Kvantum

Csiki Or
gyak: Varga Jhraj

http://elmfiz.elte.hu/~csiior

Matematikai apparátus

Klasszikus elmélet: folytonos, határátmenettel. Kvantum: Planck-állandó a paraméter; 0-hoz tartva klasszikushoz jutunk...

Tekintsünk egy fv-teret (neve: $\mathcal{L}_2$) Hilbert-tér alatti fv-ek halmaza

olyan fv-ek halmaza, melyek tartalmazzák a komplex értékű $f(\underline{x}) = f(x,y,z)$ fv-eket, melyekre igaz, h. végtelen integrálható:

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} |f(x,y,z)|^2 \, dx\,dy\,dz < \infty$$

(végtelen integrálható fv-ek tere: $\mathcal{L}_2$ (Lebesgue-integrál, van benne, ami nem Riemann)

$f(x,y,z)$ analógiája a vektortér $\underline{V} = \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$ (végtelen dimenziós)

Van komplex konjugáltja: $\underline{V}^*$ és f^* is analóg.

Def: skalárszorzat

$$f(\underline{x}) \text{ és } g(\underline{x}) \in \mathcal{L}_2$$

Jelölés: $(f,g) \equiv \int f^*(\underline{x})\, g(\underline{x})\, d\underline{x}$

Tulajdonságai:

- Vajon (f,g) létezik? Ha $f,g \in \mathcal{L}_2 \Rightarrow (f,g)$ létezik.
- $(f,g) = (g,f)^*$
- $(f_1+f_2, g) = (f_1,g) + (f_2,g)$

  $(cf, g) = c^*(f,g)$ $\quad (c \in \mathbb{C})$ és: $(f, cg) = c(f,g)$

Vektor-analógia: $\underline{u} \cdot \underline{v}$, ha komplex vektorok

Def: $f \in L_2$ normája

$$\|f\| \equiv (f,f)$$

Tul.: $\|f\| \geq 0$

ha $\|f\| = 0 \Rightarrow f = 0$ ←

(diffható és folytonos függvények alkotta függvényterek a Riemann-integrálra nézve ilyen egyenlőtlenséget igen)

Def: f és g ortogonális, ha

$$(f,g) = 0 \qquad (\text{és: } \Rightarrow (g,f) = 0)$$

mert $(g,f) = (f,g)^*$

Def: Ortogonális fv.-rendszer: $f_1, f_2, f_3 \dots$, ha

$$(f_i, f_j) = 0 \quad i \neq j \text{-re}$$

Def: Ortonormált fv.-rsz: $f_1, f_2 \dots$, amire

$$(f_i, f_j) = \delta_{ij} \qquad (\text{tehát } \|f_i\| = 1)$$

Def: Teljes, ortonormált fv.-rsz, melyre bármely $f \in L_2$ felírható

$$f = \sum_{i=1}^{\infty} c_i f_i = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots$$

($\sum_{i=1}^{\infty}$: felhasznált végtelen összegzés; f_i: teljes ortonormált fv.-rsz elemei; c_i: f f_i-hez tartozó együtthatója; az f függvény egyértelműen meghatározza az együtthatókat, és fordítva is igaz)

Vektor esetén:

$\underline{v}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\underline{v}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ $\underline{v}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ bázisvektorok

Ism.: $\underline{v} = v_1 \underline{v}_1 + v_2 \underline{v}_2 + v_3 \underline{v}_3$ egyértelmű

Ha $f = \sum_i c_i f_i$, akkor

$c_k = (f_k, f)$, mert: ⇒

(ha c_i és f_i adott: ismert f-et is határozza meg; ha f ismert, c_i meghatározható az f_i-ből ismert módon.)

$$c_2 = (f_2, f) = \left(f_2, \sum_i c_i f_i\right) = \sum_i c_i (f_2, f_i) =$$

(mert skalárszorzat tagonként szétválasztható; konstans kiemelhető)

$$= \sum_i c_i \delta_{i2} = c_2$$

(mert ortonormált fv.-rm)

Az L_2 fv.-tér neve: Hilbert-tér.

Jellemzése: olyan fv.-rm, van benne ortonormált bázis

f fv. normája függvényértékekkel:

$$\|f\| = (f, f) = \left(\sum_i c_i f_i ; \sum_j c_j f_j\right) =$$

$$= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \underbrace{(f_i, f_j)}_{\delta_{ij}} = \sum_i |c_i|^2$$

ha c_i négyzetösszege abszolút végtelen, akkor az f nem tartozik a Hilbert-térben

Lineáris operátor: $f \in L_2$ – hozzárendel $g \in L_2$-t:

$$\hat{O} \qquad \hat{O} f = g$$

Tul: $\hat{O}(f_1 + f_2) = \hat{O} f_1 + \hat{O} f_2$

$\hat{O}(c f_1) = c \hat{O} f_1$

Pl. $\hat{O} = \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \hat{O} f = \frac{\partial f}{\partial x}$

Vektorokra: $\hat{O} \to \underline{\underline{O}}$ tenzor az analógja

(lin.) → mindig lin. op. van

Def: Operátorok szorzata:

$$(\hat{O}_1, \hat{O}_2)\, f = \hat{O}_1(\hat{O}_2 f)$$

Általában $\hat{O}_1 \hat{O}_2 \neq \hat{O}_2 \hat{O}_1$

Vektornál: kétféle szorzás van, nem kommutatív

Pl. $\hat{O}_1 = x$, $\hat{O}_2 = \frac{\partial}{\partial x}$

$$\hat{O}_2 \hat{O}_1 f = \frac{\partial}{\partial x}(xf) = f + x\frac{\partial f}{\partial x}$$

$$\hat{O}_1 \hat{O}_2 = x\left(\frac{\partial}{\partial x} f\right) = x\frac{\partial f}{\partial x} \quad \not\times$$

Def: $\hat{O}$ inverz operátora: $\hat{O}^{-1}$

$$\hat{O}\hat{O}^{-1} = \hat{O}^{-1}\hat{O} = \hat{1}$$

egységvektorral való forgás operátora

Def: $\hat{O}$ adjungáltja: $\hat{O}^+$

$$(f, \hat{O}g) = (\hat{O}^+ f, g)$$

(ig definiálják)

Valamely $f, g \in L_2$-re igaz legyen

Pl.: $\hat{O} = x \quad \hat{O}^+ = x$

$\hat{O} = \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{O}^+ = -\frac{\partial}{\partial x}$

Mert:

$$\int f^* \frac{\partial g}{\partial x}\, dx = f^* g \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int g \frac{\partial f}{\partial x}\, dx =$$

$$= \left(\hat{O}^+ f, g\right) \Rightarrow \hat{O}^+ = -\frac{\partial}{\partial x}$$

$\hat{O} = i\frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{O}^+ = \hat{O}$

Def: önadjungált operátor: $\hat{O}^+ = \hat{O}$

pl. $\hat{O} = -i\frac{\partial}{\partial x}$

$\hat{O} = \frac{\partial^2}{\partial x^2}$ $\qquad \hat{O} = x$

$\hat{O} = \Delta$

Def: ~~ha~~ unitér operátor: $\hat{U}$

ha $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$

Ekkor $(\hat{U}f, \hat{U}g) = (\hat{U}^+\hat{U}f, g) =$

$= (\underbrace{\hat{U}^{-1}\hat{U}}_{1} f, g) = (f, g)$

Unitér transzformáció:

minden $f \longrightarrow \hat{U}f = f'$
hez hozzárendelünk

minden $\hat{O}\ (= \hat{O}^+) \longrightarrow \hat{U}\hat{O}\hat{U}^{-1} = \hat{O}'$
önadjungált operátorhoz hozzárendelünk

ekkor $(f', \hat{O}'g') = (f, \hat{O}g)$

Sajátérték-egyenlet: $\hat{O}\psi = \lambda\psi \qquad \psi \in \mathcal{L}_2$

ismert ismeretlen ismeretlen

λ: sajátérték

ψ: sajátfv.

általában több λ-ás több ψ lehetséges. Ennek lehet:

a) λ tetszőleges szám (egy intervallumnyi)
↳ folytonos spektrum, jellemző $(\psi, \psi) = \infty$

b) λ csak néhány diszkrét lehet
↳ diszkrét spektrum, ekkor $(\psi, \psi) = N < \infty$

Számmal normálhatjuk a sfv-t, akkor még sfv. marad.

Bevezet: $\psi' = \frac{\psi}{\sqrt{N}}$, így ψ' is sajátfv, melynek normája $\|\psi'\| = 1$

Tétel: Önadjungált (hermitikus) $\hat{O}$ operátor sajátértékei valósak. (self-adjoint)

HF. 6/2

Tétel: (Neumann J.) Diszkrét spektrumú operátorok sajátfv-ei teljes rendszert alkotnak. így választható teljes ortonormált fv.-rsz.

Egyszerű alk. elméleti példa: e^{ix}, $x \in \mathbb{R}$ fázisfaktor

Gyengébb tétel: $\hat{H}$ hermitikus operátor
$\lambda_1 \neq \lambda_2$ s. értékekkel
ψ_{λ_1} ψ_{λ_2} megfelelő sfv-ek

$(\psi_{\lambda_1}, \psi_{\lambda_2}) = 0$, azaz ortogonálisak. HF. 5/2

Tétel: Ha $\hat{H}$ (hermit. op) λ s. ért-hez több lin. független sfv. tartozik ($j = 1, 2, \dots, \ell$), akkor ψ_j^λ nem ortogonálisak, de előállíthatók $\varphi_j^\lambda = \sum_{k=1}^{\ell} c_{jk} \psi_k^\lambda$ így ortogonálisak választhatók (φ_j^λ ortogonálisak)

Hermitikus operátor: ... (illegible)

Def: Szimultán sfr-ei $\hat{O}_1$ és $\hat{O}_2$ op. esetén:

Ψ, ha $\hat{O}_1\Psi = \lambda_1\Psi$

$\hat{O}_2\Psi = \lambda_2\Psi$

ekkor $\underbrace{(\hat{O}_1\hat{O}_2 - \hat{O}_2\hat{O}_1)}\Psi = 0$

kommutátor: $[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$

Ui.: antikommutátor: $\{\hat{O}_1, \hat{O}_2\} = \hat{O}_1\hat{O}_2 + \hat{O}_2\hat{O}_1$

Ha $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = 0$, $\hat{O}_1$ és $\hat{O}_2$ kommutábilis operátorok. Ilyenkor választható közös ortonormált sfr.-rendszer:

$\hat{O}_1\varphi_i = \lambda_i\varphi_i$ $\quad (\varphi_i|\varphi_j) = \delta_{ij}$

$\hat{O}_2\varphi_i = \mu_i\varphi_i$

λ_i és μ_i közül a φ_i sfr-ek mindkét op-nak sfr-ei. (φ_i teljes m.is)

λ_i és μ_i nem feltétlen mind különböző.

