# 1 A lineáris harmonikus oszcillátor

Az egydimenziós harmonikus oszcillátor potenciálja

$$V(x) = \frac{1}{2} D x^2 \ , \tag{1}$$

ahol $D$ az erőállandó (direkciós erő). A *klasszikus mechanika* alapján, a fenti potenciálban egy $m$ tömegű részecske $\omega = \sqrt{D/m}$ frekvenciájú harmonikus rezgést végez, így (1) a következő alakban is írható,

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2} x^2 \ , \tag{2}$$

azaz a Hamilton függvény

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \ . \tag{3}$$

A $t = 0$ időpontban zérus kitérést feltételezve, az ismert klasszikus megoldás

$$x(t) = A \sin(\omega t) \ , \tag{4}$$

ahol $A$ a rezgés amplitúdója, mely az energiával az

$$E = \frac{m\omega^2}{2} A^2 \tag{5}$$

kapcsolatban áll. Nyilvánvaló, hogy az energia ill. az amplitúdó folytonosan változhatnak.

A *kvantummechanikai* tárgyalás szerint a

$$H\psi = E\psi \tag{6}$$

sajátérték problémát kell megoldanunk, ahol koordináta reprezentációban,

$$H(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \ . \tag{7}$$

Bevezetve a

$$q = \frac{x}{x_0} \quad \rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} = \frac{1}{x_0^2}\frac{d^2}{dq^2} \quad ,$$

változó transzformációt, a Hamilton operátort

$$H(q) = -\frac{\hbar^2}{2m x_0^2}\frac{d^2}{dq^2} + \frac{m\omega^2 x_0^2}{2} q^2 \quad , \tag{8}$$

alakra hozhatjuk. Célszerű az $x_0$ paramétert úgy megválasztani, hogy a fenti kifejezésben a $\frac{d^2}{dq^2}$ és a $q^2$ tagok együtthatói, az előjeltől eltekintve, megegyezzenek, azaz,

$$\frac{\hbar^2}{2m x_0^2} = \frac{m\omega^2 x_0^2}{2} \quad \longrightarrow \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \quad . \tag{9}$$

Ekkor a Hamilton operátor a

$$H(q) = \frac{\hbar\omega}{2}\left\{-\frac{d^2}{dq^2} + q^2\right\} \quad , \tag{10}$$

alakú lesz és a Schrödinger egyenletet

$$\left\{-\frac{d^2}{dq^2}+q^2\right\}\psi(q)=\eta\psi(q) \quad , \tag{11}$$

formában írhatjuk, ahol

$$\eta=\frac{2E}{\hbar\omega} \tag{12}$$

az energia helyett bevezetett dimenziótlan változó.

## 1.1 Megoldás Sommerfeld polinom módszerrel

Írjuk át a (11) sajátérték egyenletet a

$$\frac{d^2\psi\left(q\right)}{dq^2}+\left(\eta-q^2\right)\psi(q)=0 \tag{13}$$

differenciálegyenletre, melynek először a $q\rightarrow\pm\infty$ határesetben vett, ún. aszimptotikus megoldását keressük,

$$\frac{d^2\psi_a\left(q\right)}{dq^2}-q^2\psi_a(q)=0 \quad . \tag{14}$$

Felhasználva, hogy

$$\begin{aligned}\left(\frac{d}{dq}-q\right)\left(\frac{d}{dq}+q\right)&=\frac{d^2}{dq^2}+\frac{d}{dq}q-q\frac{d}{dq}-q^2\\&=\frac{d^2}{dq^2}-q^2+1\underset{q\rightarrow\pm\infty}{\longrightarrow}\frac{d^2}{dq^2}-q^2 \quad ,\end{aligned}$$

belátható, hogy a

$$\left(\frac{d}{dq}+q\right)\psi_a(q)=0 \quad\longrightarrow\quad \psi_a(q)=e^{-q^2/2} \tag{15}$$

a keresett reguláris aszimptotikus megoldás.

A következő lépésben az általános megoldást az aszimptotikus megoldás és egy ismeretlen függvény szorzataként keressük

$$\psi\left(q\right)=u\left(q\right)\psi_a(q)=u\left(q\right)e^{-q^2/2} \quad . \tag{16}$$

Ezt behelyettesítjük a (13) egyenletbe,

$$\frac{d^2\left(u\left(q\right)e^{-q^2/2}\right)}{dq^2}+\left(\eta-q^2\right)u\left(q\right)e^{-q^2/2}=0 \quad . \tag{17}$$

Elvégezve a megfelelő műveleteket,

$$\frac{d\left(u\left(q\right)e^{-q^2/2}\right)}{dq}=u'(q)e^{-q^2/2}-qu(q)e^{-q^2/2} \tag{18}$$

$$\frac{d^2\left(u\left(q\right)e^{-q^2/2}\right)}{dq^2}=u''(q)e^{-q^2/2}-2qu'(q)e^{-q^2/2}+(q^2-1)u(q)e^{-q^2/2} \quad , \tag{19}$$

az

$$u''(q) - 2qu'(q) + (\eta - 1)u(q) = 0 \quad , \tag{20}$$

egyenletet nyerjük. A továbbiakban feltételezzük, hogy az $u$ függvényre érvényes a folytonos függvénykalkulus:

$$u\left(q\right) = \sum_{r=0}^{\infty} c_r q^r \quad , \tag{21}$$

$$u'\left(q\right) = \sum_{r=1}^{\infty} r c_r q^{r-1} \quad \longrightarrow \quad 2qu'\left(q\right) = \sum_{r=0}^{\infty} 2r c_r q^r \quad , \tag{22}$$

$$u''\left(q\right) = \sum_{r=2}^{\infty} r\left(r-1\right) c_r q^{r-2} = \sum_{r=0}^{\infty} \left(r+1\right)\left(r+2\right) c_{r+2} q^r \quad . \tag{23}$$

A fenti kifejezéseket visszahelyettesítve a (20) egyenletbe a

$$\sum_{r=0}^{\infty} \left\{\left(r+1\right)\left(r+2\right) c_{r+2} - 2rc_r + (\eta - 1)c_r\right\} q^r = 0 \tag{24}$$

egyenletet kapjuk, melyből a

$$c_{r+2} = \frac{2r + 1 - \eta}{\left(r+1\right)\left(r+2\right)} c_r \tag{25}$$

rekurziós összefüggés adódik ($r = 0, 1, 2, \ldots$). Vegyük észre, hogy az $u$ függvény hatványsorában az $r$-ik tag együthatója az $r+2$-ik tag együtthatóját határozza meg, így a másodrendű differenciálegyenlet két független megoldását generálhatjuk a következő választással,

$$\begin{array}{llll} c_0 = 1 \quad , & c_1 = 0 & \longrightarrow & u \text{ páros függvény} \\ c_0 = 0 \quad , & c_1 = 1 & \longrightarrow & u \text{ páratlan függvény} \quad . \end{array}$$

Mivel $\psi_a$ páros függvény, a Schrödinger egyenlet megoldásai is vagy páros vagy páratlan függvények lesznek, összhangban a szimmetrikus potenciálra kimondott korábbi tétellel. Másrészt viszont $r \to \infty$ esetén a rekurziós összefüggés közelíthető a

$$c_{r+2} \sim \frac{2}{r} c_r \tag{26}$$

kifejezéssel, mely az $e^{q^2}$ függvény hatványegyütthatóira jellemző rekurziós reláció:

$$e^{q^2} = \sum_{r=0}^{\infty} \frac{q^{2r}}{r!} = \sum_{r=0,2,\ldots} \frac{q^r}{(r/2)!} \quad \longrightarrow \quad c_{r+2} = \frac{2}{r+2} c_r \underset{r \to \infty}{\longrightarrow} \frac{2}{r} c_r \quad .$$

Következésképpen könnyen belátható, hogy az $u$ megoldás tetszőleges pontossággal közelíti az

$$u\left(q\right) \sim f\left(q\right) + Ce^{q^2} \quad \text{(páros)} \quad \text{vagy az} \quad u\left(q\right) \sim q\left(f\left(q\right) + Ce^{q^2}\right) \quad \text{(páratlan)} \tag{27}$$

függvényt, ahol az $f\left(q\right)$ véges, páros polinomot és a $C$ állandót a kívánt pontossághoz lehet beállítani. Ez viszont azt jelenti, hogy a $\psi\left(q\right) = u\left(q\right) e^{-q^2/2}$ megoldás aszimptotikusan $e^{q^2/2}$ szerint divergál, tehát általános esetben $\psi$ nem *reguláris* függvény. Ezt csak úgy tudjuk elkerülni, hogy a (25) rekurziós összefüggést valamely $r = n$ indexnél megállítjuk, azaz

$$\eta = 2n + 1 \quad (n = 0, 1, 2, \ldots) \tag{28}$$

választással biztosítjuk, hogy

$$c_n \neq 0 \ , \ c_{n+2} = c_{n+4} = \ldots = 0 \quad . \tag{29}$$

A $\eta$ paraméter definíciójából következik, hogy a lehetséges sajátenergiák az

$$\boxed{E_n = \hbar\omega \left(n + \tfrac{1}{2}\right) \quad (n = 0, 1, 2, \ldots)} \tag{30}$$

értékeket vehetik föl. Tradicionális okokból, a megfelelő hullámfüggvényeket

$$\boxed{\psi_n\left(x\right) = N_n \, H_n\left(x/x_0\right) \, e^{-x^2/2x_0^2}} \tag{31}$$

alakban írjuk, ahol $H_n(q)$ az ún. Hermite-polinomokat jelöli:

$$\begin{array}{cc} n & H_n(q) \\ & \\ 0 & 1 \\ 1 & 2q \\ 2 & 4q^2 - 2 \\ 3 & 8q^3 - 12q \\ \vdots & \vdots \end{array} \quad .$$

Ellenőrizzük a rekurziós relációt:

$$\begin{aligned} n = 2 \ &: \ \eta = 5 \ , \ c_0 = -2 \ , \ c_2 = -2 \, \frac{1-5}{1 \cdot 2} = 4 \\ n = 3 \ &: \ \eta = 7 \ , \ c_1 = -12 \ , \ c_3 = -12 \, \frac{3-7}{2 \cdot 3} = 8 \quad . \end{aligned}$$

A Hermite-polinomok ortogonalitási relációjából,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dq \, e^{-q^2} \, H_n\left(q\right) \, H_m\left(q\right) = 2^n n! \sqrt{\pi} \, \delta_{nm} \quad , \tag{32}$$

adódik, hogy

$$N_n = \left(2^n n! \sqrt{\pi} \, x_0\right)^{-1/2} \quad . \tag{33}$$

**A zérusponti energia kísérleti bizonyítéka: A kétatomos molekulák rezgési színképe**
A kétatomos molekulák infravörös tartományban észlelt egyenközű emissziós színképe jól magyarázható a harmonikus oszcillátor modellel. Valamely $n'$-ik állapotból az $n$-ik állapotba való ugrás esetén kibocsájtott foton energiája ugyanis

$$h\nu_f = E_{n'} - E_n = \hbar\omega(n' - n) \qquad n' > n \quad . \tag{34}$$

Az észlelt frekvenciaközökből nyilvánvalóan meghatározható a rezgés direkciós állandója:

$$\Delta\nu_f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{D}{m}} \quad \longrightarrow \quad D = m\left(2\pi\,\Delta\nu_f\right)^2 \quad . \tag{35}$$

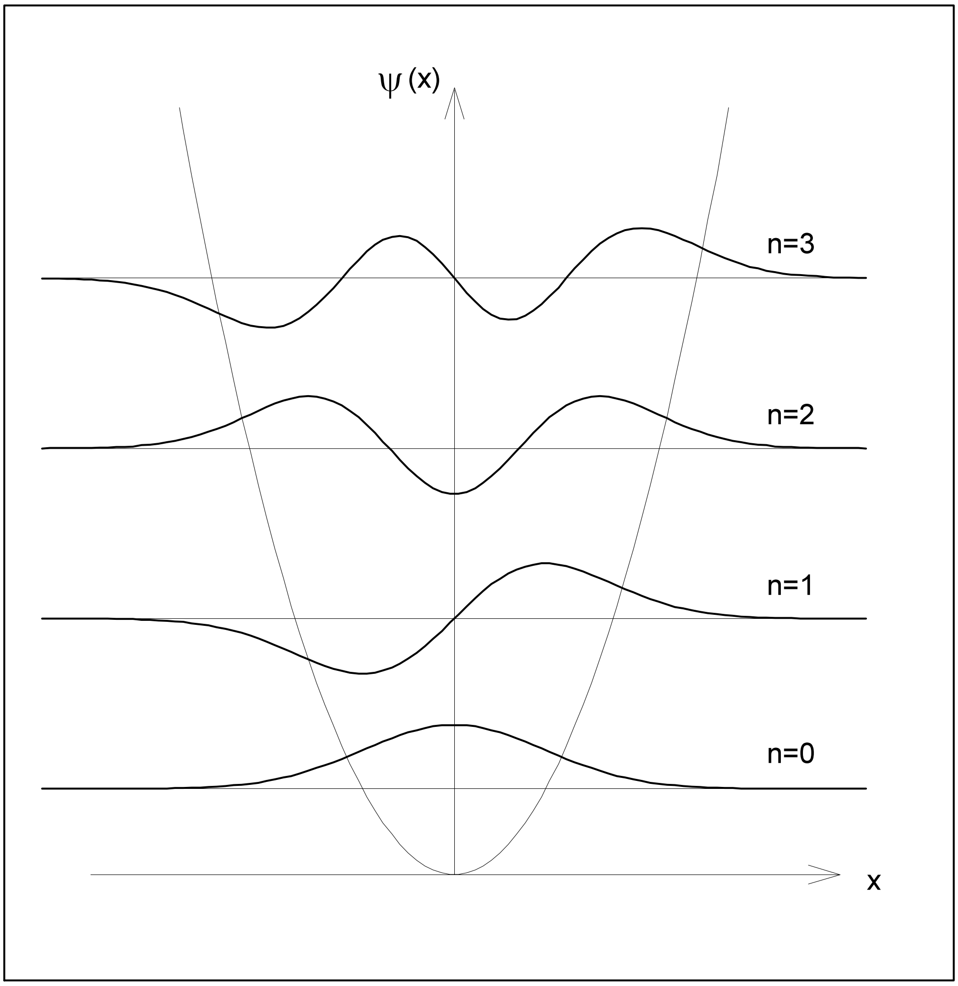


Figure 1: Az egydimenziós harmonikus oszcillátor energiaszintjeinek és hullámfüggvényeinek illusztrációja.

A $^{1}H\,^{35.5}C\ell$ (sósav) molekula esetén, $\Delta\nu_f = 8.65 \cdot 10^{13}\ 1/s$ ($\Delta E_f \simeq 0.3\ eV$) , $m_H = 1.673 \cdot 10^{-27}\ kg \ \rightarrow\ D \simeq 4.9\ N/cm$ (a redukált tömeg figyelembevételével $D \simeq 4.713\ N/cm$) adódik

Nagyobb energiás gerjesztéssel átmenetet indukálhatunk a sósav molekula elektronállapotai között is. Jelöljünk két ilyen állapotot $A$-val és $B$-vel. Ekkor a molekula teljes ('konfigurációs' és vibrációs) energiája

$$E(A,n) = E_A + \hbar\sqrt{\frac{D_A}{m}}\left(n + \frac{1}{2}\right) \tag{36}$$

ill.

$$E(B,n') = E_B + \hbar\sqrt{\frac{D_B}{m}}\left(n' + \frac{1}{2}\right) \tag{37}$$

tehát a visszaugrás során kisugárzott foton frekvenciája

$$\nu_{Bn'\rightarrow An} = \frac{E_B - E_A}{h} + \frac{1}{2\pi}\left[\sqrt{\frac{D_B}{m}}\left(n' + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\frac{D_A}{m}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] \quad . \tag{38}$$

A $^{1}H$ atom helyett azonban előfordulhat a $D$ ($^{2}H$) atom is, melynek kétszeres a tömege, viszont az elektronszerkezettől függő $E_A, E_B, D_A$ és $D_B$ állandók nem változnak. Az új redukált tömeget $m^*$-gal jelölve a színképben megjelennek a deutérium izotópra jellemző

$$\nu^*_{Bn'\rightarrow An} = \frac{E_B - E_A}{h} + \frac{1}{2\pi}\left[\sqrt{\frac{D_B}{m^*}}\left(n' + \frac{1}{2}\right) - \sqrt{\frac{D_A}{m^*}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] \tag{39}$$

frekvenciák is. A fenti izotópeffektust vizsgáljuk meg az $n' = 0 \rightarrow n = 0$ (null-null) átmenetre:

$$\nu_{B0\rightarrow A0} - \nu^*_{B0\rightarrow A0} = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{m}} - \frac{1}{\sqrt{m^*}}\right)\left(\sqrt{D_B} - \sqrt{D_A}\right) \neq 0 \quad . \tag{40}$$

Nyilvánvaló azonban, hogy amennyiben a harmonikus oszcillátornak nem lenne zérusponti energiája, a null-null átmenetre nem tapasztalnánk izotópeffektust. A fenti jelenséget észlelték pl. a $B-O$ molekula vibrációs spektrumában is ($^{10}B \ \rightarrow\ ^{11}B$ ill. $^{16}O \ \rightarrow\ ^{18}O$).

## 1.2 Keltő és eltüntető operátorok

Már korábban levezettük a

$$\left(\frac{d}{dq} - q\right)\left(\frac{d}{dq} + q\right) = \frac{d^2}{dq^2} - q^2 + 1 \quad ,$$

összefüggést, mely segítségével a (10) Hamilton operátor kifejezhető

$$H(q) = \hbar\omega\left\{\frac{1}{2}\left(q - \frac{d}{dq}\right)\left(q + \frac{d}{dq}\right) + \frac{1}{2}\right\} \tag{41}$$

alakban. Célszerű bevezetni az

$$\underline{a =} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q + \frac{d}{dq}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x + x_0^2\frac{d}{dx}\right) = \underline{\frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x + \frac{i}{m\omega}p\right)} \tag{42}$$

és

$$\underline{a^+ =} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(q - \frac{d}{dq}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x - x_0^2\frac{d}{dx}\right) = \underline{\frac{1}{\sqrt{2}x_0}\left(x - \frac{i}{m\omega}p\right)} \tag{43}$$

operátorokat, melyekkel tehát

$$\underline{H = \hbar\omega\left\{a^+a + \frac{1}{2}\right\}} \quad . \tag{44}$$

Ebben a fejezetben megmutatjuk, hogy a harmonikus oszcillátor spektruma levezethető az $a$ és $a^+$ operátorok algebrai (felcserélési) tulajdonságaiból, és nem szükséges valamely konkrét reprezentációt használnunk. Ehhez csupán az

$$[x, p] = i\hbar$$

felcserélési relációt kell felhasználnunk, melyből a (42) és (43) definíciók alapján következik:

$$\begin{aligned} \underline{\left[a, a^+\right]} &= \frac{1}{2x_0^2}\left[x + \frac{i}{m\omega}p, x - \frac{i}{m\omega}p\right] \\ &= \frac{m\omega}{2\hbar}\left(-\frac{i}{m\omega}[x,p] + \frac{i}{m\omega}[p,x]\right) \underline{= 1} \quad . \end{aligned} \tag{45}$$

A (44) kifejezésből következménye, hogy a Hamilton operátor spektrumának alsó korlátja $\hbar\omega/2$:

$$\underline{\langle\psi|\, H\, |\psi\rangle} = \hbar\omega\left(\langle\psi|\, a^+a\, |\psi\rangle + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(|a\psi|^2 + \frac{1}{2}\right) \underline{\geq \frac{\hbar\omega}{2}} \quad . \tag{46}$$

Fennállnak továbbá a következő kommutációs relációk:

$$\underline{[H, a] = -\hbar\omega a} \quad \text{ill.} \quad \underline{\left[H, a^+\right] = \hbar\omega a^+} \quad . \tag{47}$$

Ugyanis

$$[H, a] = \hbar\omega\left[a^+a + \frac{1}{2}, a\right] = \hbar\omega\left[a^+, a\right]a = -\hbar\omega a \tag{48}$$

és

$$\left[H, a^+\right] = \hbar\omega\left[a^+a + \frac{1}{2}, a^+\right] = \hbar\omega a^+\left[a, a^+\right] = \hbar\omega a^+ \quad . \tag{49}$$

Legyen $|\,\psi\rangle$ $H$ egy sajátfüggvénye $E$ sajátértékkel. Ekkor

$$\underline{Ha|\,\psi\rangle} = aH|\,\psi\rangle - \hbar\omega a|\,\psi\rangle = \underline{(E - \hbar\omega)\, a|\,\psi\rangle} \quad , \tag{50}$$

azaz $a|\,\psi\rangle$ is sajátfüggvény $E - \hbar\omega$ sajátértékkel. Ezért hívjuk az $a$ operátort *lefelé léptető* vagy eltüntető operátornak. Mivel azonban $H$ spektruma alulról korlátos, léteznie kell egy $|\,\psi_0\rangle$ sajátfüggvénynek, amit az $a$ operátor a Hilbert-tér null-elemébe ($|\,\rangle_0$) léptet, melynek normája zérus, ezért - a kvantummechanika axiómái szerint - nem reprezentálhat fizikai állapotot:

$$a|\,\psi_0\rangle = |\,\rangle_0 \quad . \tag{51}$$

Nyilvánvalóan

$$a^+a|\,\psi_0\rangle = |\,\rangle_0 \quad \longrightarrow \quad \underline{H|\,\psi_0\rangle} = \hbar\omega\left(|\,\rangle_0 + \frac{1}{2}|\,\psi_0\rangle\right) \underline{= \frac{\hbar\omega}{2}|\,\psi_0\rangle} \quad , \tag{52}$$

tehát $|\,\psi_0\rangle$ pontosan a minimális sajátértékhez tartozó sajátfüggvény.

A (50) egyenlethet hasonlóan beláthatjuk:

$$\underline{Ha^+|\,\psi\rangle} = a^+H|\,\psi\rangle + \hbar\omega a|\,\psi\rangle = \underline{(E + \hbar\omega)\, a^+|\,\psi\rangle} \quad , \tag{53}$$

azaz $a^+|\,\psi\rangle$ is sajátfüggvény $E + \hbar\omega$ sajátértékkel. Ezért az $a^+$ operátort *felfelé léptető* vagy keltő operátornak hívjuk. A keltő operátor segítségével szukcesszíven felépíthetjük a Hamilton operátor összes sajátfüggvényét. Az $n$-ik lépésben kapott hullámfüggvény sajátenergiája értelemszerűen

$$\underline{E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad . \tag{54}$$

Más sajátérték az (50) egyenlet következtében nem létezhet.

