Molekulák de Broglie hullámának terjedése

Fizika BSc szakdolgozat

Ábrók Levente

az ELTE TTK Fizika BSc hallgatója

Témavezető: Kis Zsolt
MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet
1121 Budapest, Konkoly-T. Miklós út 29-33.

Belső konzulens: Geszti Tamás
ELTE TTK Fizikai Intézet
Komplex Rendszerek Fizikája Tsz.

Budapest, 2011 június

Tartalomjegyzék

1. Előszó **1**

I. Bevezetés 3

2. A kvantum harmonikus oszcillátor **5**

3. Egydimenziós rezgési módus **9**

II. Saját eredmények 13

4. Kétatomos molekula Hamilton- operátorának diagonalizálása **15**

5. Külső erőtérbe helyezett kétatomos molekula kvantuminterferenciája **21**

6. Összefoglalás **27**

1. fejezet

Előszó

Tekintsük a következő naív molekula modellt: két atom (lehet egyforma vagy különböző) között vonzó kölcsönhatás hat. Ezen kívül a molekulát alkotó atomok kölcsönhatnak külső térrel is. Az atomok megőrzik annyira a személyiségüket, hogy a rájuk ható külső erőt az egyes atomokhoz lehet rendelni. Feltesszük, hogy a külső erőknek meg lehet feleltetni potenciálfelületeket. Az egyszerűség kedvéért minden potenciálfelület vonzó, parabola alakú. A rendszer Hamilton-operátora ilyen esetben:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{1}{2}m_1\omega_1^2\hat{q}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\omega_2^2\hat{q}_2^2 + \frac{1}{2}\kappa\cdot(\hat{q}_1 - \hat{q}_2)^2, \tag{1.1}$$

ahol m_i és ω_i a részecskék tömege és a rezgésük körfrekvenciája, valamint κ a két részecske között ható erőhöz rendelt rugóállandó. Vezessünk be tömegközépponti Q és relatív q koordinátákat a

$$\hat{Q} = \frac{m_1\hat{q}_1 + m_2\hat{q}_2}{m_1 + m_2}, \tag{1.2a}$$

$$\hat{q} = \hat{q}_1 - \hat{q}_2, \tag{1.2b}$$

egyenletekkel. Az új változókkal az (1.1) Hamilton-operátor így írható:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}M\Omega^2\hat{Q}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2 + m(\omega_1^2 - \omega_2^2)\hat{q}\hat{Q}, \tag{1.3}$$

ahol az össztömeg $M = m_1 + m_2$, valamint a redukált tömeg $m = m_1 \cdot m_2/M$, továbbá

$$\Omega^2 = \frac{m_1\omega_1^2 + m_2\omega_2^2}{M}, \tag{1.4a}$$

$$\omega^2 = \frac{m_2\omega_1^2 + m_1\omega_2^2}{M} + \frac{1}{m}\kappa. \tag{1.4b}$$

Az (1.3) egyenlet alapján látható, hogy a tömegközépponti és a relatív mozgások szétcsatolódnak abban az esetben, ha $\omega_1 = \omega_2$. A dolgozatomban azzal az esettel foglalkozom, amikor a kétféle mozgás nem csatolódik szét, tehát $\omega_1 \neq \omega_2$. Azt fogom vizsgálni, hogy a molekula belső dinamikája hogyan hat a tömegközépponti mozgásra, ezen belül, a molekula tömegközépponti mozgásához rendelt hullámcsomag interferencia képességére. A probléma megoldásához felhasználok koordinátageometriai ismereteket, illetve megoldom a kvantummechanika nyújtotta apparátussal is. Végül a kapott eredményekből felépítem a dinamikát.

I. rész

Bevezetés

2. fejezet

A kvantum harmonikus oszcillátor

A fizikában a 20. század és napjaink egyik legmeghatározóbb kutatási területe a kvantummechanika. Megszületése jelentős szemléletmód váltást hozott magával, alapjaiban változtatta meg fizikai képünket. Korábban határozott értékűnek gondolt mennyiségekről derült ki, hogy a mikrovilágban csak valószínűségi eloszlásukkal jellemezhetők, melyet az úgynevezett hullámfüggvény ad meg [1, 2]. A mennyiségek várható értékeire jóslatokat tehetünk, melyek nem lehetnek akármekkorák, kötött rendszerekben csak diszkrét értékeket vesznek fel. A leírására használt matematikáról pedig kiderült, hogy nem kommutatív, szemben a korábbi fizikai elméletek jól megszokott gyakorlatától. Épp ezért nem kommutáló mennyiségek, Hermitikus operátorok felelnek meg a fizikai mennyiségeknek. A megfigyelhető értékeket pedig az operátorok sajátértékei adják. Ezek közül az egyik legfontosabb, és leggyakrabban emlegetett a Newton óta megkérdőjelezhetetlen pálya fogalmat alkotó mennyiségek, a kanonikus hely és impulzus. Az egymással kanonikusan konjugált mennyiségek a kvantummechanikában nem felcserélhetők, a hely és impulzus kommutátora $[\hat{x}, \hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x} = i\hbar$. A nem felcserélhetőség következménye, hogy ezen mennyiségek az új elméletben *egyidejűleg* nem adhatók meg pontosan, mindig van valamekkora bizonytalanságuk. Ezt felyezi ki a Heisenberg-féle határozatlansági reláció $\Delta x \Delta p \geq i\hbar$.

A kvantummechanikában a legegyszerűbb, egzaktul megoldható probléma a harmonikus oszcillátor, melyet sokszor más, bonyolultabb jelenségek közelítő leírására is felhasználnak. Épp ezért alapos vizsgálata, mélyebb megértése még évtizedek után is képes újat mutatni.

A kvantummechanikában lehetőségünk van mind mátrixokkal, mind differenciálegyenletekkel dolgozni. A sajátértékegyenlet megfogalmazása a következőképpen írható:

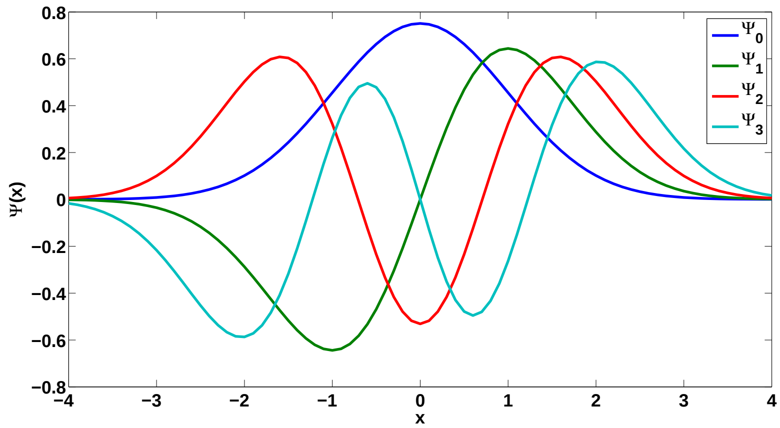
$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) \right) \Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

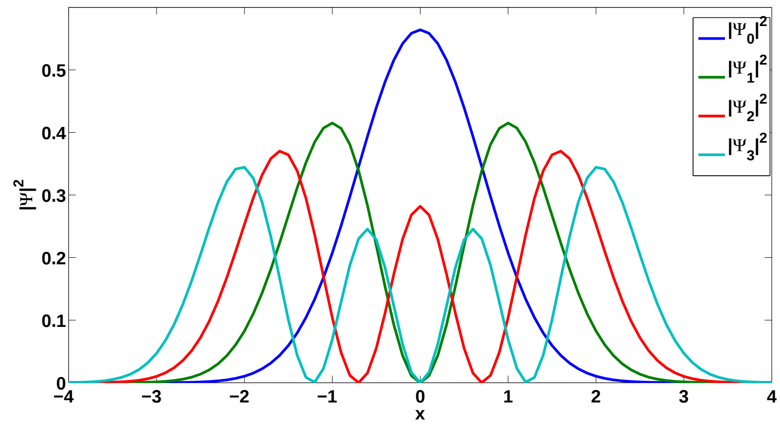
A Schrödinger-féle tárgyalásmód szerint hely-reprezentációban $\hat{p}$ impulzusoperátornak megfelel a $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ differenciál operátor, míg $\hat{x}$-nek a sajátértékével, azaz x-szel történő szorzás (impulzus reprezentációban épp fordítva, $\hat{p} \to p$ míg $\hat{x} \to -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p}$). A harmonikus oszcillátor esetében $V(\hat{x})$ pedig az $\hat{x}$ operátor kvadratikus függvénye. Mindezeket beírva a sajátérték egyenletbe, a következő differenciálegyenletet kapjuk:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\Psi(x) = E\Psi(x).$$

Kicsit átrendezve:

$$\frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \right)\Psi(x) = 0.$$





2.1. ábra. A harmonikus oszcillátor néhány sajátállapotának hullámfüggvénye, illetve az ebből származó valószínűségeloszlás.