Sfr. és sajátérték fogalmat mint lineáris operátorok sajátvektorait illetve sajátértékeit a megfelelő op. sajátvektorai; sfr-ek a m. függvényterében vektorok.

(Operátorok függvénye =) Op.-fr-ek

$\hat{O}$: φ_i sfr. λ_i sajátérték.

Definiálható $f(\hat{O})$ fr (ha hatványsorba rendezhető):

Képlet def:

1) $f(x) = \sum_i c_i x^n$ Taylor sorba fejthető $\Rightarrow$

$$f(\hat{O}) = \sum_i c_i (\hat{O})^n$$

2) $f(\hat{O})\varphi_i \equiv f(\lambda_i)\varphi_i$ hatásuk a sfr-re

Tételes fr-re ($\in L_2$): $\varphi = \sum_i a_i\varphi_i$ (hiányjelölő az $\hat{O}$ sfr.-rendszere nemteljes)

$\Rightarrow$ $f(\hat{O})\varphi \equiv \sum_i a_i f(\lambda_i)\varphi_i$

Az általánosított Heisenberg-féle határozatlansági összefüggés is:
ha $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = 0$, akkor egyidejűleg $f(\hat{O}_1, \hat{O}_2)$ definiálható

Ha $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] \neq 0$, nem egyidejűleg;

pl. $\hat{O}_1\hat{O}_2$ esetén:

$f(x,y) = xy$ 2 lehetőség $\begin{cases} \hat{O}_1\hat{O}_2 \\ \hat{O}_2\hat{O}_1 \end{cases}$ különbség

Ha $\hat{O}_1, \hat{O}_2$ hermitikus (önadjungált), és a sorrendet is önadjungáltnak akarjuk, akkor

$\frac{1}{2}\{\hat{O}_1, \hat{O}_2\}$ vagy $\frac{i}{2}[\hat{O}_1, \hat{O}_2]$ is

önadjungált-ra, ha lapzen.

ugyanis $(\hat{O}_1\hat{O}_2)^+ = \hat{O}_2^+\hat{O}_1^+$

Operátor → mátrix

ψ → vektor

$\hat{O}f = g$ $\quad f = \sum_i c_i f_i \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$ ← teljes orthonormált f.-rm.

↓ egyértelműen meghatározott fv.-ekből

$g = \sum_i d_i f_i$ is megadható:

$$d_k = \left(f_k, \hat{O}\underbrace{\sum_i c_i f_i}_{\hat{O}f=g}\right) = \sum_i c_i \underbrace{(f_k, \hat{O}f_i)}_{\text{szám}} = \sum_i O_{ki} c_i$$

O_{ki} mátrixot határoznak meg a számok.

$$\begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O_{11} & O_{12} & \cdots \\ O_{21} & O_{22} & \cdots \end{pmatrix}\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

Kvantummechanika:

Planck: hőmérsékleti sugárzás vizsgálatakor keverekből, h. az EM tér energiája hν kvantumokból tevődik össze.

Minden test részecskét ~~sugároz~~ és elnyel EM-sugárzást, ezt hőmérséklete van. Ennek jellemzői függnek: anyagi minőség, hőmérséklet.

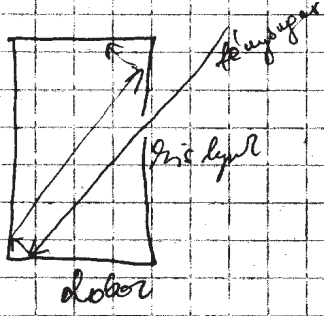
Ezzel is ~~van~~ er. szerepe, de ebben kelő, mint a hőm. függ.

elnyel mindent

Abszolút fekete test: ha minden beeső sugárzást elnyel.

Kirchhoff-tv: a fénykibocsátó- és elnyelőképesség arányos egymással.

$\Rightarrow$ Az abs. fekete test sugárzása nem függ az anyagától! Csak a hőm.-től függ.

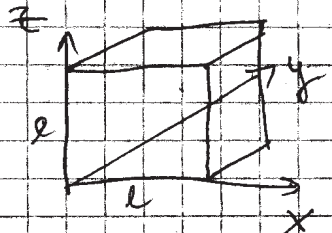


Minden esetben a fényét a falról $\rightarrow$ ez abszolút fekete testet valósít meg!

A kibocsátott fény = dobonbeli EM-sugárzás (ha nyílás van, attól nem függ a dobonbeli EM-sug.). Teljesen lezárt dobot kell, ezen visszaverik a sugárzást belül.

Tovább: A dobonbeli sugárzás és a dobon fala termodinamikai egyensúlyban van.

Levezetés: legyen a fal ideális vezető, és üreg lesz.



Maxwell-egyenletek megoldani.

$$\operatorname{rot} \underline{H} - \frac{1}{c}\frac{\partial \underline{E}}{\partial t} = 0 \quad \text{(cgs-ben)}$$

$$\operatorname{div} \underline{E} = 0$$

$$\operatorname{rot} \underline{E} + \frac{1}{c}\frac{\partial \underline{H}}{\partial t} = 0$$

$$\operatorname{div} \underline{H} = 0$$

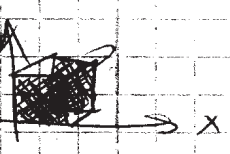
Határfeltételek: $E_t = H_n = 0$ a vezető felületén

$\text{rot}\,\text{rot}\,\underline{A} = (\text{grad}\,\text{div} - \Delta)\underline{A}$ — elemi kifejtés mint: nem mindig jó...

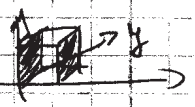
Dejön: $\Delta \underline{H} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \underline{H}}{\partial t^2} = 0$ hullámegyenlet! c: fénysebesség

$\Delta \underline{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \underline{E}}{\partial t^2} = 0$

Cell ext mo-a. határfeltételek: $E_x = 0$ ha $\begin{cases} y = 0, l \\ z = 0, l \end{cases}$



$E_y = 0$ ha $\begin{cases} x = 0, l \\ z = 0, l \end{cases}$



$E_z = 0$ ha $\begin{cases} x = 0, l \\ y = 0, l \end{cases}$



$H_x = 0$, ha $x = 0, l$

$H_y = 0$, ha $y = 0, l$

$H_z = 0$, ha $z = 0, l$

Kielégítő a határfeltételeket:

$$E_x = \sum q_{nx}(t) \cos\left(n_x \frac{\pi}{l} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{l} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{l} z\right)$$

$$E_y = \sum q_{ny}(t) \sin\left(n_x \frac{\pi}{l} x\right) \cos\left(n_y \frac{\pi}{l} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{l} z\right)$$

$$E_z = \sum q_{nz}(t) \sin\left(n_x \frac{\pi}{l} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{l} y\right) \cos\left(n_z \frac{\pi}{l} z\right)$$

$n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$

Ki kell elégíteni a hullámegyenletet, és $\underline{k} \cdot \text{div}\,\underline{E} = 0$.

$\frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} = \sum_l q_{nx}(t) \left(-n_x \frac{\pi}{l}\right) \sin(\,) \sin(\,) \sin(\,)$$

$$\text{div}\,\underline{E} \sim -\frac{\pi}{l}\left(n_x q_{nx} + n_y q_{ny} + n_z q_{nz}\right) \sin(\,) \sin(\,) \sin(\,)$$

$\Rightarrow$ ha $\frac{\underline{n}}{l} \cdot \underline{q_n} = 0$, akkor $\text{div}\,\underline{E} = 0$.

Polarizáció:

$\underline{n} = (n_x, n_y, n_z)$ $\quad \underline{q_n} = q_n^{(1)}(t)\,\underline{e}_n^{(1)} + q_n^{(2)}(t)\,\underline{e}_n^{(2)}$, ahol

$\underline{q_n} = (q_{nx}, q_{ny}, q_{nz})$

* hullámegyenletbe beírva:

$$\ddot{q}_{\substack{n_x \\ n_y \\ n_z}}(t) + 4\pi \nu_n^2 q_{\substack{n_x \\ n_y \\ n_z}}(t) = 0 \qquad \nu_n^2 = \frac{c^2}{4l^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

harmonikus rezgőmozgás egyenlete!

$$q_n^{(r)} = A_n^{(r)} \cos\left(2\pi \nu_n t + \delta_n\right)$$

(r) ← kiválasztott polarizációs irány

$\vec{n}$ (r meghatározza) egy módust, és a $\vec{R}$-egy állapotot is a n-a!

Magyarázat ide: hasonlóan, mint a Planck-eloszlásnál (III.)

Amplitúdók és fázisok egyértelműek.
Módusnak van amplitúdója és fázisa.

Az amplitúdót megmérve a termodinamikából jön (energia, intenzitás) állapotban, a fázis nem releváns!!

Kiszámoljuk az energiát!

$$U = \int_V d\underline{r}\, \frac{1}{8\pi}\left(\underline{E}^2 + \underline{H}^2\right)$$

$$U = \sum_n \sum_r \frac{1}{8\pi}\left(\underbrace{\left(\dot{q}_n^{(r)}\right)^2 + 4\pi^2 \nu_n^2 \left(q_n^{(r)}\right)^2}_{\text{oszcillátor energia}} \right) \frac{1}{4\pi \nu_n^2} \frac{V}{8}$$

(nem függ a t-től!)

→ oszcillátor-energiát összegez

Statisztikus mechanika: 1 lin. oszcillátor ($2n.f.$) átlagos energia: $\left(\frac{1}{2} kT\right) \cdot \underbrace{2}_{\text{sz.f.}}$ (ekvipartíciós tétel)

Rej lon: $U(t)$ megfeltalmas.