A hullámfüggények egyértelműségét a következő tétel biztosítja: *Az egydimenziós Schrödinger-egyenlet kötött állapoti (reguláris) megoldásai nem lehetnek elfajultak.*

Jelöljük az $n$-ik lépésben kapott hullámfüggvényt $|\,n\rangle$-nel! ($|\,\psi_0\rangle \equiv |\,0\rangle$) Ekkor

$$|\,n\rangle = A_n\,(a^+)^n\,|\,0\rangle \quad , \tag{55}$$

ahol $A_n$ egy később meghatározandó normálási tényező. Az (44 és (54) egyenletek összevetéséből azonnal következik, hogy

$$\underline{a^+a|n\rangle = n\,|n\rangle}\,.$$

Ezért az $a^+a$ operátort szokás "gerjesztési szám" operátornak nevezni.

Teljes indukcióval bizonyítjuk, hogy

$$\underline{a^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle} \quad . \tag{56}$$

Mivel

$$\langle 0|a^+a|0\rangle = 0\,, \tag{57}$$

$n = 1$-re

$$|\,1\rangle = c : a^+ : |\,0\rangle \;\rightarrow\; \langle 1|1\rangle = |c|^2\langle 0|a\,a^+|0\rangle = |c|^2\left(\langle 0|0\rangle + \langle 0|a^+a|0\rangle\right) = |c|^2 = 1 \;\rightarrow\; c = 1 \tag{58}$$

Tételezzük föl, hogy valamely $n$-re is teljesül az állítás. Ekkor

$$|\,n{+}1\rangle = c : a^+ : |\,n\rangle \;\rightarrow\; \langle n{+}1|n{+}1\rangle = |c|^2\langle n|a\,a^+|n\rangle = |c|^2\left(\langle n|n\rangle + \langle n|a^+a|n\rangle\right) = (n{+}1)|c|^2 = 1 \tag{59}$$

$$\rightarrow\; c = \frac{1}{\sqrt{n+1}}\;, \tag{60}$$

és pontosan ez az, amit bizonyítani szándékoztunk. Mostmár könnyű belátni, hogy

$$\underline{a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle} \quad . \tag{61}$$

Ugyanis:

$$a|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}a\,a^+|n-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}}\left(a^+a+1\right)|n-1\rangle = \frac{(n-1)+1}{\sqrt{n}}|n-1\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad . \tag{62}$$

Ezekután a normált sajátfüggvényeket nyilvánvalóan a következő formában tudjuk felírni:

$$\underline{|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^+\right)^n|0\rangle} \quad . \tag{63}$$

### 1.2.1 A sajátfüggvények koordinátareprezentációban

Határozzuk meg először az ún. vákuumállapotot:

$$\widehat{a}\psi_0(q) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{d\psi_0(q)}{dq} + q\psi_0(q)\right) = 0 \quad , \tag{64}$$

melynek ismert megoldása

$$\psi_0(q) = c_0\exp(-q^2/2) \quad . \tag{65}$$

A $c_0$ normálási konstanst a következő integrál alapján számítjuk,

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_0^*(x)\psi_0(x)dx = c_0^2\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(x/x_0)^2}dx = c_0^2\,x_0\int_{-\infty}^{\infty}e^{-q^2}dq = c_0^2\sqrt{\pi}x_0 = 1 \;\rightarrow\; c_0 = (\sqrt{\pi}x_0)^{-1/2} \quad .$$

A normált sajátfüggvények tehát

$$\psi_n(x) = \left(2^n n!\sqrt{\pi}x_0\right)^{-1/2}\left(q - \frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2/2}|_{q=x/x_0} \quad , \tag{66}$$

vagy

$$\underline{\psi_n(x) = \left(2^n n!\sqrt{\pi}x_0\right)^{-1/2} H_n\left(\frac{x}{x_0}\right)e^{-(x/x_0)^2/2}} \quad , \tag{67}$$

ahol

$$H_n(q) = e^{q^2/2}\left(q - \frac{d}{dq}\right)^n e^{-q^2/2} \quad , \tag{68}$$

a jól ismert Hermite polinomok.

Bizonyíthatók a következő rekurziós összefüggések:

$$H_{n+1}(q) = 2qH_n(q) - H_n'(q) \quad , \tag{69}$$

$$H_n'(q) = 2nH_{n-1}(q) \quad , \tag{70}$$

és

$$2qH_n(q) = H_{n+1}(q) + 2nH_{n-1}'(q) \quad , \tag{71}$$

# 2 Egydimenziós szórás

## 2.1 Szabad mozgás, hullámcsomag

Az időfüggő Schrödinger-egyenlet

$$i\hbar\partial_t\psi\left(x,t\right)=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi\left(x,t\right) \tag{72}$$

síkhullám megoldása

$$\psi_p\left(x,t\right)=A\left(p\right)e^{\frac{i}{\hbar}\left(px-E(p)t\right)}, \tag{73}$$

ahol

$$E\left(p\right)=\frac{p^2}{2m}. \tag{74}$$

A síkhullám állapotban az impulzus várhatóértéke (l.Ehrenfest tételek):

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi_p^*\left(x,t\right)\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi_p\left(x,t\right)dx=\left|A\left(p\right)\right|^2p=\rho\left(p\right)p \tag{75}$$

ahol $\rho\left(p\right)$ a részecske megtalálási valószínűsége, mely független az $x$ koordinátától. Ez azt jelenti, hogy a részecske azonos valószínűséggel található meg a tér bármely pontjában. Nyilvánvaló, hogy síkhullámállapot nem normálható, ezért a szabad részecske leírására csak idealizált esetben használható.

Térben lokalizált (normálható) megoldást úgy kapunk, hogy a síkhullámokat összegzünk (integrálunk):

$$\psi\left(x,t\right)=\int_{-\infty}^{\infty}A\left(p\right)e^{\frac{i}{\hbar}\left(px-E(p)t\right)}dp \tag{76}$$

mely továbbra is megoldása az időfüggő Schrödinger-egyenletnek. Célszerű az amplitudó impulzusfüggését Gauss-függvénynek választani:

$$A\left(p\right)=Ce^{-\left(p-p_0\right)^2d^2/\hbar^2}\qquad\left(C\in\mathbb{R}\right). \tag{77}$$

Ekkor a hullámfüggvény:

$$\psi\left(x,t\right)=C\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\left(p-p_0\right)^2d^2/\hbar^2}e^{\frac{i}{\hbar}\left(px-p^2t/2m\right)}dp, \tag{78}$$

amit a

$$\int_{-\infty}^{\infty}dxe^{-ax^2+2bx}=\sqrt{\frac{\pi}{a}}e^{b^2/a}\qquad\left(a,b\in\mathbb{C},\operatorname{Re}a>0\right) \tag{79}$$

Gauss-integrál segítségével kiintegrálunk:

$$-\frac{\left(p-p_0\right)^2d^2}{\hbar^2}+\frac{ix}{\hbar}p-\frac{it}{2m\hbar}p^2=-ap^2+2bx-c \tag{80}$$

$$a\left(t\right)=\frac{d^2}{\hbar^2}+\frac{it}{2m\hbar}\qquad b\left(x\right)=\frac{p_0d^2}{\hbar^2}+\frac{ix}{2\hbar}\qquad c=\frac{p_0^2d^2}{\hbar^2} \tag{81}$$

$$\Downarrow$$

$$\psi(x,t) = C\sqrt{\frac{\pi}{a(t)}}e^{b(x)^2/a(t)-c}. \tag{82}$$

Számítsuk ki a hullámcsomag állapotban a megtalálási valószínűségsűrűséget:

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{C^2\pi}{|a(t)|}e^{2\,\mathrm{Re}\left[b(x)^2/a(t)\right]-2c} \tag{83}$$

$$\frac{b(x)^2}{a(t)} = \frac{\left(\frac{p_0 d^2}{\hbar^2}+\frac{ix}{2\hbar}\right)^2}{\frac{d^2}{\hbar^2}+\frac{it}{2m\hbar}} \underset{\alpha=\frac{\hbar}{2md^2}}{=} -\frac{1}{4d^2}\frac{\left(x-i\frac{2p_0d^2}{\hbar}\right)^2}{1+i\alpha t} = -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(x-i\frac{2p_0d^2}{\hbar}\right)^2(1-i\alpha t) \tag{84}$$

$$= -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(x^2-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}-4i\frac{p_0d^2}{\hbar}x\right)(1-i\alpha t) \tag{85}$$

$$= -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(x^2-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}-4i\frac{p_0d^2}{\hbar}x-4\frac{p_0d^2\alpha}{\hbar}xt-i\alpha t\left(x^2-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}\right)\right) \tag{86}$$

$$\Downarrow$$

$$\mathrm{Re}\,\frac{b(x)^2}{a(t)} = -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(x^2-\frac{4p_0d^2\alpha}{\hbar}xt-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}\right) \tag{87}$$

$$= -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(x^2-\frac{2p_0}{m}xt-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}\right) \tag{88}$$

$$= -\frac{1}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}\left(\left(x-\frac{p_0}{m}t\right)^2-\frac{4p_0^2d^4}{\hbar^2}-\frac{p_0^2}{m^2}t^2\right) \tag{89}$$

$$= -\frac{\left(x-\frac{p_0}{m}t\right)^2}{4d^2(1+\alpha^2t^2)}+\frac{p_0^2d^2}{\hbar^2} \tag{90}$$

$$\Downarrow$$

$$2\,\mathrm{Re}\,\frac{b(x)^2}{a(t)}-2c = -\frac{\left(x-\frac{p_0}{m}t\right)^2}{2d^2(1+\alpha^2t^2)} \tag{91}$$

azaz

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{C^2\pi\hbar^2}{d^2\sqrt{1+\alpha^2t^2}}e^{-(x-v_0t)^2/2d^2\left(1+\alpha^2t^2\right)} \tag{92}$$

ahol $v_0 = p_0/m$ a részecske csoportsebessége. A hullámcsomag 1-re normálható, amiből $C^2 = d\sqrt{8\pi}/\hbar^2$ adódik:

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\alpha^2t^2)}}e^{-(x-v_0t)^2/2d^2\left(1+\alpha^2t^2\right)}. \tag{93}$$

Világos, hogy a hullámcsomag középpontja $v_0$ sebességgel egyenletes mozgást végez, kiterjedése $\Delta x = d\sqrt{1+\alpha^2t^2}$ viszont az idővel monoton nő, a hullámcsomag szétfolyik. Mivel $\alpha \sim \frac{1}{m}$, makroszkópikus tartományban a szétfolyás jelensége nem észlelhető.

## 2.2 A szórásprobléma megoldása

Szórási kísérletek elméleti leírásában a hullámcsomag mozgását tanulmányozzuk valamely szóró potenciál (target) jelenlétében. A szórópotenciál kiterjedését végesnek (elegendően gyorsan lecsengőnek) választva, attól távol valóban a fent megismert hullámcsomag megoldást kapjuk, így a kérdés arra egyszerűsíthető, hogy az egyes síkhullámok amplitúdója milyen változást szenved a szórópotenciál hatására. Egydimenziós esetben a bejövő hullámcsomag középpontját az $x_0\,(t=0)\to-\infty$ közelítéssel vesszük fel, míg a továbbhaladó hullámcsomag középpontjára $x_0\,(t=\infty)\to\infty$, de a kísérletekkel összhangban a Schrödinger egyenlet megoldása egy visszavert hullámcsomagot is eredményezhet, melyre $x_0\,(t=\infty)\to-\infty$. Ezeket a hullámcsomagokat rendre a

$$\psi_b\,(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}A\,(p)\,e^{\frac{i}{\hbar}(px-E(p)t)}dp \quad (x\to-\infty) \tag{94}$$

$$\psi_t\,(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}B\,(p)\,e^{\frac{i}{\hbar}(px-E(p)t)}dp \quad (x\to\infty) \tag{95}$$

$$\psi_v\,(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}C\,(p)\,e^{\frac{i}{\hbar}(-px-E(p)t)}dp \quad (x\to-\infty) \tag{96}$$

ahol az utolsó fügvény egy jobbról balra haladó hullámcsomagot ír le. Az időfüggő Schrödinger egyenlet minden egyes síkhullámkomponensre külön-külön megoldható. Mivel a szórópotenciál időfüggetlen (konzervatív rendszer), adott $E=E\,(p)$ energia mellett, az amplitudók meghatározásához elegendő a stacionárius Schrödinger-egyenletet megoldani.

## 2.3 Potenciálgát, alagúteffektus

Potenciál barrier

$$V\,(x)=\begin{cases} 0 & I: x\le -a \\ V_0>0 & II: -a\prec x\le 0 \\ 0 & III: x>0 \end{cases} \tag{97}$$

Hullámfüggvények és áramsűrűségek

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{98}$$

$$\psi_I\,(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{99}$$

$$\psi_{III}\,(x)=Ce^{ikx} \tag{100}$$

$$j_I\,(x)=\frac{\hbar}{2mi}\left(\psi_I^*\,(x)\frac{d\psi_I\,(x)}{dx}-\psi_I\,(x)\frac{d\psi_I^*\,(x)}{dx}\right)=\frac{\hbar}{m}\,\mathrm{Im}\left(\psi_I^*\,(x)\frac{d\psi_I\,(x)}{dx}\right) \tag{101}$$

$$=|A|^2\frac{\hbar k}{m}-|B|^2\frac{\hbar k}{m}+\frac{\hbar}{m}\underbrace{\mathrm{Im}\left(iB^*Ae^{2ikx}-iA^*Be^{-2ikx}\right)}_{0} \tag{102}$$

$$j_I=j_b-j_v \tag{103}$$

$$j_b=|A|^2\frac{\hbar k}{m}\qquad j_v=|B|^2\frac{\hbar k}{m} \tag{104}$$

Visszaverődési (reflexiós) együttható

$$R = \frac{j_v}{j_b} = \left|\frac{B}{A}\right|^2 \tag{105}$$

$$j_{III} = j_t = |C|^2 \frac{\hbar k}{m} \tag{106}$$

Áthaladási (transzmissziós) együttható

$$T = \frac{j_t}{j_b} = \left|\frac{C}{A}\right|^2 \tag{107}$$

Kontinuitási egyenlet következménye:

$$j_I - j_{III} = 0 \tag{108}$$

$$j_b - j_v - j_t = 0 \tag{109}$$

$$\Downarrow$$

$$\underline{R + T = 1} \tag{110}$$

Hullámfüggvény a potenciálgáton

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \tag{111}$$

$$\psi_{II}(x) = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x} \tag{112}$$

Hullámfüggvény illesztések és az együtthatók meghatározása

$$\psi_I(-a) = \psi_{II}(-a) \Longrightarrow Ae^{-ika} + Be^{ika} = Fe^{-i\alpha a} + Ge^{i\alpha a} \tag{113}$$

$$\psi'_I(-a) = \psi'_{II}(-a) \Longrightarrow Ake^{-ika} - Bke^{ika} = F\alpha e^{-i\alpha a} - G\alpha e^{i\alpha a} \tag{114}$$

$$\Downarrow$$

$$A(\alpha + k)e^{-ika} + B(\alpha - k)e^{ika} = 2F\alpha e^{-i\alpha a} \tag{115}$$

$$A(\alpha - k)e^{-ika} + B(\alpha + k)e^{ika} = 2G\alpha e^{i\alpha a} \tag{116}$$

$$\psi_{II}(0) = \psi_{III}(0) \Longrightarrow F + G = C \tag{117}$$

$$\psi'_{II}(0) = \psi'_{III}(0) \Longrightarrow (F - G)\alpha = kC \tag{118}$$

$$\Downarrow$$

$$2F\alpha = C\left(\alpha + k\right) \tag{119}$$

$$2G\alpha = C\left(\alpha - k\right) \tag{120}$$

$$\Downarrow$$

$$A\left(\alpha + k\right)e^{-ika} + B\left(\alpha - k\right)e^{ika} = C\left(\alpha + k\right)e^{-i\alpha a} \tag{121}$$

$$A\left(\alpha - k\right)e^{-ika} + B\left(\alpha + k\right)e^{ika} = C\left(\alpha - k\right)e^{i\alpha a} \tag{122}$$

$$\Downarrow$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + B\frac{\alpha - k}{\alpha + k}e^{i(\alpha+k)a} = C \tag{123}$$

$$Ae^{-i(\alpha+k)a} + B\frac{\alpha + k}{\alpha - k}e^{-i(\alpha-k)a} = C \tag{124}$$

$$\Downarrow$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + B\frac{\alpha - k}{\alpha + k}e^{i(\alpha+k)a} = Ae^{-i(\alpha+k)a} + B\frac{\alpha + k}{\alpha - k}e^{-i(\alpha-k)a} \tag{125}$$

$$A\left(e^{i(\alpha-k)a} - e^{-i(\alpha+k)a}\right) = B\left[\frac{\alpha + k}{\alpha - k}e^{-i(\alpha-k)a} - \frac{\alpha - k}{\alpha + k}e^{i(\alpha+k)a}\right] \tag{126}$$

$$\frac{B}{A} = \frac{e^{i(\alpha-k)a} - e^{-i(\alpha+k)a}}{\frac{\alpha+k}{\alpha-k}e^{-i(\alpha-k)a} - \frac{\alpha-k}{\alpha+k}e^{i(\alpha+k)a}} = \frac{e^{i\alpha a} - e^{-i\alpha a}}{\frac{\alpha+k}{\alpha-k}e^{-i\alpha a} - \frac{\alpha-k}{\alpha+k}e^{i\alpha a}}e^{-2ika} = \frac{2i\sin\alpha a}{\frac{\alpha+k}{\alpha-k}e^{-i\alpha a} - \frac{\alpha-k}{\alpha+k}e^{i\alpha a}}e^{-2ika} \tag{127}$$

Reflexiós együttható:

$$R = \left|\frac{B}{A}\right|^2 = \frac{4\sin^2\alpha a}{\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k}e^{-i\alpha a} - \frac{\alpha-k}{\alpha+k}e^{i\alpha a}\right)\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k}e^{i\alpha a} - \frac{\alpha-k}{\alpha+k}e^{-i\alpha a}\right)} \tag{128}$$

$$= \frac{4\sin^2\alpha a}{\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k}\right)^2 + \left(\frac{\alpha-k}{\alpha+k}\right)^2 - 2\cos 2\alpha a} = \frac{4\sin^2\alpha a}{\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k}\right)^2 + \left(\frac{\alpha-k}{\alpha+k}\right)^2 - 2 + 4\sin^2\alpha a} \tag{129}$$

$$= \left(1 + \frac{\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k}\right)^2 + \left(\frac{\alpha-k}{\alpha+k}\right)^2 - 2}{4\sin^2\alpha a}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k} - 1\right)\left(\frac{\alpha+k}{\alpha-k} + 1\right) + \left(\frac{\alpha-k}{\alpha+k} - 1\right)\left(\frac{\alpha-k}{\alpha+k} + 1\right)}{4\sin^2\alpha a}\right)^{-1} \tag{130}$$

$$= \left(1 + \frac{4k\alpha\left(\frac{1}{(\alpha-k)^2} - \frac{1}{(\alpha+k)^2}\right)}{4\sin^2\alpha a}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{4k^2\alpha^2}{\left(k^2 - \alpha^2\right)^2\sin^2\alpha a}\right)^{-1} \tag{131}$$

$$\frac{C}{A} = \frac{4k\alpha}{\left(k + \alpha\right)^2 - \left(k - \alpha\right)^2 e^{2i\alpha a}}e^{i(\alpha-k)a} \tag{132}$$

Transzmissziós együttható:

$$T = \left| \frac{4k\alpha}{(k+\alpha)^2 - (k-\alpha)^2 e^{2i\alpha a}} \right|^2 = \left| \frac{4k\alpha}{4k\alpha + (k-\alpha)^2 (1 - e^{2i\alpha a})} \right|^2 \tag{133}$$

$$= \left| 1 + \frac{(k-\alpha)^2 (1 - e^{2i\alpha a})}{4k\alpha} \right|^{-2} = \left( 1 + \frac{(k^2-\alpha^2)^2 \sin^2 \alpha a}{4k^2\alpha^2} \right)^{-1} \tag{134}$$

$$mivel\ \frac{1}{1+t} + \frac{1}{1+\frac{1}{t}} = 1 \Longrightarrow \underline{R + T = 1} \tag{135}$$

Transzmissziós együttható a potenciálparaméterekkel kifejezve:

$$\underline{T = \left( 1 + \frac{V_0^2 \sin^2 \left( \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)} a \right)}{4E(E-V_0)} \right)^{-1}} \tag{136}$$

1) Ha $\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V_0)}a = n\pi \Longrightarrow E = V_0 + \frac{n^2\hbar^2\pi^2}{2m}$: tökéletes áthaladás.

2) Közvetlen a potenciálgát fölötti energiára vagy nagyon keskeny potenciálgátra:

$$\lim_{E \to V_0 + 0} T = \left( 1 + \frac{mV_0 a^2}{2\hbar^2} \right)^{-1} \leq 1 \tag{137}$$

azaz mindig van visszaszóródás (még vonzó potenciálvölgy esetén is).

3) Alagúteffektus: áthaladás akkor is van, ha az energia kisebb, mint a potenciálgát magassága

$$\underline{E \leq V_0 \Longrightarrow T = \left( 1 + \frac{V_0^2 \sinh^2 \left( \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)} a \right)}{4E(V_0-E)} \right)^{-1} > 0} \tag{138}$$

4) Magas barrier és kicsi energia, vagy széles potenciálgát esetén a transzmissziós együttható alakja:

$$\underline{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0-E)}a \gg 1 \Rightarrow T \approx \frac{16E(V_0-E)}{V_0^2} \exp\left( -\sqrt{\frac{8m}{\hbar^2}(V_0-E)}a \right)} \tag{139}$$

# 3 Méréselmélet

Helymérés

Annak valószínűsége, hogy a részecskét a $[x_1, x_2]$ intervallumban találjuk

$$w(x_1, x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\psi(x)|^2 \, dx = \int_{x_1}^{x_2} \psi(x)^* \, \psi(x) \, dx \tag{140}$$

Megtalálási valószínűségsűrűség

$$w(x, x + dx) = P(x) \, dx \tag{141}$$

$$P(x) = \psi(x)^* \, \psi(x) \tag{142}$$

A helyoperátor sajátfüggvénye

$$\widehat{x} \, |\delta_{x_0}\rangle = x_0 \, |\delta_{x_0}\rangle \iff \langle\delta_{x_0}| \, \widehat{x} = x_0 \, \langle\delta_{x_0}| \tag{143}$$

$$\langle\delta_{x_0}|\psi\rangle = \psi(x_0) \tag{144}$$

$$\Downarrow$$

$$P(x) = \langle\psi|\delta_x\rangle \, \langle\delta_x|\psi\rangle \tag{145}$$

A mérés átlaga

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \, w(x, x + dx) = \int_{-\infty}^{\infty} x \, P(x) \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} x \, \langle\psi|\delta_x\rangle \, \langle\delta_x|\psi\rangle \, dx \tag{146}$$

Impulzus mérés

$$w(p, p + dp) = P(p) \, dp \tag{147}$$

$$P(p) = \psi(p)^* \, \psi(p) \tag{148}$$

$$\psi(p) = \langle\varphi_p|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-\frac{i}{\hbar} px} \psi(x) \tag{149}$$

$$\langle p\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p \, w(p, p + dp) = \int_{-\infty}^{\infty} p \, P(p) \, dp = \int_{-\infty}^{\infty} p \, \langle\psi|\varphi_p\rangle \, \langle\varphi_p|\psi\rangle \, dp \tag{150}$$

Mérési eredmény hely illetve impulzus sajátállapotban

$$\langle x\rangle_{x_0} = \int_{-\infty}^{\infty} x \, \delta(x - x_0) \, dx = x_0 \tag{151}$$

$$\langle p\rangle_{p_0} = \int_{-\infty}^{\infty} p \, \delta(p - p_0) \, dp = p_0 \tag{152}$$

Általánosítás diszkrét spektrumú operátorra

1) Az $O$ megfigyelhető fizikai mennyiséget mérő kvantummechanikai mérőeszköz (szeparátor) a $\psi$ hullámfüggvényt az $O$ operátor valamely sajátállapota szerint válogatja szét (*hullámfüggvény redukció*). A mérési eredmény ezért mindig az $O$ operátor valamely sajátértéke lesz.