Ebből már jól látszik, hogy másodrendű differenciálegyenlettel van dolgunk, melyben m az oszcilláló részecske tömege, míg ω a rezgés frekvenciája. Megköveteljük, hogy a megoldás reguláris, azaz normálható legyen. A megoldást a $k = \dfrac{2E}{\hbar\omega}$ és a $\zeta = \sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}x = \dfrac{x}{\Delta\zeta}$ változócsere után $u(\zeta)\exp\left(-\zeta^2/2\right)$ próbafüggvény alakban keressük:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \zeta^2} - 2\zeta\frac{\partial u}{\partial \zeta} + (k-1)u = 0.$$

Az $u(\zeta)$ függvényt polinom-alakban keresük. A polinom együtthatóira egy rekurziós összefüggést kapunk. Az Hermite-polinomok elégítik ki a fenti egyenletet; az általános megoldások pedig a $\Psi_n(x) = C_n H_n(x/\Delta x)\exp(-x^2/2\Delta x^2)$ alakú függvények, ahol C_n normalizálási konstans, H_n az n-edik Hermite-polinom. Belátható, hogy $C_n = \dfrac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}2^n n!}}\dfrac{1}{\sqrt{\Delta x}}$, így ortonormált sajátfüggvény-rendszert kapunk. Ezek után mindegyik energiaszinthez tartozó sajátállapotot fel tudjuk írni, tudunk fizikailag mérhető mennyiségeket számolni (várható érték, szórás).

A kvantummechanika Heisenberg-féle leírásában mátrixokat használunk az egyes operátorok megadására (mátrix mechanika). Heisenberg-féle megfogalmazásban egy absztrakt vektortéren (Hilbert-tér) értelmezzük az operátorokat, és ezeket használjuk a számoláshoz. Ez formailag gyakran könnyebben kezelhető a Scrödinger-féle hullámfüggvényes leírásnál, különösen a Dirac-féle jelölési rendszert használva.

Az operátoros formalizmus a harmonikus oszcillátor kvantummechanikai leírásában jóval egyszerűbb egyenleteket eredményez a sajátérték probléma megoldására, mint a Scrödinger-féle hullámfüggvényes leírás. Vezessük be a következő dimenziótlan mennyiségeket $\hat{\rho} = \hat{p}/\sqrt{\hbar m\omega}$ és $\hat{\xi} = \hat{x}\sqrt{m\omega/\hbar}$. A Hamilton operátor ezekkel kifejezve:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2 + m^2\omega^2\hat{x}^2}{2m} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(\hat{\rho}^2 + \hat{\xi}^2\right) \tag{2.2}$$

Paul Dirac ötlete nyomán írjuk fel most ezt egy nem kommutáló szorzat szimmetrikus formájában:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{4}(\hat{\xi} + i\hat{\rho})(\hat{\xi} - i\hat{\rho}) + (\hat{\xi} - i\hat{\rho})(\hat{\xi} + i\hat{\rho}). \tag{2.3}$$

Most bevezetjük a keltő- és eltüntető operátorokat $\hat{a}^\dagger = \dfrac{\hat{\xi} + i\hat{\rho}}{2}$ és $\hat{a} = \dfrac{\hat{\xi} - i\hat{\rho}}{2}$ alakban. Behelyettesítve a $\hat{\rho}$ és $\hat{\xi}$ alakját új operátorainkra a következő kommutációs relációt kapjuk:

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1. \tag{2.4}$$

Ezt felhasználva sikerül a Hamilton-operátort a következő egyszerű alakra hozni:

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega\left(\hat{N} + \frac{1}{2}\right), \qquad \hat{N} = \hat{a}^\dagger\hat{a}. \tag{2.5}$$

Az $\hat{N}$ operátor n sajátértékei csak nemnegatívak lehetnek, mivel

$$\langle\Psi|\hat{N}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\hat{a}^\dagger\hat{a}|\Psi\rangle = |\hat{a}\Psi|^2 \geq 0 \tag{2.6}$$

Tegyük fel, hogy $|\psi\rangle$ sajátállapota $\hat{N}$-nek. Vizsgáljuk meg, hogyan hat $\hat{a}^\dagger|\psi\rangle$-re.

$$\hat{N}\hat{a}^\dagger|\psi\rangle = \hat{a}^\dagger\hat{N}|\psi\rangle + \hat{a}^\dagger|\psi\rangle = (n+1)\hat{a}^\dagger|\psi\rangle, \tag{2.7}$$

ahol felhasználtuk, hogy $[\hat{N}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$ kommutációs összefüggést.

Hasonlóan felírva a (2.7) összefüggést a $\hat{a}|\psi\rangle$ állapotra $(n-1)$ sajátértéket kapunk. Ebből látható az is, hogy a bevezetett $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ operátorok $\hat{N}$ sajátállapotait léptetik lefele vagy felfele egyesével. Mivel már beláttuk, hogy a sajátérték nemnegatív, így a legalsó állapotban $\hat{a}|\psi_0\rangle = 0$.

A harmonikus oszcillátor Hilbert-terén bevezetett keltő- és eltüntető operátorok segítségével az egyes energia-sajátállapotok között tudunk kapcsolatot létesíteni egyszerű relációk felhasználásával; így elegendő legvégül áttérnünk a szemléletesebb Schrödinger-képbeli hullámfüggvényekre.

3. fejezet

Egydimenziós rezgési módus

Egyszerű rezgő rendszereket tekinthetünk oszcillátoroknak, és alkalmazhatjuk rájuk az előbb vázolt ismereteket. Atomok, molekulák rezgéseit vizsgálva azt tapasztaljuk, hogy külső tér hatására, gerjesztésre a molekula az egyensúlyi távolság, a rezgési frekvencia, vagy akár mindkettő megváltozásával reagál. Ez a hirtelen bekövetkező változás leírható egy, a koordinátákra alkalmazott lineáris transzformációval, amely megfelel egy unitér transzformációnak a Hilbert-téren. Ennek leírását mutatom be a következőkben.

Tekintsük egy kétatomos molekula rezgési módusát. Az alapállapothoz (a rezgési Hamilton-operátor $\hat{H}$) és gerjesztett állapothoz (a rezgési Hamilton-operátor $\tilde{H}$) különböző rezgési potenciálok tartoznak a magok relatív mozgására nézve:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega^2\,(\hat{q}+d)^2, \tag{3.1a}$$

$$\tilde{H} = \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{1}{2}M\Omega'^2\,\hat{q}^2. \tag{3.1b}$$

Az egyenletekből látható, hogy a két potenciálfelület minimuma d távolsággal el van tolódva és a rezgési frekvenciák is különbözőek. Ugyanakkor mind a $\hat{H}$, mind a $\tilde{H}$ operátorok ugyan azon az állapottéren hatnak. A könnyű kezelhetőség érdekében a Hamilton-operátorokat egy bozon keltő- és eltüntető operátor-párral akarjuk kifejezni. Célszerű a $\tilde{H}$ oszcillátor keltő és eltüntető operátorait választani, mivel az már eleve diagonális. A $\hat{q}$ és $\hat{p}$ operátorokat a $\tilde{H}$ harmonikus oszcillátor keltő és eltüntető operátoraival fejezzük ki:

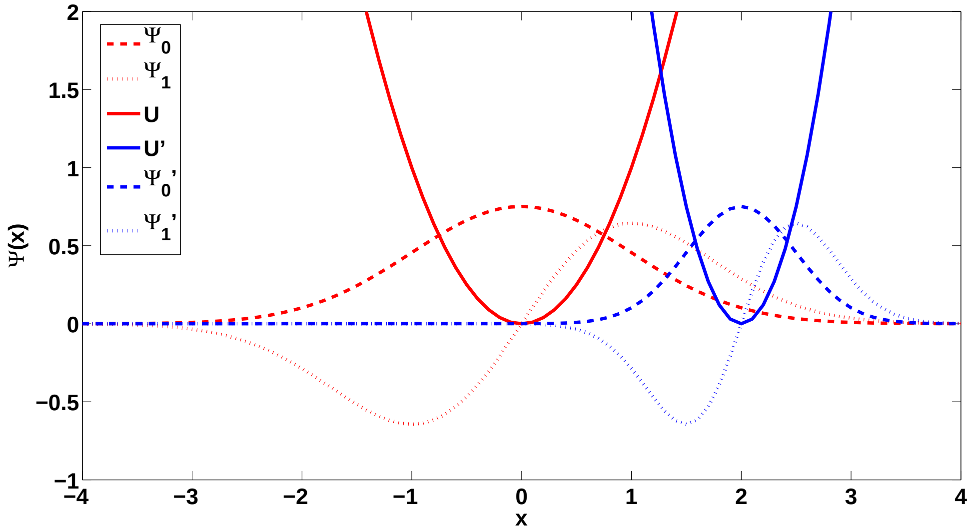
$$\hat{q}=\left[\frac{\hbar}{2M\Omega'}\right]^{1/2}(\hat{a}^\dagger+\hat{a}), \qquad \hat{p}=i\left[\frac{\hbar M\Omega'}{2}\right]^{1/2}(\hat{a}^\dagger-\hat{a}). \tag{3.2}$$