Kvantálási feltétel 10-ből

$$U = \frac{1}{8\pi}\int (E^2 + H^2)\,dV = \sum_{n,r} \frac{1}{8\pi}\left(\left(q_{n_r}^{(r)}\right)^2 + \right.$$

$$\left. + 4\pi^2 \nu_r^2 \left(q_{n_r}^{(r)}\right)^2 \right) \frac{1}{4\pi\nu_r^2} \cdot \frac{V}{8}$$

↓ oszcillátor-energiát adja (indulás)

↓ általános elemi Lagrange-egyenlet

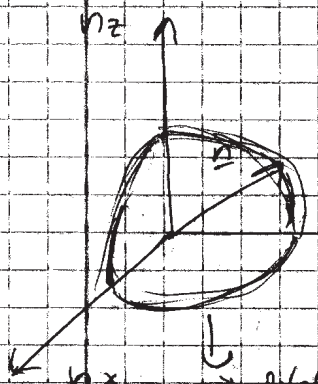
Adott T-n 1 oszc. $2 \cdot \frac{1}{2} kT$ átlagenergiájú.

Hány olyan osc. van, amiknek frekvenciája $(\nu, \nu + d\nu)$ közé esik? Legyen ennek száma $dN(\nu)$
↳ ezt megpróbáljuk megkapni, a. ebben a frekv.tartományban lévő a állapotok.

Először kiszámoljuk a ν-nél kisebb frekv.-jú oszillátorok (módusok) számát:

$$\nu_{n} = \frac{c}{2\ell}\sqrt{n^2} = \frac{c}{2\ell}\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \leq \nu$$

↳ ezt kielégítő n-ek számát kell meghatározni.



Ekkor rendelhető egy egyenletfelületi sugár

$$\Rightarrow \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} \leq \frac{2\ell\nu}{c}$$

gömbfelület nyolcadát, ami kielégíti az egyenlőtlenséget.

$$\Rightarrow \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3}\left(\frac{2\ell\nu}{c}\right)^3 = N(\nu)$$

↳ sugár

↳ azon módusok száma, melyek frekv.-ja $<$

$$dN(\nu) = \frac{dN(\nu)}{d\nu}\,d\nu = \frac{8\pi}{c^3} V \nu^2 d\nu$$

A (ν és $d\nu$) közötti energiasűrűség $U(\nu)$:

$$\boxed{\int U(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 d\nu \cdot kT}$$ Rajleigh - féle - tv.

Nemcsak Rayleigh jó a levezetés; a klem. fizika nem lehet az a levezetés.

klem. termodin., elektrodin., klem. statfizika – ezt kellene tudnunk ↓

De: ε_r nulla volt! Mert:

$$\int_0^\infty u(\nu)\,d\nu = \infty$$ teljes energia — nem véges az integrál! ($\sim \nu^3$)

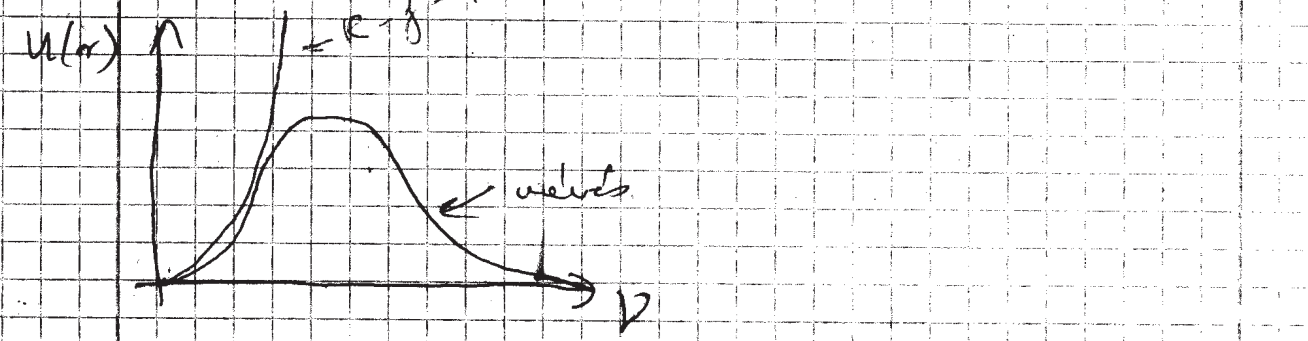
Egyáltalán: $\frac{du(\nu)}{dT} = \text{fajhő} = \frac{8\pi k \nu^2}{c^3}$ nem függ az abszolút hőm.-től

pedig:

fajhő
$T \to 0$
$\downarrow$
0

(termodin. III. tétele).

Kísérlet:



Utólag a Planck-féle módosítással:

Max Planck (1900): az oszcillátor energiája nem folytonos értékű, hanem (⇒ nem klasszikus)

$$\varepsilon_n(\nu) = n\,\varepsilon_0(\nu) \qquad n = 0, 1, 2 \ldots$$

$\varepsilon_0(\nu)$: valójában is ν, de azt Planck nem tudta még

Az átlagenergia (termodin. egyensúlyban):

$$\overline{\varepsilon(\nu)} = \sum_n \varepsilon_n \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \ldots$$

összegzés az összes lehetséges állapotra

valószínűség } Boltzmann-faktor
ε_n energiával }

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n n e^{-\frac{n\cdot\varepsilon_0}{kT}}}{\sum_{n'} e^{-\frac{\varepsilon_0 \cdot n'}{kT}}} = \frac{\text{Számláló}}{\text{Nevező}}$$

$\beta = \frac{1}{kT}$

regisgyelések: $\text{Számláló} = -\frac{d}{d\beta}\,\text{Nevező}$

Nevező: geometriai sor

összege: $\frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}} = \text{Nevező}$

$$\overline{\varepsilon(\nu)} = \frac{\varepsilon_0}{e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} - 1} \qquad (\text{hővitre } e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}\text{-vel!})$$

Az energia — Planck-törvény:

$$u(\nu) = \frac{8\pi h\nu}{c^3} \cdot \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

, ahol $\varepsilon_0 = h\nu$ ↙ ε mértékegysége Js.

Teljes energia így:

$$u = \int_0^\infty u(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int \frac{\nu^2 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{\frac{\pi^4}{15}} =$$

Új változó: $x = \frac{h\nu}{kT}$ $(0 < x < \infty)$.

$$u = \text{const} \cdot T^4$$

$$\text{const} = 7{,}56 \cdot 10^{-16} \frac{J}{m^3 (K)^4} \qquad (\text{ahol } h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}\ Js)$$

Maximum hogy függ a hőm. — hőt — Wien-féle elhajlási-N.:

$x_{max} \sim T$.

Értelmezés: az EM-tér $h\nu$ energiájú kvantumaiból áll

a fotonnak van energiája (foton)

$$E = h\nu$$

van impulzusa

$$|\vec{s}| = \frac{h\nu}{c}$$

van sajátimpulzusmomentuma $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi}\right)$

$$E^2 - c^2 p^2 = (h\nu)^2 - c^2\left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 = 0$$

Relativitáselmélet: $E^2 - c^2 p^2 = m_0^2 c^4$

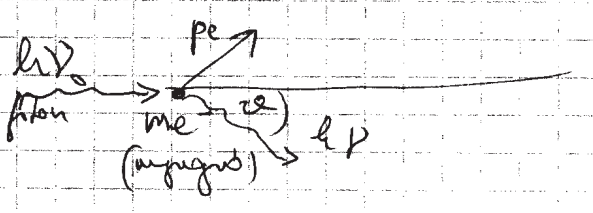
↓ nyugalmi tömeg

$\Rightarrow$ a foton nyugalmi tömege zérus.
(de sosincs nyugalomban ...)

Az értelmezést alátámasztják:

- A fotoeffektus Einstein-féle értelmezése (klasszikusan megmagyarázhatatlan: E ~ fény intenzitása)
- Compton-effektus: röntgen-sugárzás szóródik nyugvó e^--on (majdnem szabad lötés E-ja azonos rendű, mint a Hg-sug-é)
  Energia és impulzusmegmaradás alkalmazható:

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \frac{h\nu_0^2}{mc^2}(1 - \cos\vartheta)$$



Az EM-tér: { részecskék / hullámok } dualitás, más részecskére is igaz ...

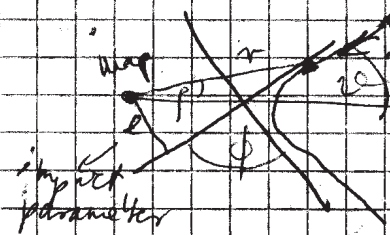
Davisson – Germer – kísérlet: e^- hullámtulajdonságának bizonyítása.
(interferencia kristályrácson)

Atommodellek: radioaktív sugárzás α, β, γ
atomban ⊕ és ⊖ töltés van
J. J. Thomson: atom narancsére modell
Lénárd Fülöp: Gélnyolcpólyás kísérlet, ill. nem (?)
Rutherford-modell a R-szórás alapján

Coulomb-féle szórás ↓ → 10^{-14} m
↳ hiperbola-pályán mozog

Transzlációs mozgás (szórás) ≡ Φ

$\Phi + 2\vartheta = \pi$



$$r = \frac{p}{1 - \varepsilon \cos\varphi}$$

ha α a végtelenben van: $\varphi = \pi$ $(r = \infty)$

p és ε ismert: szögállás és ütközési paraméter közötti összefüggés

$$-1 + \varepsilon \cos\vartheta = 0 \Rightarrow \vartheta \text{ meghatározható}$$

Hatáskeresztmetszet: $\sigma = \frac{4\pi}{m^2 v_0^4} \frac{Z^2 e^4 \cos\frac{\Phi}{2}}{\sin^3\frac{\Phi}{2}} \Delta\Phi$

Modell cáfol: kalpagmozgást e^--ok szenvednek – de energiát sugároznak ⇒ Rutherford-féle planetáris lenne, de részecskék mindig atomba esnek bele!

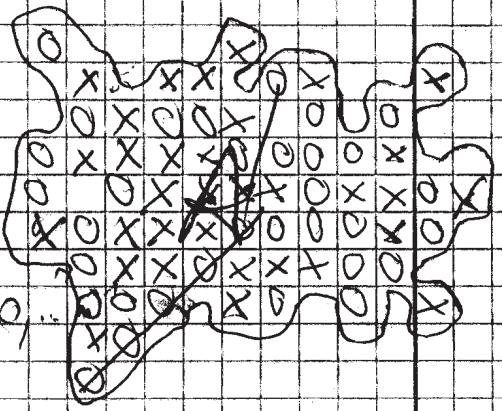
Hogyan vezette be:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = R\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$$

H-atomra $n = 1$:

Lyman-sorozat $R = 109\,677{,}00\ldots$

$n = 2$:
Balmer-sorozat
stb.