2) Egy megfigyelhető fizikai mennyiség operátorának sajátállapotában (*tiszta állapot*) a mérési eredmény az operátor megfelelő sajátértéke

$$O\left|\varphi\right\rangle = o\left|\varphi\right\rangle \Longrightarrow \left\langle O\right\rangle_{\left|\varphi\right\rangle} = o \tag{153}$$

3) Ha a rendszer az O operátor sajátállapotainak szuperpozíciója (*szuperponált állapot*),

$$\left|\psi\right\rangle = \sum_n c_n\left|\varphi_n\right\rangle \tag{154}$$

ahol

$$c_n = \left\langle\varphi_n|\psi\right\rangle \tag{155}$$

akkor annak valószínűsége, hogy a mérés $o_n$ értéket ad

$$w_n = \left|c_n\right|^2 = \left\langle\varphi_n|\psi\right\rangle\left\langle\psi|\varphi_n\right\rangle\ . \tag{156}$$

Nyilvánvaló, hogy a teljes mérési valószínűség

$$\sum_n w_n = \sum_n\left|c_n\right|^2 = \sum_n\left\langle\psi|\varphi_n\right\rangle\left\langle\varphi_n|\psi\right\rangle = \left\langle\psi|\psi\right\rangle = 1\ . \tag{157}$$

4) Következmény: Az $o$ megfigyelhető fizikai mennyiség mérésének átlaga a $\left|\psi\right\rangle$ szuperponált állapotban:

$$\left\langle O\right\rangle_\psi = \sum_n w_n o_n = \sum_n\left|c_n\right|^2 o_n = \sum_n\left\langle\psi|\varphi_n\right\rangle\left\langle\varphi_n|\psi\right\rangle o_n \tag{158}$$

$$= \left\langle\psi\right|\left(\sum_n o_n\left|\varphi_n\right\rangle\left\langle\varphi_n\right|\right)\left|\psi\right\rangle = \left\langle\psi\right|O\left|\psi\right\rangle \tag{159}$$

A *kvantummechanikai átlagérték* megegyezik a mérési átlaggal.

A mérési eredmény időfüggése

$$\left\langle O\right\rangle(t) = \left\langle\psi(t)\right|O\left|\psi(t)\right\rangle \tag{160}$$

$$\frac{d\left\langle O\right\rangle}{dt} = \dot{o}(t) = \left\langle\dot{\psi}(t)\right|O\left|\psi(t)\right\rangle + \left\langle\psi(t)\right|O|\dot{\psi}(t) \tag{161}$$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\left\langle H\psi(t)\right|O\left|\psi(t)\right\rangle + \frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)\right|O\left|H\psi(t)\right\rangle \tag{162}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left(\left\langle\psi(t)\left|OH\psi(t)\right.\right\rangle - \left\langle\psi(t)\left|HO\psi(t)\right.\right\rangle\right) \tag{163}$$

$$= \frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)\left|(OH-HO)\psi(t)\right.\right\rangle = \frac{1}{i\hbar}\left\langle\psi(t)\left|[O,H]\psi(t)\right.\right\rangle \tag{164}$$

*Kvantummechanikai időderivált*

$$\frac{dO}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[O, H\right] \tag{165}$$

$$\Downarrow$$

$$\frac{d\left\langle O\right\rangle}{dt} = \left\langle\psi\left(t\right)\right|\frac{dO}{dt}\left|\psi\left(t\right)\right\rangle \tag{166}$$

Az $O$ fizikai mennyiség *mozgásállandó*, ha $[O, H] = 0$.

Ehrenfest tételek

$$H = \frac{p^2}{2m} + V \tag{167}$$

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[x_i, H\right] = \frac{1}{2i\hbar m}\left[x_i, p_i^2\right] = \frac{1}{2i\hbar m}\left(\left[x_i, p_i\right]p_i + p_i\left[x_i, p_i\right]\right) \tag{168}$$

$$= \frac{1}{2i\hbar m}2i\hbar p_i = \frac{p_i}{m} \tag{169}$$

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{1}{i\hbar}\left[p_i, H\right] = \frac{1}{i\hbar}\left[p_i, V\right] = \frac{1}{i\hbar}\left[\frac{\hbar}{i}\partial_i, V\right] = -\partial_i V = F_i \tag{170}$$

# 4 Határozatlansági relációk

Mérési eredmény szórása (standard eltérés)

$$(\Delta O)^2 = \sigma_o^2 = \left\langle (O - \langle O\rangle)^2 \right\rangle = \sum_n w_n \left(o_n - \langle O\rangle\right)^2 \tag{171}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \left(o_n - \langle O\rangle\right)^2 = \sum_n \langle\psi|\varphi_n\rangle \left(o_n - \langle O\rangle\right)^2 \langle\varphi_n|\psi\rangle \tag{172}$$

$$= \langle\psi| \left( \sum_n \left(o_n - \langle O\rangle\right)^2 |\varphi_n\rangle \langle\varphi_n| \right) |\psi\rangle = \langle\psi| \left(O - \langle O\rangle\right)^2 |\psi\rangle \tag{173}$$

Megjegyzés:

$$(\Delta O)^2 = \langle\psi| O^2 |\psi\rangle - \langle\psi| O |\psi\rangle^2 \tag{174}$$

1) Sajátállapotban a szórás zérus, azaz a mérés determinisztikus:

$$\langle O\rangle_{\varphi_n} = o_n \tag{175}$$

$$\left\langle O^2\right\rangle_{\varphi_n} = \langle\varphi_n| O^2 |\varphi_n\rangle = o_n^2 \tag{176}$$

$$(\Delta O)^2_{\varphi_n} = \left\langle O^2\right\rangle_{\varphi_n} - \langle O\rangle^2_{\varphi_n} = 0 \tag{177}$$

2) Szuperponált állapot szórása véges: $(\Delta O)^2_\psi > 0$

Példa:

$$|\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle \tag{178}$$

$$O|\varphi_1\rangle = o_1 |\varphi_1\rangle\,,\ O|\varphi_2\rangle = o_1 |\varphi_2\rangle\,,\ \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = 0$$

$$c_1, c_2 \neq 0,\ |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

$$\Downarrow$$

$$\langle O\rangle = \langle\psi| O |\psi\rangle = |c_1|^2 o_1 + |c_2|^2 o_2 \tag{179}$$

$$o_1 - \langle O\rangle = |c_2|^2 (o_1 - o_2) \tag{180}$$

$$o_2 - \langle O\rangle = |c_1|^2 (o_2 - o_1) \tag{181}$$

$$(\Delta O)^2_\psi = |c_1|^2 \left(o_1 - \langle O\rangle\right)^2 + |c_2|^2 \left(o_2 - \langle O\rangle\right)^2 \tag{182}$$

$$= \left(|c_1|^2 |c_2|^4 + |c_1|^4 |c_2|^2\right) (o_1 - o_2)^2 \tag{183}$$

$$= |c_1|^2 |c_2|^2 (o_1 - o_2)^2 \tag{184}$$

Világos, hogy $(\Delta O)^2_\psi$ csak abban az esetben zérus, ha $o_1 = o_2$, azaz $\varphi_1$ és $\varphi_2$ egy degenerált sajátértékhez tartozó sajátállapotok.

Heisenberg-féle határozatlansági reláció: Legyen $A$ és $B$ két megfigyelhető fizikai mennyiség operátora és $C = [A, B] \neq 0$. Ekkor a rendszer bármely állapotában:

$$\Delta A\, \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle C\rangle| \tag{185}$$

Megjegyzés: A tétel szerint, amennyiben méréssorozatot végzünk ugyanazon $\psi$ állapotban (preparált állapot) az $A$ és $B$ megfigyelhető mennyiségekre, akkor ezen mérések mindegyike nem végezhető el tetszőleges pontossággal, illetve csak abban az esetben, ha $\langle\psi|\,[A,B]\,|\psi\rangle = 0$.

Mivel $[p_x, x] = \frac{\hbar}{i} \Longrightarrow \Delta p_x\,\Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, azaz egy részecske valamely helykoordinátája és ezen irányú impulzusa semmilyen állapotban sem mérhető 'egyszerre' tetszőleges pontossággal.

Bizonyítás:

$$|f\rangle = (A - \langle A\rangle)|\psi\rangle\,,\ |g\rangle = (B - \langle B\rangle)|\psi\rangle \tag{186}$$

$$(\Delta A)^2 = \langle f|f\rangle\,,\ (\Delta B)^2 = \langle g|g\rangle \tag{187}$$

$$\begin{aligned}
(\Delta A)^2(\Delta B)^2 &= \langle f|f\rangle\langle g|g\rangle \geq |\langle f|g\rangle|^2 = |\langle\psi|A'B'|\psi\rangle|^2 & (188)\\
&= \left|\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A') + \frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle\right|^2 & (189)\\
&= \left|\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle\right|^2 + \left|\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle\right|^2 & (190)\\
&+ \langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle^*\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle\\
&+ \langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle^*
\end{aligned}$$

Mivel $A'B' + B'A'$ hermitikus

$$\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle = \langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle^* \tag{191}$$

és $(A'B' - B'A')^+ = -(A'B' - B'A')$

$$\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle = -\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle^* \tag{192}$$

az utolsó két tag kiajti egymást. Továbbá

$$\left|\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'+B'A')|\psi\rangle\right|^2 \geq 0 \tag{193}$$

ezért

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \left|\langle\psi|\frac{1}{2}(A'B'-B'A')|\psi\rangle\right|^2\,. \tag{194}$$

Végezetül

$$A'B' - B'A' = [A - \langle A\rangle\,, B - \langle B\rangle] = [A, B] = C \tag{195}$$

így ezzel a tételt bizonyítottuk.

A hely-impulzus határozatlanság hullámcsomag esetén

A helyoperátor sajátállapotában $\Delta x = 0$. Ez az állapot impulzus reprezentációban

$$\varphi(p) = \frac{1}{\sqrt{h}}\int_{-\infty}^{\infty} dx\,\delta(x - x_0)\,e^{-\frac{i}{\hbar}px} = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}px_0}}{\sqrt{h}}\,. \tag{196}$$

Az impulzus várhatóértéke ebben az állapotban

$$\langle p\rangle = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px_0} p e^{-\frac{i}{\hbar}px_0} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp\,p = 0 \tag{197}$$

viszont az impulzus mérése

$$(\Delta p)^2 = \langle p^2\rangle = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{\frac{i}{\hbar}px_0} p^2 e^{-\frac{i}{\hbar}px_0} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp\,p^2 = \infty \tag{198}$$

miatt teljesen határozatlan.

Konstruáljuk meg a

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} dp\varphi(p)\, e^{\frac{i}{\hbar}px} \tag{199}$$

állapotot (hullámcsomagot) úgy, hogy

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dpp\varphi^2(p) = p_0 \tag{200}$$

$$(\Delta p)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dpp^2\varphi^2(p) = \sigma^2 \,. \tag{201}$$

Legyen

$$\varphi(p) = Ce^{-(p-p_0)^2/4\sigma^2} \tag{202}$$

$$\Downarrow$$

$$\langle p \rangle = C^2 \int_{-\infty}^{\infty} dppe^{-(p-p_0)^2/2\sigma^2} = C^2 \left( p_0 \int_{-\infty}^{\infty} dpe^{-(p-p_0)^2/2\sigma^2} + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp\,(p-p_0)\, e^{-(p-p_0)^2/2\sigma^2}}_{=0} \right) \tag{203}$$

$$= p_0 C^2 \int_{-\infty}^{\infty} dpe^{-p^2/2\sigma^2} = p_0 C^2 \sqrt{2}\sigma \int_{-\infty}^{\infty} dte^{-t^2} \tag{204}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dte^{-t^2} = 2\int_{0}^{\infty} dte^{-t^2} = \int_{0}^{\infty} dy\, \frac{1}{\sqrt{y}} e^{-y} = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \tag{205}$$

$$\langle p \rangle = p_0 C^2 \sigma \sqrt{2\pi} = p_0 \Longrightarrow C = \frac{1}{\sigma^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{4}}} \tag{206}$$

$$\left\langle (p-p_0)^2 \right\rangle = \frac{1}{\sigma (2\pi)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dp\,(p-p_0)^2\, e^{-(p-p_0)^2/2\sigma^2} = \frac{2\sigma^2}{\pi^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, t^2 e^{-t^2} \tag{207}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt\, t^2 e^{-t^2} = 2\int_{0}^{\infty} dt\, t^2 e^{-t^2} = \int_{0}^{\infty} dy\, \sqrt{y} e^{-y} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \tag{208}$$

$$\left\langle (p-p_0)^2 \right\rangle = \sigma^2 \tag{209}$$

Impulzus reprezentációban a keresett hullámfüggvény tehát

$$\varphi(p) = \frac{e^{-(p-p_0)^2/4\sigma^2}}{\sigma^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{4}}} \tag{210}$$

koordináta reprezentációban pedig:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sigma^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{4}} h^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dpe^{-(p-p_0)^2/4\sigma^2} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tag{211}$$

$$= \frac{e^{\frac{i}{\hbar}p_0 x}}{\sigma^{\frac{1}{2}} (2\pi)^{\frac{1}{4}} h^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} dpe^{-p^2/4\sigma^2} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tag{212}$$

Felhasználva, hogy

$$\int_{-\infty}^{\infty} ds\, e^{-as^2+2bs} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{a}} \tag{213}$$

$$a = \frac{1}{4\sigma^2},\ b = \frac{i}{2\hbar}x \Longrightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/4\sigma^2} e^{\frac{i}{\hbar}px} = 2\sigma\sqrt{\pi} e^{-\frac{x^2\sigma^2}{\hbar^2}} \tag{214}$$

adódik, hogy

$$\psi\left(x\right) = \frac{2\sigma\sqrt{\pi}}{\sigma^{\frac{1}{2}}\left(2\pi\right)^{\frac{1}{4}}h^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2\sigma^2}{\hbar^2}} e^{\frac{i}{\hbar}p_0 x} = \frac{\left(2\sigma\right)^{\frac{1}{2}}}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{4}}\hbar^{\frac{1}{2}}} e^{\frac{i}{\hbar}p_0 x - \frac{x^2\sigma^2}{\hbar^2}}\ . \tag{215}$$

A valószínűségsűrűség

$$\left|\psi\left(x\right)\right|^2 = \frac{2\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar} e^{-\frac{2x^2\sigma^2}{\hbar^2}} \tag{216}$$

A hely mérési értéke

$$\langle x\rangle = \frac{2\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x\, e^{-\frac{2x^2\sigma^2}{\hbar^2}} = 0 \tag{217}$$

és szórása

$$\left(\Delta x\right)^2 = \frac{2\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2\, e^{-\frac{2x^2\sigma^2}{\hbar^2}} = \frac{4\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar}\int_{0}^{\infty} dx\, x^2\, e^{-\frac{2x^2\sigma^2}{\hbar^2}} \underset{t=\frac{\sqrt{2}x\sigma}{\hbar}}{=} \frac{\hbar^3}{2^{\frac{3}{2}}\sigma^3}\frac{4\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar}\int_{0}^{\infty} dt\, t^2\, e^{-t^2} \tag{218}$$

$$= \frac{\hbar^3}{2^{\frac{3}{2}}\sigma^3}\frac{4\sigma}{\left(2\pi\right)^{\frac{1}{2}}\hbar}\frac{\sqrt{\pi}}{4} = \frac{\hbar^2}{2^2\sigma^2} \Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar}{2\sigma} \tag{219}$$

Innen következik, hogy a hullámcsomagra

$$\Delta x\, \Delta p = \frac{\hbar}{2} \tag{220}$$

azaz a hely és impulzus mérés szórásának szorzata a Heisenberg-féle határozatlansági reláció alsó határán van.

# 5 Időfüggetlen (Rayleigh-Schrödinger) perturbációszámítás

Perturbált Hamilton operátor

$$H = H_0 + \lambda W \tag{221}$$

A perturbálatlan Hamilton operátor spektrál-felbontása

$$H_0 = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon_i^0 \left|\Psi_i^0\right\rangle \left\langle\Psi_i^0\right| \tag{222}$$

A perturbált stacionárius Schrödinger egyenlet

$$(H_0 + \lambda W) \left|\Psi_i\right\rangle = \varepsilon_i \left|\Psi_i\right\rangle \qquad i = 0, 1, \ldots \tag{223}$$

Határfeltétel

$$\lim_{\lambda\to 0} \Psi_i(\lambda) = \Psi_i^0 \tag{224}$$

$$\lim_{\lambda\to 0} \varepsilon_i(\lambda) = \varepsilon_i^0 \tag{225}$$

Ansatz a hullámfüggvényre

$$\Psi_i(\lambda) = c_i(\lambda)\, \Psi_i^0 + \delta\Psi_i(\lambda) \tag{226}$$

$$\lim_{\lambda\to 0} c_i(\lambda) = 1 \quad \text{és} \quad \lim_{\lambda\to 0} \delta\Psi_i(\lambda) = 0 \tag{227}$$

Szokásos választás

$$c_i(\lambda) = 1 \Longrightarrow \Psi_i(\lambda) = \Psi_i^0 + \delta\Psi_i(\lambda) \tag{228}$$

Következmény

$$\delta\Psi_i(\lambda) = \sum_{n(\neq i)} c_n(\lambda)\, \Psi_n^0 \Longrightarrow \left\langle\Psi_i^0|\delta\Psi_i\right\rangle = 0 \tag{229}$$

A perturbált megoldás sorfejtése $\lambda$ hatványai szerint

$$\delta\Psi_i = \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k\, \Psi_i^{(k)} \Longrightarrow \left\langle\Psi_i^0|\Psi_i^{(k)}\right\rangle = 0 \tag{230}$$

azaz a hullámfüggvény perturbatív korrekciói ortogonálisak a perturbálatlan állapotra, valamint

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k\, \varepsilon_i^{(k)} \tag{231}$$

A (223) egyenletet felhasználva

$$\left\langle\Psi_i^0|H_0\Psi_i\right\rangle + \lambda \left\langle\Psi_i^0|W\Psi_i\right\rangle = \varepsilon_i \left\langle\Psi_i^0|\Psi_i\right\rangle \tag{232}$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 + \lambda \left\langle\Psi_i^0|W\,\Psi_i\right\rangle \tag{233}$$

majd a sorfejtéseket behelyettesítve

$$\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, \varepsilon_i^{(k)} = \varepsilon_i^0 + \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^{k+1} \left\langle \Psi_i^0 | W \, | \Psi_i^{(k)} \right\rangle \tag{234}$$

$$\varepsilon_i^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^k \, \varepsilon_i^{(k)} = \varepsilon_i^0 + \sum_{k=1}^{\infty} \lambda^{k} \left\langle \Psi_i^0 | W \, | \Psi_i^{(k-1)} \right\rangle \tag{235}$$

következik, hogy

$$\underline{\varepsilon_i^{(k)} = \left\langle \Psi_i^0 | W \, | \Psi_i^{(k-1)} \right\rangle \qquad k = 1, 2, \ldots} \tag{236}$$

Speciálisan, az elsőrendű energiakorrekció

$$\underline{\varepsilon_i^{(1)} = \left\langle \Psi_i^0 | W \, | \Psi_i^0 \right\rangle} \tag{237}$$

*Elsőrendű degenerált perturbációszámítás*

$$H_0 = \sum_{\mu=1}^{m} \varepsilon_i^0 \, \left| \Psi_{i\mu}^0 \right\rangle \left\langle \Psi_{i\mu}^0 \right| + \sum_{j\left(\varepsilon_j^0 \neq \varepsilon_i^0\right)} \varepsilon_j^0 \, \left| \Psi_j^0 \right\rangle \left\langle \Psi_j^0 \right| \tag{238}$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \, \Psi_i^{(1)} \tag{239}$$

$$\Psi_i^{(0)} = \sum_{\nu=1}^{m} c_\nu \, \Psi_{i\nu}^0 \tag{240}$$

$$(H_0 + \lambda W) \, |\Psi_i\rangle = \left( \varepsilon_i^0 + \lambda \varepsilon_i^{(1)} \right) \, |\Psi_i\rangle \tag{241}$$

$$H_0 \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + W \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle = \varepsilon_i^0 \left| \Psi_i^{(1)} \right\rangle + \varepsilon_i^{(1)} \left| \Psi_i^{(0)} \right\rangle \tag{242}$$

$$\left\langle \Psi_{i\mu}^0 | W \, | \Psi_i^{(0)} \right\rangle = \varepsilon_i^{(1)} \left\langle \Psi_{i\mu}^0 | \Psi_i^{(0)} \right\rangle \tag{243}$$

$$\sum_{\nu=1}^{m} \left\langle \Psi_{i\mu}^0 | W \, | \Psi_{i\nu}^0 \right\rangle \, c_\nu = \varepsilon_i^{(1)} c_\mu \tag{244}$$

$$\sum_{\nu=1}^{m} \left[ \left\langle \Psi_{i\mu}^0 | W \, | \Psi_{i\nu}^0 \right\rangle - \varepsilon_i^{(1)} \delta_{\mu\nu} \right] c_\nu = 0 \tag{245}$$

$$W_{\mu\nu} = \left\langle \Psi_{i\mu}^0 | W \, | \Psi_{i\nu}^0 \right\rangle \tag{246}$$

$$\underline{\det \left( \mathbf{W} - \varepsilon_i^{(1)} \, \mathbf{I} \right) = 0} \tag{247}$$