Helyettesítsük be ezeket az operátorokat a (3.1) egyenletekbe:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hbar\Omega\left\{\frac{1}{4}\left[\frac{\Omega}{\Omega'}+\frac{\Omega'}{\Omega}\right](\hat{a}^\dagger\hat{a}+\hat{a}\hat{a}^\dagger)+\frac{1}{4}\left[\frac{\Omega}{\Omega'}-\frac{\Omega'}{\Omega}\right](\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger+\hat{a}\hat{a})\right\}\\ &\quad+\frac{\hbar\Omega^2 d}{\Omega'}\left[\frac{M\Omega'}{2\hbar}\right]^{1/2}(\hat{a}^\dagger+\hat{a})+\frac{1}{2}M\Omega^2 d^2,\end{aligned} \tag{3.3a}$$

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}\hbar\Omega'(\hat{a}^\dagger\hat{a}+\hat{a}\hat{a}^\dagger). \tag{3.3b}$$

A továbbiakban az a célunk, hogy megkeressük azt a transzformációt, amely diagonalizálja



3.1. ábra. Két harmonikus potenciál két különböző sajtáfüggvény rendszert eredményez. Az egyik a másikkal kifejezhető.

a (3.3a) Hamilton-operátort. Ennek érdekében tekintsük a következő próba transzformációt:

$$\hat{\Sigma} = \hat{D}(d)\hat{S}(\lambda), \tag{3.4a}$$

$$\hat{D}(d) = \exp\left[\left(\frac{m\Omega}{2\hbar}\right)^{1/2}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})d\right], \tag{3.4b}$$

$$\hat{S}(\lambda) = \exp\left[\frac{1}{2}\lambda(\hat{a}^2 - \hat{a}^{\dagger 2})\right]. \tag{3.4c}$$

Itt $\hat{D}(d)$ a koherens eltolás operátor, $\hat{S}(\lambda)$ pedig a squeezing operátor [3, 4]. A fenti operátorok hatását egy tetszőleges operátorra a következő általános képlettel lehet meghatározni:

$$e^{\hat{B}}\,\hat{A}\,e^{-\hat{B}} = \hat{A} + [\hat{B},\hat{A}] + \frac{1}{2!}[\hat{B},[\hat{B},\hat{A}]] + \frac{1}{3!}\left[\hat{B},\left[\hat{B},[\hat{B},\hat{A}]\right]\right] + \dots . \tag{3.5}$$

Ez alapján kapjuk:

$$\hat{b}_1 = \hat{D}^\dagger(d)\,\hat{a}\,\hat{D}(d) = \hat{a} + \left(\frac{m\Omega}{2\hbar}\right)^{1/2} d, \tag{3.6a}$$

$$\hat{b}_2 = \hat{S}^\dagger(\lambda)\,\hat{a}\,\hat{S}(d) = \hat{a}\cosh(\lambda) - \hat{a}^\dagger\sinh(\lambda). \tag{3.6b}$$

A transzformációk fontos tulajdonsága, hogy bozon operátorokat bozon operátorrá transzformálnak, hiszen

$$[\hat{b}_1, \hat{b}_1^\dagger] = 1, \qquad [\hat{b}_2, \hat{b}_2^\dagger] = 1. \tag{3.7}$$

Alkalmazzuk a (3.4a) egyenletben definiált $\hat{\Sigma}$ transzformációt a következő $\hat{H}'$ operátorra

$$\hat{H} = \frac{\hbar\Omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}). \tag{3.8}$$

A transzformáció során a főbb lépések:

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger \hat{H}' \hat{\Sigma} &= \hat{S}^\dagger(\lambda)\left[\frac{\hbar\Omega}{2}(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}) + \hbar\Omega\left(\frac{2m\Omega}{\hbar}\right)^{1/2} d(\hat{a}^\dagger + \hat{a}) + \frac{1}{2}m\Omega^2 d^2\right]\hat{S}(\lambda) \\ &= \frac{\hbar\Omega}{2}\left[(u^2+v^2)(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger) - 2uv\left(\hat{a}^2 + (\hat{a}^\dagger)^2\right)\right] \\ &+ \hbar\Omega\left(\frac{2m\Omega}{\hbar}\right)^{1/2} d(u-v)(\hat{a}+\hat{a}^\dagger) + \frac{1}{2}m\Omega^2 d^2, \end{aligned} \tag{3.9}$$

ahol bevezettük a $u = \cosh(\lambda)$ és $v = \sinh(\lambda)$ jelöléseket. Összevetve a (3.9) és a (3.3a) egyenleteket azt találjuk u és v paraméterekre, hogy

$$u - v = \sqrt{\frac{\Omega}{\Omega'}}, \qquad \frac{1}{2}(u^2+v^2) = \frac{1}{4}\left(\frac{\Omega}{\Omega'} + \frac{\Omega'}{\Omega}\right). \tag{3.10}$$

Az egyenleteket megoldva kapjuk

$$u = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\Omega'}{\Omega}} + \sqrt{\frac{\Omega}{\Omega'}}\right), \qquad v = \frac{1}{2}\left(\sqrt{\frac{\Omega'}{\Omega}} - \sqrt{\frac{\Omega}{\Omega'}}\right). \tag{3.11}$$

Ha u ás v definícióját összehasonlítjuk az előbbi egyenletekkel a squeezing operátor paramétere

$$\lambda = \ln\sqrt{\frac{\Omega'}{\Omega}}. \tag{3.12}$$

A fentiek alapján beláttuk, hogy a (3.3a) Hamilton operátor diagonalizálható a (3.4a) unitér operátorral, azaz

$$\hat{H}' = \hat{\Sigma}\hat{H}\hat{\Sigma}^\dagger. \tag{3.13}$$

A diagonális $\hat{H}'$ Hamilton-operátort a (3.3b) egyenletben definiált gerjesztett állapoti Hamilton-operátor keltő és eltüntető operátoraival fejeztük ki.

Ugyanezen számolást elvégezhetjük más módon is. Egy koordinátatranszformáció segítségével megoldhatjuk a problémát anélkül, hogy kvantummechanikai rendszerként kezelnénk. Ez ebben az esetben egyrészt egyszerűbb számolást tesz lehetővé, másrészt ellenőrizhetjük az előbb kapott eredmények helyességét. Ehhez elegendő egy egyszerű eltolást alkalmazni a koordinátára.

II. rész

Saját eredmények

4. fejezet

Kétatomos molekula Hamilton-operátorának diagonalizálása

Tekintsük az (1.3) Hamilton-operátorral megadott kétatomos molekulát külső térben. A potenciális energia két kvadratikus potenciál és egy csatoló tag összege. Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\tilde{Q} = \sqrt{M}\hat{Q}, \qquad \tilde{P} = \hat{P}/\sqrt{M}, \qquad \tilde{q} = \sqrt{m}\hat{q}, \qquad \tilde{p} = \hat{p}/\sqrt{m}. \tag{4.1}$$

Az új változókban az (1.3) Hamilton-operátor így írható:

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}\tilde{P}^2 + \frac{1}{2}\tilde{p}^2 + \frac{1}{2}\left[\Omega^2\tilde{Q}^2 + 2\sqrt{\frac{m}{M}}(\omega_1^2 - \omega_2^2)\tilde{q}\tilde{Q} + \omega^2\tilde{q}^2\right]. \tag{4.2}$$

A potenciális energia tag diagonalizálásával új normál módusokat vezetünk be, melyben a (4.2) operátor két független harmonikus oszcillátor Hamilton-operátorának összegeként áll elő [5, 6]. Ezen transzformáció végrehajtásához bevezetünk egy forgatást, mely a csatolt és a diagonalizált Hamilton operátor koordinátáit kapcsolja össze: $\boldsymbol{U}\mathbf{q}' = \mathbf{q}$. Az ortogonális transzformáció mátrixa

$$\boldsymbol{U} = \begin{bmatrix} \cos(\chi) & -\sin\chi \\ \sin(\chi) & \cos\chi \end{bmatrix}, \tag{4.3}$$

ahol

$$\cos\chi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1 + \frac{\Omega^2 - \omega^2}{u}\right)^{1/2}, \qquad \sin\chi = \sqrt{\frac{2m}{M}}\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{u\left(1 + \dfrac{\Omega^2 - \omega^2}{u}\right)^{1/2}} \tag{4.4a}$$

$$u = \left[\left(\Omega^2 - \omega^2\right)^2 + 4\frac{m}{M}\left(\omega_1^2 - \omega_2^2\right)^2\right]^{1/2} \tag{4.4b}$$

értékeket könnyen megkapjuk a frekvenciákat rögzítő mátrix diagonalizálásával.

$$\boldsymbol{K}' = \boldsymbol{U}\boldsymbol{K}\boldsymbol{U}^T, \qquad \boldsymbol{K} = \frac{1}{2}\begin{bmatrix} \Omega^2 & \sqrt{\dfrac{m}{M}}(\omega_1^2 - \omega_2^2) \\ \sqrt{\dfrac{m}{M}}(\omega_1^2 - \omega_2^2) & \omega^2 \end{bmatrix}, \tag{4.5}$$

$\mathbf{K}'$ a diagonális mátrix; ehhez olyan szögű forgatás kell, melyre $\mathbf{K}'(1,2) = \mathbf{K}'(2,1) = 0$.