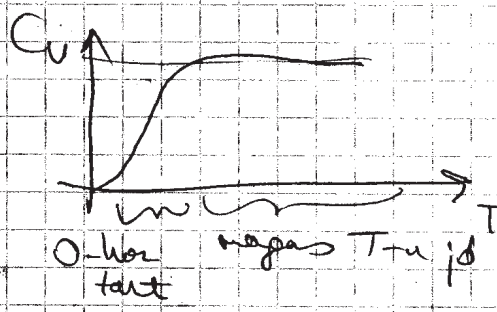


Franck-Hertz-kísérlet: atomok energiája diszkrét elektronokkal változtatható.

Bohr-modell ...

Szilárd test fajhője:

- klasszikusan $C_V = \left.\frac{\partial E}{\partial T}\right|_V = \frac{\partial}{\partial T}\left(\underbrace{6L\frac{1}{2}kT}_{\text{oszcillátorok energiája}}\right) = 3Lk$ (Lodzsmidt-szám)



- Einstein-fajhő: kvantumos oszcillátorok
- Debye-fajhő: rácsrezgésekkel csinál mindent

Kvantum

03.02.

fizikai mennyiségek mint operátorok:
Minden fiz. mennyiséghez operátort rendelhetünk (L_2-n hat)
az op. sajátf.-ei adják meg a fiz. menny. lehetséges értékeit.
A mérhető értékek valósak $\Rightarrow$ hermitikus operátorokat
kell használni (ezek sé.-e valós).
Hogy a fizikai mennyiségek és az operátorai?
Klasszikus: általános koord. $q_1(t), \dots q_f(t)$ (f db)
ált. impulzuskomponensek: $p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$

Kvantum: Alapfeltételezés. $\hat{p}_r \hat{q}_t - \hat{p}_t \hat{q}_r = \frac{\hbar}{i} \delta_{rt} = [\hat{p}_r, \hat{q}_t]$

$$\hat{p}_r \hat{p}_t - \hat{p}_t \hat{p}_r = 0$$

$$\hat{q}_r \hat{q}_t - \hat{q}_t \hat{q}_r = 0$$

Sőrőlle operátor valósítható meg ezeket a
kommutátorokat, még az L_2 téren ható lin. op. esetén is.
Minden lehetséges megoldást a fizika ad.

μ tömegű részre: q_i: x, y, z -ket választhatók

$$L = \frac{1}{2}\mu(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2) - V(x,y,z)$$

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \mu \dot{x} \quad p_y = \mu \dot{y} \quad p_z = \mu \dot{z}$$

L_2 fv-ek: $\psi(x,y,z)$

$\hat{x}$: x-szel való szorzás $\quad \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$
$\hat{y}$: y -"- $\quad \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$
$\hat{z}$: z -"- $\quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z}$

$$[\hat{p}_x, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}\left[\frac{\partial}{\partial x}, x\right] \overset{\text{Leibniz}}{=} \frac{\hbar}{i} \neq 0.$$

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

A energia sajátfüggvényegyenlete: $\hat{E}\psi = E\psi \Longrightarrow$

(idő független) Schrödinger-egyenlet: $\boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V\psi = E\psi}$ (stac. sé.)

Δ Laplace-operátor: $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$\rightarrow$ Mi az impulzus lehetséges értéke?

$\hat{p}_x \psi = p_x \psi \quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(x) = p_x \psi(x)$

$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}p_x \cdot x}$ p_x sajátértékek bármi lehet

Valós lehetőség: ψ_2 fv-tér $\Psi(p_x, p_y, p_z)$

Legyen: $\hat{p}_x \to p_x$ – mel való szorzás
$\hat{p}_y \to p_y$ =
$\hat{p}_z \to p_z$ =

$\hat{x} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}$
$\hat{y} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_y}$
$\hat{z} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_z}$

Reg. Nell vérum hi. Ener hermitikus operatorok -e. (HF)

$[\hat{p}_x, \hat{x}] = [p_x, -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}] = -\frac{\hbar}{i}\underbrace{[p_x, \frac{\partial}{\partial p_x}]}_{-1} = \frac{\hbar}{i}$ sfb.

Mit a koordináta lehetséges értékei?

$\hat{x}\Psi = x\Psi$ $\quad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial p_x}\Psi(p_x) = x\Psi(p_x)$

sraden

$\Psi(p_x) = e^{-\frac{i}{\hbar}xp_x}$ a sfv. és x adatban

Ki lehet számolni az exp.-t is, csak nekem. Elvtéke adatai lehet!

Lineáris harmonikus oszcillátor | Hidrogénatom (centrális V pot.)

Csonkolás

$E = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2$ (Hamilton fv)

$\left(\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}}\right)\ \Psi(x)$

Schrödinger-eg: $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2\Psi(x) = E\Psi(x)$

Megoldása: 1) algebrai módszer
2) diff. eg megoldása

$\xi = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\,x$ dimenziótlanítás

Bevezet: $\varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} = \frac{E}{\left(\frac{\hbar\omega}{2}\right)}$ → oszcillátor ligyűrés energiasajátértéke

$\frac{d\Psi}{dx} = \frac{d\Psi}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} = \Psi'\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}$

$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \Psi''\frac{\mu\omega}{\hbar}$

$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Psi''\frac{\mu\omega}{\hbar} + \frac{1}{2}\mu\omega^2\xi^2\Psi\frac{\hbar}{\mu\omega} = \varepsilon\frac{\hbar\omega}{2}\Psi$

$\Psi'' + (\varepsilon - \xi^2)\Psi = 0$ dimenziótlanított egyenlet

($\Psi \to \pm\infty$ kiegyenlítés pont)

Mo.: ↪ Sommerfeld-féle polinom módszer

aszimptotikus egyenlet: $\Psi'' - \xi^2\Psi = 0$ $\quad \varepsilon$-t elhanyagoltuk, mert ξ nagyon nagy.

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

$\psi_{an}' = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ $\quad \psi_{an}'' = (-1+\xi^2) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ belehelyettesítve

$\xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}}$ $\quad$ 1-et elhanyagolhatjuk

Pontos mo.: $\psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} v(\xi)$ $\quad \hookrightarrow$ univ.

$\psi' = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} v + e^{-\frac{\xi^2}{2}} v'$

$\psi'' = (v'' - 2\xi v' + (\xi^2 - 1) v) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$

Behelyettesítve: $v'' - 2\xi v' + (k-1) v = 0$

v for-t hatványsor alakban keressük: $v = \sum_{r=0}^{\infty} c_r \xi^r$

$v' = \sum c_r r \xi^{r-1}$

$v'' = \sum_{r=2}^{\infty} c_r r(r-1) \xi^{r-2}$

$r' = r+2$

$v'' = \sum_{r=0}^{\infty} c_{r+2} (r+2)(r+1) \xi^r$

$\sum_{r=0}^{\infty} \left(c_{r+2}(r+2)(r+1) - 2c_r r + (k-1) c_r \right) \xi^r = 0$

tr. együtthatóval 0-ra kell lennie.

$$c_{r+2} = \frac{-(k-1-2r)}{(r+2)(r+1)} c_r$$

Rekurziós formula az együtthatókra

Ha r nagy ($r \gg 1$), akkor $c_{r+2} = \frac{2}{r} c_r$

$v = \dots \sum_r \frac{2^r}{r!} c_{r_0} \xi^r = \dots e^{\xi^2}$ nagy indexekre

$\sim$ exponenciális fv. sorfejtése

Ez nem jó: $\psi = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \cdot e^{\xi^2} \neq e^{\frac{\xi^2}{2}}$ elrontja a ψ viselkedését aszimptotikus

Tehát r véges értéknél $c_{r+2} = 0$ kell lennie. $\Rightarrow$

$k - 1 - 2r = 0$ valamilyen r értékre

$k = \dots$

$$E = \frac{\hbar\omega}{2} k = \frac{\hbar\omega}{2}(2r+1) \qquad r = 0, 1, 2, \dots$$

v neve: Hermite-féle polinomok

Lineáris oszcillátor: pl. a fotonenergia így értelmezhető relativisztikus invariáns tetszőleges

Nullpont energia: $E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)\Big|_{n=0} = \frac{\hbar\omega}{2}$ legkisebb energiaállapot nem 0!

(HCl) $\hookrightarrow D = 4{,}8 \cdot 10^{-2} \frac{N}{m}$ $\quad \omega = ?$ HF

Térbeli oszcillátor: $\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \frac{\omega^2\mu}{2}(x^2+y^2+z^2)\right)\psi(x,y,z) = E\psi$

Változók szétválasztása:

$\psi = \psi_1(x)\psi_2(y)\psi_3(z)$ $\quad$ behelyettesítés $\hookrightarrow$ és $/:\psi$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi_1''}{\psi_1} + \frac{\omega^2\mu}{2}x^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi_2''}{\psi_2} + \frac{\omega^2\mu}{2}y^2\right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\psi_3''}{\psi_3} + \frac{\omega^2\mu}{2}z^2\right) = E$$

3 egyenlet: $\underbrace{\quad}_{\text{csak } x\text{-től függ: } E_1}$ $\quad \underbrace{\quad}_{y\text{-tól: } E_2}$ $\quad \underbrace{\quad}_{z\text{-től: } E_3}$

$$E = \hbar\omega\left(n_1 + \frac{1}{2} + n_2 + \frac{1}{2} + n_3 + \frac{1}{2}\right)$$

Egy adott energiához hány sajátállapot tartozik n_1 és n_2 és n_3 összegétől függ E! $\Rightarrow$ degenerált sajátérték

Rotátor (az is olyan eppen az, amivel az energia-sajátértékei foglalkozik). — kétatomos molekula, forgási tud. („nagyítva" a 2 atom közti távolság)



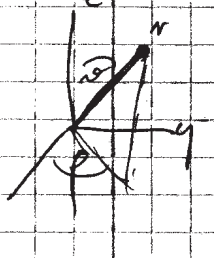
Csak kinetikus energia van:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi = E\psi$$

μ = redukált tömeg

r – relatív koordináta, abs. értéke: r

Áttérés gömbi polárkoord-ra.



$x = r\sin\vartheta\cos\varphi$

$y = \ldots$

$z = \ldots$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} =$$

(a forgási energia operátora)

$$= \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2}\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$$

(a perdület négyzetének operátora)

$$\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$\psi(r,\vartheta,\varphi)$ ugy függ r-től, mint a 2. tag fent.