A hullámfüggvény korrekcióinak számítása

$$(H_0 + \lambda W)\left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, \Psi_i^{(k)}\right) = \left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, \varepsilon_i^{(k)}\right)\left(\sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k \, \Psi_i^{(k)}\right) \tag{248}$$

$$H_0 \, \Psi_i^0 = \varepsilon_i^0 \Psi_i^0 \tag{249}$$

$$H_0 \Psi_i^{(1)} + W \, \Psi_i^0 = \varepsilon_i^0 \Psi_i^{(1)} + \varepsilon_i^{(1)} \Psi_i^0 \tag{250}$$

$$H_0 \Psi_i^{(k)} + W \, \Psi_i^{(k-1)} = \sum_{l=0}^{k} \varepsilon_i^{(l)} \Psi_i^{(k-l)} \qquad k = 1, 2, \ldots \tag{251}$$

$$\left(H_0 - \varepsilon_i^0\right) \Psi_i^{(k)} = -W \, \Psi_i^{(k-1)} + \sum_{l=1}^{k} \varepsilon_i^{(l)} \Psi_i^{(k-l)} \tag{252}$$

$$\left(\sum_{n(\neq i)} \left(\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0\right) \left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right|\right) \Psi_i^{(k)} = -W \, \Psi_i^{(k-1)} + \sum_{l=1}^{k} \varepsilon_i^{(l)} \Psi_i^{(k-l)} \tag{253}$$

$$\underline{Q_i = \sum_{n(\neq i)} \frac{\left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right|}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0}} \tag{254}$$

$$Q_i \left(\sum_{n(\neq i)} \left(\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0\right) \left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right|\right) \Psi_i^{(k)} = \left(\sum_{n(\neq i)} \left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right|\right) \Psi_i^{(k)} = \Psi_i^{(k)} \tag{255}$$

$$\underline{\Psi_i^{(k)} = -Q_i W \, \Psi_i^{(k-1)} + \sum_{l=1}^{k} \varepsilon_i^{(l)} Q_i \Psi_i^{(k-l)}} \tag{256}$$

A hullámfüggvény elsőrendű korrekciója:

$$\Psi_i^{(1)} = -Q_i W \, \Psi_i^0 = -\sum_{n(\neq i)} \frac{\left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right| W \left|\Psi_i^0\right\rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0} \tag{257}$$

Az energia másodrendű korrekciója:

$$\underline{\varepsilon_i^{(2)}} = \left\langle \Psi_i^0 | W | \Psi_i^{(1)} \right\rangle \tag{258}$$

$$\underline{= -\sum_{n(\neq i)} \frac{\left\langle \Psi_i^0\right| W \left|\Psi_n^0\right\rangle \left\langle \Psi_n^0\right| W \left|\Psi_i^0\right\rangle}{\varepsilon_n^0 - \varepsilon_i^0}} \tag{259}$$

## 5.1 Elsőrendű Stark-effektus

A hidrogénatom elfajult nívóinak felhasadása homogén elektromos tér jelenlétében. Példaként tekintsük a négyszeresen elfajult $n = 2$ nívóját. A nulladrendű hullámfüggvények:

$$\psi_{200}(\underline{r}) = \frac{2}{(2a_0)^{3/2}}\left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_0^0(\vartheta, \varphi) \; , \tag{260}$$

$$\psi_{21m}(\underline{r}) = \frac{2}{\sqrt{3}(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_1^m(\vartheta, \varphi) \; , \tag{261}$$

ahol

$$Y_0^0(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \; , Y_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\vartheta) \; , \tag{262}$$

$$Y_1^{-1}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{-i\varphi} \; , Y_1^1(\vartheta, \varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin(\vartheta) e^{i\varphi} \; , \tag{263}$$

A perturbáció operátora $z$ irányú elektromos tér esetén:

$$V\left(\underline{r}\right) = -q\overrightarrow{\mathcal{E}}\,\overrightarrow{r} = e\mathcal{E} r \cos\vartheta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e\mathcal{E} r Y_1^0\left(\vartheta, \varphi\right) \tag{264}$$

A perturbáció mátrixelemeiben vizsgáljuk a térszög szerinti integrálokat:

$$\langle \psi_{200} | V | \psi_{200} \rangle \Longrightarrow \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, Y_0^0(\vartheta, \varphi)^* Y_1^0\left(\vartheta, \varphi\right) Y_0^0(\vartheta, \varphi) \tag{265}$$

$$= \sqrt{\frac{3}{\pi}} \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \cos\vartheta = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \int_{-1}^1 x dx = 0 \tag{266}$$

$$\langle \psi_{200} | V | \psi_{21m} \rangle \Longrightarrow \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, Y_0^0(\vartheta, \varphi)^* Y_1^0\left(\vartheta, \varphi\right) Y_1^m(\vartheta, \varphi) \tag{267}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, Y_1^0\left(\vartheta, \varphi\right) Y_1^m(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{m0} \tag{268}$$

a gömbharmonikusok ortonormáltsága miatt. A maradék mátrixelemeiben először a $\varphi$-szerinti integrált vizsgálva:

$$\langle \psi_{21m} | V | \psi_{21m'} \rangle \Longrightarrow \int_0^\pi \sin\vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \, Y_1^m(\vartheta, \varphi)^* Y_1^0\left(\vartheta, \varphi\right) Y_1^{m'}(\vartheta, \varphi) \tag{269}$$

$$\approx \int_0^{2\pi} d\varphi e^{i(m'-m)\varphi} = 2\pi \delta_{mm'} \tag{270}$$

így csak a $\langle \psi_{21m} | V | \psi_{21m} \rangle$ mátrixelemeket kell kiszámítani:

$$\langle \psi_{210} | V | \psi_{210} \rangle \approx \int_0^\pi \cos^3\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 x^3 dx = 0 \tag{271}$$

$$\langle \psi_{211} | V | \psi_{211} \rangle \approx \int_0^\pi \sin^2\vartheta \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = \int_{-1}^1 \left(1 - x^2\right) x dx = 0 \tag{272}$$

hiszen mindkét esetben páratlan függvényt integráltunk a $[-1,1]$ tatományon.

Az egyetlen zérustól különböző mátrixelem tehát:

$$
\begin{aligned}
V \equiv V_{200,210} &= \frac{4}{3(2a_0)^3} e\mathcal{E} \int_0^\infty dr \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) \frac{r}{2a_0} r^3 e^{-\frac{r}{a_0}} \\
&= \frac{8}{3} a_0 e\mathcal{E} \int_0^\infty dx x^4 \left(1 - x\right) e^{-2x} \\
&= \frac{8}{3} a_0 e\mathcal{E} \left(\frac{24}{32} - \frac{120}{64}\right) = -3a_0 e\mathcal{E} \qquad (273)
\end{aligned}
$$

ugyanis

$$
\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \quad . \qquad (274)
$$

A szekuláris mátrix (a hullámfüggvényeket $(200), (21-1), (210), (211)$ sorrendben írva:

$$
\begin{pmatrix}
\lambda & 0 & -V & 0 \\
0 & \lambda & 0 & 0 \\
-V & 0 & \lambda & 0 \\
0 & 0 & 0 & \lambda
\end{pmatrix} \quad , \qquad (275)
$$

melynek sajátértékei $\{\lambda, V + \lambda, \lambda - V\}$. Következésképpen az elsőrendű energiakorrekciók:

$$
\Delta E^{(1)}_{200,210} = \begin{cases} -V = 3a_0 e\mathcal{E} \\ V = -3a_0 e\mathcal{E} \end{cases} \quad , \quad \Delta E^{(1)}_{211} = \Delta E^{(1)}_{21-1} = 0 \quad , \qquad (276)
$$

azaz *a perturbációszámítás első rendjében az eredetileg négyszeresen elfajult nívó egy (változatlan energiájú) kétszeresen elfajult nívóra és két szimmetrikusan elhelyezkedő, egyszeresen elfajult nívóra hasad fel.*

# 6 Impulzusmomentum operátorok

## 6.1 Definíciók és felcserélési relációk

A tömegpont impulzusmomentumának (perdületének) definícója a klasszikus mechanikában:

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \tag{277}$$

vagy

$$L_i = \varepsilon_{ijk}\, x_j\, p_k \qquad (i,j,k = x,y,z) \quad . \tag{278}$$

A kvantummechanikában a fenti definíciót megtartva, a megfelelő operátorokat helyettesítjük be. (Az órán tárgyaltuk a perdületoperátor bevezetését a térbeli forgatásokon keresztül.) Vizsgáljuk meg az egyes komponensek felcserélési relációit:

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

Kihasználva az

$$[AB, C] = A\,[B, C] + [A, C]\,B$$

operátor azonosságot,

$$\begin{aligned} [x_k\, p_l\, , x_n\, p_m] &= x_k\,[p_l\, , x_n\, p_m] + [x_k, x_n\, p_m]\; p_l = x_k\,[p_l\, , x_n]\; p_m + x_n\,[x_k,\; p_m]\; p_l \\ &= \frac{\hbar}{i}\,(\delta_{nl}\, x_k\, p_m - \delta_{mk}\, x_n\, p_l) \end{aligned}$$

$$\Downarrow$$

$$\begin{aligned} [L_i, L_j] &= \frac{\hbar}{i}\; \varepsilon_{ikl}\, \varepsilon_{jnm}\; (\delta_{nl}\, x_k\, p_m - \delta_{mk}\, x_n\, p_l) \\ &= \frac{\hbar}{i}\; (\varepsilon_{ikn}\, \varepsilon_{jnm}\; x_k\, p_m - \varepsilon_{iml}\, \varepsilon_{jnm}\, x_n\, p_l) \\ &= \frac{\hbar}{i}\; (\varepsilon_{ilm}\, \varepsilon_{jnm}\, x_n\, p_l - \varepsilon_{ikn}\, \varepsilon_{jmn}\; x_k\, p_m) \\ &= \frac{\hbar}{i}\; ([\delta_{ij}\, \delta_{nl} - \delta_{in}\, \delta_{jl}]\; x_n\, p_l - [\delta_{ij}\, \delta_{km} - \delta_{im}\, \delta_{jk}]\; x_k\, p_m) \\ &= \frac{\hbar}{i}\; (\delta_{ij}\, x_n\, p_n - x_i\, p_j - \delta_{ij}\, x_k\, p_k + x_j\, p_i) \\ &= i\hbar\; (x_i\, p_j - x_j\, p_i) \quad . \end{aligned} \tag{279}$$

A független felcserélési relációkat explicit kiírva:

$$[L_x, L_y] = i\hbar\; (x\, p_y - y\, p_x)\; = i\hbar\, L_z \tag{280}$$

$$[L_y, L_z] = i\hbar\; (z\, p_y - y\, p_z)\; = i\hbar\, L_x \tag{281}$$

$$[L_z, L_x] = i\hbar\; (z\, p_x - x\, p_z)\; = i\hbar\, L_y \tag{282}$$

A fenti eredményeket másképpen is összefoglalhatjuk:

$$[L_i, L_j] = i\hbar\, \varepsilon_{ijk}\, L_k \quad , \tag{283}$$

hiszen

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

Következésképpen

$$\begin{aligned} \varepsilon_{kij}\, [L_i, L_j] &= i\hbar\, \varepsilon_{kij}\, \varepsilon_{ijm}\, L_m = i\hbar\, \left(\delta_{mk}\, \delta_{ii} - \delta_{mi}\, \delta_{ki}\right) L_m \\ &= i\hbar\, \left(3\, L_k - L_k\right) = 2i\hbar\, L_k \quad . \end{aligned} \tag{284}$$

A fenti relációt a (279) egyenletből kiindulva egyszerűbben is megkaphatjuk, mivel

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

Innen azonnal következik, hogy

$$\underline{L} \times \underline{L} = i\hbar\, \underline{L} \quad . \tag{285}$$

A (283) vagy (285) relációkat kielégítő vektoroperátorok ún. *Lee-algebrát* alkotnak.

**Következmény**: Az $L_i$ operátorok közös $\psi$ sajátfüggvényeire fennáll, hogy $L_i\, \psi = 0$.

**Bizonyítás**: Tételezzük fel pl., hogy $\psi$ $L_x$ és $L_y$ közös sajátfüggvénye,

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

Ekkor (280) egyenletből következik, hogy

$$L_z\, \psi = \frac{1}{i\hbar}\left(L_x\, L_y\, \psi - L_y\, L_x\, \psi\right) = 0 \quad .$$

Viszont akkor (281) alapján

$$L_x\, \psi = \frac{1}{i\hbar}\left(L_y\, L_z\, \psi - L_z\, L_y\, \psi\right) = 0 \quad ,$$

és ugyanígy, (282) alapján $L_y\, \psi = 0$, tehát $a = b = 0$.

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

Az $L^2$ operátort az

$$L^2 = L_i L_i = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{286}$$

kifejezés definiálja.

**Állítás**: Az $L^2$ operátor kommutál $L_i$-vel ($i = x, y, z$).

**Bizonyítás**:

$$\begin{aligned} [L^2, L_i] &= [L_k L_k, L_i] = L_k [L_k, L_i] + [L_k, L_i] L_k \\ &= i\hbar\epsilon_{kij}\left(L_k L_j + L_j L_k\right) = i\hbar\left(\epsilon_{kij} + \epsilon_{jik}\right) L_k L_j = 0 \quad . \end{aligned} \tag{287}$$

**Következmény**: Az $L^2$ és bármely $L_i$ operátornak létezik közös sajátfüggvény rendszere.

## 6.2 Az $L^2$ és $L_z$ operátorok sajátérték problémája a felcserélési relációk alapján

Vezessük be az

$$L_\pm \equiv L_x \pm iL_y \tag{288}$$

operátorokat, melyekre teljesülnek az alábbi felcserélési relációk:

$$[L_z, L_\pm] = [L_z, L_x] \pm i[L_z, L_y] = i\hbar L_y \pm i(-i\hbar L_x) = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm\hbar(L_x \pm iL_y) = \pm\hbar L_\pm \quad , \tag{289}$$

$$[L_+, L_-] = [L_x + iL_y, L_x - iL_y] = -i[L_x, L_y] + i[L_y, L_x] = 2\hbar L_z \quad , \tag{290}$$

és

$$[L^2, L_\pm] = [L^2, L_x] \pm i[L^2, L_y] = 0 \quad . \tag{291}$$

Ezenkívül nyilvánvalóan fennáll, hogy

$$(L_\pm)^+ = L_\mp \quad , \tag{292}$$

tehát az $L_\pm$ operátorok nem hermitikusak. Fejezzük ki az $L^2$ operátort az $L_\pm$ és $L_z$ operátorokkal:

$$L_+L_- = (L_x + iL_y)(L_x - iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i\underbrace{(L_yL_x - L_xL_y)}_{-i\hbar L_z} = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z \tag{293}$$

$$L_-L_+ = (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) = L_x^2 + L_y^2 - i\underbrace{(L_yL_x - L_xL_y)}_{-i\hbar L_z} = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z \tag{294}$$

$$\Downarrow$$

$$L_+L_- + L_-L_+ = 2\left(L_x^2 + L_y^2\right)$$

$$\Downarrow$$

$$L_x^2 + L_y^2 = \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) \tag{295}$$

és

$$L^2 = \frac{1}{2}(L_+L_- + L_-L_+) + L_z^2 \quad . \tag{296}$$

Jelöljük $L^2$ és $L_z$ közös sajátfüggvényeit $|\Lambda, \mu\rangle$-vel,

$$L^2\,|\Lambda, \mu\rangle = \hbar^2\Lambda\,|\Lambda, \mu\rangle \quad , \tag{297}$$

$$L_z\,|\Lambda, \mu\rangle = \hbar\mu\,|\Lambda, \mu\rangle \quad , \tag{298}$$

valamint

$$\langle\Lambda, \mu|\Lambda', \mu'\rangle = \delta_{\Lambda\Lambda'}\,\delta_{\mu\mu'} \quad . \tag{299}$$

**Megjegyzés**: Mivel az $L_x$ és $L_y$ operátorok is felcserélhetők $L^2$-tel, viszont $L_z$-vel nem, valamely rögzített $\Lambda$ mellett, azok sajátfüggvényeit ki kell tudnunk keverni a $|\Lambda, \mu\rangle$ függvényekből. Következésképpen $L^2$ rögzített $\Lambda$-hoz tartozó sajátaltere az $L_z$ sajátértékei ($\hbar\mu$) szerint elfajult. (A korábban belátott tétel szerint, ez alól csak a zérus sajátértékhez, $\mu = 0$, tartozó altér lehet kivétel.)

Mivel $L^2$ pozitív szemidefinit, $\Lambda \geq 0$. Továbbá,

$$\langle \Lambda, \mu | L_x^2 + L_y^2 | \Lambda, \mu \rangle = \langle \Lambda, \mu | L^2 - L_z^2 | \Lambda, \mu \rangle = \hbar^2 \left( \Lambda - \mu^2 \right) \geq 0 \quad \longrightarrow \quad \mu^2 \leq \Lambda \quad . \tag{300}$$

Vizsgáljuk meg az $L_\pm$ operátorok hatását a $|\Lambda, \mu\rangle$ sajátfüggvényekre! A (289) csererereláció alapján:

$$L_z L_\pm |\Lambda, \mu\rangle = [L_z, L_\pm] |\Lambda, \mu\rangle + L_\pm L_z |\Lambda, \mu\rangle = \pm\hbar L_\pm |\Lambda, \mu\rangle + \hbar\mu L_\pm |\Lambda, \mu\rangle = \hbar (\mu \pm 1) L_\pm |\Lambda, \mu\rangle \quad , \tag{301}$$

azaz $L_\pm |\Lambda, \mu\rangle$ $L_z$-nek sajátfüggvénye $\hbar (\mu \pm 1)$ sajátértékkel. Ezért $L_+$-t *felfelé*, $L_-$-t pedig *lefelé léptető* operátornak nevezzük. Mivel azonban $L_\pm$ kommutál $L^2$-tel, $L_\pm |\Lambda, \mu\rangle$ változatlan $(\hbar^2\Lambda)$ sajátértékkel $L^2$ operátor sajátfüggvénye:

$$L_\pm |\Lambda, \mu\rangle = Q^\pm_{\Lambda,\mu} |\Lambda, \mu \pm 1\rangle \quad , \tag{302}$$

ahol $Q^\pm_{\Lambda,\mu}$ normálási faktorok, melyek között fennáll a következő összefüggés:

$$Q^+_{\Lambda,\mu} = \langle \Lambda, \mu + 1 | L_+ |\Lambda, \mu\rangle = \langle \Lambda, \mu | L_- |\Lambda, \mu + 1\rangle^* = (Q^-_{\Lambda,\mu+1})^* \quad , \tag{303}$$

ill. $Q^\pm_{\Lambda,\mu}$-kat valósnak választva,

$$Q_{\Lambda,\mu} \equiv Q^+_{\Lambda,\mu} = Q^-_{\Lambda,\mu+1} \quad . \tag{304}$$

Most határozzuk meg $Q_{\Lambda,\mu}$-t !

$$L_- L_+ |\Lambda, \mu\rangle = Q_{\Lambda,\mu} L_- |\Lambda, \mu + 1\rangle = (Q_{\Lambda,\mu})^2 |\Lambda, \mu\rangle \quad , \tag{305}$$

$$L_+ L_- |\Lambda, \mu\rangle = Q_{\Lambda,\mu-1} L_+ |\Lambda, \mu - 1\rangle = (Q_{\Lambda,\mu-1})^2 |\Lambda, \mu\rangle \quad . \tag{306}$$

Felhasználva a (293) és (294) azonosságokat:

$$(Q_{\Lambda,\mu})^2 = \hbar^2 \left( \Lambda - \mu^2 - \mu \right) \geq 0 \quad , \tag{307}$$

ill.

$$(Q_{\Lambda,\mu-1})^2 = \hbar^2 \left( \Lambda - \mu^2 + \mu \right) \geq 0 \quad , \tag{308}$$

a következő egyenlőtlenségeknek kell teljesülniük:

$$\left. \begin{array}{l} \Lambda \geq \mu (\mu + 1) \\ \\ \Lambda \geq \mu (\mu - 1) \end{array} \right\} \quad \longrightarrow \quad \Lambda \geq |\mu| (|\mu| + 1) \quad , \tag{309}$$

és

$$Q_{\Lambda,\mu} = \hbar \sqrt{\Lambda - \mu (\mu + 1)} \quad . \tag{310}$$

Mivel az $L_+$ operátor egymásutáni hattatásával egyre növekvő $\mu$ sajátértékű állapotba jutunk, nyilvánvalóan létezik olyan $\mu_{\max} > 0$, hogy $\mu^2_{\max} \leq \Lambda < (\mu_{\max} + 1)^2$. A (300) feltétel miatt azonban ilyen $\mu_{\max} + 1$ sajátérték nem létezhet, így szükségszerűen

$$L_+ |\Lambda, \mu_{\max}\rangle = |\ \rangle_0 \,, \tag{311}$$

ahol $|\ \rangle_0$ a Hilbert tér nulleleme. A (294) egyenletből rögtön következik, hogy

$$\Lambda - \mu_{\max} (\mu_{\max} + 1) = 0 \quad . \tag{312}$$

Hasonló meggondolással létezik olyan $\mu_{\min} < 0$, hogy $\mu_{\min}^2 \leq \Lambda < (\mu_{\min} - 1)^2$. Ekkor

$$L_- \left|\Lambda, \mu_{\min}\right\rangle = \left|\ \right\rangle_0 , \tag{313}$$

és a (293) egyenletet alkalmazva

$$\Lambda - \mu_{\min} \left(\mu_{\min} - 1\right) = \Lambda - \left|\mu_{\min}\right| \left(\left|\mu_{\min}\right| + 1\right) = 0 \quad , \tag{314}$$

következik. A (312) és (314) feltételek összevetésével:

$$\mu_{\max} \left(\mu_{\max} + 1\right) - \left|\mu_{\min}\right| \left(\left|\mu_{\min}\right| + 1\right) = \left(\mu_{\max} - \left|\mu_{\min}\right|\right) \left(\mu_{\max} + \left|\mu_{\min}\right| + 1\right) = 0 \tag{315}$$

$$\Downarrow$$

$$\mu_{\max} = \left|\mu_{\min}\right| = j \quad , \tag{316}$$

és

$$\Lambda = j\,(j+1) \quad . \tag{317}$$

A szokványos terminológia alapján a $|\Lambda, \mu\rangle$ sajátállapotokat $|\, j, \mu\rangle$-vel jelöljük. Mivel a $|\, j, -j\rangle$ állapotból a $|\, j, j\rangle$ állapotba $L_+$-t hattatva egész számú lépésben jutunk el,

$$2j = 0, 1, 2, \dots \quad \longrightarrow \quad \begin{cases} j = 0, 1, 2, \dots \\ \\ j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \end{cases} \quad . \tag{318}$$

**Összefoglalva** tehát, az $L^2$ és $L_z$ impulzusmomentum operátorok közös sajátfüggvényrendszere:

$$\boxed{\begin{gathered} L^2 \,|\, j, \mu\rangle = \hbar^2 j\,(j+1)\,|\, j, \mu\rangle \\[1em] L_z \,|\, j, \mu\rangle = \hbar\,\mu\,|\, j, \mu\rangle \\[1em] L_\pm \,|\, j, \mu\rangle = \hbar \sqrt{j\,(j+1) - \mu\,(\mu \pm 1)}\,|\, j, \mu \pm 1\rangle \end{gathered}} \quad , \tag{319}$$

ahol

$$\boxed{j = 0, 1, 2, \dots \quad \text{vagy} \quad j = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2}, \tfrac{5}{2}, \dots} \tag{320}$$