Az elforgatott koordináta-rendszerben az új hely-operátorok

$$\begin{bmatrix} \tilde{q}_1' \\ \tilde{q}_2' \end{bmatrix} = \boldsymbol{U}^T \begin{bmatrix} \tilde{Q} \\ \tilde{q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\chi)\tilde{Q} + \sin(\chi)\tilde{q} \\ -\sin(\chi)\tilde{Q} + \cos(\chi)\tilde{q} \end{bmatrix}. \tag{4.6}$$

A (4.2) Hamilton-operátor új alakja a $\{\tilde{q}'_1, \tilde{q}'_2\}$ normál módusokkal kifejezve

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}\tilde{p}_1'^2 + \frac{1}{2}\tilde{p}_2'^2 + \frac{1}{2}\left[\omega_1'^2\tilde{q}_1'^2 + \omega_2'^2\tilde{q}_2'^2\right]. \tag{4.7}$$

Itt bevezettük az új ω'_i sajátfrekvenciákat

$$\omega_1'^2 = \frac{1}{2}(\Omega^2 + \omega^2 + u), \qquad \omega_2'^2 = \frac{1}{2}(\Omega^2 + \omega^2 - u). \tag{4.8}$$

Ugyanezen transzformáció elvégezhető a bozonkeltő operátorok szintjén is. Mivel kétatomos rendszerünk van, jelölje $\hat{a}$,$\hat{a}^\dagger$ a tömegközéppont koordinátájához rendelt operátorokat, míg $\hat{b}$ és $\hat{b}^\dagger$ a relatív koordinátákhoz rendelt operátorokat a (4.7) egyenletben definiált $\tilde{H}$ rendszerében.

$$\tilde{q}'_1 = \left[\frac{\hbar}{2\omega'_1}\right]^{1/2}(\hat{a}^\dagger + \hat{a}), \qquad \tilde{p}'_1 = i\left[\frac{\hbar\omega'_1}{2}\right]^{1/2}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}), \tag{4.9a}$$

$$\tilde{q}'_2 = \left[\frac{\hbar}{2\omega'_2}\right]^{1/2}(\hat{b}^\dagger + \hat{b}), \qquad \tilde{p}'_2 = i\left[\frac{\hbar\omega'_2}{2}\right]^{1/2}(\hat{b}^\dagger - \hat{b}). \tag{4.9b}$$

A tömeget már kitranszformáltuk korábban egy átkoordinátázással, ezért nem szerepel a fentebbi alakokban. Ezeket felhasználva $\tilde{H}$ ilyen alakban áll elő:

$$\tilde{H} = -\frac{\hbar\omega'_1}{4}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})^2 - \frac{\hbar\omega'_2}{4}(\hat{b}^\dagger - \hat{b})^2 + \frac{\hbar\omega'_1}{4}(a + a^\dagger)^2 + \frac{\hbar\omega'_2}{4}(b + b^\dagger)^2 \tag{4.10}$$

Továbbá a (4.2) egyenletet ugyanezen operátorokkal felírva és összevonva az egyes tagokat a következőt kapjuk:

$$\frac{\hbar}{4}\Omega\left(\frac{\Omega}{\omega'_1} - \frac{\omega'_1}{\Omega}\right)\left(\hat{a}^2 + \hat{a}^{\dagger 2}\right) + \frac{\hbar}{4}\omega\left(\frac{\omega}{\omega'_2} - \frac{\omega'_2}{\omega}\right)\left(\hat{b}^2 + \hat{b}^{\dagger 2}\right) + \frac{\hbar}{4}\Omega\left(\frac{\Omega}{\omega'_1} + \frac{\omega'_1}{\Omega}\right)\left(\hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a}\right)$$
$$+ \frac{\hbar}{4}\omega\left(\frac{\omega}{\omega'_2} + \frac{\omega'_2}{\omega}\right)\left(\hat{b}\hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger\hat{b}\right) + \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{m}{M}}\left(\omega_1^2 - \omega_2^2\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\omega'_1\omega'_2}}\right)\left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right)\left(\hat{b} + \hat{b}^\dagger\right). \tag{4.11}$$

A korábban már tárgyalt squeezing operátor módosul, mind a két koordinátához rendelt operátorok megjelennek benne. Továbbá vezessük be a forgatás operátorát is. Ezen operátorokból építsünk fel egy új Σ operátort, mellyel majd $\tilde{H}$-n végzünk unitér transzformációt:

$$\hat{S}(\lambda_a, \lambda_b) = \exp\left[\frac{1}{2}\lambda_a(\hat{a}^2 - \hat{a}^{\dagger 2})\right]\exp\left[\frac{1}{2}\lambda_b(\hat{b}^2 - \hat{b}^{\dagger 2})\right] \tag{4.12a}$$

$$\hat{R}(\chi) = \exp\left[\chi(\hat{a}^\dagger\hat{b} - \hat{a}\hat{b}^\dagger)\right] \tag{4.12b}$$

$$\hat{\Sigma} = \hat{S}(\lambda_1, \lambda_2)\hat{R}(\chi)\hat{S}(\lambda'_1, \lambda'_2) \tag{4.12c}$$

Most pedig végezzük el a $\hat{\Sigma}^\dagger\tilde{H}\hat{\Sigma}$ transzformációt. Ennek kiszámításához érdemes ismét megadni, hogy az egyes bozonikus operátorokra miként hat. Felhasználva (3.5) összefüggést:

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger\hat{a}\hat{\Sigma} &= \cos\chi(\hat{a}\cosh(\lambda_1 - \lambda'_1) - \hat{a}^\dagger\sinh(\lambda_1 - \lambda'_1)) \\ &+ \sin\chi(\hat{b}\cosh(\lambda_1 - \lambda'_2) - \hat{b}^\dagger\sinh(\lambda_1 - \lambda'_2))\end{aligned} \tag{4.13a}$$

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger\hat{b}\hat{\Sigma} &= \cos\chi(\hat{b}\cosh(\lambda_2 - \lambda'_2) - \hat{b}^\dagger\sinh(\lambda_2 - \lambda'_2)) \\ &- \sin\chi(\hat{a}\cosh(\lambda_2 - \lambda'_1) - \hat{a}^\dagger\sinh(\lambda_2 - \lambda'_1))\end{aligned} \tag{4.13b}$$

A transzformációból következik, hogy $a^\dagger$ és $b^\dagger$ transzformáltja rendre (4.13a) és (4.13b) adjungálásával megkapható. Továbbá belátható az is, hogy ezen új operátorokra is teljesül a bozonikus operátorok kommutációs relációja (3.7). $\tilde{H}$ operátorokkal történő felírásakor szándékosan nem végeztem el a négyzetre emelést és az összevonást, mivel sokkal egyszerűbb alakot kapunk, ha az operátorok és adjungáltjaik különbségét, illetve összegét transzformáljuk. A linearitás miatt ez megegyezik az egyes operátorok transzformáltjainak különbségével, összegével.

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{a}^\dagger-\hat{a})\Sigma &= \cos\chi(\hat{a}^\dagger-\hat{a})(\cosh(\lambda_1-\lambda_1')+\sinh(\lambda_1-\lambda_1'))\\ &+ \sin\chi(\hat{b}^\dagger-\hat{b})(\cosh(\lambda_1-\lambda_2')+\sinh(\lambda_1-\lambda_2')),\end{aligned} \tag{4.14a}$$

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)\Sigma &= \cos\chi(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)(\cosh(\lambda_1-\lambda_1')-\sinh(\lambda_1-\lambda_1'))\\ &+ \sin\chi(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)(\cosh(\lambda_1-\lambda_2')-\sinh(\lambda_1-\lambda_2')),\end{aligned} \tag{4.14b}$$

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{b}^\dagger-\hat{b})\hat{\Sigma} &= \cos\chi(\hat{b}^\dagger-\hat{b})(\cosh(\lambda_2-\lambda_2')+\sinh(\lambda_2-\lambda_2'))\\ &- \sin\chi(\hat{a}^\dagger-\hat{a})(\cosh(\lambda_2-\lambda_1')+\sinh(\lambda_2-\lambda_1')),\end{aligned} \tag{4.14c}$$

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)\hat{\Sigma} &= \cos\chi(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)(\cosh(\lambda_2-\lambda_2')-\sinh(\lambda_2-\lambda_2'))\\ &- \sin\chi(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)(\cosh(\lambda_2-\lambda_1')-\sinh(\lambda_2-\lambda_1'))\end{aligned} \tag{4.14d}$$

Vegyük észre, hogy az egyes tagokban szereplő $\cosh()$-ok és $\sinh()$-ok összegei, különbségei felírhatók $\exp(\pm ...)$ alakban, ezzel nagyon leegyszerűsödnek az egyenletek:

$$\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{a}^\dagger-\hat{a})\Sigma = \cos\chi(\hat{a}^\dagger-\hat{a})2\exp(\lambda_1-\lambda_1')+\sin\chi(\hat{b}^\dagger-\hat{b})2\exp(\lambda_1-\lambda_2'), \tag{4.15a}$$

$$\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)\Sigma = \cos\chi(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)2\exp-(\lambda_1-\lambda_1')+\sin\chi(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)2\exp-(\lambda_1-\lambda_2'), \tag{4.15b}$$

$$\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{b}^\dagger-\hat{b})\hat{\Sigma} = \cos\chi(\hat{b}^\dagger-\hat{b})2\exp(\lambda_2-\lambda_2')-\sin\chi(\hat{a}^\dagger-\hat{a})2\exp(\lambda_2-\lambda_1'), \tag{4.15c}$$

$$\hat{\Sigma}^\dagger(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)\hat{\Sigma} = \cos\chi(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)2\exp-(\lambda_2-\lambda_2')-\sin\chi(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)2\exp-(\lambda_2-\lambda_1') \tag{4.15d}$$