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \operatorname{ctg}\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)\psi + \frac{2\Theta}{\hbar^2}E\psi = 0$$

Ezt kell megoldani. Van olyan függ., ami csak ϑ-tól és csak φ-től függ $\Rightarrow$ normálhatóan részekben szét a mo-t.

(a forgási energia négyzetes)

$$\hat{H} = E = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta}$$

$$\psi = F(\vartheta)G(\varphi)$$

$$F''G + \operatorname{ctg}\vartheta F'G + \frac{1}{\sin^2\vartheta}FG'' + \frac{2\Theta}{\hbar^2}EFG = 0 \qquad / \frac{1}{FG}\sin^2\vartheta$$

$$\frac{F''}{F}\sin^2\vartheta + \frac{F'}{F}\cos\vartheta\sin\vartheta = -\frac{G''}{G} + \frac{2\Theta}{\hbar^2}E\sin^2\vartheta$$

csak ϑ-tól függhet $\Leftrightarrow$ csak φ-től függhet

ϑ helyére φ kerülve változik...

$$\frac{F''}{F}\sin^2\vartheta + \cos\vartheta\sin\vartheta\frac{F'}{F} + \frac{2\Theta}{k^2}E\sin^2\vartheta = -\frac{G''}{G} = m^2$$

↳ áll.

Két egyenlet: 1) és 2)

1) $G'' = -m^2 G$

$G = e^{im\varphi}$ De periódikus fv. kell $\Rightarrow$ (paraméteres periodicitás)

$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)}$

$e^{im2\pi} = 1 \Rightarrow m$ egész szám!

Bevezetve: $\xi = \cos\vartheta$

$$F' = \frac{\partial}{\partial\vartheta}F = \frac{\partial F}{\partial\xi}\frac{\partial\xi}{\partial\vartheta} = -\frac{\partial F}{\partial\xi}\left(1-\xi^2\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$F'' = \frac{\partial^2 F}{\partial\xi^2}(1-\xi^2) - \frac{\partial F}{\partial\xi}\xi$$

Behelyettesítve Θ és F helyett $\frac{F}{(1-\xi^2)^{\frac{m}{2}}}$ -nyomva:

2) $$\frac{\partial^2 F}{\partial\xi^2} - \frac{2\xi}{1-\xi^2}\frac{\partial F}{\partial\xi} + \left(\frac{2\Theta}{k^2}E - \frac{m^2}{1-\xi^2}\right)\frac{1}{1-\xi^2}F = 0$$

Vannak szingulárisak pontjai: $\xi = \pm 1$

szingulárisan egyenlet aszingulárisan $m=0$-a reál eltérő.

$$\frac{\partial^2 F}{\partial\xi^2} - \frac{2\xi}{1-\xi^2}\frac{\partial F}{\partial\xi} - \frac{m^2}{(1-\xi^2)^2}F = 0$$

↓ a második deriváltak minden tagban reál

↓ a derivált nincs is reál, csak gerjesztés szingulárisig, mint ez →

↓ ez nagyon fontos, ennek az E-s tag elhanyagolható

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

~~nincs szükség a mo-t.~~ az regular mo-nak ... (Valahogy...)

↙ valójában: $(\sin\vartheta)^{|m|}$

A pontos mo.: $F(\xi) = F_{sz}(\xi)\,v(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}v(\xi)$

Behelyettesítjük F-et ξ-egy polinomja

ahhoz $(1-\xi^2)^{\frac{|m|}{2}}$-vel írva

$$\Rightarrow \quad (1-\xi^2)\frac{d^2v}{d\xi^2} - 2(|m|+1)\xi\frac{dv}{d\xi} + \left(\frac{2\Theta}{\hbar^2}E - |m|(|m|+1)\right)v = 0$$

v-re diffegy-t kapunk!

Ismerjük kezdve Sommerfeld-féle polinom-módszer (mint lin. oszcillátornál).

$$v(\xi) = \sum_r c_r \xi^r \quad \text{sor.}$$

rekurziós formula:

$$\xi^r \text{ együtthatója } 0 \Rightarrow c_{r+2} = \frac{(r+|m|)(r+|m|+1) - \frac{2\Theta E}{\hbar^2}}{(r+2)(r+1)} c_r$$

ha $r \to \infty$

$\to 1$

ő nem lehet konvergens — kivéve v-re, ha ∞-ig összegeződik. $\Rightarrow$

Adott r esetén $c_{r+2} = 0$ kell, hogy legyen.

legyen k

$$(r+|m|)(k+|m|+1) - \frac{2\Theta E}{\hbar^2} = 0$$

E kvantálódik az energia(négyzet)értéket (E).

Ber.: $l = k+|m| \quad : \quad E = E_l = \frac{\hbar^2}{2\Theta} l(l+1)$

A megoldás: $T = P_l^m$ asszociált Legendre-polinom

$(l-|m|)$-edfokú — az ξ legnagyobb hatványa

P_l^0 : Legendre-polinom (spec eset

A teljes hullámfv.:

$$\psi_{l,m} = (\sin\vartheta)^{|m|} P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi} = Y_{l,m}$$

↓

standard jelölés erre, nevezik gömbfv.

l és m kvantálása:

↓ egész

$l = k+|m| =$ pozitív v. 0 $= 0, 1, 2 \ldots$ $(2l+1)$-db lehetséges eset $\Rightarrow$

↓ egész ⊕ adott l esetén: $m = -l, -l+1, \ldots 0, 1, \ldots l-1, l$

Energiaszint: l adja meg, $2l+1$-ből sajátfv. van m-re degenerált

Sajátfv-ek ortogonálisak. Nem lehetnek, de normálhatók.

Normálási feltétel:

$$1 = \int |\psi|^2 \, dV = \int |\psi|^2 \, dx\,dy\,dz = \int |\psi|^2 \, r^2 \sin\vartheta \, dr\,d\vartheta\,d\varphi$$

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{l',m'}^{*} \, Y_{l,m} \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi = \delta_{l,l'}\,\delta_{m,m'}$$

$Y_{l,m}$: r-től nem függ — ortogonálisak (és normáltak)

$l=0$: $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$l=1$:

$$Y_{1,+1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta \, e^{i\varphi}$$

$$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta$$

$$Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\vartheta \, e^{-i\varphi}$$

} ezek ortogonálisak és normáltak

Emlék komplexek: $e^{i\varphi} = \cos\varphi + i\sin\varphi$

$\cos\varphi \sin\varphi = \frac{x}{r}$ ⟹

$Y_{1,1} \pm i \cdot Y_{1,-1} \sim \frac{y}{x}$

$Y_{1,0} \sim z$

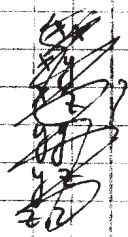
~ lehet α jelet lehet rtni

$l=2$:

$$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\vartheta \, e^{\pm 2i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \cos\vartheta \sin\vartheta \, e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\vartheta - 1)$$



Több fajta fizikai mennyiség operátora:
impulzusmomentum-operátor

$$\underline{L} = \underline{r} \times \underline{p} \xrightarrow[\text{szabály}]{\text{Bohr-}} \underline{\hat{L}} = \underline{\hat{r}} \times \underline{\hat{p}} = \underline{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla$$

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\underline{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\frac{\hbar}{i}\nabla = \frac{\hbar}{i}\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

Mivel probléma a definícióban, a koordinátákat szorozzuk. $\longrightarrow \frac{\partial}{\partial x} y - y\frac{\partial}{\partial x}$

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

Egy kommutátor adjungáltja (-1)-szerese önmagának.

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

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

$$\Longrightarrow \left[\hat{L}_i, \hat{L}_j\right] = \hbar i \cdot \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$$

$$\varepsilon_{ijk} = -1, 0, 1$$

Önadjungáltak: $\left(\hat{L}_i\right)^+ = \hat{L}_i$
(fiz. mennyiség operátorai)

Páronként felcserélhetők:

$$\underline{\hat{L}}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = \text{szp. szám. négyzet - operátor}$$

$$\left[\underline{\hat{L}}^2, \hat{L}_i\right] = 0$$

Egy.:
$$\left[\hat{A}^2, \hat{B}\right] = \hat{A}\left[\hat{A}, \hat{B}\right] + \left[\hat{A}, \hat{B}\right]\hat{A}$$

$\hat{L}^2$ és $\hat{L}_z$ közös s.vekt. rendszere:
(+ $\hat{L}^2$ és $\hat{L}_x$ közös sajátvektorai...!)

$\hat{L}^2$ van a gömbi Laplace-operátor $\Longrightarrow$ a s.vekt. probl.-t már tárgyaltuk a rotátornál!

$\hat{L}^2$ és $\hat{L}_z$ közös sajátfüggvényei:

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \varphi}$$

gömbi polárkoord.:
$x = r\sin\vartheta\cos\varphi$
$y = r\sin\vartheta\sin\varphi$
$z = r\cos\vartheta$

ugyanis: $\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\varphi} =$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial x}(-y) + \frac{\partial\psi}{\partial y}x + 0$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi} = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

S.elt. eggerlet.

$\hat{L}^2$ és $\hat{L}_z$ közös sajátértékek problémáját tárgyaljuk

6. előadás ← kiadva pótlás 03.16 elején

$\hat{L}^2$ és $\hat{L}_z$ közös sajátértékek problémája

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

gömbi polárkoordinátákkal

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

$$\boxed{\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}}$$

ugyanis: $\frac{\partial}{\partial\varphi}\psi = \frac{\partial\psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\psi}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\varphi} =$

$$= \frac{\partial\psi}{\partial x}(-y) + \frac{\partial\psi}{\partial y}\cdot x + 0$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

Sajátértékegyenlet:

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} = \lambda\psi \quad \Rightarrow \quad \psi = A e^{im\varphi} \qquad (\lambda = \hbar\cdot m)$$

egész szám ↑ az egyértékűségből

$$\left(\text{ha } \psi(\varphi) = -\psi(\varphi + 2\pi), \; m = \tfrac{1}{2}(2l+1)\right)$$

$$\hat{L}^2 = \hbar^2\left\{-\left(\frac{\partial^2}{\partial\vartheta^2} + \ldots\right)\right\}$$

$\left(\begin{matrix} l \text{ egész} \\ m = -l, \ldots, l \end{matrix}\right)$ ahol $\psi = Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)$ gömbfv.