és

$$\boxed{\mu = -j, -j+1, \dots, j-1, j} \quad . \tag{321}$$

## 6.3 $L_z$ sajátértékei és sajátfüggvényei

Írjuk fel a perdület operátor $z$-komponensét:

$$L_z = xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i}\left(x\partial_y - y\partial_x\right) \quad , \tag{322}$$

vagy gömbi polárkoordinátákkal,

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

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\partial_\varphi \quad . \tag{323}$$

Bizonyítás:

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

Az $L_z$ operátor hermiticitásának a

$$\begin{aligned}\langle\psi\,|L_z\phi\rangle &= \frac{\hbar}{i}\int_0^{2\pi}\psi\left(\varphi\right)^*\partial_\varphi\phi\left(\varphi\right) = \frac{\hbar}{i}\left[\psi\left(\varphi\right)^*\phi\left(\varphi\right)\right]_0^{2\pi} + \int_0^{2\pi}\left(\frac{\hbar}{i}\partial_\varphi\psi\left(\varphi\right)\right)^*\phi\left(\varphi\right)\\ &= \langle L_z\psi\,|\phi\rangle + \frac{\hbar}{i}\left[\psi\left(2\pi\right)^*\phi\left(2\pi\right) - \psi\left(0\right)^*\phi\left(0\right)\right] \quad ,\end{aligned} \tag{324}$$

összefüggés alapján az a feltétele, hogy bármely $\psi$ és $\Phi$ függvényre

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

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

$L_z$ sajátérték egyenlete,

$$L_z\psi\left(\varphi\right) = \frac{\hbar}{i}\partial_\varphi\psi\left(\varphi\right) = K\psi\left(\varphi\right) \quad , \tag{325}$$

mely normált megoldása

$$\psi\left(\varphi\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\frac{i}{\hbar}K\varphi} \quad . \tag{326}$$

Az egyértékűség következtében

$$\psi\left(\varphi\right) = \psi\left(\varphi + 2\pi\right) \quad \longrightarrow \quad \frac{K}{\hbar} = m \quad \longrightarrow \quad K = \hbar m \quad \left(m = 0, \pm1, \pm2, \ldots\right) \quad . \tag{327}$$

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

## 6.4 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.

$$
\begin{aligned}
L^2 &= L_i L_i = \varepsilon_{ijk}\,\varepsilon_{ilm}\,x_j\,p_k\,x_l\,p_m = \left(\delta_{jl}\,\delta_{km} - \delta_{jm}\,\delta_{kl}\right) x_j\,p_k\,x_l\,p_m \\
&= x_j\,p_k\,x_j\,p_k - x_j\,p_k\,x_k\,p_j = x_j\left(x_j\,p_k + \frac{\hbar}{i}\delta_{kj}\right) p_k - x_j\,p_k\left(p_j\,x_k - \frac{\hbar}{i}\delta_{kj}\right) \\
&= r^2\,p^2 + 2\frac{\hbar}{i}\underline{r}\,\underline{p} - x_j\,p_j\,p_k\,x_k = r^2\,p^2 + 2\frac{\hbar}{i}\underline{r}\,\underline{p} - x_j\,p_j\,x_k\,p_k - 3\frac{\hbar}{i}x_j\,p_j \\
&= r^2\,p^2 - \left(\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 - \frac{\hbar}{i}\underline{r}\,\underline{p} \quad .
\end{aligned} \tag{328}
$$

A klasszikus mechanikában a fenti kifejezés utolsó tagja nem jelenik meg: az kizárólag az $x$ és $p$ operátorok felcserélési tulajdonságainak következménye. Az (328) egyenlet átalakításához a következő cserelációkat kell felhasználnunk:

$$
[L_i, x_k] = \varepsilon_{ilm}\,[x_l\,p_m, x_k] = \varepsilon_{ilm}\,x_l\,[p_m, x_k] = i\hbar\,\varepsilon_{ikl}\,x_l \quad , \tag{329}
$$

$$
[L_i, p_k] = \varepsilon_{ilm}\,[x_l\,p_m, p_k] = \varepsilon_{ilm}\,[x_l, p_k]\,p_m = i\hbar\,\varepsilon_{ikm}\,p_m \quad , \tag{330}
$$

melyekből

$$
\left[L_i, r^2\right] = [L_i, x_k x_k] = x_k\,[L_i, x_k] + [L_i, x_k]\,x_k = 2i\hbar\,\varepsilon_{ikl}\,x_k x_l = 2i\hbar\left(\underline{r}\times\underline{r}\right)_i = 0 \quad , \tag{331}
$$

és teljesen hasonlóan

$$
\left[L_i, p^2\right] = 0 \quad , \tag{332}
$$

következik. Felhasználva, hogy

$$
\left[A, B^{-1}\right] = -B^{-1}\,[A, B]\,B^{-1} \quad ,
$$

adódik, hogy

$$
\left[L^2, \frac{1}{r^2}\right] = 0 \quad . \tag{333}
$$

Ezért értelmes az (328) egyenletet az alábbi módon átalakítani,

$$
p^2 = \frac{1}{r^2}\left[\left(\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 + \frac{\hbar}{i}\,\underline{r}\,\underline{p}\right] + \frac{L^2}{r^2} \quad . \tag{334}
$$

Definiáljuk a *radiális impulzus* operátorát:

$$
p_r \equiv \frac{1}{r}\underline{r}\,\underline{p} + \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r} \quad , \tag{335}
$$

melynek négyzete

$$
p_r^2 \equiv \left(\frac{1}{r}\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 + \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r^2}\underline{r}\,\underline{p} + \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\underline{r}\,\underline{p}\frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{r^2} \quad . \tag{336}
$$

*Segédtételek*:

$$
[p_k, f(r)] = \frac{\hbar}{i}\,f'(r)\,\frac{x_k}{r} \quad \longrightarrow \quad \left[p_k, \frac{1}{r}\right] = -\frac{\hbar}{i}\,\frac{x_k}{r^3} \tag{337}
$$

$$
[p_k, f(r)\,x_i] = \frac{\hbar}{i}\left(f(r)\,\delta_{ki} + f'(r)\,\frac{x_k x_i}{r}\right) \quad \longrightarrow \quad \left[p_k, \frac{x_i}{r}\right] = \frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{r}\delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3}\right) \quad . \tag{338}
$$

A fenti összefüggések felhasználásával

$$\left(\frac{1}{r}\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 = \frac{x_k}{r}p_k\frac{x_i}{r}p_i = \frac{x_k x_i}{r^2}p_k p_i + \frac{x_k}{r}\frac{\hbar}{i}\left(\frac{1}{r}\delta_{ki} - \frac{x_k x_i}{r^3}\right)p_i$$

$$= \frac{x_k}{r^2}\underbrace{\left(x_i p_k + \frac{\hbar}{i}\delta_{ki}\right)}_{=p_k x_i} p_i - \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r^2}\underline{r}\,\underline{p} = \frac{1}{r^2}\left(\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 - \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r^2}\underline{r}\,\underline{p} \quad , \tag{339}$$

valamint

$$\frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\underline{r}\,\underline{p}\frac{1}{r} = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r^2}\underline{r}\,\underline{p} + \frac{\hbar^2}{r^2} \quad , \tag{340}$$

adódik, amit behelyettesítve az (336) egyenletbe a

$$p_r^2 = \frac{1}{r^2}\left[\left(\underline{r}\,\underline{p}\right)^2 + \frac{\hbar}{i}\,\underline{r}\,\underline{p}\right] \tag{341}$$

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

$$p_r = \frac{\hbar}{i}\left(\partial_r + \frac{1}{r}\right) = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{r}\partial_r\, r \quad . \tag{342}$$

Ekkor ugyanis

$$p_r^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{r}\partial_r\, r\right)^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{r}\partial_r^2\, r\right) = -\hbar^2\frac{1}{r}\partial_r\left[\, r\,\partial_r + 1\right] \tag{343}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{r^2}\left[r\,\partial_r\, r\,\partial_r + r\,\partial_r\right] \; . \tag{344}$$

ami valóban az (341) operátor (polár)koordináta reprezentációja .Az (334) egyenlet alapján rögtön látjuk, hogy

$$p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} \quad , \tag{345}$$

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

$$\left[L_i, p_r^2\right] = 0 \quad . \tag{346}$$

A $p^2$ operátor polárkoordinátás alakjából

$$\begin{aligned} p^2 &= -\hbar^2\Delta \\ &= -\hbar^2\left[\frac{1}{r}\,\partial_r^2\, r + \frac{1}{r^2}\left(\partial_\vartheta^2 + \cot\vartheta\,\partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\partial_\varphi^2\right)\right] \end{aligned} \tag{347}$$

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

$$L^2 = -\hbar^2\left(\partial_\vartheta^2 + \cot\vartheta\,\partial_\vartheta + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\partial_\varphi^2\right) \quad . \tag{348}$$

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

## 6.5 $L^2$ sajátértékei és sajátfüggvényei

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

$$-\left(\partial_\vartheta^2+\cot\vartheta\,\partial_\vartheta+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\partial_\varphi^2\right)Y(\vartheta,\varphi)=\Lambda\,Y(\vartheta,\varphi) \quad . \tag{349}$$

Egyszerű algebrai átalakítások után a

$$\sin^2\vartheta\left(\partial_\vartheta^2+\cot\vartheta\,\partial_\vartheta+\Lambda\right)Y(\vartheta,\varphi)=-\partial_\varphi^2 Y(\vartheta,\varphi) \quad , \tag{350}$$

egyenlethez jutunk,amiből látjuk, hogy a differenciálegyenlet megoldása szeparálható $\vartheta$ és $\varphi$ szerint. Keressük tehát $Y(\vartheta,\varphi)$-t szorzatfüggvény alakban,

$$Y(\vartheta,\varphi)=F(\vartheta)\,G(\varphi) \quad . \tag{351}$$

Behelyettesítés és további átalakítások után nyerjük

$$\frac{\sin^2\vartheta}{F(\vartheta)}\left(F''(\vartheta)+\cot\vartheta\,F'(\vartheta)+\Lambda\,F(\vartheta)\right)=-\frac{G''(\varphi)}{G(\varphi)} \quad . \tag{352}$$

Nyilvánvaló, hogy az egyenlőséget csak úgy biztosíthatjuk, ha az egyenlet mindkét oldala ugyanazon konstanssal egyezik meg. Jelöljük ezt a konstanst $\alpha$-val. Ekkor

$$G''(\varphi)+\alpha G(\varphi)=0 \quad , \tag{353}$$

mely triviális normált megoldása

$$G(\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\sqrt{\alpha}\varphi} \quad . \tag{354}$$

Az egyértékűség miatt $\sqrt{\alpha}=m \quad (m=0,\pm1,\pm2,\ldots)$, tehát az elvárásnak megfelelően $Y(\vartheta,\varphi)$ egyben $L_z$ sajátfüggvénye is,

$$Y(\vartheta,\varphi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}F(\vartheta)\;e^{im\varphi} \quad . \tag{355}$$

Az $F$ függvényt meghatározó differenciálegyenlet

$$F''(\vartheta)+\cot\vartheta\,F'(\vartheta)+\left(\Lambda-\frac{m^2}{\sin^2\vartheta}\right)F(\vartheta)=0 \quad . \tag{356}$$

Térjünk át az $x=\cos\vartheta$ változóra! (Mivel $\vartheta\in[0,\pi]$, ezen a tartományon $\cos\vartheta$ szigorúan monoton függvény és $x\in[-1,1]$). Legyen $\widetilde{F}(x)=F(\vartheta)$. Ekkor

$$\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}=\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx}\frac{dx}{d\vartheta}=-\sin\vartheta\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx} \qquad \longrightarrow \cot\vartheta\frac{dF(\vartheta)}{d\vartheta}=-x\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx}$$

valamint

$$\frac{d^2F(\vartheta)}{d\vartheta^2}=\frac{d}{dx}\left(-\sqrt{1-x^2}\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx}\right)\frac{dx}{d\vartheta}=\left(1-x^2\right)\frac{d^2\widetilde{F}(x)}{dx^2}-x\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx} \quad ,$$

tehát

$$\left(1-x^2\right)\frac{d^2\widetilde{F}(x)}{dx^2}-2x\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx}+\left(\Lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)\widetilde{F}(x)=0 \quad , \tag{357}$$

vagy

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{d}{dx}\right]\widetilde{F}(x)+\left(\Lambda-\frac{m^2}{1-x^2}\right)\widetilde{F}(x)=0 \quad . \tag{358}$$

A Sommerfeld polinom módszerben megismert eljárás szerint keressük az 'aszimptotikus' megoldást $x^2\to 1$ esetben,

$$\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{d}{dx}\right]\widetilde{F}(x)-\frac{m^2}{1-x^2}\widetilde{F}(x)=0 \quad . \tag{359}$$

Próbálkozzunk az $\widetilde{F}_a(x)=(1-x^2)^s$ függvényalakkal:

$$\frac{d\widetilde{F}_a(x)}{dx}=-2\,s\,x\left(1-x^2\right)^{s-1} \quad\longrightarrow\quad \left(1-x^2\right)\frac{d\widetilde{F}_a(x)}{dx}=-2\,s\,x\left(1-x^2\right)^{s} \quad\longrightarrow$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{d}{dx}\right]\widetilde{F}_a(x)&=-2\,s\,\left(1-x^2\right)^s+4s^2x^2\left(1-x^2\right)^{s-1}\\&=\left(1-x^2\right)^{s-1}\left(-2\,s\,\left(1-x^2\right)+4s^2x^2\right)\underset{x^2\longrightarrow 1}{\longrightarrow}\quad 4s^2\left(1-x^2\right)^{s-1} \quad .\end{aligned}$$

Visszahelyettesítés után kapjuk:

$$4s^2-m^2=0 \quad\longrightarrow\quad s=\frac{|m|}{2} \quad , \tag{360}$$

azaz a keresett aszimptotikus megoldás

$$\widetilde{F}_a(x)=\left(1-x^2\right)^{|m|/2} \quad . \tag{361}$$

Ezek után a (358) egyenlet megoldását

$$\widetilde{F}(x)=\left(1-x^2\right)^{|m|/2}P(x)$$

alakban vesszük föl. Elvégezve a szükséges műveleteket:

$$\frac{d\widetilde{F}(x)}{dx}=\left(1-x^2\right)^{|m|/2}P'(x)-|m|\,x\left(1-x^2\right)^{|m|/2-1}P(x)$$

$$\Downarrow$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)\frac{d}{dx}\right]\widetilde{F}(x)&=\frac{d}{dx}\left[\left(1-x^2\right)^{|m|/2+1}P'(x)-|m|\,x\left(1-x^2\right)^{|m|/2}P(x)\right]\\&=\left(1-x^2\right)^{|m|/2}\Big[\left(1-x^2\right)P''(x)-\left(|m|+2\right)xP'(x)-|m|\,xP'(x)\\&\qquad -|m|P(x)+m^2\frac{x^2}{1-x^2}P(x)\Big]\end{aligned}$$

$$=\left(1-x^2\right)^{|m|/2}\left[\left(1-x^2\right)P''(x)-2\left(|m|+1\right)xP'(x)-|m|\left(|m|+1\right)P(x)+\frac{m^2}{1-x^2}P(x)\right] \quad ,$$

és behelyettesítve (358)-ba a következő differenciálegyenletet kapjuk $P$-re:

$$\left(1-x^2\right)P''(x)-2\,\left(|m|+1\right)\,xP'(x)+\left(\Lambda-|m|\left(|m|+1\right)\right)\,P(x)=0 \quad . \tag{362}$$

$P$ hatványsorát,

$$P(x) = \sum_{r=0}^{\infty} c_r x^r$$

$$\Downarrow$$

$$-2\,(|m|+1)\; xP'(x) = \sum_{r=0}^{\infty} \left[-2\,(|m|+1)\, r c_r\right] x^r$$

$$\left(1-x^2\right) P''(x) = \sum_{r=0}^{\infty} (r+1)\,(r+2)\, c_{r+2} x^r - \sum_{r=2}^{\infty} r\,(r-1)\, c_r x^r$$

beírva a fenti egyenletbe és az $x^r$ hatványtagok együtthatóit vizsgálva kapjuk:

$$(r+1)\,(r+2)\, c_{r+2} - (r\,(r-1) + 2\,(|m|+1)\, r + |m|\,(|m|+1) - \Lambda)\, c_r = 0 \quad , \tag{363}$$

azaz

$$c_{r+2} = \frac{r\,(r-1) + 2\,(|m|+1)\, r + |m|\,(|m|+1) - \Lambda}{(r+1)\,(r+2)} c_r$$

$$= \frac{(r+|m|)\,(r+|m|+1) - \Lambda}{(r+1)\,(r+2)} c_r \quad . \tag{364}$$

Látható, hogy a megoldások (a harmonikus oszcillátoréhoz hasonlóan) csak páros vagy csak páratlan $x$ hatványokat tartalmaznak. Ez ismételten azzal van összefüggésben, hogy $L^2$ kommutál a paritás operátorral:

$$P : \underline{r} \to -\underline{r} \quad \longrightarrow \quad \vartheta \to \pi - \vartheta \quad \longrightarrow \quad \cos\vartheta \to \cos(\pi - \vartheta) = -\cos\vartheta \quad ,$$

így a páros megoldások paritása 1, míg a páratlanoké -1. Az együtthatók hányadosa $r \to \infty$ esetben $c_{r+2}/c_r \to 1$, tehát a megoldás közelíthető

$$\widetilde{F}\,(x) \simeq \left(1-x^2\right)^{|m|/2} \left( A(x) + Bx^{r_0} \sum_{r=0,2,4,\ldots} x^r \right) = \left(1-x^2\right)^{|m|/2} A(x) + Bx^{r_0} \left(1-x^2\right)^{|m|/2-1} \tag{365}$$

alakban, ahol az $r_0$ fokszám, $A(x)$ véges polinom és a $B$ konstans a közelítés pontosságához állítható. Látható, hogy a fenti függvény, legalábbis $|m| \leq 1$ esetén, $x = \pm 1$-re divergál. A megoldás függvények értelmezési tartományába viszont beletartoznak a $\vartheta = 0$ és $\pi$ értékek, így ezt a divergenciát ki kell küszöbölnünk. Ezt úgy tudjuk elérni, hogy valamely $r = t$ küszöbindexre, melyre $c_t \neq 0$, biztosítjuk, hogy $c_{t+2} = 0$, azaz

$$\Lambda = (t+|m|)\,(t+|m|+1) \quad . \tag{366}$$

Nevezzük el a $t + |m|$ értékét $\ell$-nek, mely tehát tetszőleges nemnegatív egész szám lehet:

$$\Lambda = \ell\,(\ell+1)\ , \qquad \ell = 0, 1, 2, \ldots \tag{367}$$

Ugyanakkor viszont egy rögzített $\ell$-re a lehetséges $m$ értékek:

$$m = -\ell, -\ell+1, \ldots, \ell-1, \ell \quad . \tag{368}$$

Az $L^2$ és $L_z$ operátorok közös sajátfüggvény rendszere és sajátértékei tehát teljes összhangban vannak az általános (reprezentáció független) levezetés eredményeivel azzal a kitétellel, hogy a $j$ értékei itt csak egész számok lehetnek.

A $P(x)$ polinomokat, melyek értelemszerűen $\ell - |m|$-ed fokúak *asszociált Legendre polinomok*nak nevezzük és $P_\ell^{|m|}(x)$-el jelöljük A sajátfüggvények az. ún. *gömbharmonikusok*

$$Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = A_\ell^{|m|} \sin^{|m|}(\vartheta)\, P_\ell^{|m|}(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} \quad , \tag{369}$$

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

$$A_\ell^{|m|} = \frac{1}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} \, . \tag{370}$$

Szokás különböző fáziskonvenciókat is bevezetni. Pl. az ún. Condon-Shortly konvencióban:

$$Y_l^{-m}(\vartheta, \varphi)^* = (-1)^m Y_l^m(\vartheta, \varphi) \, . \tag{371}$$

Az első néhány gömbharmonikus:

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

**Összefoglalás:**

$$\underline{L_z\, Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)} \tag{372}$$

$$\underline{L^2 Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)} \tag{373}$$

$$\underline{-\ell \le m \le \ell \ , \ \ell = 0, 1, 2, \ ...} \tag{374}$$

Ortonormáltság:

$$\underline{\int Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)^* Y_{\ell'}^{m'}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}} \tag{375}$$

Teljesség:

$$\underline{\sum_{\ell=0}^{\infty}\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)\, Y_\ell^m(\vartheta',\varphi')^* = \frac{\delta\left(\vartheta-\vartheta'\right)\delta\left(\varphi-\varphi'\right)}{\sin\vartheta}} \tag{376}$$

$$\left(0<\vartheta\leq\pi \quad ,\ 0\leq\varphi\leq 2\pi \quad ,\ d\Omega=\sin\vartheta d\vartheta d\varphi\right)$$

### 6.5.1 Kétatomos molekulák rotációs spektruma (vázlat)

$$H=\frac{L^2}{2\Theta} \tag{377}$$

$$E_{A\ell}=E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\ell\left(\ell+1\right) \tag{378}$$

$$E_{B\ell'}=E_B+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\ell'\left(\ell'+1\right) \tag{379}$$

$$h\nu_{B\ell'\to A\ell}=E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(\ell'\left(\ell'+1\right)-\ell\left(\ell+1\right)\right) \tag{380}$$

Kiválasztási szabály (l. időfüggő perturbációszámítás)$\rightarrow$ $\ell'=\ell\pm1$

$$\begin{aligned}\underline{h\nu_{B(\ell+1)\to A\ell}} &= E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(\left(\ell+1\right)\left(\ell+2\right)-\ell\left(\ell+1\right)\right)\\ &= \underline{E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{\Theta}\left(\ell+1\right) \quad , \quad \ell=0,1,2,\ldots}\end{aligned} \tag{381}$$

$$\begin{aligned}\underline{h\nu_{B(\ell-1)\to A\ell}} &= E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(\left(\ell-1\right)\ell-\ell\left(\ell+1\right)\right)\\ &= \underline{E_B-E_A-\frac{\hbar^2}{\Theta}\ell \quad , \quad \ell=1,2,3,\ldots}\end{aligned} \tag{382}$$

Következmény: a null-vonal hiánya, azaz a $\hbar^2/\Theta$ egyenközű spektrumban van egy $2\hbar^2/\Theta$ mértékű vonalköz.

Bohr-modell:

$$E_{rot}=\frac{\hbar^2}{2\Theta}\ell^2 \quad , \quad \ell=1,2,3,\ldots \tag{383}$$

$$\begin{aligned}h\nu_{B(\ell+1)\to A\ell} &= E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(\left(\ell+1\right)^2-\ell^2\right)\\ &= E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{\Theta}\left(\ell+\frac{1}{2}\right) \quad , \quad \ell=0,1,2,\ldots\end{aligned} \tag{384}$$

$$\begin{aligned}h\nu_{B(\ell-1)\to A\ell} &= E_B-E_A+\frac{\hbar^2}{2\Theta}\left(\left(\ell-1\right)^2-\ell^2\right)\\ &= E_B-E_A-\frac{\hbar^2}{\Theta}\left(\ell-\frac{1}{2}\right) \quad , \quad \ell=1,2,3,\ldots\end{aligned} \tag{385}$$

Tehát az egyenközű spektrumszerkezetben itt nem jelenne meg egy dupla méretű vonalköz!