Természetesen az operátorok négyzetei is követik a transzformációt, így $\tilde{H}$ transzformáltja a következő alakban áll elő:

$$\begin{aligned}\hat{\Sigma}^\dagger\tilde{H}\hat{\Sigma} &= -\frac{\hbar\omega_1'}{4}\Big[(\hat{a}^\dagger-\hat{a})^2\cos^2\chi\exp(2\lambda_1-2\lambda_1')+(\hat{b}^\dagger-\hat{b})^2\sin^2\chi\exp(2\lambda_1-2\lambda_2')\\ &+ 2(\hat{a}^\dagger-\hat{a})(\hat{b}^\dagger-\hat{b})\sin\chi\cos\chi\exp(\lambda_1-\lambda_1')\exp(\lambda_1-\lambda_2')\Big]\\ &- \frac{\hbar\omega_2'}{4}\Big[(\hat{b}^\dagger-\hat{b})^2\cos^2\chi\exp(2\lambda_2-2\lambda_2')+(\hat{a}^\dagger-\hat{a})^2\sin^2\chi\exp(2\lambda_2-2\lambda_1')\\ &- 2(\hat{a}^\dagger-\hat{a})(\hat{b}^\dagger-\hat{b})\sin\chi\cos\chi\exp(\lambda_2-\lambda_2')\exp(\lambda_2-\lambda_1')\Big]\\ &+ \frac{\hbar\omega_1'}{4}\Big[(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2\cos^2\chi\exp[-(2\lambda_1-2\lambda_1')]+(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)^2\sin^2\chi\exp[-(2\lambda_1-2\lambda_2')]\\ &- 2(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)\sin\chi\cos\chi\exp[-(\lambda_1-\lambda_1')]\exp[-(\lambda_1-\lambda_2')]\Big]\\ &+ \frac{\hbar\omega_2'}{4}\Big[(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)^2\cos^2\chi\exp[-(2\lambda_2-2\lambda_2']+(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^2\sin^2\chi\exp[-(2\lambda_2-2\lambda_1')]\\ &- 2(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)(\hat{b}+\hat{b}^\dagger)\sin\chi\cos\chi\exp[-(\lambda_2-\lambda_2')]\exp[-(\lambda_2-\lambda_1')]\Big]\end{aligned} \tag{4.16}$$

A (4.16) egyenlet kifejtésének meg kell egyeznie a (4.11) egyenlettel. Ha ez teljesül, megtaláltuk a keresett unitér transzformációt. Ehhez vizsgáljuk meg az egyes operátorok szorzófaktorait, ezeknek kell megegyezniük mindkét egyenletben. A paramétereink, χ, λ_i és λ_i' értékeit így visszavezetjük az eredeti Hamilton-operátorban szereplő paraméterekre, vagyis a külső potenciálok (a kialakuló frekvenciák) és az atomok közötti vonzó kölcsönhatás paramétereire. Célszerű $\frac{\hbar}{4}$-et kiemelni minden tagból.

$$\begin{aligned}\hat{a}\hat{a}^\dagger &\Rightarrow \Omega(\frac{\Omega}{\omega_1'}+\frac{\omega_1'}{\Omega}) = \omega_1'\cos^2\chi[\exp(2(\lambda_1-\lambda_1'))+\exp(-2(\lambda_1-\lambda_1'))] \\ &\qquad + \omega_2'\sin^2\chi[\exp(2(\lambda_2-\lambda_1'))+\exp(-2(\lambda_2-\lambda_1'))] \qquad (4.17a)\\ a^2 &\Rightarrow \Omega(\frac{\Omega}{\omega_1'}-\frac{\omega_1'}{\Omega}) = \omega_1'\cos^2\chi[\exp(-2(\lambda_1-\lambda_1'))-\exp(2(\lambda_1-\lambda_1'))] \\ &\qquad \omega_2' + \sin^2\chi[\exp(-2(\lambda_2-\lambda_1'))-\exp(2(\lambda_2-\lambda_1'))] \qquad (4.17b)\\ \hat{b}\hat{b}^\dagger &\Rightarrow \omega(\frac{\omega}{\omega_2'}+\frac{\omega_2'}{\omega}) = \omega_1'\sin^2\chi[\exp(2(\lambda_1-\lambda_2'))+\exp(-2(\lambda_1-\lambda_2'))] \\ &\qquad + \omega_2'\cos^2\chi[\exp(2(\lambda_2-\lambda_2'))+\exp(-2(\lambda_2-\lambda_2'))] \qquad (4.17c)\\ b^2 &\Rightarrow \omega(\frac{\omega}{\omega_2'}-\frac{\omega_2'}{\omega}) = \omega_1'\sin^2\chi[\exp(-2(\lambda_1-\lambda_2'))-\exp(2(\lambda_1-\lambda_2'))] \\ &\qquad + \omega_2'\cos^2\chi[\exp(-2(\lambda_2-\lambda_2'))-\exp(2(\lambda_2-\lambda_2'))] \qquad (4.17d)\\ \hat{a}\hat{b}^\dagger &\Rightarrow 2\sqrt{\frac{m}{M}}(\omega_1^2-\omega_2^2)\frac{1}{\sqrt{\omega_1'\omega_2'}} \\ &= 2\omega_1'\sin\chi\cos\chi[\exp(-(2\lambda_1-\lambda_1'-\lambda_2'))+\exp(2\lambda_1-\lambda_1'-\lambda_2')] \\ &- 2\omega_2'\sin\chi\cos\chi[\exp(-(2\lambda_2-\lambda_1'-\lambda_2'))+\exp(2\lambda_2-\lambda_1'-\lambda_2')] \qquad (4.17e)\\ \hat{a}\hat{b} &\Rightarrow 2\sqrt{\frac{m}{M}}(\omega_1^2-\omega_2^2)\frac{1}{\sqrt{\omega_1'\omega_2'}} \\ &= 2\omega_1'\sin\chi\cos\chi[\exp(-(2\lambda_1-\lambda_1'-\lambda_2'))-\exp(2\lambda_1-\lambda_1'-\lambda_2')] \\ &- 2\omega_2'\sin\chi\cos\chi[\exp(-(2\lambda_2-\lambda_1'-\lambda_2'))-\exp(2\lambda_2-\lambda_1'-\lambda_2')] \qquad (4.17f)\end{aligned}$$

Most a következő lépéseket végezzük el: (4.17a)-(4.17b), (4.17c)-(4.17d), (4.17e)-(4.17f) egyenletpárokat összeadjuk, illetve kivonjuk egymásból; majd pedig egyszerűsítünk. A kapott egyenletek sorrendje megegyezik a megoldás gondolatmenetével.

$$\omega_1'\sin\chi\cos\chi\exp(2\lambda_1-\lambda_1'-\lambda_2') - \omega_2'\sin\chi\cos\chi\exp(2\lambda_2-\lambda_1'-\lambda_2') = 0 \qquad (4.18a)$$

$$\cos^2\chi\exp(-2(\lambda_1')) + \sin^2\chi\exp(-2(\lambda_1')) = \omega_1' \qquad (4.18b)$$

$$\sin^2\chi\exp(-2(\lambda_2')) + \cos^2\chi\exp(-2(\lambda_2')) = \omega_2' \qquad (4.18c)$$

$$\omega_1'\frac{\omega_1'}{\omega_1'}\cos^2\chi + \omega_2'\frac{\omega_2'}{\omega_1'}\sin^2\chi = \frac{\Omega^2}{\omega_1'} \qquad (4.18d)$$

$$\omega_2'\frac{\omega_2'}{\omega_2'}\cos^2\chi + \omega_1'\frac{\omega_1'}{\omega_2'}\sin^2\chi = \frac{\omega^2}{\omega_2'} \qquad (4.18e)$$

$$\sin\chi\cos\chi\frac{\omega_1'^2-\omega_2'^2}{\sqrt{\omega_1'\omega_2'}} = \sqrt{\frac{m}{M}}\frac{\omega_1^2-\omega_2^2}{\sqrt{\omega_1'\omega_2'}} \qquad (4.18f)$$

A (4.18a) egyenletből a diagonális frekvenciák arányát kapjuk az exponenciálisok függvényében. Ezt logaritmizálva $\lambda_1 = -\frac{1}{2}\ln\omega_1'$ és $\lambda_2 = -\frac{1}{2}\ln\omega_2'$ eredményre jutunk. Az is látható, hogy az arányt nem befolyásolja, ha a frekvenciákat azonos konstanssal szorzom meg, viszont a λ-k így változnának. A vizsgált probléma nem feltételez semmilyen extra paramétert, melyet ide beírhatnánk, így ettől joggal eltekinthetünk. A (4.18b) és a (4.18c) egyenletekben már felhasználtam ezeket, így a $\lambda_1' = -\frac{1}{2}\ln\omega_1'$ és $\lambda_2' = -\frac{1}{2}\ln\omega_2'$ paraméterekhez jutok a jól ismert szögfüggvény azonossággal. A két egyenlet bal oldalán csak látszólag tűnik el a dimenzió, valójában csak a mennyiség számértékével osztottunk. Mindezeket felhasználva megtaláljuk a kapcsolatot az eredeti és az elforgatott rendszerbeli frekvenciák között, majd végül ezt felhasználva a forgatás szögét is megkapjuk. Egy egyszerűbb mennyiség, pl. $\cos^2\chi$ összehasonlításával látjuk, hogy ez megegyezik a korábban kapott eredménnyel. Az eredményeimet az alábbi egyenletek foglalják össze:

$$\Omega^2 = \omega_1'^2\cos^2\chi + \omega_2'^2\sin^2\chi \tag{4.19a}$$

$$\omega^2 = \omega_1'^2\sin^2\chi + \omega_2'^2\cos^2\chi \tag{4.19b}$$

$$\sqrt{\frac{m}{M}}\frac{\omega_1^2-\omega_2^2}{\omega_1'^2-\omega_2'^2} = \sin\chi\cos\chi \tag{4.19c}$$