Látható a számolásból $\hat{L}^2\psi = \hbar^2 l(l+1)\psi$

HR $\hat{L}^2$ & $\hat{L}_z$ sind hier schon diagonal

$l=1$ $\quad Y_{1,1} \to \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}$ $\quad$ Wie $\hat{L}_x$ & $\hat{L}_y$ aussehen?

$Y_{1,0} \quad \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}$

$Y_{1,-1} \quad \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

$$\hat{L}_x = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \qquad \hat{L}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{L}_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Beliebig, wenn $\psi \to \psi \cdot e^{i\varphi}$ erlaubt $\psi \to -\psi$

$\hat{L}_z$ zeigt $\hbar$-ab: $e^{i\frac{\varphi}{2}}$, $e^{-i\frac{\varphi}{2}}$, und $\hat{L}^2$ $\hbar$-frei! ↑

$\hbar = \frac{1}{2}(l+1)$ $\hbar$-abhängig!

Energie & Entartung zentralsymmetrischer Potentiale

zentrales: $V(r)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V(r)\psi = E\psi \qquad \text{(Schrödinger-Gl.)}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r\psi - \frac{1}{r^2\hbar^2}\hat{L}^2\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V(r))\psi = 0$$

$$\psi = \underbrace{\frac{1}{r}F(r)}_{R(r)} \cdot Y(\vartheta,\varphi) \qquad \text{(Kugelsymmetrische Lösung)}$$

(Radialgl. Kugelsymmetrisch)

$$\hat{L}^2 Y(\vartheta,\varphi) = \hbar^2 \lambda\, Y(\vartheta,\varphi) \quad \Rightarrow \lambda = l(l+1) \qquad l = 0,1,\dots$$

$$Y(\vartheta,\varphi) = Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\underbrace{E - V(r) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}}_{E - V_{\text{eff}}(r)}\right)F = 0$$

V_{eff} ← effektives Potential

$$V_{\text{eff}} = V + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}}_{\text{Zentrifugal-Term}}$$

$$T_n(r) = B_n \sin \frac{n\pi}{a} r$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} n^2$$

$l \neq 0$ a megoldás a gömbi Bessel fv:

$$\psi = j_l(\alpha r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \qquad j_l(\alpha r) = \text{konst} \cdot \frac{J_{l+\frac{1}{2}}(\alpha r)}{\sqrt{\alpha r}}$$

H atom

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

$$\psi = \frac{1}{r} T(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \qquad (T - \text{re 1dim. Schr. egyenlet adódik a } V_{\text{eff}} \text{ potenciállal})$$

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2}\right) T = 0$$

Dimenziótlanítás $\xi = \frac{2r}{r_0}$, $r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E|}}$ $\left(E < 0!\right)$

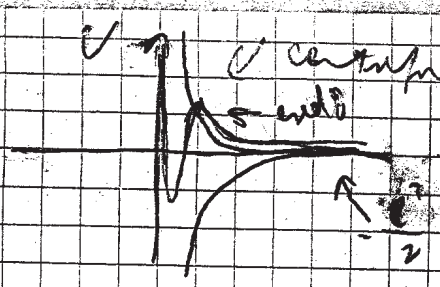
$\left(\int |\psi|^2 dV < \infty\right)$

$$\frac{d^2 T}{d\xi^2} - \left(\frac{1}{4} - \frac{\varepsilon}{\xi} + \frac{l(l+1)}{\xi^2}\right) T = 0 \qquad \left(\varepsilon = \frac{\mu e^2 r_0}{\hbar^2}\right) \quad \left(\xi \in [0, \infty]\right)$$

$\xi \to \infty$ aszimptotikus egyenlet:

$$\frac{d^2 T}{d\xi^2} = \frac{1}{4} T \qquad T_{as} = e^{-\frac{1}{2}\xi} \qquad \left(e^{\frac{\xi}{2}} \text{ nem jó, mert} \to \infty\right)$$

$$T(\xi) = P(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi}$$



$\mathcal{T}$ - re ez egy dimenziós Schrödinger egyenlet lesz az effektív potenciállal. $r \in [0, \infty]$

$$\int |\psi|^2 dV < \infty \rightarrow \mathcal{T}(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} 0$$

$$\int |\psi|^2 r^2 dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

$$\int_0^\infty |\mathcal{T}|^2 dr < \infty \rightarrow \mathcal{T}(0) = 0$$

pl.: merev falú gömbhéj zárt e⁻

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

belül: $\frac{d^2\mathcal{T}}{dr^2} + \left(\frac{2\mu E}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \mathcal{T} = 0$

legyen $l = 0$

$$\mathcal{T}(r) = A \cos(k r) + B \sin(k r) \qquad k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}$$

$$\mathcal{T}(0) = 0 \Rightarrow A = 0$$

kívül:

$$\psi(r) = 0$$

$r = a$-ban ellenben kell $\Rightarrow$

$$\mathcal{T}(a) = 0$$

$$B \sin k \cdot a = 0 \quad \Rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{a} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

Behelyettesítés:

$$\frac{d^2\rho}{d\xi^2} - \frac{d\rho}{d\xi} + \frac{\varepsilon}{\xi}\rho - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\rho = 0 \qquad (\xi = 0 \text{ szinguláris pont})$$

aszimptotikus eset

$$\frac{d^2\rho_{as}}{d\xi^2} = \frac{l(l+1)}{\xi^2}\rho_{as} \qquad (\text{csak a legszingulárisabb tagokat tartjuk meg})$$

$$\rho_{as} = \xi^p$$

$$p(p-1)\xi^{p-2} = l(l+1)\xi^{p-2}$$

$$p(p-1) = l(l+1)$$

$$\Rightarrow p = l+1 \quad \text{vagy} \quad p = -l$$

$$p = l+1 \quad \text{a jó} \qquad (\psi(0) = 0)$$

$$\rho(\xi) = \xi^{l+1} \sum_{r=0} c_r \xi^r$$

Behelyettesítés $\Rightarrow$ ξ^r együtthatója 0 - ra ad:

$$c_r = \frac{l+r-\varepsilon}{(l+r)(l+r+1) - l(l+1)} c_{r-1}$$

$l + r - \varepsilon = 0$ valamilyen r - re

$$\varepsilon = l + r = n \quad \Rightarrow \quad \text{egész szám}$$

$$n = l+1,\ l+2,\ \ldots$$

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} n \qquad \boxed{E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2}} \qquad n = 1, 2, \ldots$$

$$\boxed{\psi_{nlm} = \frac{1}{r} \rho_{nl}\left(\frac{2r}{r_0}\right) e^{-\frac{r}{r_0}} Y_{lm}(\vartheta,\varphi)}$$

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E|}} = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}\cdot n$$

Hidrogén-atom energiasajátérték-problémája

(Coulomb-pot. kan mozgó részecskével)

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

$$\psi = \frac{1}{r} F(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$F(r)$ – re 1D-s Schrödinger-egy. elvezet a V_{eff} pot-ban

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{e^2}{r} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)F = 0$$

Dimenziótlanítás: $\xi = \frac{2r}{r_0}$, ahol $r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E|}}$ $E<0!$ (kötött alk.)

$$\int |\psi|^2 dV < \infty \quad \xi \in [0, \infty]$$

(jól viselkedő hullámfüggvények)

$$\frac{d^2F}{d\xi^2} + \left(\frac{1}{4} - \frac{\varepsilon}{\xi} + \frac{l(l+1)}{\xi^2}\right)F = 0$$

$$\varepsilon = \frac{\mu e^2 r_0}{\hbar^2}$$ (ebben van benne az energia)

$\xi \to \infty$ aszimptotikus egyenlet: $\frac{1}{\xi} \to 0$

$$\frac{d^2F}{d\xi^2} = \frac{1}{4}F$$ Ász. mo.: $F_{asz} = e^{-\frac{1}{2}\xi}$

($e^{\frac{1}{2}\xi}$ is aszi, de $\xi \to \infty$ esetén a fv-nek 0-hoz kell tartania.)

Teljes mo.: $F(\xi) = P(\xi)\, e^{-\frac{1}{2}\xi}$ (P: polinom)

Behelyettesítve az eredetibe: feltétel P-re:

$$\frac{d^2P}{d\xi^2} - \frac{dP}{d\xi} + \frac{\varepsilon}{\xi}P - \frac{l(l+1)}{\xi^2}P = 0$$

Van-ing pontja: $\xi = 0$

Aszimpt. egy:

$$\frac{d^2P_{asz}}{d\xi^2} = \frac{l(l+1)}{\xi^2}P_{asz}$$ Keressük: $P_{asz} = \xi^p$ alakban. Behelyettesítve:

$$p(p-1)\xi^{p-2} = l(l+1)\xi^{p-2}$$

$$p(p-1) = l(l+1) \longrightarrow p = l+1$$ ez a jó mo. vagy $p = -l$

$P(\xi) = \xi^{\ell+1} \cdot \sum_{r=0}^{\infty} c_r \xi^r$ hatványsor

Behelyettesítve és ξ^r együtthatóját 0-vá téve

$$c_r = \frac{\ell + r - \varepsilon}{(\ell+r)(\ell+r+1) - \ell(\ell+1)} c_{r-1}$$ rekurziós formula

A summa nem mehet itt sem ∞-ig, mert akkor az aszimptotikus viselkedés. Vizsgáljuk $r \to \infty$ re $c_r = c_{r-1}$? Reláció legyen:

$$\ell + r - \varepsilon = 0$$

$$\varepsilon = \ell + r = n$$ akkor $0 = r - 1$, da $r = 1$ az a legkisebb eset

$n = \ell + 1, \ell + 2 \ldots$ lehet így.

$$r_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} \cdot n$$

$$\boxed{E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2}} \qquad n = 1, 2, 3 \ldots$$

Hullámfv.: $\psi_{n,\ell,m} = \frac{1}{r} P_n^{\ell}\left(\frac{2r}{r_0}\right) e^{-\frac{r}{r_0}} \underbrace{Y_{\ell,m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{gömbfv.}}$

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

klasszikus pálya, redukált tömeg

n: főkvantumszám, $n = 1, 2, 3 \ldots$

ℓ: mellékkv., $\ell = 0, 1, 2, \ldots, n-1$

m: mágneses kv., $m = -\ell, \ldots, \ell$

Degenerált energiaszintek száma:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2$$ db energiaszint van.

($n = 1$ nem degenerált az alapállapot)

Ha e spint is beleértjük: $2n^2$ a szint fok.