# 7 A hidrogénatom spektruma

## 7.1 A radiális Schrödinger-egyenlet

*Centrális potenciál*

$$V(\underline{r}) = V(r) \ , \tag{386}$$

esetén a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)\right]\psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) \tag{387}$$

időfüggetlen Schrödinger egyenlet megoldását kereshetjük a

$$\psi(\underline{r}) = P(r)\, Y_\ell^m(\vartheta, \varphi) \tag{388}$$

alakban. Behelyettesítés után, (373) felhasználásával a $P(r)$ függvényre a

$$\left[\frac{p_r^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)\right] P(r) = EP(r) \tag{389}$$

differenciálegyenletet kapjuk. Használjuk az ismert

$$p_r^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{r}\partial_r^2\, r\right) \tag{390}$$

összefüggést és vezessük be az

$$R(r) = rP(r) \tag{391}$$

radiális hullámfüggvényt. Ekkor a (389) egyenletet átírhatjuk a

$$\underline{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)\right] R(r) = ER(r)} \tag{392}$$

alakba, amit *radiális Schrödinger egyenlet*nek hívunk.

## 7.2 A hidrogénatom kötött állapotai

Tekintsünk egy $Z$ rendszámú atomot! Ekkor egy elektronra

$$V(r) = -\frac{kZe^2}{r} \tag{393}$$

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

$$E = -|E| \ . \tag{394}$$

A (392) egyenletet ezért a következőképpen alakíthatjuk át,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - \frac{Zke^2}{r} + |E|\right] R(r) = 0 \ , \tag{395}$$

$$\Downarrow$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{8m\,|E|}\frac{d^2}{dr^2}-\frac{\hbar^2}{8m\,|E|}\frac{\ell\,(\ell+1)}{r^2}+\frac{Zke^2}{4r\,|E|}-\frac{1}{4}\right]R\,(r)=0\ . \tag{396}$$

Bevezetve a

$$\xi=\frac{\sqrt{8m\,|E|}r}{\hbar}=\frac{2r}{r_0} \tag{397}$$

változót, ahol

$$r_0=\frac{\hbar}{\sqrt{2m\,|E|}}\ ,\ |E|=\frac{\hbar^2}{2mr_0^2} \tag{398}$$

és az

$$\varepsilon=\frac{Zke^2}{2\,|E|\,r_0}=Zr_0\frac{ke^2}{2\,|E|\,r_0^2}=Zr_0\frac{mke^2}{\hbar^2}=Z\frac{r_0}{a_0}\ ,\ a_0=\frac{\hbar^2}{mke^2}\ , \tag{399}$$

paramétereket, ahol $a_0 = 0.529\times 10^{-10}$ m a Bohr sugár, a

$$\frac{d^2R\,(\xi)}{d\xi^2}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{\varepsilon}{\xi}-\frac{\ell\,(\ell+1)}{\xi^2}\right]R\,(\xi)=0 \tag{400}$$

differenciálegyenlethez 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 pontjaiban:

$\xi \to \infty$

$$\frac{d^2R\,(\xi)}{d\xi^2}-\frac{1}{4}R\,(\xi)=0 \implies R\,(\xi)\propto e^{-\frac{1}{2}\xi}\ , \tag{401}$$

$\xi \to 0$

$$\frac{d^2R\,(\xi)}{d\xi^2}-\frac{\ell\,(\ell+1)}{\xi^2}R\,(\xi)=0 \implies R\,(\xi)\propto \xi^{\ell+1}\ . \tag{402}$$

A (400) egyenlet megoldását, a Sommerfeld polinom módszer szellemében, keressük a

$$R\,(\xi)=e^{-\frac{1}{2}\xi}u\,(\xi) \tag{403}$$

alakban:

$$\frac{dR\,(\xi)}{d\xi}=e^{-\frac{1}{2}\xi}\left[-\frac{1}{2}u\,(\xi)+u'\,(\xi)\right]\ , \tag{404}$$

$$\frac{d^2R\,(\xi)}{d\xi^2}=e^{-\frac{1}{2}\xi}\left[\frac{1}{4}u\,(\xi)-u'\,(\xi)+u''\,(\xi)\right]\ , \tag{405}$$

melyet behelyettesítve a (400) egyenletbe az

$$u''\,(\xi)-u'\,(\xi)+\left[\frac{\varepsilon}{\xi}-\frac{\ell\,(\ell+1)}{\xi^2}\right]u\,(\xi)=0 \tag{406}$$

egyenlethez jutunk. A megoldást polinom alakban keressük. Ez nyilvánvalóan nem tartalmazhat konstans tagot, mert akkor $\xi \to 0$ limeszben a (406) egyenlet első két tagja zérushoz tart, a harmadik tag pedig divergál. Célszerű ezért a megoldást

$$u\,(\xi)=\sum_{i=0}^{\infty}c_i\,\xi^{i+s} \tag{407}$$

alakban felvenni, ahol $s$-et iniciális indexnek nevezik ($s \geq 1$). A szükséges deriválásokat

$$u'(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s)\, c_i\, \xi^{i+s-1} = \sum_{i=1}^{\infty} (i+s-1)\, c_{i-1}\, \xi^{i+s-2} \, , \tag{408}$$

$$u''(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+s)(i+s-1)\, c_i\, \xi^{i+s-2} \, , \tag{409}$$

és behelyettesítést

$$\left[\frac{\varepsilon}{\xi} - \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}\right] u(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} \varepsilon c_i\, \xi^{i+s-1} - \sum_{i=0}^{\infty} \ell(\ell+1)\, c_i\, \xi^{i+s-2} = \sum_{i=1}^{\infty} \varepsilon c_{i-1}\, \xi^{i+s-2} - \sum_{i=0}^{\infty} \ell(\ell+1)\, c_i\, \xi^{i+s-2} \tag{410}$$

elvégezve a következő egyenletrendszert nyerjük:

$$[s(s-1) - \ell(\ell+1)]\, c_0 \xi^{s-2} + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ [(i+s)(i+s-1) - \ell(\ell+1)]\, c_i - [(i+s-1) - \varepsilon]\, c_{i-1} \right\} \xi^{i+s-2} = 0 \, , \tag{411}$$

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

$$s(s-1) - \ell(\ell+1) = 0 \implies s = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases} \, , \tag{412}$$

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

$$c_i = \frac{i+\ell-\varepsilon}{(i+\ell)(i+\ell+1) - \ell(\ell+1)} c_{i-1} = \frac{i+\ell-\varepsilon}{i(i+2\ell+1)} c_{i-1} \, , \qquad (i = 1, 2, \ldots) \tag{413}$$

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

$$\varepsilon = i_{\max} + \ell \, . \tag{414}$$

Vezessük be az

$$n = i_{\max} + \ell \tag{415}$$

jelölést, amit *főkvantumszám*nak nevezünk. Nyilvánvalóan,

$$\underline{n = 1, 2, 3, \ldots \text{ és } \ell = 0, 1, \ldots, n-1 \, ,} \tag{416}$$

$$r_0 = \frac{n a_0}{Z} \, , \tag{417}$$

valamint a sajátenergia,

$$\underline{E_n} = -\frac{\hbar^2}{2 m r_0^2} = -\frac{\hbar^2 Z^2}{2 m a_0^2} \frac{1}{n^2} = \underline{-\frac{m\left(k Z e^2\right)^2}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{k Z e^2}{2 a_0} \frac{1}{n^2}} \, . \tag{418}$$

A hullámfüggvény:

$$\psi_{n\ell m}(\underline{r}) = \frac{1}{r} L_{n\ell}(r/2r_0)\; e^{-r/r_0}\, Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)\,, \tag{419}$$

ahol $L_{n\ell}$ az ún. Laguerre polinomokat jelöli. A fentiekből következik, hogy az $L_{n\ell}$ polinom az $\ell+1$-ik hatvánnyal kezdődik és a legmagasabb hatványkitevő $(i_{\max}-1)+(\ell+1) = i_{\max}+\ell = n$. Ezért a polinom $n-\ell$ (egymást követő) hatványtagot tartalmaz, így zérushelyeinek száma $n-\ell-1$. Ezek a hullámfüggvény csomófelületei. Fontos tény, hogy a sajátenergia csak az $n$ főkvantumszámtól függ, az $\ell$ *mellékkvantumszám*tól és az $m$ *mágneses kvantumszám*tól nem (bár ez utóbbit nem is vártuk, mivel a radiális Schrödinger egyenletben az nem is szerepelt). Az energiaszintek degeneráltsága könnyen kiszámítható:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1}(2\ell+1) = 2\frac{n\,(n-1)}{2} + n = n^2\,. \tag{420}$$

Megjegyezzük, hogy centrális, de nem $1/r$ alakú potenciálra a sajátenergiák már $\ell$-től is függnek.

A hidrogénatom alapállapoti energiája $E_1 = -13.6$ eV, a gerjesztett állapotok energiája $E_n = E_1/n^2$ ($E_2 = E_1/4$, $E_3 = E_1/9$, stb.). Ez megnyugtatóan magyarázza a (durva) *vonalas színkép*et, melyben egymástól elkülönülő sorozatokat figyeltek meg. A legnagyobb frekvencia az alapállapot ionizációs energiájához tartozik: $-E_1 = 13.6$ eV. Ettől lefelé egy sűrű vonalsorozat indul, mely a gerjesztett állapotok és az alapállapot közötti átmenetnek felel meg,

$$h\nu_{n1} = E_n - E_1 = -E_1\left(1-\frac{1}{n^2}\right) = 13.6\left(1-\frac{1}{n^2}\right)\ \text{eV} \quad (n \geq 2)\,. \tag{421}$$

Ezen sorozat, az ún. *Lymann sorozat* legalacsonyabb frekvenciája, $h\nu_{21} = 13.6{\cdot}3/4$ eV=10.2 eV. A *Balmer sorozat* az első gerjesztett állapotra történő átmenetekkel értelmezhető:

$$h\nu_{n2} = E_n - E_2 = -E_1\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{n^2}\right) = 3.4\left(1-\frac{4}{n^2}\right)\ \text{eV} \quad (n \geq 3)\ . \tag{422}$$

A legnagyobb és legkisebb frekvencia ebben a sorozatban: $h\nu_{\infty 2} = 3.4$ eV és $h\nu_{32} = 1.89$ eV. A *Paschen sorozat*nál a második gerjesztett állapotra 'ugrik' vissza az elektron:

$$h\nu_{n3} = E_n - E_3 = -E_1\left(\frac{1}{9}-\frac{1}{n^2}\right) = 1.51\left(1-\frac{9}{n^2}\right)\ \text{eV} \quad (n \geq 4)\ , \tag{423}$$

a frekvencia tartomány, $h\nu_{n3} \in [0.66$ eV, $1.51$ eV).

A hidrogénatom kötött állapoti hullámfüggvényei ortonormáltak,

$$\int d^3r\, \psi^*_{n\ell m}(\underline{r})\, \psi_{n'\ell' m'}(\underline{r}) = \delta_{nn'}\delta_{\ell\ell'}\delta_{mm'}\ , \tag{424}$$

de nem alkotnak teljes rendszert. A Hamilton operátornak ugyanis van folytonos spektruma ($E > 0$), és a teljességi összefüggés ezek figyelembevételével írható fel,

$$\sum_{n\ell m}\psi_{n\ell m}(\underline{r})\,\psi^*_{n\ell m}(\underline{r}') + \sum_{\ell m}\int_0^\infty dE\,\psi_{\ell m}(E;\underline{r})\,\psi^*_{\ell m}(E;\underline{r}') = \delta(\underline{r}-\underline{r}')\ . \tag{425}$$

Érdemes megvizsgálni a hidrogénatom elektronjának megtalálási valószínűségét a sajátállapotokban. Ezt a

$$\varrho_{n\ell m}(\underline{r}) = |\psi_{n\ell m}(\underline{r})|^2 = P^2_{n\ell}(r)\ |Y_\ell^m(\vartheta,\varphi)|^2 \tag{426}$$

függvény írja le, ahol a $P_{n\ell}(r)$ radiális hullámfüggvény függvény $r^\ell$ szerint indul az origóban. Ebből következik, hogy az $\ell = 0$ mellékkvantumszámú állapotokban ($s$ állapotok) az elektron nem-zérus valószínűséggel tartózkodik a mag helyén, sőt, az alapállapotban ($n = 0$, $\ell = 0$) itt a legnagyobb az elektron tartózkodási valószínűsége. Ez azért nem jelent értelmezési problémát, mert az elektron tartózkodási valószínűségét valójában egy adott térfogatelemben értelmes tekinteni,

$$\varrho_{n\ell m}(\underline{r})\, d^3r = \left(P^2_{n\ell}(r)\, r^2 dr\right) \left(|Y^m_\ell(\vartheta,\varphi)|^2\, d(\cos\vartheta)\, d\varphi\right) . \tag{427}$$

A $P^2_{n\ell}(r)\, r^2 = R^2_{n\ell}(r)$ függvény viselkedése az origó közelében $r^{2\ell+2}$, ami már tetszőleges $\ell$-re zérust ad $r = 0$ esetén. A mag környezetében felvett infinitezimális térfogatelemben a megtalálási valószínűség tehát zérushoz tart.

Célszerű megkérdezni, hogy az elektron milyen valószínűséggel tartózkodik egy $(r, r + dr)$ gömbhéjban. A gömbharmonikusok normáltsága miatt:

$$\int d(\cos\vartheta) \int d\varphi\, \varrho_{n\ell m}(\underline{r})\; r^2 dr = R^2_{n\ell}(r)\; dr = W_{nl}(r)\; dr \tag{428}$$

ahol $W_{nl}(r) = R^2_{n\ell}(r)$ mennyiséget *radiális megtalálási valószínűség*nek nevezzük. Mint már megállapítottuk, a radiális hullámfüggvény $n - \ell - 1$ zérushellyel rendelkezik: ezen sugarú gömbfelületeken az elektron megtalálási valószínűsége zérus, ezért ezeket csomógömböknek hívjuk. Nyilvánvaló, hogy az $(n, \ell = n - 1)$ állapotok esetében nincsenek csomógömbök. Azt a gömbhéjat, ahol az elektron a legnagyobb valószínűséggel tartózkodik, a Bohr elmélet szerinti pályasugárként ($r_{n\ell}$) definiálhatjuk. A

$$\frac{dW_{nl}(r)}{dr} = 2R_{n\ell}(r)\, \frac{dR_{nl}(r)}{dr} = 0 \tag{429}$$

összefüggés alapján, a maximumok helyét a

$$\frac{dR_{nl}(r)}{dr} = 0 \tag{430}$$

a feltétel szabja ki (a minimumok a zérushelyek). Könnyű kiszámolni az $(n, \ell = n - 1)$ állapotok pályasugarát, ugyanis ebben az esetben $R_{n\ell}(r) \propto r^n \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right)$, amiből

$$r_{n,n-1} = n^2 \frac{a_0}{Z} \tag{431}$$

következik.

Értelmezhetjük viszont a pályasugarat a radiális koordináta kvantummechanikai átlagán keresztül. Rekurziós összefüggések ügyes használatával kiszámolható, hogy ennek értéke,

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{n\ell} &= \int d^3r\, \psi^*_{n\ell m}(\underline{r})\; r\, \psi_{n\ell m}(\underline{r}) = \int_0^\infty dr\, r\, R^2_{n\ell}(r) = \int_0^\infty dr\, r\, W_{n\ell}(r) \\ &= \frac{1}{2}\frac{a_0}{Z}\left(3n^2 - \ell(\ell+1)\right) . \end{aligned} \tag{432}$$

Speciálisan,

$$\langle r \rangle_{n,n-1} = n\left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{a_0}{Z} . \tag{433}$$

Látható tehát, hogy a kétfajta értelmezés nem ugyanazt az értéket eredményezi a pályasugárra: a kvantummechanikai átlagérték kisebb, mint a maximális tartózkodási valószínűségű gömbhéj sugara.

# 8 Pauli-egyenlet

*Spin-operátorok* mátrixábrázolása: $j = \frac{1}{2}$

$$S_i \in L\left(\mathbb{C}^2, \mathbb{C}^2\right) \tag{434}$$

$$S_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i \tag{435}$$

Pauli mátrixok

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{436}$$

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k \Longrightarrow [S_i, S_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k \tag{437}$$

A spin-operátorok hatása a spinortéren:

$$\chi \in \mathbb{C}^2 \tag{438}$$

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \chi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{439}$$

$$\chi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2 = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{440}$$

$$S_i\chi_1 = \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_i^{11} \\ S_i^{21} \end{pmatrix} \tag{441}$$

$$S_i\chi_2 = \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_i^{12} \\ S_i^{22} \end{pmatrix} \tag{442}$$

$$\Downarrow$$

$$S_i\chi = c_1S_i\chi_1 + c_2S_i\chi_2 = \begin{pmatrix} S_i^{11}c_1 + S_i^{12}c_2 \\ S_i^{21}c_1 + S_i^{22}c_2 \end{pmatrix} \tag{443}$$

$$= \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \tag{444}$$

Hullámfüggvények a *tenzorszorzat Hilbert-téren*

$$\psi \in \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right) \otimes \mathbb{C}^2 = \mathcal{H} \tag{445}$$

$$\psi\left(\overrightarrow{r}\right) = \begin{pmatrix} \psi_1\left(\overrightarrow{r}\right) \\ \psi_2\left(\overrightarrow{r}\right) \end{pmatrix} \tag{446}$$

Skalárszorzat

$$\langle\psi|\varphi\rangle = \int d^3r\, \psi\left(\overrightarrow{r}\right)^\dagger \varphi\left(\overrightarrow{r}\right) = \int d^3r\, \psi_1\left(\overrightarrow{r}\right)^* \varphi_1\left(\overrightarrow{r}\right) + \int d^3r\, \psi_2\left(\overrightarrow{r}\right)^* \varphi_2\left(\overrightarrow{r}\right) \tag{447}$$

Operátorok kiterjesztése:

$$A \in L\left(\mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right), \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right)\right) \tag{448}$$

$$\Downarrow$$

$$A \otimes \mathbf{1}_{\mathbb{C}^2} \in L\left(\mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right), \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right)\right) \tag{449}$$

$$\left(A \otimes \mathbf{1}_{\mathbb{C}^2}\right)\left(\psi_1 \otimes \chi_1 + \psi_2 \otimes \chi_2\right) = A\psi_1 \otimes \chi_1 + A\psi_2 \otimes \chi_2 \tag{450}$$

illetve szokásos mátrixalakban:

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A\psi_1 \\ A\psi_2 \end{pmatrix}, \tag{451}$$

valamint

$$\mathbf{1}_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} \otimes S_i \in L\left(\mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right) \otimes \mathbb{C}^2, \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right) \otimes \mathbb{C}^2\right)$$

$$\left(\mathbf{1}_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} \otimes S_i\right)\psi = \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_i^{11}\psi_1 + S_i^{12}\psi_2 \\ S_i^{21}\psi_1 + S_i^{22}\psi_2 \end{pmatrix}. \tag{452}$$

Következmény: $A \otimes \mathbf{1}_{\mathbb{C}^2}$ és $\mathbf{1}_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} \otimes S_i$ operátorok felcserélhetőek

$$\begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} AS_i^{11}\psi_1 + AS_i^{12}\psi_2 \\ AS_i^{21}\psi_1 + AS_i^{22}\psi_2 \end{pmatrix} \tag{453}$$

$$= \begin{pmatrix} S_i^{11}A\psi_1 + S_i^{12}A\psi_2 \\ S_i^{21}A\psi_1 + S_i^{22}A\psi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A\psi_1 \\ A\psi_2 \end{pmatrix} \tag{454}$$

$$= \begin{pmatrix} S_i^{11} & S_i^{12} \\ S_i^{21} & S_i^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \tag{455}$$

<u>Hamilton operátor</u>

$$H = H_0 \otimes \mathbf{1}_{\mathbb{C}^2} + \mathbf{1}_{\mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3)} \otimes \frac{g\mu_B}{\hbar}\overrightarrow{B}\overrightarrow{S}, \tag{456}$$

ahol a spin giromágneses faktora:

$$g = 2\,. \tag{457}$$

Mátrixalakban:

$$H = \begin{pmatrix} H_0 + \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{11} & \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{12} \\ \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{21} & H_0 + \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{22} \end{pmatrix} \tag{458}$$

Tömör írásmód (*a fentiek tudatában!*):

$$H = \frac{p^2}{2m} + V\left(\overrightarrow{r}\right) + \mu_B\overrightarrow{B}\frac{1}{\hbar}\left(\overrightarrow{L} + g\overrightarrow{S}\right) \tag{459}$$

<u>Pauli-egyenlet</u>

$$i\hbar\partial_t\psi\left(\overrightarrow{r}, t\right) = H\psi\left(\overrightarrow{r}, t\right) \tag{460}$$

$$\Downarrow$$

$$i\hbar\begin{pmatrix} \partial_t\psi_1\left(\overrightarrow{r}, t\right) \\ \partial_t\psi_2\left(\overrightarrow{r}, t\right) \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{p^2}{2m} + V\left(\overrightarrow{r}\right) + \frac{\mu_B}{\hbar}\overrightarrow{B}\overrightarrow{L} + \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{11} & \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{12} \\ \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{21} & \frac{p^2}{2m} + V\left(\overrightarrow{r}\right) + \frac{\mu_B}{\hbar}\overrightarrow{B}\overrightarrow{L} + \mu_B\overrightarrow{B}\overrightarrow{\sigma}^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1\left(\overrightarrow{r}, t\right) \\ \psi_2\left(\overrightarrow{r}, t\right) \end{pmatrix} \tag{461}$$

$z$ irányú (homogén) mágneses tér esetén:

$$i\hbar\begin{pmatrix}\partial_t\psi_1(\vec{r},t)\\ \partial_t\psi_2(\vec{r},t)\end{pmatrix}=$$
$$=\begin{pmatrix}\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\mu_B}{\hbar}BL_z+\mu_B B & 0\\ 0 & \frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\mu_B}{\hbar}BL_z-\mu_B B\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1(\vec{r},t)\\ \psi_2(\vec{r},t)\end{pmatrix} \tag{462}$$
$$\Downarrow$$
$$i\hbar\partial_t\psi_1(\vec{r},t)=\left(\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\mu_B}{\hbar}BL_z+\mu_B B\right)\psi_1(\vec{r},t) \tag{463}$$
$$i\hbar\partial_t\psi_2(\vec{r},t)=\left(\frac{p^2}{2m}+V(\vec{r})+\frac{\mu_B}{\hbar}BL_z-\mu_B B\right)\psi_2(\vec{r},t) \tag{464}$$