A (4.19a) és (4.19b) egyenletekből kiderül, hogy $\omega_1'^2 - \omega_2'^2 = \dfrac{\Omega^2-\omega^2}{\cos^2\chi-\sin^2\chi}$ és így

$$\sqrt{\frac{m}{M}}\frac{\omega_1^2-\omega_2^2}{\Omega^2-\omega^2}(\cos^2\chi-\sin^2\chi) = \sin\chi\cos\chi \tag{4.20}$$

adódik.

Négyzetre emelés után egy másodfokú egyenletet kapunk $\cos^2\chi$-re, pont erre vagyunk kíváncsiak. Ennek megoldásai:

$$\cos^2\chi_\pm = \frac{1}{2}\left[1 \pm \sqrt{1-\frac{4l^2}{4l^2+1}}\right] \tag{4.21}$$

ahol

$$l^2 = \frac{m}{M}\frac{(\omega_1^2-\omega_2^2)^2}{(\Omega^2-\omega^2)^2}. \tag{4.22}$$

Fejtsük ki a $\cos^2\chi_+$ megoldást:

$$\cos^2\chi_+ = \frac{1}{2}\left[1+\frac{(\Omega^2-\omega^2)}{\sqrt{(\Omega^2-\omega^2)^2+4\frac{m}{M}(\omega_1^2-\omega_2^2)^2}}\right]. \tag{4.23}$$

Hasonlítsuk össze ezt a kifejezést a (4.4a) egyenletben felírt összefüggéssel:

$$\cos^2\chi = \frac{1}{2}\left(1+\frac{\Omega^2-\omega^2}{u}\right) = \frac{1}{2}\left[1+\frac{\Omega^2-\omega^2}{\left[\left(\Omega^2-\omega^2\right)^2+4\frac{m}{M}\left(\omega_1^2-\omega_2^2\right)^2\right]^{1/2}}\right] \tag{4.24}$$

Tehát a kétféle megoldás ugyanarra az eredményre vezet.

5. fejezet

Külső erőtérbe helyezett kétatomos molekula kvantuminterferenciája

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogy külső erőtérben mozgó kétatomos molekula tömegközépponti mozgásához tartozó hullámfüggvényt hogyan befolyásolja az atomok relatív mozgásának kvantumállapota. A külső erőtér eltérően hat a molekulát alkotó atomokra, ezért a tömegközéppponti és relatív mozgás csatolttá válik.

Jelölje most $\{|n_1, n_2\rangle\}$ a csatolatlan rendszer (a molekula atomjainak tömegközépponti-, és relatív mozgása) sajátállapotait, $\{|n'_1, n'_2\rangle\}$ pedig a csatolt és diagonalizált rendszer sajátállapotait. Szeretnénk kifejteni az eredeti $|n_1, n_2\rangle$ állapotokat a $\{|n'_1, n'_2\rangle\}$ bázisvektor rendszerben; ehhez meg kell határoznunk a $\langle n'_1 n'_2 | n_1 n_2\rangle$ kifejtési együtthatókat.

Feltételezzük, hogy a molekula állapota $t = 0$-ban kifejthető a $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$ bázison. Elsőként meg fogjuk határozni a molekula állapotvektorának időfejlődését. Ehhez szükségünk van a következő kifejtési együtthatókra

$$c'_{n'_1,n'_2} = \sum_{n_1,n_2} c_{n_1,n_2} \langle n'_1, n'_2 | n_1, n_2\rangle. \tag{5.1}$$

Az átfedések kiszámításához felhasználom a korábban már említett Hermite-polinomokat tartalmazó sajátfüggvényeket, így a skaláris szorzás integrálással számítható. A konjugálás elhagyható, mivel valós függvényekkel dolgozunk. Az $\langle n'_1 n'_2 | n_1 n_2\rangle$ átfedésre kapjuk

$$\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\Delta x'_1 \Delta x'_2}{\Delta x_1 \Delta x_2}} \frac{1}{\sqrt{2^{n_1} n_1!}} \frac{1}{\sqrt{2^{n_2} n_2!}} \frac{1}{\sqrt{2^{n'_1} n'_1!}} \frac{1}{\sqrt{2^{n'_2} n'_2!}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n[q_1(q'_1 q'_2)] H_n[q_2(q'_1, q'_2)]$$
$$\times H_n(q'_1) H_n(q'_2) \exp\left(-\frac{q_1(q'_1, q'_2)^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{q_2(q'_1, q'_2)^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{q'^2_1}{2}\right) \exp\left(-\frac{q'^2_2}{2}\right) dq'_1 dq'_2, \tag{5.2}$$

ahol $q_i = x_i / \Delta x_i$, valamint a q_i koordinátákat a q'_j függvényeként adjuk meg (lásd a (4.6) transzformáció inverze). Ez a képlet adja tetszőleges kétmódusú állapotok kifejtését az új bázison. Mint már említettem, két könnyen kezelhető állapotot fejtek ki a diagonális Hamilton bázisán. Kezdjük rögtön a Ψ_{00} és $\Psi_{0'0'}$ hullámfüggvények átfedésének kiszámításával. A 0. Hermite-polinom 1, így ezt nem kell beírnunk, csak az exponenciálisok számítanak.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_{0'0'} \Psi_{00} dq'_1 dq'_2 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\Delta x'_1 \Delta x'_2}{\Delta x_1 \Delta x_2}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a q'^2_1) \exp(-b q'^2_2) \exp(2c q'_1 q'_2) dq'_1 dq'_2, \tag{5.3}$$

ahol a, b, c az exponenciálisok összevonásából kapott szorzófaktorok:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2}\left(\frac{\cos^2\chi\Delta x_1'^2}{\Delta x_1^2} + \frac{\sin^2\chi\Delta x_1'^2}{\Delta x_2^2} + 1\right), \\ b &= \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\chi\Delta x_2'^2}{\Delta x_1^2} + \frac{\cos^2\chi\Delta x_2'^2}{\Delta x_2^2} + 1\right), \\ c &= \frac{1}{2}\sin\chi\cos\chi\left(\frac{\Delta x_1'\Delta x_2'}{\Delta x_1^2} - \frac{\Delta x_1'\Delta x_2'}{\Delta x_2^2}\right). \end{aligned} \tag{5.4}$$

Az integrált átalakítva kihasználhatjuk a változók függetlenségét, először az egyikre integrálunk a másikat konstansként kezelve, majd elvégezzük a megmaradó integrált is. A $\exp()$ alak két olyan formában írható fel, melyekkel könnyű elvégezni az integrálásokat és amelyek ekvivalensek.

$$\exp\left[-a\left(q_1' - \frac{c}{a}q_2'\right)^2\right]\exp\left[-q_2'^2\left(b - \frac{c^2}{a}\right)\right] = \exp\left[-b\left(q_2' - \frac{c}{b}q_1'\right)^2\right]\exp\left[-q_1'^2\left(a - \frac{c^2}{b}\right)\right]. \tag{5.5}$$

Ezt felhasználva:

$$\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{\Delta x_1'\Delta x_2'}{\Delta x_1\Delta x_2}}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-a\left(q_1' - \frac{c}{a}q_2'\right)^2\right]\exp\left[-q_2'^2\left(b - \frac{c^2}{a}\right)\right] = \sqrt{\frac{\Delta x_1'\Delta x_2'}{\Delta x_1\Delta x_2}}\frac{1}{\sqrt{ab - c^2}} \tag{5.6}$$

eredményre jutunk. Először q_1-re integrálva egy eltolt Gauss-görbével van dolgunk, majd a q_2-re integrálandó tag következik, mely szintén Gauss típusú. Épp ezért nagyon könnyű az integrálok elvégzése, hiszen használhatjuk a következő összefüggést:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\alpha x^2)dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \tag{5.7}$$