Hej mozgása:

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_2 + V(r)$$

elektron, proton

$r = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$ relatív helyvektorból

$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$

Vezessük be: $x = x_1 - x_2$, $y = y_1 - y_2$, ...

$$\xi_1 = \frac{\mu x_1 + M x_2}{\mu + M}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_1}\frac{\partial \xi_1}{\partial x_1} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial \xi_1}\frac{M}{\mu+M} + \frac{\partial}{\partial x}\cdot 1$$

(1) $$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2}\left(\frac{M}{\mu+M}\right)^2 + 2\frac{\partial}{\partial \xi_1}\frac{\partial}{\partial x}\frac{M}{\mu+M} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

(2) $$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2}\left(\frac{\mu}{\mu+M}\right)^2 - 2\frac{\partial}{\partial \xi_1}\frac{\partial}{\partial x}\frac{\mu}{\mu+M} + \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

(1) + (2) összead; (1): μ (2): M : közös tag kiesik

$$\frac{\mu}{(\mu+M)^2} + \frac{M}{(\mu+M)^2} \text{ marad}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}}\Delta - \frac{\hbar^2}{2(\mu+M)}\Delta_\xi + V(r)\right)\Psi = E\Psi$$

Változók szétválaszthatók:

$$\Psi = \varphi(x,y,z)\,\chi(\xi_1,\xi_2,\xi_3)$$

χ-re a szabad Schr.-eg. jön:

$$-\frac{\hbar^2}{2(\mu+M)}\Delta_\xi \chi = \mathcal{E}\chi \qquad \chi = e^{\frac{i}{\hbar}\underline{P}\cdot\underline{\xi}}$$

φ-re a redukált tömeggel jön a kötött Schr.-eg:

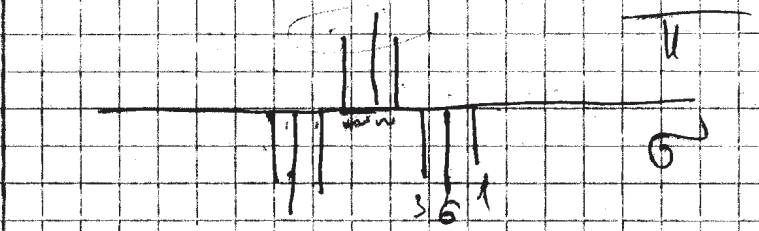
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_{red}}\Delta\varphi + V(r)\varphi = \tilde{E}\varphi \qquad \varphi = \psi_{n,\ell,m}$$

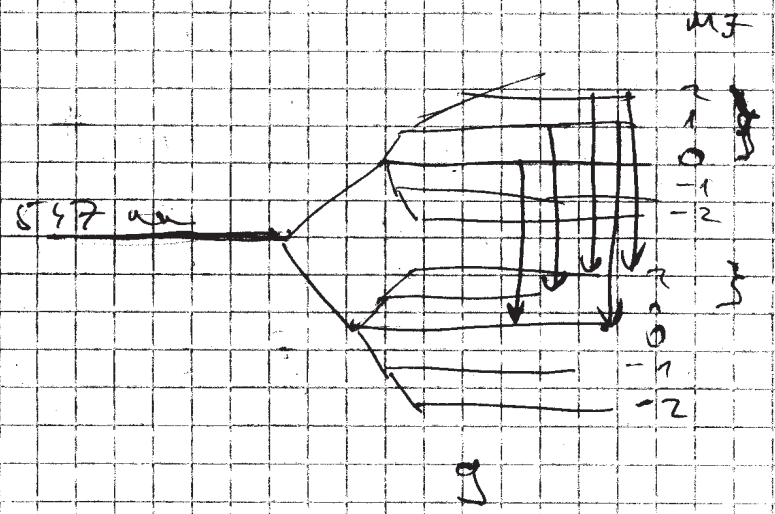
$$E = \frac{P^2}{2(\mu+M)} + E_n$$

az előbbi összefüggés.

↳ amiatt szétválik, hogy a tömegközépponti mozgás szabad részecskéé válik

Szabad hullámcsomag
pl. Gáz tulajdonságai





$\Delta m_J = 0, \pm 1$

$\frac{n}{n_{tot}}$ (Mérjük: N_{tot}-szer valósítjuk meg $\Psi(x,y,z,t)$ állapotot, N-szer találjuk dV-ben a részecskét, így a megtalálási valószínűség $\lim_{N_{tot}\to\infty} \frac{N}{N_{tot}}$.)

Kvantummechanika ca.

A Ô op. sajf. fv-ei jellemzik a rsz.-t (rendszer – tömegpont, elektron stb vagy) Mivel időben változik, az időfüggésről is kell mondanunk valamit. A Ψ_n s. fv. esetén Ô fizikai mennyiség értéke λ_n. A rendszer állapota időben változik, így a hullámfv. 1 db tömegpontra $\Psi(x,y,z,t)$ A hull. fv. teljes mértékben jellemzi a rsz. állapotát (itt). Azt tesszük fel, hogy $\Psi(x,y,z,t)$ a lehető legteljesebb elemzése a rendszernek. Így az időfüggést is megadja: időfüggő Schrödinger egyenlet.

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

az időf. Schr. egy, ahol $\hat{H}$ a Hamilton op., azaz az energia op. ($\hat{H}$(alk. imp, ált. koord.)).

Ha van időf. Schr. egy., akkor lehetséges megmaradó mennyiség az alábbi módon: vesszük egy potenc.-ban mozgó tömegpontot:

$$(1)\quad \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi + V\Psi = 0 \qquad /^*$$

$$(2)\quad -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi^*}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi^* + V\Psi^*$$

Most (1)-et megszorozzuk Ψ^*-gal, (2)-t (-i)-vel és összeadjuk őket

$$\frac{\hbar}{i}\underbrace{\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi + \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi\right)}_{\frac{\partial\Psi^*\Psi}{\partial t}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\underbrace{\left(\Psi^*\Delta\Psi - \Psi\Delta\Psi^*\right)}_{-\operatorname{div}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)} = 0$$

Bevezetünk jelölésként: $\mathcal{P} = \Psi^*\Psi = |\Psi|^2$, $\underline{j} = \frac{i\hbar}{2\mu}\left(\Psi\,\mathrm{grad}\,\Psi^* - \Psi^*\,\mathrm{grad}\,\Psi\right)$. Az egyenletet szorozzuk $\frac{i}{\hbar}$-sal is (nem szerepjük)

$$\frac{\partial\mathcal{P}}{\partial t} + \operatorname{div}\underline{j} = 0$$

A kontinuitási egyenlet. Ebből: ha valamely térfogatra integráljuk $\mathcal{P}$-t:

$$-\frac{d}{dt}\int_V \mathcal{P}\,dV = \int_F \underline{j}\,d\underline{F} = \int_F j_n\,dF$$

adott térfogatból kiáramló töltés miatt van (-) előjel. $\mathcal{P}$ valamilyen sűrűség, csak az a kérdés, hogy milyen. Ha a $\mathcal{P}$-t teljes térre integráljuk. Feltételezzük, hogy végtelenben az áramsűrűség 0-hoz tart:

$$\int_{\text{teljes tér}} \mathcal{P}\,dV = \text{áll.}$$

amit választhatunk 1-nek.

Általánosan elfogadott a Born, Bohr, Jordan által „kifejlesztett" Koppenhágai értelmezés, ami szerint $\int|\Psi|^2 dV = \mathcal{P}dV$ annak a valószínűsége, hogy a tömegpont a t időpillanatban a dV térfogatban található. Ez azt jelenti: meg kell mérni: először, ott van-e az adott dV térfogatban. Mikromodszerek esetén elvileg is már sokszor kell mérni, sohasem elő kell állítani az adott energiájú állapotot és meg kell nézni, benne van dV. Ha n-szer találtuk a dV-ben és N_{tot} ($n_{totális}$) db mérést végeztünk, akkor a valószínűség $\frac{n}{n_{tot}}$ (Mérjük: N_{tot}-szer valósítjuk meg $\Psi(x,y,z,t)$ állapotot, N-szer találjuk dV-ben a részecs-

Az időeltolásra invariancia van. Az állapot megvalósítása után minden t időnél nézzük meg, benne van-e dV-ben.

Ehhez $t=0$ -ban tetszőleges négyzetesen integrálható fv-t megadhatunk, ami után az időfüggő Schr. egy. szerint változik. A t időpont előtti mérés <u>lényegesen megváltoztatja</u> a hullámfv-t, azaz nem az időfüggő Schr. egy. szerint történik a változás. $t=0$ -ban akármilyen hull. fv-t meg lehet adni. Például:

$$\Psi(x,y,z,t=0) = N e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{2a^2}}$$

(Extrém határeset: olyan fv. ami azt mondja, hogy biztosan az origóban van a részecske. Hogy ez teljesüljön, valami ilyet kéne felírni:

$$\delta(x)\,\delta(y)\,\delta(z),$$

ahol $\delta(x)$ a dirac-delta fv. Jobbról megjegyzés: $\int \delta(x) f(x)\,dx = f(0)$. Ez lenne az a határeset, amikor biztosan tudjuk a részecskéről, hogy az origóban van. De $\delta(x)$ nem négyzetesen integrálható fv.)

Mi mást ad meg $\Psi(x,y,z,t)$, ha $\hat{O}\Psi(x,y,z,t) = \lambda_k \Psi(x,y,z,t)$? Akkor méréskor az $\hat{O}$-hoz tartozó fizikai mennyiség mérésekor λ_k értéket kapunk biztosan.

Általában ez nem igaz. De tehetjük azt, hogy $\Psi(x,y,z,t) = \sum_k c_k(t)\Psi_k(x,y,z)$. Ha $\Psi(x,y,z,t)$ normált fv., akkor $|c_k(t)|^2$ adja meg annak a valószínűségét, hogy t időben mérve λ_k-t kapjunk.

Ha t időpillanatban a λ_k s. é-et mérik, közvetlenül utána a hull. fv. a megfelelő s. fv. Ψ_k. A hull. fv. drasztikusan megváltozik. (mérés első) - nem relativisztikus gyr. mechanika - itt most jó leírást ad (a hull. fv a mérés előtt Ψ_k-k lin. kombinációja, utána egy adott fv, ami már nem lin. kombináció.)