Valószínűségsűrűség

$$\rho(\vec{r},t)=\psi^\dagger(\vec{r},t)\,\psi(\vec{r},t)=|\psi_1(\vec{r},t)|^2+|\psi_2(\vec{r},t)|^2 \tag{465}$$

A spin időfejlődése

$$\frac{dS_i}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[S_i,H]=\frac{g\mu_B}{i\hbar^2}[S_i,S_j]B_j \tag{466}$$
$$=\frac{g\mu_B}{\hbar}\varepsilon_{ijk}B_jS_k=-\left(\vec{B}\times\vec{M}_S\right)_i \tag{467}$$
$$\underline{\frac{d\vec{S}}{dt}=\vec{M}_S\times\vec{B}} \tag{468}$$

ahol

$$\vec{M}_S=-g\mu_B\frac{1}{\hbar}\vec{S} \tag{469}$$

A pályamomentum időfejlődése

$$\frac{dL_i}{dt}=\frac{1}{i\hbar}[L_i,H]=\frac{1}{i\hbar}[L_i,V]+\frac{\mu_B}{i\hbar^2}[L_i,L_j]B_j \tag{470}$$
$$=-\left[\vec{r}\times\vec{\nabla},V\right]_i+\frac{\mu_B}{\hbar}\varepsilon_{ijk}B_jL_k=\left[\vec{r}\times\left(-\vec{\nabla}V\right)+\left(\vec{M}_L\times\vec{B}\right)\right]_i \tag{471}$$
$$\underline{\frac{d\vec{L}}{dt}=\vec{r}\times\left(-\vec{\nabla}V\right)+\vec{M}_L\times\vec{B}} \tag{472}$$

ahol

$$\vec{M}_L=-\frac{\mu_B}{\hbar}\vec{L} \tag{473}$$

Teljes impulzusmomentum

$$\vec{J}=\vec{L}+\vec{S} \tag{474}$$
$$\underline{\frac{d\vec{J}}{dt}=\vec{r}\times\left(-\vec{\nabla}V\right)+\vec{M}\times\vec{B}} \tag{475}$$
$$\vec{M}=\vec{M}_L+\vec{M}_S \tag{476}$$

# 9 Időfüggő perturbációszámítás

Hamilton operátor időfüggő perturbációval:

$$H(t) = H_0 + W(t) \tag{477}$$

A perturbálatlan Hamilton operátor sajátfüggvényei

$$H_0\varphi_n = \varepsilon_n\varphi_n \tag{478}$$

$$\varphi_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,\varphi_n \tag{479}$$

A perturbált rendszer időfüggő Schrödinger egyenlete

$$i\hbar\partial_t\psi(t) = (H_0 + W(t))\,\psi(t) \tag{480}$$

Határfeltétel

$$\lim_{t\to 0}\psi(t) = \varphi_i \tag{481}$$

Kifejtés a $H_0$ sajátállapotai szerint:

$$\psi(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,c_n(t)\;\varphi_n \tag{482}$$

és a határfeltétel

$$c_n(0) = \delta_{in}\ . \tag{483}$$

A kifejtést behelyettesítve az időfüggő Schrödinger egyenletbe

$$\sum_n (\varepsilon_n\, c_n(t) + i\hbar\dot{c}_n(t))\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,\varphi_n = \sum_n (\varepsilon_n\, + W(t))\,c_n(t)\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,\varphi_n \tag{484}$$

$$\Downarrow$$

$$\sum_n i\hbar\dot{c}_n(t)\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,\varphi_n = \sum_n c_n(t)\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t}\,W(t)\,\varphi_n \tag{485}$$

majd kihasználva a perturbálatlan stacionárius sajátfüggvények ortonormáltságát

$$i\hbar\dot{c}_k(t)\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_k t} = \sum_n W_{kn}(t)\,c_n(t)\;e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_n t} \tag{486}$$

illetve

$$\underline{i\hbar\dot{c}_k(t) = \sum_n W_{kn}(t)\;c_n(t)\;e^{i\omega_{kn} t}} \tag{487}$$

ahol

$$W_{kn}(t) = \langle\varphi_k|\,W(t)\,|\varphi_n\rangle \tag{488}$$

és

$$\omega_{kn} = \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_n}{\hbar} \tag{489}$$

A differenciálegyenletet kiintegrálva

$$c_k(t) = c_k(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t W_{kn}(\tau)\, c_n(\tau)\, e^{i\omega_{kn}\tau}\, d\tau \tag{490}$$

Megoldás szukcesszív approximációval

$$c_k^{(r+1)}(t) = c_k^{(r)}(0) - \frac{i}{\hbar} \sum_n \int_0^t W_{kn}(\tau)\, c_n^{(r)}(\tau)\, e^{i\omega_{kn}\tau}\, d\tau \quad (r = 0, 1, 2, \ldots) \tag{491}$$

Nulladik közelítés:

$$c_k^{(0)}(t) = c_k(0) = \delta_{ik} \Longleftrightarrow \psi^{(0)}(t) = \varphi_i(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon_i t}\, \varphi_i \tag{492}$$

<u>Elsőrendű megoldás</u>

$$\underline{c_k^{(1)}(t) = \delta_{ik} - \frac{i}{\hbar} \int_0^t W_{ki}(\tau)\, e^{i\omega_{ki}\tau}\, d\tau} \tag{493}$$

<u>Átmeneti valószínűség</u> $k \neq i$

$$\underline{P_{i\to k}^{(1)}(t)} = \left|\left\langle \varphi_k | \psi^{(1)}(t) \right\rangle\right|^2 = \left|c_k^{(1)}(t)\right|^2 = \underline{\frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t W_{ki}(\tau)\, e^{i\omega_{ki}\tau}\, d\tau \right|^2} \tag{494}$$

Időben periodikusan változó potenciál, pl. elektromos tér

$$W(\overrightarrow{r}, t) = e\, \overrightarrow{E}\, \overrightarrow{r} \cos\omega t = W(\overrightarrow{r}) \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{495}$$

$$W(\overrightarrow{r}) = \frac{e\, \overrightarrow{E}\, \overrightarrow{r}}{2} \tag{496}$$

$$W_{ki}(t) = W_{ki} \left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{497}$$

$$W_{ki} = \langle \varphi_k | W | \varphi_i \rangle = \frac{e\, \overrightarrow{E}}{2} \langle \varphi_k | \overrightarrow{r} | \varphi_i \rangle = \frac{e\, \overrightarrow{E}}{2} \langle \overrightarrow{r} \rangle_{ki} \tag{498}$$

$$\int_0^t W_{ki}(\tau)\, e^{i\omega_{ki}\tau}\, d\tau = W_{ki} \int_0^t \left(e^{i[\omega_{ki}+\omega]\tau} + e^{i[\omega_{ki}-\omega]\tau}\right) d\tau \tag{499}$$

$$= W_{ki} \left( \frac{e^{i[\omega_{ki}+\omega]t} - 1}{i(\omega_{ki}+\omega)} + \frac{e^{i[\omega_{ki}-\omega]t} - 1}{i(\omega_{ki}-\omega)} \right) \tag{500}$$

$$= W_{ki} \left( e^{i[\omega_{ki}+\omega]t/2} \frac{\sin[(\omega_{ki}+\omega)t/2]}{(\omega_{ki}+\omega)/2} + e^{i[\omega_{ki}-\omega]t/2} \frac{\sin[(\omega_{ki}-\omega)t/2]}{(\omega_{ki}-\omega)/2} \right) \tag{501}$$

$$P_{i\to k}^{(1)}(t) = \frac{|W_{ki}|^2}{\hbar^2} \left| e^{i[\omega_{ki}+\omega]t/2} \frac{\sin[(\omega_{ki}+\omega)t/2]}{(\omega_{ki}+\omega)/2} + e^{i[\omega_{ki}-\omega]t/2} \frac{\sin[(\omega_{ki}-\omega)t/2]}{(\omega_{ki}-\omega)/2} \right|^2 \tag{502}$$

Ha $t \gg 1/\omega$, $P^{(1)}_{i\to k}(t)$ két éles maximumot mutat $\omega_{ki} = \mp\omega$ értékeknél:

$$P^{(1)}_{i\to k}(t) \simeq \frac{|W_{ki}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin^2[(\omega_{ki}+\omega)t/2]}{[(\omega_{ki}+\omega)/2]^2} + \frac{\sin^2[(\omega_{ki}-\omega)t/2]}{[(\omega_{ki}-\omega)/2]^2}\right) \tag{503}$$

A maximumok és a legközelebbi csúcsok távolsága:

$$\omega_{ki} = \mp\omega + \Delta\omega_{ki} \longrightarrow \frac{\Delta\omega_{ki}\, t}{2} \sim \frac{3\pi}{2} \to \Delta E_{ki}\, t \sim 3\pi\hbar \tag{504}$$

azaz *a kiinduló és végállapot energiakülönbségének bizonytalansága,* $\Delta E_{ki} = E_k - E_i \pm \hbar\omega$, *és a perturbáció időtartama (mérési idő) között a Heisenberg-féle határozatlansági relációnak megfelelő kapcsolat áll fönn.*

Mi a helyzet $t \to \infty$ közelítésben?

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\alpha^2 t} d\alpha \underset{y=\alpha t}{=} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = \pi \to \lim_{t\to\infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\pi\alpha^2 t} = \delta(\alpha) \tag{505}$$

$$\Downarrow$$

$$P^{(1)}_{i\to k}(t) \simeq \frac{|W_{ki}|^2}{\hbar^2}\left(\frac{\sin^2[(\omega_{ki}+\omega)t/2]}{[(\omega_{ki}+\omega)/2]^2 t} + \frac{\sin^2[(\omega_{ki}-\omega)t/2]}{[(\omega_{ki}-\omega)/2]^2 t}\right) t \tag{506}$$

$$\longrightarrow \frac{|W_{ki}|^2}{\hbar^2}\pi\left[\delta\left(\frac{1}{2\hbar}[\varepsilon_k - \varepsilon_i + \hbar\omega]\right) + \delta\left(\frac{1}{2\hbar}[\varepsilon_k - \varepsilon_i - \hbar\omega]\right)\right] t \tag{507}$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar}|W_{ki}|^2 \left[\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_i + \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_i - \hbar\omega)\right] t \tag{508}$$

$$\varepsilon_k \approx \varepsilon_i + \hbar\omega \to \text{abszorpció} \tag{509}$$

$$\varepsilon_k \approx \varepsilon_i - \hbar\omega \to \text{indukált emisszió} \tag{510}$$

<u>Fermi-féle aranyszabály</u>

$$\underline{P^{(1)}_{i\to k}(t) \approx w_{i\to k}\, t} \tag{511}$$

ahol az időegységre jutó átmeneti valószínűség

$$\underline{w_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar}|W_{ki}|^2 \left(\delta(\varepsilon_k - \varepsilon_i + \hbar\omega) + \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_i - \hbar\omega)\right)} \tag{512}$$

A $t = 0$ időpillanatban bekapcsolt konstans perturbáció esetén, $W(\overrightarrow{r}, t) = W(\overrightarrow{r})\,\Theta(t)$, a fenti levezetés leegyszerűsödik:

$$W_{ki}\int_0^t e^{i\omega_{ki}\tau}\, d\tau = W_{ki}\frac{e^{i\omega_{ki}t} - 1}{i\omega_{ki}} = W_{ki}e^{i\omega_{ki}t/2}\frac{\sin[(\omega_{ki})t/2]}{\omega_{ki}/2} \tag{513}$$

$$\Downarrow$$

$$P^{(1)}_{i\to k}(t) \simeq \frac{|W_{ki}|^2}{\hbar^2}\frac{\sin^2[\omega_{ki}t/2]}{[\omega_{ki}/2]^2} \tag{514}$$

$$\Downarrow$$

$$\underline{w_{i\to k} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|W_{ki}\right|^2 \, \delta\left(\varepsilon_k - \varepsilon_i\right)} \tag{515}$$

azaz elsőrendben csak azonos energiájú állapotok között történik átmenet.

Annak valószínűségét, hogy a rendszer az $i$-ik állapotból valamely másik állapotba jut, a végállapotokra való öszegzéssel kapjuk meg:

$$P_i^{(1)}\left(t\right) = \sum_{k\,(\neq i)} P_{i\to k}^{(1)}\left(t\right) \approx \, w_i \, t \,, \tag{516}$$

ahol $w_i$ az $i$-ik állapot teljes átmeneti rátája:

$$w_i = \sum_{k\,(\neq i)} w_{i\to k} \,. \tag{517}$$

*Sűrű (folytonos) spektrum*, pl. szórási állapotok vagy szilárdtestek sávjai esetén az $i$-ik állapot teljes átmeneti rátája:

$$w_i = \sum_{k\,(\neq i)} w_{i\to k} = \int \sum_{k\,(\neq i)} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_k\right) w_{i\to k} \, d\varepsilon \tag{518}$$

Azzal a közelítéssel élve, hogy $w_{i\to k}$ helyettesíthető az $\varepsilon_k$ energiájú állapotokon vett átlaggal:

$$\left\langle w_{i\to k}\right\rangle = w_i\left(\varepsilon_k\right) = \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar} \left|W_i\left(\varepsilon_k\right)\right|^2 \, \left(\delta\left(\varepsilon_k - \varepsilon_i + \hbar\omega\right) + \delta\left(\varepsilon_k - \varepsilon_i - \hbar\omega\right)\right) \\ \frac{2\pi}{\hbar} \left|W_i\right|^2 \, \delta\left(\varepsilon_k - \varepsilon_i\right) \end{cases} \tag{519}$$

$$w_i = \int w_i\left(\varepsilon\right) \sum_{k\,(\neq i)} \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_k\right) \, d\varepsilon = \int w_i\left(\varepsilon\right) \, D\left(\varepsilon\right) \, d\varepsilon \tag{520}$$

ahol bevezettük a folytonos spektrum állapotsűrűségét:

$$D\left(\varepsilon\right) = \sum_k \delta\left(\varepsilon - \varepsilon_k\right) \tag{521}$$

Összefoglalva:

$$w_i = \begin{cases} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\left|W_i\left(\varepsilon_i - \hbar\omega\right)\right|^2 D\left(\varepsilon_i - \hbar\omega\right) + \left|W_i\left(\varepsilon_i + \hbar\omega\right)\right|^2 D\left(\varepsilon_i + \hbar\omega\right)\right) \\ \frac{2\pi}{\hbar} \left|W_i\right|^2 D\left(\varepsilon_i\right) \end{cases} \tag{522}$$

Dipólátmenetek kiválasztási szabályai H-atomra

$$x = r \sin\vartheta \cos\varphi = \frac{r}{2} \sin\vartheta \left(e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}\right) \tag{523}$$

$$y = r \sin\vartheta \sin\varphi = \frac{r}{2i} \sin\vartheta \left(e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}\right) \tag{524}$$

$$z = r \cos\vartheta \tag{525}$$

$$\varphi_{n\ell m} \simeq \frac{1}{r} L_{n\ell}\left(2r/r_0\right) e^{-r/r_0} A_\ell^m P_{\ell m}\left(\cos\vartheta\right) e^{im\varphi} \tag{526}$$

ahol $L_{n\ell}(x)$ az asszociált Laguerre-polinomokat, $P_{\ell m}(x) = \sin^{|m|}(\vartheta) P_\ell^{|m|}(\cos\vartheta)$ pedig az asszociált Legendre függvényeket jelöli.

$$\langle n'\ell'm'| x_i |n\ell m\rangle \propto \int_0^\infty L_{n'\ell'}\left(2r/r_0\right) L_{n\ell}\left(2r/r_0\right) r dr \tag{527}$$

a fenti integrálok zérustól különbözőek $\rightarrow$ a főkvantumszámra nincs kiválasztási szabály

$$\langle n'\ell'm'| x |n\ell m\rangle \propto \int_0^{2\pi} \left[e^{i(m-m'+1)\varphi} + e^{i(m-m'-1)\varphi}\right] d\varphi = \frac{1}{2\pi}\left(\delta_{m,m'-1} + \delta_{m,m'+1}\right) \rightarrow \underline{m' = m \pm 1} \tag{528}$$

$$\langle n'\ell'm'| y |n\ell m\rangle \propto \int_0^{2\pi} \left[e^{i(m-m'+1)\varphi} - e^{i(m-m'-1)\varphi}\right] d\varphi = \frac{1}{2\pi}\left(\delta_{m,m'-1} + \delta_{m,m'+1}\right) \rightarrow \underline{m' = m \pm 1} \tag{529}$$

$$\langle n'\ell'm'| z |n\ell m\rangle \propto \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = \frac{1}{2\pi}\delta_{m-m'} \rightarrow \underline{m' = m} \tag{530}$$

Ezek a mágneses kvantumszámra vonatkozó kiválasztási szabályok.

Vizsgáljuk meg $z$ irányú elektromos tér esetén a $\vartheta$ változó szerinti integrált:

$$\langle n'\ell'm'| z |n\ell m\rangle \propto \int_{-1}^1 P_{\ell'm'}\left(\cos\vartheta\right) P_{\ell m}\left(\cos\vartheta\right) \cos\vartheta \, d\left(\cos\vartheta\right) \tag{531}$$

$$= \int_{-1}^1 P_{\ell'm'}(x) P_{\ell m}(x)\, x dx \tag{532}$$

Fennáll a következő rekurziós összefüggés:

$$x P_{\ell m}(x) = \frac{\ell - m + 1}{2\ell + 1} P_{\ell+1,m}(x) + \frac{\ell + m}{2\ell + 1} P_{\ell-1,m}(x) \tag{533}$$

ezért $m' = m$ miatt az

$$\int_{-1}^1 P_{\ell' m}(x) P_{\ell\pm1,m}(x)\, dx \propto \delta_{\ell',\ell\div1} \tag{534}$$

integrálok fordulnak elő, így leolvasható az $\underline{\ell' = \ell \pm 1}$ kiválasztási szabály. Ugyanez áll fenn az $x$ és $y$ mátrixelemeire is.

# 10 Azonos részecskékből álló rendszerek

## 10.1 Azonos részecskék rendszerének hullámfüggvénye

Egyrészecske hullámfüggvény spin-koordináta reprezentációban

$$\psi_1 \in \mathcal{L}^2\left(\mathbb{R}^3\right) \otimes \mathbb{C}^{2s+1} \Longrightarrow \psi_{m_1^s}\left(\overrightarrow{r}_1\right) \chi_{s,m_1^s} \equiv \psi_1\left(\overrightarrow{r}_1, m_1^s\right) \equiv \psi_1(1) \tag{535}$$

$N$ azonos részecske hullámfüggvénye:

$$\psi_N \in \mathcal{H}_N = \underbrace{\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1 \otimes \ldots \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_1}_{N-\text{szeres tenzorszorzat tér}} \Longrightarrow \psi_N(1, 2, \ldots, N) \tag{536}$$

Két részecske felcserélése:

$$P(i,j)\, \psi_N(\ldots, i, \ldots, j, \ldots) = \psi_N(\ldots, j, \ldots, i, \ldots) \tag{537}$$

$$P(i,j)^2 = I \tag{538}$$

$$P(i,j)\, \psi = k\psi \Longrightarrow k = \pm 1 \tag{539}$$

*Azonosság elve*

A megtalálási valószínűség invariáns két azonos részecske felcserélésére:

$$\langle \psi_N | \psi_N \rangle = \langle P(i,j)\, \psi_N | P(i,j)\, \psi_N \rangle \tag{540}$$

ill. bármely mérési eredmény is az:

$$\langle \psi_N | A | \psi_N \rangle = \langle P(i,j)\, \psi_N | A | P(i,j)\, \psi_N \rangle \tag{541}$$

ahol $A$ tetszőleges hermitikus többrészecske operátor. Legyen $A = |\phi\rangle \langle\phi|$ , ahol $\phi \in \mathcal{H}_N$. Ekkor

$$\langle \psi_N | \phi \rangle \langle \phi | \psi_N \rangle = \langle P(i,j)\, \psi_N | \phi \rangle \langle \phi | P(i,j)\, \psi_N \rangle\ , \tag{542}$$

amit írhatunk így is:

$$\langle \phi | \psi_N \rangle \langle \psi_N | \phi \rangle = \langle \phi | P(i,j)\, \psi_N \rangle \langle P(i,j)\, \psi_N | \phi \rangle\ . \tag{543}$$

Annak, hogy a fenti egyenlőség teszőleges $\phi$-re teljesüljön, elégséges feltétel:

$$|\psi_N\rangle \langle \psi_N| = |P(i,j)\, \psi_N\rangle \langle P(i,j)\, \psi_N| \tag{544}$$

amiből következik, hogy

$$|\psi_N\rangle = \frac{\langle P(i,j)\, \psi_N | \psi_N \rangle}{\langle \psi_N | \psi_N \rangle} P(i,j)\, |\psi_N\rangle \tag{545}$$

azaz $\psi_N$ sajátfüggvénye a $P(i,j)$ felcserélési operátornak:

$$P(i,j)\, |\psi_N\rangle = k\, |\psi_N\rangle \tag{546}$$

ahol $k = \langle\psi_N|\psi_N\rangle / \langle P(i,j)\,\psi_N|\psi_N\rangle$. Előbb bizonyítottuk, hogy $k$ lehetséges értékei $\pm 1$.

Osztályozás:

$$P(i,j)\,\psi_N = \begin{cases} \psi_N & \text{bozonok } (s = 0, 1, \ldots) \\ \\ -\psi_N & \text{fermionok } \left(s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots\right) \end{cases} \tag{547}$$

Hamilton operátor és Schrödinger egyenlet

$$i\hbar\partial_t\psi_N = H_N\,\psi_N \tag{548}$$

$$i\hbar\partial_t P(i,j)\,\psi_N = P(i,j)\,H_N\psi_N = P(i,j)\,H_N P(i,j)\,P(i,j)\,\psi_N \tag{549}$$

Ugyanakkor a $\psi'_N = P(i,j)\,\psi_N = \pm\psi_N$ hullámfüggvény is megoldása a Schrödinger egyenletnek:

$$i\hbar\partial_t\psi'_N = H_N\,\psi'_N \Longrightarrow i\hbar\partial_t P(i,j)\,\psi_N = H_N P(i,j)\,\psi_N \tag{550}$$

$$\Downarrow$$

$$[H_N - P(i,j)\,H_N P(i,j)]\,\psi_N = 0 \tag{551}$$

$$\Downarrow$$

$$H_N = P(i,j)\,H_N P(i,j) \iff [P(i,j), H_N] = 0 \tag{552}$$

Mit jelent a $P(i,j)\,H_N P(i,j)$ operátor?

$$P(i,j)\,H_N(i,j)\,P(i,j)\,\psi_N(i,j) = P(i,j)\,(H_N(i,j)\,\psi_N(j,i)) = H_N(j,i)\,\psi_N(i,j) \tag{553}$$

azaz

$$P(i,j)\,H_N(i,j)\,P(i,j) = H_N(j,i) \tag{554}$$

$$\Downarrow$$

$$H_N(i,j) = H_N(j,i) \tag{555}$$

tehát *az azonos részecskék Hamilton operátora szükségszerűen invariáns két részecske felcserélésére.*

Következmény: a hullámfüggvény permutációs szimmetriája mozgásállandó:

$$\frac{d}{dt}\langle\psi_N|P(i,j)\,|\psi_N\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi_N|\,[P(i,j), H_N]\,|\psi_N\rangle = 0 \tag{556}$$

*Pauli elv*: Az elektronok fermionok, azaz egy többelektronos hullámfüggvény antiszimmetrikus a részecskék felcserélésére nézve.

