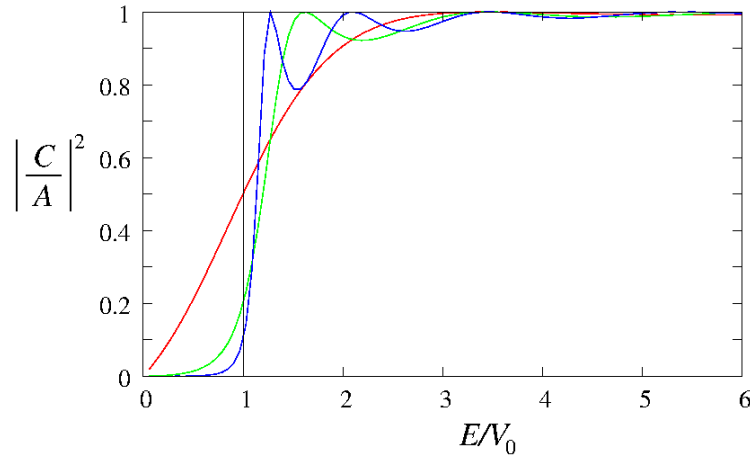
$$\frac{C}{A} = e^{-ia(k \mp \alpha)} + \frac{B}{A} \frac{\alpha \mp k}{\alpha \pm k} e^{ia(k \pm \alpha)}, \quad (16.11)$$

amelyekből

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \frac{(k^2 - \alpha^2)(1 - e^{i2\alpha a})}{(k + \alpha)^2 - (k - \alpha)^2 e^{i2\alpha a}} e^{-i2ak}, \\ \frac{C}{A} &= \frac{4k\alpha e^{i(\alpha - k)a}}{(k + \alpha)^2 - (k - \alpha)^2 e^{i2\alpha a}} \end{aligned} \quad (16.12)$$

adódik. Így a szórásra jellemző R és T mennyiségek:

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{4k^2\alpha^2}{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2 \alpha a} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{4E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 \alpha a} \right]^{-1} \\ T &= \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{(k^2 - \alpha^2)^2 \sin^2 \alpha a}{4k^2\alpha^2} \right]^{-1} = \left[1 + \frac{V_0^2 \sin^2 \alpha a}{4E(E - V_0)} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (16.13)$$



16.2. ábra. Áthaladási együttható egy $mV_0a^2/\hbar^2 = 4$ (piros), 8 (zöld), 12 (kék) potenciálgát esetén.

Könnyen meggyőződhetünk arról, hogy $R + T = 1$, ami a részecske(áramsűrűség) megmaradást fejezi ki.

$E \rightarrow V_0$, azaz $\alpha \rightarrow 0$ esetén a $\sin \alpha a \sim \alpha a$ sorfejtéssel az áthaladási valószínűség a potenciál átlátszóságára jellemző

$$T(E \rightarrow V_0) = \left[1 + \frac{mV_0a^2}{2\hbar^2} \right]^{-1} \quad (16.14)$$

képlettel adható meg, ami egy véges, 0 és 1 közötti értéket szolgáltat. (Látjuk, hogy fizikai várakozásunkkal összhangban egy részecske nem tud áthaladni a falon, ha $m \rightarrow \infty$, $V_0 \rightarrow \infty$, ill. $a \rightarrow \infty$.)

Az $E > V_0$ tartományban, növekvő E esetén T oszcillál az egység és egy ehhez alulról közelítő burkológörbe között (16.2 ábra). Tökéletes áthaladást (zérus visszaverődést) csak $\alpha a = \pi, 2\pi, \dots$ esetén kapunk. Minthogy ez a megállapítás V_0 előjelétől független, *vonzó potenciálvölgy esetén is van visszaverődés.*

A transzmissziós együttható $0 < E < V_0$ tartománybeli viselkedésének megállapítása céljából alkalmazzuk az $\alpha = i\beta$ helyettesítést, ahol $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Ekkor

$$T = \left| \frac{C}{A} \right|^2 = \left[1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \beta a}{4E(V_0 - E)} \right]^{-1} \quad (E < V_0). \quad (16.15)$$

Ez a képlet monoton csökkenést jósol az áthaladás valószínűségére $T(E \rightarrow V_0)$ fenti értékétől zérusig, amit $E = 0$ esetén ér el (ld. 16.2 ábra, ahol a transzmissziós viszonyokat tüntettük fel három meglehetősen „homályos” potenciálra, amelynél $mV_0a^2/\hbar^2 = 4, 8, 12$).

Amennyiben $\beta a \gg 1$, azaz a gát széles és/vagy magas E -hez viszonyítva, a fenti képlet (a $\sinh x = [\exp(x) - \exp(-x)]/2$ definíció miatt) a következő egyszerűbb és gyakorta használt formában írható:

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\beta a} \quad (E \ll V_0 \text{ és/vagy } \beta a \gg 1). \quad (16.16)$$

Az, hogy $E < V_0$ esetén is van véges valószínűsége a részecske áthaladásának a potenciálgáton, tisztán kvantummechanikai effektus, és a részecskék hullámtermészetéből következik. Ennek az *alagúteffektus* néven ismeretes jelenségnek fontos szerep jut a szilárdtestek, molekulák és atommagok tulajdonságainak megértésében (hidegemisszió, spontán ionizáció, molekuláris reakciók, α -bomlás, maghasadás, stb.)