Hasonlóan számítható ki a többi kifejtési együttható is, azonban sokkal könnyebben meg lehet kapni őket az alábbi rekurziós összefüggések [5] alkalmazásával:

$$\begin{aligned} \langle n_1'+1, n_2'|n_1, n_2\rangle &= (2P_{11}-1)\left[\frac{n_1'}{n_1'+1}\right]^{1/2}\langle n_1'-1, n_2'|n_1, n_2\rangle \\ &+ 2P_{12}\left[\frac{n_2'}{n_1'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'-1|n_1, n_2\rangle \\ &+ 2R_{11}\left[\frac{n_1}{n_1'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'|n_1-1, n_2\rangle \\ &+ 2R_{12}\left[\frac{n_2}{n_1'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'|n_1, n_2-1\rangle. \end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned} \langle n_1', n_2'+1|n_1, n_2\rangle &= P_{12}\left[\frac{n_1'}{n_2'+1}\right]^{1/2}\langle n_1'-1, n_2'|n_1, n_2\rangle \\ &+ (2P_{22}-1)\left[\frac{n_2'}{n_2'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'-1|n_1, n_2\rangle \\ &+ 2R_{21}\left[\frac{n_1}{n_2'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'|n_1-1, n_2\rangle \\ &+ 2R_{22}\left[\frac{n_2}{n_2'+1}\right]^{1/2}\langle n_1', n_2'|n_1, n_2-1\rangle. \end{aligned} \tag{5.9}$$

A P mátrix definíciója:

$$P = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \omega_1'([\omega_2 + \omega_2'] + [\omega_1 - \omega_2]\sin^2\chi) & \frac{1}{2}\sqrt{\omega_1'\omega_2'}(\omega_1 - \omega_2)\sin 2\chi \\ \frac{1}{2}\sqrt{\omega_1'\omega_2'}(\omega_1 - \omega_2)\sin 2\chi & \omega_2'([\omega_1 + \omega_1'] - [\omega_1 - \omega_2]\sin^2\chi) \end{bmatrix}, \tag{5.10}$$

valamint R mátrix definíciója:

$$R = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_1\omega_1'}(\omega_2 + \omega_2')\cos\chi & -\sqrt{\omega_1\omega_2'}(\omega_2 + \omega_1')\sin\chi \\ \sqrt{\omega_2\omega_1'}(\omega_1 + \omega_2')\sin\chi & \sqrt{\omega_2\omega_2'}(\omega_1 + \omega_1')\cos\chi \end{bmatrix}, \tag{5.11}$$

ahol

$$\Delta = (\omega_1 + \omega_1')(\omega_2 + \omega_2') + (\omega_1 - \omega_2)(\omega_1' - \omega_2')\sin^2\chi$$

A rekurzió két-pontos, azaz az pl. $n' + 1$-dik átfedés kiszámításához szükséges az n' és $n' - 1$ ismerete.

Visszatérve a $|00\rangle$ állapot kifejtésének meghatározására, a rekurziós relációk használatához szükség van még a Ψ_{00} hullámfüggvény és a $\Psi_{0'1'}$ valamint $\Psi_{1'0'}$ bázisfüggvények közötti átfedések kiszámítására. Ezekben a tagokban már megjelenik az 1. Hermite-polinom, tehát nem tisztán Gauss-típusú integrálokat kapunk. Egy időre hanyagoljuk el a konstans szorzófaktorokat, és gondoljuk végig, mit is kapunk erre a két integrálra:

$$\int_{-\infty}^{\infty} q_1' \cdot \exp\left[-b\left(q_2' - \frac{c}{b}q_1'\right)^2\right] \exp\left[-q_1'^2\left(a - \frac{c^2}{b}\right)\right] dq_1'dq_2' \tag{5.12a}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} q_2' \cdot \exp\left[-a\left(q_1' - \frac{c}{a}q_2'\right)^2\right] \exp\left[-q_2'^2\left(b - \frac{c^2}{a}\right)\right] dq_1'dq_2' \tag{5.12b}$$

Érdemes az elsőben a q_2'-re, a másodikban q_1'-re integrálni először. Így egy szorzó és egy Gauss marad. Vegyük észre, hogy ez nem más, mint a Gauss rész deriváltja konstans erejéig. Az integrálást elvégezve így nullát kapunk, azaz $\langle 1'0'|00\rangle = \langle 0'1'|00\rangle = 0$. Felhasználva az előbb kiszámolt 3 mátrixelem értékét és ismerve a frekvenciákat, az (5.8) és (5.9) rekurziós összefüggések alkalmazásával meghatározhatjuk a többi mátrixelemet is.

A $|01\rangle$ állapotvektor kifejtésének meghatározásához szükségünk van a $\langle 0'0'|01\rangle$, $\langle 0'1'|01\rangle$, $\langle 1'0'|01\rangle$ átfedésekre, majd a rekurziós összefüggésekkel kapjuk meg a többi átfedést. A $\langle 0'0'|01\rangle = 0$ a korábbi gondolatmenetünk alapján. Az (5.8) alapján kapjuk

$$\langle 0'1'|01\rangle = 2R_{12}\langle 0'0'|0,0\rangle. \tag{5.13}$$

Végül az (5.9) felhasználásával

$$\langle 1'0'|01\rangle = 2R_{22}\langle 0'0'|0,0\rangle. \tag{5.14}$$

Az $|10\rangle$ és $|11\rangle$ bázisvektorok kifejtését a $\{|n_1'n_2'\rangle\}$ bázison a fentiekhez hasonlóan lehet megkapni.

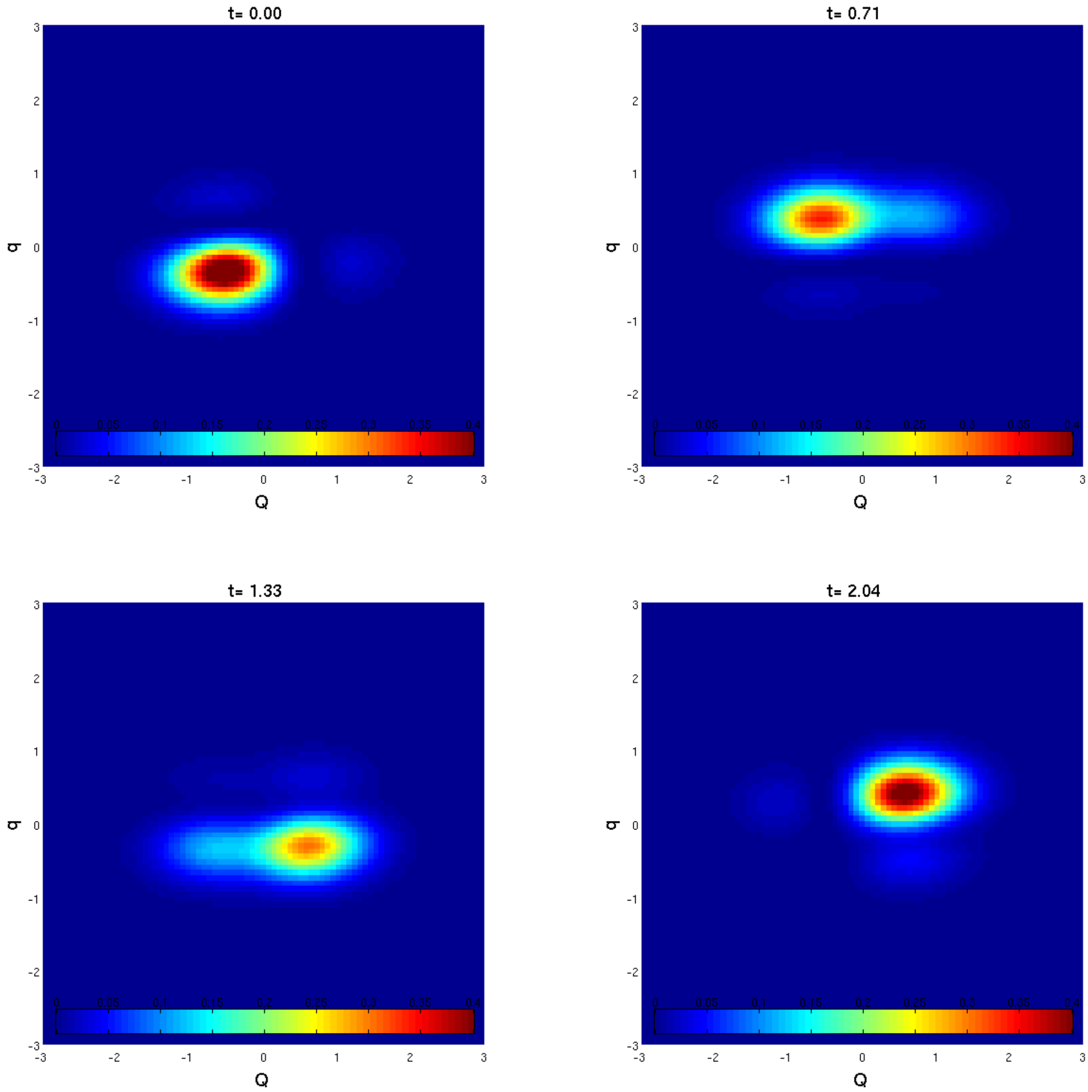
A molekula időfejlődését ezek után a

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1'n_2'} c'_{n_1'n_2'} e^{-i(\omega_1'n_1' + \omega_2'n_2')t}|n_1'n_2'\rangle \tag{5.15}$$

kifejezés adja meg, ha a kezdeti állapot koherens szuperpozíció.