Antiszimmetrikus hullámfüggvény konstrukciója: $\varphi_a, \varphi_b \in \mathcal{H}_1 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$

Tenzorszorzat hullámfüggvények:

$$\varphi_a(1) \otimes \varphi_a(2)\,, \varphi_b(1) \otimes \varphi_b(2)\,, \varphi_a(1) \otimes \varphi_b(2)\,, \varphi_b(1) \otimes \varphi_a(2) \tag{557}$$

egyszerűsített írásmóddal:

$$\varphi_a(1)\,\varphi_a(2)\,,\varphi_b(1)\,\varphi_b(2)\,,\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,,\varphi_b(1)\,\varphi_a(2) \tag{558}$$

Általános hullámfüggvény:

$$\psi(1,2) = c_{aa}\,\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + c_{bb}\,\varphi_b(1)\,\varphi_b(2) + c_{ab}\,\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + c_{ba}\,\varphi_b(1)\,\varphi_a(2) \tag{559}$$

Két részecske felcserélése:

$$\psi(2,1) = c_{aa}\,\varphi_a(2)\,\varphi_a(1) + c_{bb}\,\varphi_b(2)\,\varphi_b(1) + c_{ab}\,\varphi_a(2)\,\varphi_b(1) + c_{ba}\,\varphi_b(2)\,\varphi_a(1) \tag{560}$$

$$= c_{aa}\,\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) + c_{bb}\,\varphi_b(1)\,\varphi_b(2) + c_{ab}\,\varphi_b(1)\,\varphi_a(2) + c_{ba}\,\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) \tag{561}$$

ugyanakkor

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2) = -c_{aa}\,\varphi_a(1)\,\varphi_a(2) - c_{bb}\,\varphi_b(1)\,\varphi_b(2) - c_{ab}\,\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - c_{ba}\,\varphi_b(1)\,\varphi_a(2) \tag{562}$$

$$\Downarrow$$

$$c_{aa} = -c_{aa} = 0 \tag{563}$$

$$c_{bb} = -c_{bb} = 0 \tag{564}$$

$$c_{ab} = -c_{ba} \tag{565}$$

azaz

$$\psi(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\right) \tag{566}$$

ahol $\psi(1,2)$-t 1-re normáltuk. Ezt formálisan írhatjuk az alábbi determináns alakban:

$$\psi(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_b(1) \\ \varphi_a(2) & \varphi_b(2) \end{vmatrix} \tag{567}$$

Általánosítás: $\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \ldots, \varphi_{i_N} \in \mathcal{H}_1$ ortonormált függvények

$$\Psi^A_{\varphi_{i_1},\varphi_{i_2},\ldots,\varphi_{i_N}}(1,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{P(1,\ldots,N)}(-1)^P\,P(1,\ldots,N)\;\varphi_{i_1}(1)\ldots\varphi_{i_N}(N) \tag{568}$$

ahol $P(1,\ldots,N)$ az $(1,\ldots,N)$ természetes számok tetszőleges permutációja, melyben a felcserélések száma $P$.

Slater determináns:

$$\Psi^A_{\varphi_{i_1},\varphi_{i_2},\ldots,\varphi_{i_N}}(1,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{i_1}(1) & \varphi_{i_2}(1) & \varphi_{i_N}(1) \\ \varphi_{i_1}(2) & \varphi_{i_2}(2) & \varphi_{i_N}(2) \\ & & \\ \varphi_{i_1}(N) & \varphi_{i_2}(N) & \varphi_{i_N}(N) \end{vmatrix} \tag{569}$$

*Pauli-féle kizárási elv*: Az $N$ egyrészecske hullámfügvény tenzorszorzat terén konstruált $N$-részecske fermion hullámfüggvényben mindegyik egyrészecske hullámfüggvény csak egyszer fordul elő (két fermion nem lehet ugyanabban az egyrészecske állapotban).

Általános hullámfüggvény: $\{\varphi_n \in \mathcal{H}_1,\ n \in \mathbb{N}\}$ TONR

$$\psi(1,\ldots,N) = \sum_{\substack{i_1,i_2,\ldots,i_N \in \mathbb{N} \\ (i_l \neq i_k)}} C(i_1,i_2,\ldots,i_N)\ \Psi^A_{i_1,i_2,\ldots,i_N}(1,\ldots,N) \tag{570}$$

*Bozonrendszer hullámfüggvénye*

Nyilvánvaló, hogy az alábbi kétrészecske hullámfüggvények szimmetrikusak a két részecske felcserélésére:

$$\varphi_a(1)\,\varphi_a(2)\,,\ \varphi_b(1)\,\varphi_b(2)\ \text{ és }\ \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\right) \tag{571}$$

Következésképpen a bozonokra nem vonatkozik a Pauli kizárási elv, azaz az összes részecske lehet ugyanabban az egyrészecske állapotban (l. Bose kondenzáció a statisztikus fizikában).

Általános konstrukció: $\{\varphi_n \in \mathcal{H}_1 = \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^{2s+1}\}$ TONR $(s = 0,1,2,\ldots)$

$$\Psi^S_{i_1,i_2,\ldots,i_N}(1,\ldots,N) = \sqrt{\frac{N_1!N_2!\ldots}{N!}} \sum_{P'(1,\ldots,N)} P'(1,\ldots,N)\ \varphi_{i_1}(1)\ldots\varphi_{i_N}(N) \tag{572}$$

ahol az azonos egyrészecske állapotok közötti permutációkat nem vesszük figyelembe, hiszen azzal nem kapunk új $N$-részecske hullámfüggvényt. Az $N_1, N_2\ldots$ számok éppen azt adják meg, hogy az azonos egyrészecske állapotok hányszor fordulnak elő a tenszorszorzatban. Az általános $N$-bozon állapot a szimmetrizált hullámfüggvények lineár-kombinációja:

$$\psi(1,\ldots,N) = \sum_{i_1,i_2,\ldots,i_N \in \mathbb{N}} C(i_1,i_2,\ldots,i_N)\ \Psi^S_{i_1,i_2,\ldots,i_N}(1,\ldots,N) \tag{573}$$

*Betöltési szám reprezentáció*

$N$ számú azonos részecske, az egyrészecske hullámfüggvények egy teljes rendszerének tenzorszorzat terén (Fock-tér) a hullámfüggvények antiszimmetrizált, illetve szimmetrizált bázisát egyértelműen megadhatjuk úgy, hogy megmondjuk, hány részecske található valamely egyrészecske állapotban:

$$\left.\begin{array}{ll} \Psi^A_{i_1,i_2,\ldots,i_N} & (i_l \neq i_k) \\ \\ \Psi^S_{i_1,i_2,\ldots,i_N} & \end{array}\right\} = |n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots\rangle \tag{574}$$

ahol a betöltési számok:

$$\left\{\begin{array}{lll} \text{Fermionok} & n_{i_1} = n_{i_2} = \ldots = n_{i_N} = 1 & \text{egyébként}\quad n_i = 0 \\ \\ \text{Bozonok} & n_i = \sum_{k=1,\ldots,N} \delta_{i,i_k} \in \mathbb{N}_0 & \end{array}\right. \tag{575}$$

és természetesen teljesül, hogy a részecskék száma $N$ :

$$\sum_{i\in\mathbb{N}} n_i = N\,. \tag{576}$$

Amennyiben az egyrészecske hullámfüggvények az egyrészecske Hamilton operátor sajátfüggvényei:

$$H_1\,\varphi_i = \varepsilon_i\,\varphi_i \tag{577}$$

akkor $|n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots\rangle$ a

$$H_N(1, \ldots, N) = H_1(1) + H_1(2) \ldots + H_1(N) \tag{578}$$

független $N$-részecske Hamilton-operátor sajátfüggvénye,

$$E_N = \sum_{i \in \mathbb{N}} \varepsilon_i n_i \tag{579}$$

sajátértékkel. Ez nyilvánvalóan következik abból, hogy

$$\begin{aligned}
&(H_1(1) + H_1(2) \ldots + H_1(N)) [\varphi_{i_1}(1) \otimes \ldots \otimes \varphi_{i_N}(N)] = H_1(1) \varphi_{i_1}(1) \otimes \ldots \otimes \varphi_{i_N}(N) \\
&+ \varphi_{i_1}(1) \otimes H_2(1) \varphi_{i_1}(1) \otimes \ldots \otimes \varphi_{i_N}(N) + \ldots + \varphi_{i_1}(1) \otimes \ldots \otimes H_N(1) \varphi_{i_N}(N) \\
&= (\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \ldots + \varepsilon_{i_N}) [\varphi_{i_1}(1) \otimes \ldots \otimes \varphi_{i_N}(N)]
\end{aligned}$$

## 10.2 Két kölcsönható elektron: Héliumatom

Hamilton operátor

$$H(1,2) = H_0(1,2) + V(1,2) \tag{580}$$

$$H_0(1,2) = H_1(1) + H_1(2) \tag{581}$$

$$H_1(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{2ke^2}{r_i} \quad (i = 1,2) \tag{582}$$

$$V(1,2) = \frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2|} \tag{583}$$

Egyelektron hullámfüggvények

$$H_1(i) \phi_{n\ell m m_s}(i) = \varepsilon_n \phi_{n\ell m m_s}(i) \tag{584}$$

$$\varepsilon_n = -4 \frac{m (ke^2)^2}{\hbar^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{4}{n^2} \mathrm{Ryd} \tag{585}$$

### 10.2.1 Alapállapot

1s állapotokból képzett Slater determináns

$$\varphi_a = \phi_{1,0,0,\frac{1}{2}} = \phi_{100} \chi_{\frac{1}{2}} = \phi_{1s} \chi_{\frac{1}{2}} \tag{586}$$

$$\varphi_b = \phi_{1,0,0,-\frac{1}{2}} = \phi_{100} \chi_{-\frac{1}{2}} = \phi_{1s} \chi_{-\frac{1}{2}} \tag{587}$$

$$\Downarrow$$

$$\psi_{(1s)^2}(1,2) = \phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1) \phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2) \frac{\sqrt{2}}{2} \left[ \chi_{\frac{1}{2}} \chi_{-\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}} \right] \tag{588}$$

ahol, megegyezés szerint, az $'1'$ illetve $'2'$ elektron spinorja a tenszorszorzaban rendre az első illetve második helyen szerepel. Nem jelöljük külön a spinorok komponenseit sem, hiszen a szokásos ábrázolásban ezt egyértelműen rögzíti a spinor indexe:

$$\chi_{\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \ \chi_{-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \tag{589}$$

Mi a hullámfüggvény spin-függő részének a jelentése?

Össz-spinoperátor:

$$\overrightarrow{S}=\overrightarrow{S}_1+\overrightarrow{S}_2 \tag{590}$$

$$[S_{i1},S_{j2}]=0 \tag{591}$$

$$[S_i,S_j]=i\hbar\varepsilon_{ijk}S_k \tag{592}$$

$$S^2=S_1^2+S_2^2+2\overrightarrow{S}_1\overrightarrow{S}_2=S_1^2+S_2^2+2S_{z1}S_{z2}+S_{1+}S_{2-}+S_{1-}S_{2+} \tag{593}$$

$$\begin{aligned}S_z\left[\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}-\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right]&=(S_{z1}+S_{z2})\left[\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}-\chi_{-\frac{1}{2}}(1)\,\chi_{\frac{1}{2}}\right]\\&=\hbar\left(\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\right)\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}-\hbar\left(-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}=0\end{aligned} \tag{594}$$

$$S^2\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}=\left(S_1^2+S_2^2+2S_{z1}S_{z2}+S_{1+}S_{2-}+S_{1-}S_{2+}\right)\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} \tag{595}$$

$$=\hbar^2\left(\frac{3}{4}+\frac{3}{4}+2\frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}\right)\right)\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}+\hbar^2\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}\sqrt{\frac{3}{4}+\frac{1}{4}}\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}} \tag{596}$$

$$=\hbar^2\left(\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}+\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right) \tag{597}$$

ugyanígy

$$S^2\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}=\hbar^2\left(\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}+\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}\right) \tag{598}$$

tehát

$$S^2\left[\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}-\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right]=0 \tag{599}$$

Következmény: $\chi_{0,0}^{(2)}\equiv\frac{\sqrt{2}}{2}\left[\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}-\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right]$ az $S^2$ és $S_z$ operátorok közös sajátfüggvénye egyaránt zérus sajátértékkel $\rightarrow S=0,\ M_S=0$ *szinglet két-spin állapot*

A héliumatom ezen közelítő alapállapotát paraállapotnak nevezzük (Parahélium)

$$\psi_{(1s)^2}(1,2)=\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\,\chi_{0,0}^{(2)} \tag{600}$$

$$H_0(1,2)\ \psi_{(1s)^2}(1,2)=E_{(1s)^2}\,\psi_{(1s)^2}(1,2) \tag{601}$$

$$E_{(1s)^2}=-8\,\mathrm{Ryd} \tag{602}$$

Mi az alapállapoti energia a perturbációszámítás első rendjében?

$$\Delta E_{(1s)^2}^{(1)}=\left\langle\psi_{(1s)^2}(1,2)\right|V(1,2)\left|\psi_{(1s)^2}(1,2)\right\rangle \tag{603}$$

$$=\underbrace{\left\langle\chi_{0,0}^{(2)}|\chi_{0,0}^{(2)}\right\rangle}_{=1}ke^2\int\frac{\phi_{1s}^*(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}^*(\overrightarrow{r}_2)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}d^3r_1d^3r_2 \tag{604}$$

$$=ke^2\int\frac{\varrho_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\varrho_{1s}(\overrightarrow{r}_2)}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}d^3r_1d^3r_2=C_{(1s)^2}>0 \tag{605}$$

Ez az energiakorrekció a $\varrho_{1s}(\overrightarrow{r}) = \phi_{1s}^{*}(\overrightarrow{r})\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r})$ töltéseloszlás klasszikus elektrosztatikus energiája. A számítás eredménye:

$$C_{(1s)^2} = \frac{5}{4}\frac{Zm\,(ke^2)^2}{\hbar^2} = 2.5\,\mathrm{Ryd} \tag{606}$$

tehát a He atom alapállapoti energiája első rendben:

$$E_{(1s)^2}^{(1)} = E_{(1s)^2} + \Delta E_{(1s)^2}^{(1)} = -5.5\,\mathrm{Ryd} \tag{607}$$

ami nem is olyan rossz közelítés a kísérleti $-5.807\,\mathrm{Ryd}$ értékhez képest.

### 10.2.2 Gerjesztett állapotok

Az 1s és 2s állapotokból képezhető Slater determinánsok:

$$\psi_{1s-2s}^{1}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)\,\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\,\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right] \tag{608}$$

$$\psi_{1s-2s}^{2}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)\,\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}} - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\,\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}\right] \tag{609}$$

$$\psi_{1s-2s}^{3}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right]\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}} \tag{610}$$

$$\psi_{1s-2s}^{4}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left[\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right]\chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} \tag{611}$$

Célszerű az első két hullámfüggvény következő lineárkombinációit képezni

$$\psi_{1s-2s}^{1'}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\psi_{1s-2s}^{1}(1,2) - \psi_{1s-2s}^{2}(1,2)\right) \tag{612}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) + \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right)\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right) \tag{613}$$

$$\psi_{1s-2s}^{2'}(1,2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\psi_{1s-2s}^{1}(1,2) + \psi_{1s-2s}^{2}(1,2)\right) \tag{614}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right)\frac{\sqrt{2}}{2}\left(\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} + \chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right) \tag{615}$$

Ekkor ugyanis könnyen belátható, hogy a két-elektron hullámfüggvények spin-függő komponensei minden esetben az $S^2$ és $S_z$ operátorok közös ortonormált sajátfüggvényei

$$\begin{array}{ll} \chi_{S=0,M_S=0}^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right) & \begin{array}{c}\text{szinglet állapot}\\ \text{(aszimetrikus)}\end{array} \\ \chi_{S=1,M_S=0}^{(2)} = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\chi_{\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} + \chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}}\right) & \\ \chi_{S=1,M_S=1}^{(2)} = \chi_{\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}} & \begin{array}{c}\text{triplet állapotok}\\ \text{(szimetrikus)}\end{array} \\ \chi_{S=1,M_S=1}^{(2)} = \chi_{-\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}} & \end{array} \tag{616}$$

és bevezetve az ugyancsak ortonormált szimmetrikus és antiszimmetrikus térfüggő komponenseket,

$$\phi^{+}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) + \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right) \tag{617}$$

$$\phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2) = \frac{\sqrt{2}}{2}\left(\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2) - \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\right) \tag{618}$$

a két-elektron hullámfüggvények a következő alakra egyszerűsödnek (most már elhagyva a ' jelölést)

$$\psi^{1}_{1s-2s}(1,2) = \phi^{+}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\,\chi^{(2)}_{0,0} \tag{619}$$

$$\psi^{2}_{1s-2s}(1,2) = \phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\,\chi^{(2)}_{1,0} \tag{620}$$

$$\psi^{3}_{1s-2s}(1,2) = \phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\,\chi^{(2)}_{1,-1} \tag{621}$$

$$\psi^{4}_{1s-2s}(1,2) = \phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\,\chi^{(2)}_{1,1} \tag{622}$$

Ezen állapotok a $H_0(1,2)$ perturbálatlan Hamilton operátor degenerált sajátfüggvényei,

$$H_0(1,2)\,\psi^{i}_{1s-2s}(1,2) = E_{1s-2s}\psi^{i}_{1s-2s}(1,2) \tag{623}$$

$$E_{1s-2s} = -4\left(1+\frac{1}{4}\right)\mathrm{Ryd} = -\,5\,\mathrm{Ryd} \tag{624}$$

Az elektronok közötti Coulomb kölcsönhatás operátora spin-független, ezért - figyelembevéve, hogy a spin-függvények ortonormáltak - a perturbáció operátora diagonális, így az elsőrendű energiakorrekciók

$$\Delta E^{(1),1}_{1s-2s} = \left\langle \psi^{1}_{1s-2s}(1,2)\right| V(1,2)\left|\psi^{1}_{1s-2s}(1,2)\right\rangle \tag{625}$$

$$= \int \phi^{+}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi^{+}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2 \tag{626}$$

valamint $i = 2, 3, 4$

$$\Delta E^{(1),i}_{1s-2s} = \left\langle \psi^{i}_{1s-2s}(1,2)\right| V(1,2)\left|\psi^{i}_{1s-2s}(1,2)\right\rangle \tag{627}$$

$$= \int \phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi^{-}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2 \tag{628}$$

A triplet állapotok továbbra is degeneráltak maradnak, de a szinglet és triplet állapotok energiája különbözni fog. Vizsgáljuk meg az energiakorrekciók jelentését:

$$\int \phi^{\pm}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi^{\pm}_{1s-2s}(\overrightarrow{r}_1, \overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2 = \tag{629}$$

$$= \frac{1}{2}\int \phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)^{*}\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2 \tag{630}$$

$$+\frac{1}{2}\int \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)^{*}\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2$$

$$\pm\frac{1}{2}\int \phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)^{*}\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2$$

$$\pm\frac{1}{2}\int \phi_{2s}(\overrightarrow{r}_1)^{*}\,\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_2)^{*}\,\frac{ke^2}{|\overrightarrow{r}_1-\overrightarrow{r}_2|}\phi_{1s}(\overrightarrow{r}_1)\,\phi_{2s}(\overrightarrow{r}_2)\;d^3r_1d^3r_2$$

Az első két tag a korábban látott klasszikus kölcsönhatási energiát adja

$$C_{1s-2s} = ke^2 \int \frac{\varrho_{1s}\left(\overrightarrow{r}_1\right)\varrho_{2s}\left(\overrightarrow{r}_2\right)}{\left|\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2\right|} d^3r_1 d^3r_2 \tag{631}$$

a második két tagnak viszont nincs klasszikus megfelelője. Mivel azonos argumentummal két különböző hullámfüggvény szerepel benne, ezt *kicserélődési integrálnak* nevezzük

$$K_{1s-2s} = ke^2 \int \frac{\phi_{1s}\left(\overrightarrow{r}_1\right)^* \phi_{2s}\left(\overrightarrow{r}_2\right)^* \phi_{2s}\left(\overrightarrow{r}_1\right)\phi_{1s}\left(\overrightarrow{r}_2\right)}{\left|\overrightarrow{r}_1 - \overrightarrow{r}_2\right|} d^3r_1 d^3r_2 \in \mathbb{R} \tag{632}$$

és a szinglet-triplet energiafelhasadást pont ez a tag adja:

$$\Delta E^{(1),\text{szinglet}}_{1s-2s} = C_{1s-2s} + K_{1s-2s} \tag{633}$$

$$\Delta E^{(1),\text{triplet}}_{1s-2s} = C_{1s-2s} - K_{1s-2s} \tag{634}$$

A héliumatom gerjesztett állapotainak vizsgálatakor persze azt is figyelembe kell venni, hogy az 1s és 2p állapotokból képzett Slater determinánsok is a perturbálatlan Hamilton operátor $-5\,\text{Ryd}$ energiához tartozó sajátalterében vannak. Ezen állapotok azonban az $L = 1$ összpályaimpulzussal rendelkeznek, így nem keverednek a fent tárgyalt $L = 0$ összpályaimpulzusú állapotokkal:

$$\Delta E^{(1),\text{szinglet}}_{1s-2p} = C_{1s-2p} + K_{1s-2p} \tag{635}$$

$$\Delta E^{(1),\text{triplet}}_{1s-2p} = C_{1s-2p} - K_{1s-2p} \tag{636}$$

Az 1s-(2s,2p) állapotok tenzorszorzat altere tehát ebben a közelítésben négy nívóra hasad fel.

*Megjegyzés: spin-model kapcsolat*

$$\begin{matrix} E(S=0) = C + K \\ E(S=1) = C - K \end{matrix} \tag{637}$$

$$\Downarrow$$

$$E(S) = C - (S(S+1) - 1)K \tag{638}$$

$$\Downarrow$$

$$H_{\text{spin}}\left(\overrightarrow{S}_1, \overrightarrow{S}_2\right) = C + K - \frac{1}{\hbar^2}\left(\overrightarrow{S}_1 + \overrightarrow{S}_2\right)^2 K = C - \frac{1}{2}K - \frac{2K}{\hbar^2}\overrightarrow{S}_1\overrightarrow{S}_2 \tag{639}$$

$$= H_0 - J\,\overrightarrow{S}_1\overrightarrow{S}_2 \tag{640}$$

$$J = \frac{2K}{\hbar^2} \tag{641}$$