Első példaképpen tekintsük a

$$|\Psi(0)\rangle = \frac{1}{2}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes (|0\rangle + |1\rangle) \tag{5.16}$$

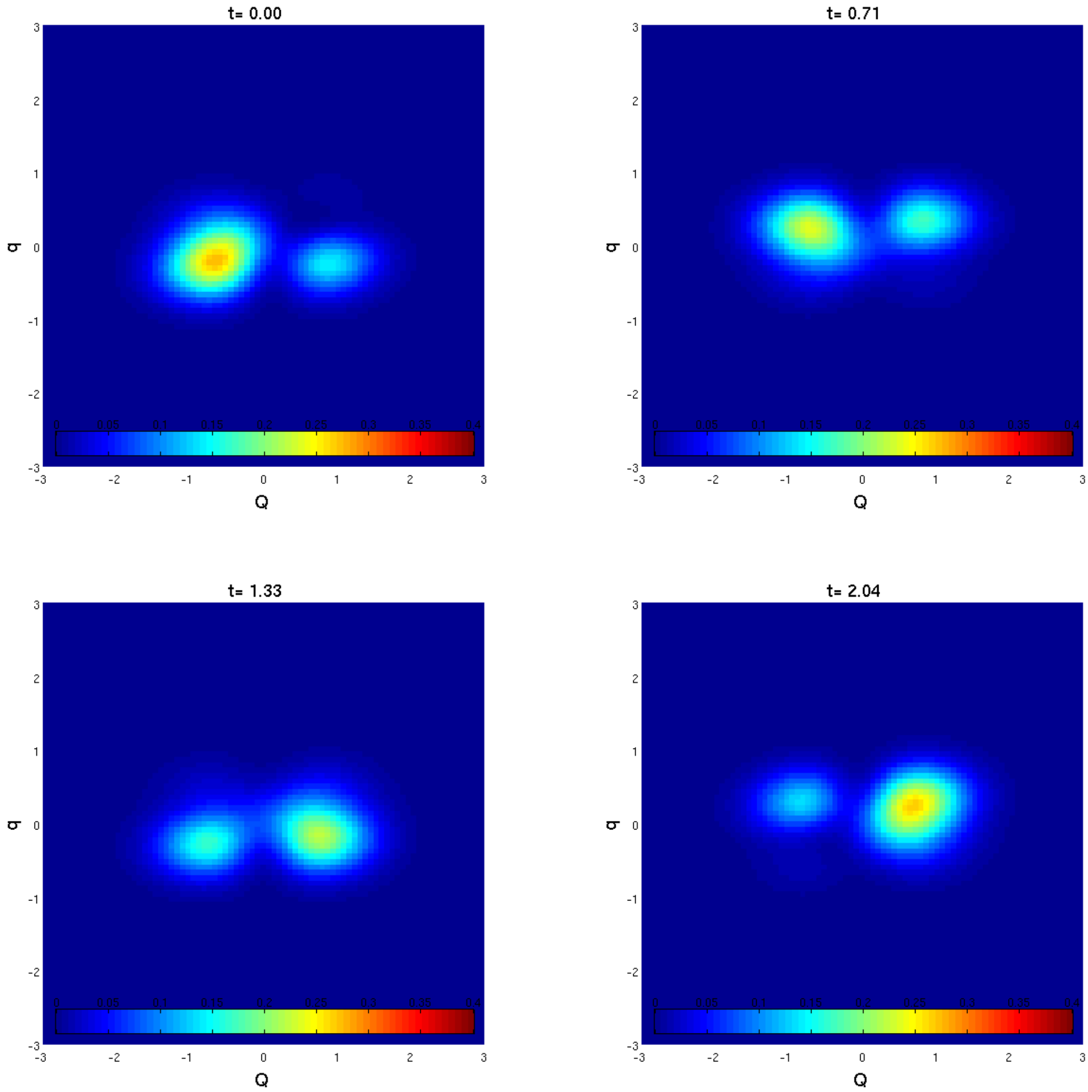


5.1. ábra. A (5.16) állapothoz tartozó $P(\tilde{Q},\tilde{q})$ eloszlás az idő függvényében.

kiindulási állapotot. Mind a Q, mind a q módusokban az alap és első gerjesztett rezgési állapot szuperpozíciója található. A dinamikát az (5.15) képlet alapján lehet megkapni. Az eredmény szemléltetése érdekében a $P(\tilde{Q},\tilde{q}) = |\langle\tilde{Q},\tilde{q}|\Psi(t)\rangle|^2$ eloszlást szeretnénk ábrázolni. Ezt meg tudjuk úgy kapni, hogy az (5.15) egyenletből kiszámítjuk a hullámfüggvényt olymódon, hogy a $|n_1'n_2'\rangle$ bázisvektorokat helyettesítjük a $\Psi(\tilde{q}_1',\tilde{q}_2')$ bázisfüggvényekkel. A (4.6) transzformáció felhasználásával kapjuk

$$P(\tilde{Q},\tilde{q}) = |\langle\tilde{Q}\cos\chi + \tilde{q}\sin\chi, -\tilde{Q}\sin\chi + \tilde{q}\cos\chi|\Psi(t)\rangle|^2. \tag{5.17}$$

Az időfejlődést illusztrálja az 5.1. ábra (a szakdolgozat mellékletét képező CD-n a Psi2cohsup.avi mutatja az időfejlődést). Az ábrán látható, hogy mind a Q, mind a q módusokban oszcillál a molekula.



5.2. ábra. A (5.18) állapothoz tartozó $P(\tilde{Q}, \tilde{q})$ eloszlás az idő függvényében.

Második példaképpen tekintsük a következő részben inkoherens keverék kiindulási állapotot:

$$|\Phi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes |0\rangle, \qquad |\Phi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \otimes |1\rangle,$$

$$\hat{\varrho}(0) = \frac{1}{2}[|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| + |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|], \tag{5.18}$$

azaz a Q módusban koherens szuperpozíció, míg a q módusban inkoherens keverék található. Az állapot időfejlődését illusztrálja az 5.2. ábra (a CD-n a Psi2mixed.avi a file). Ebben az esetben is megfigyelhető oszcilláció mindkét módusban, azonban a hullámfüggvény nem lokalizálódik olyan mértékben, mint a koherens szuperponált állapot kiindulás esetén. Egy interferencia kísérletben ennek megfigyelhető következménye lenne. Így arra a konklúzióra jutottunk, hogy a molekula csatolt belső és tömegközépponti dinamikája esetén a tömegközépponti mozgáshoz tartozó valószínűségeloszlás alakját befolyásolja a molekula belső dinamikája. Természetesen a $\tilde{Q}$ várható értékének függetlennek kell lennie a belső állapottól.

6. fejezet

Összefoglalás

Dolgozatomban kétatomos molekula dinamikáját vizsgáltam abban az esetben, amikor egy külső erőtér hat a molekulát alkotó atomokra. Megmutattam, hogy ha az erők nagysága különböző, akkor a molekula belső és tömegközépponti mozgása csatolttá válik. Meghatároztam a csatolt új rendszer normál rezgési módusait és a rezgések frekvenciáit. Megvizsgáltam a molekula hullámcsomagjának időfejlődését kétféle kezdeti állapotból kiindulva: 1. koherens szuperponált állapot mind a relatív és tömegközépponti módusokban; 2. koherens szuperponált állapot a tömegközépponti módusban, míg inkoherens keverék a relatív rezgési módusban. Azt találtam, hogy a tömegközépponti mozgáshoz tartozó hely szerinti valószínűségeloszlás függ a molekula belső rezgési állapotától. Így a belső kvantumállapot hatással van a molekula tömegközépponti hullámcsomagjának interferenciájára is.

Irodalomjegyzék

[1] Geszti Tamás: *Kvantummechanika*, (TYPOTEX, Budapest, 2007).

[2] Nagy Károly: *Kvantummechanika*, (Tankönyvkiadó, Budapest).

[3] Stephen M. Barnett, Paul M. Radmore: *Methods on Theoretical Quantum Optics*, (Clarendon Press, Oxford, 1997).

[4] M.O. Scully and M.S. Zubairy: *Quantum Optics* (Cambridge University Press, 1997).

[5] E.V. Doktorov, I.A. Malkin, and V.I. Man'ko: *Dynamical Symmetry of Vibronic Transitions in Polyatomic Molecules and the Franck-Condon Principle*; J. Mol. Spect. **56**, 1-20 (1975).

[6] Z. Kis, J. Janszky, P. Adam, An. V. Vinogradov, T. Kobayashi: *Entangled Vibrational States in Polyatomic Molecules*, Phys. Rev. A **54**, 5110 (1996).

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőm, Kis Zsolt segítségét a szakdolgozat elkészítésében, valamint a szimulációk megírásában. Köszönöm továbbá, hogy felkeltette érdeklődésemet a téma iránt és új ismeretekkel gazdagított, melyek lehetővé tették számomra a kvantummechanika mélyebb megértését.

Nyilatkozat

Név: Ábrók Levente
ELTE Természettudományi Kar, szak: Fizika BSc
ETR azonosító: ABLQAAT.ELTE
Szakdolgozat címe: Molekulák de Broglie hullámának terjedése

A **szakdolgozat** szerzőjeként fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem, hogy a dolgozatom önálló munkám eredménye, saját szellemi termékem, abban a hivatkozások és idézések standard szabályait következetesen alkalmaztam, mások által írt részeket a megfelelő idézés nélkül nem használtam fel.

Budapest 2011. június 6.