$t=0$-ban méréssel elő állítunk egy állapotot, amit a $\Psi(x,y,z,t=0)$ hull. fv. jellemez. Ez az idő függő Schr. egy. szerint változik. Adott $\hat{O}$ operátor s. fv-ei szerint sorfejthető:

$$\Psi(x,y,z,t) = \sum_k c_k(t)\,\Psi_k(x,y,z)$$

Ha $t = t_{mérés}$ esetén mérnénk $\hat{O}$-t és λ_ℓ értéket kapnánk, utána

$$\Psi(x,y,z,t) = \sum_k \Psi_k(x,y,z)\,\bar{c}_k(t),$$

ahol $\bar{c}_\ell(t_{mérés}) = 1$, $\bar{c}_k(t_{mérés}) = 0$ $k \neq \ell$.

A $|c_k|^2$ a λ_k mérés valószínűsége (állítottuk már korábban), akkor $\sum_k |c_k|^2 = 1$. Ez hogyan belátható: $\Psi = \sum_k c_k \Psi_k$, ahol $c_k = (\Psi_k, \Psi)$. Mat. áf.: $(\Psi,\Psi) = 1 = \left(\sum_k c_k\Psi_k, \sum_k c_k\Psi_k\right) = \sum_k c_k^* \sum_\ell c_\ell \underbrace{(\Psi_k\Psi_\ell)}_{\delta_{k\ell}}$. Ha k-t rögzítjük, akkor csak $\ell = k$ lesz nem 0, tehát:

$$\boxed{1 = \sum_k c_k^* c_k^* = \sum_k |c_k|^2}$$

Mi $\hat{O}$ várható értéke?

$$\bar{O} = \sum_k |c_k|^2 \lambda_k = (\Psi, \hat{O}\Psi)$$

Mi $\hat{O}$ szórása?

$$\Delta O = \sqrt{\overline{O^2} - \bar{O}^2} = \sqrt{(\Psi, \hat{O}^2\Psi) - (\Psi, \hat{O}\Psi)^2}$$

Sorban - kell venni a statisztikát kell csinálni.

Az időfüggő Schr. egy. egy spec. megoldása:

Stacionárius állapotok

Kényegében időtől független állapotok, a hull. fv. spec. módon függ az időtől.

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

A változókat lehet szeparálni:

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,t)\,T(t) \qquad \text{, amiacc - en. s.fv-t fog adni}$$

$$\frac{\hbar}{i}\frac{dT}{dt} = -\alpha \qquad -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi + V\psi = \alpha\psi$$

$$T(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha t} \qquad \alpha = E \text{ energiasajátérték.}$$

α jelentése: E s. é. Tehát a megoldás:

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\, e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

az idő függő Schr. egy. egy spec. megoldása. $\rho = |\Psi|^2$ - időfüggetlen; és általában $\hat{O}$ op. λ_n s.é mértékén a valószínűsége is állandó.

$$\hat{O}\varphi_1 = \lambda\varphi_1 \qquad \Psi = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\sum c_\lambda \varphi_\lambda \qquad W_\lambda = \left|e^{-\frac{i}{\hbar}Et}c_\lambda\right|^2 = |c_\lambda|^2$$

Ezek az időtől független állapotokat jellemzik. A hull. fv. ált. függ időtől, az exp. idő - függés a stac. állapotokat adja. (jelentése)

A Heisenberg-féle határozatlansági összefüggések

2 fiz. mennyiség $\hat{O}_1$, $\hat{O}_2$ op.-hal. Mérjük adott t időpontban O_1 és O_2-t. A későbbiekben majd kiderül, hogy érdekes dolog:

$$[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = i\hat{O}_3$$

(Az i azért van így, mert így $\hat{O}_3$ is hermitikus lesz.) Definiáljuk tovább az alábbi op.-okat:

$$\hat{O}_1' = \hat{O}_1 - \bar{O}_1$$

$$\hat{O}_2' = \hat{O}_2 - \bar{O}_2$$

És akkor a szórásnégyzetek:

$$(\Delta\hat{O}_1)^2 = (\psi, (\hat{O}_1')^2\psi)$$

$$(\Delta O_2)^2 = (\underbrace{\psi}_{\psi_1}, \underbrace{(\hat{O}_2')^2\psi}_{\varphi}) \leftarrow \text{skalár}$$

És a kommutátorok:

$$[\hat{O}_1', \hat{O}_2'] = i\hat{O}_3'$$

Legyen α valós és az alábbi skalárszorzatra:

$$\left(\underbrace{(\alpha\hat{O}_1' - i\hat{O}_2')\psi}_{\text{ezt átvisszük a másik oldalra}}, (\alpha\hat{O}_1' - i\hat{O}_2')\psi\right) \geq 0$$

$$\hat{O}_1'^{\dagger} = \hat{O}_1' \qquad \hat{O}_2'^{\dagger} = \hat{O}_2'$$

kommutátor $= i\hat{O}_3$

$$\left(\psi, (\alpha\hat{O}_1'^{\dagger} + i\hat{O}_2'^{\dagger})(\alpha\hat{O}_1' - i\hat{O}_2')\psi\right) = \left(\psi, \alpha^2\hat{O}_1'^2 + \hat{O}_2'^2 - i\alpha\underbrace{[\hat{O}_1', \hat{O}_2']}\psi\right) =$$

$$= \alpha^2\overline{\hat{O}_1'^2} + \overline{\hat{O}_2'^2} + \alpha\overline{\hat{O}_3} \geq 0$$

Hogy válasszuk α-t, hogy minimális legyen – mikor lesznek a szórásnégyzetek szorzata? α szerint deriválni kell:

$$2\alpha(\Delta O_1)^2 + \overline{O_3} = 0$$

Ez a feltétele, ebből α kifejezhető:

$$\alpha = -\frac{\overline{\hat{O}_3}}{2(\Delta O_1)^2}$$

Visszahelyettesítve a fenti egyenlőtlenségbe:

$$\frac{(\overline{\hat{C}_3})^2}{4(\Delta O_1)^4}(\Delta O_1)^2 + (\Delta O_2)^2 - \frac{(\overline{O_3})^2}{2(\Delta O_1)^2} \geq 0$$

$$\frac{1}{4}(\overline{\hat{O}_3})^2 + (\Delta O_2)^2(\Delta O_1)^2 - \frac{1}{2}(\overline{O_3})^2 \geq 0$$

$$(\Delta O_1)^2(\Delta O_2)^2 \geq \frac{1}{4}(\overline{\hat{O}_3})^2$$

$$\boxed{\Delta O_1 \Delta O_2 \geq \frac{1}{2}|\overline{O_3}|}$$

Érdemes példaként az impulzus-operátor esetében diszkutálni. pl.: $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ $\hat{x} = x$ $[\hat{p}_x, \hat{x}] = -i\hbar$

Tehát alkalmazva:

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

Megkaptuk a határozatlansági relációt. Általában minden olyan példában működik, amikor a kommutátor nem az identitás. De $\forall$ két fizikai mennyiségre áll fenn összefüggés.

Tétel: $[\hat{O}_1, \hat{O}_2] = i\hat{O}_3$, ha $\hat{O}_3$ nem tűnik el,

akkor teljesül, h. (ΔO_1 szórás):

$$\Delta O_1 \cdot \Delta O_2 \geq \frac{1}{2} |\bar{O}_3|$$

Alkalmazás:

$$\hat{O}_1 = \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad \hat{O}_2 = \hat{x} = x$$

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

↳ Univerzális állandó! Nem függ a mi kvantumrendszerünktől (állapotától)

Kv. mechanikában a mérési hiba nem tarthat a 0 felé. (Szórás: $m-t$ sokszor mérünk ugyanabban az állapotban tenni...)

Pl. $p = 9{,}5 \cdot 10^{-3}\,kg$ $\quad \Delta x = 10^{-6}\,m = 1\,\mu$

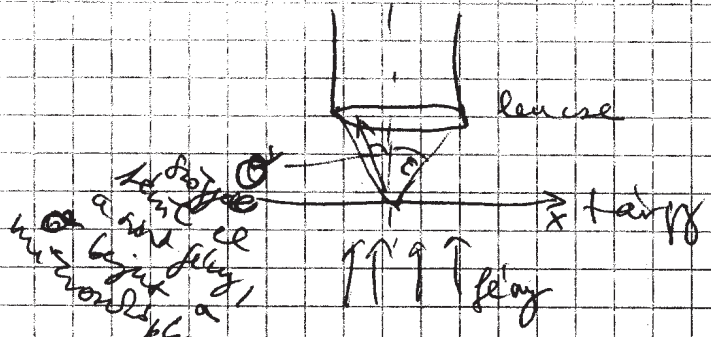
$$\Delta v_x = \frac{\Delta p_x}{p} \geq \frac{\hbar}{2p\Delta x} \sim 10^{-25}\,\frac{m}{s}$$ Kis sebességhiba

Heisenberg-féle mikroszkóp-tétel:

A mikroszkóp felbontása: $\Delta x = \frac{\lambda}{2\sin\varepsilon}$

λ: fény hullámhossza

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



$$\alpha \leq \varepsilon$$

Foton: $p_x = 0$ kerekítés

$$-\frac{h}{\lambda}\sin\varepsilon \leq p_x \leq \frac{h}{\lambda}\sin\varepsilon$$

Impulzus megmaradás: az elektron impulzusára

$$\Delta p_x = \frac{2h}{\lambda}\sin\varepsilon$$

$$\Delta p_x \Delta x = \frac{2h}{\lambda}\sin\varepsilon \cdot \frac{\lambda}{2\sin\varepsilon} = h = 2\pi\hbar \geq \frac{\hbar}{2}$$

↑ kisebb

Részecske megváltoztatja az állapotát.

32. §

Mellé határozatlanság reláció:

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

(Ny. mechanikai határozatlanság)

energia szórása

→ idő szórása ??
más értelme...
a rendszer jellemző adataival időbeli változását jellemző karakterisztikus idő!

Stacionárius áll-ban: $\Delta t = \infty$
$\Delta E = 0$

Bomló ψ részecske: időtől függ, a. elt van-e a részecske.

$$\int |\psi(t)|^2 \, dV = e^{-\frac{t}{\Delta t}}$$

Δt idő alatt körben $\frac{1}{e}$-ed részére a valószín.

(mert $\psi(t) \propto e^{-\frac{t}{2\Delta t}}$)

Δt: élettartam
Bomló részecske energiája nem határozott.

Az állapottól időbeli változása:

$\hat{O}$ fix vmy op-a, nem függ az időtől (nem t)

Átlaga: $\bar{O} = (\psi, \hat{O}, \psi)$ függhet az időtől.

Gyorsasága:

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

$$= \left(-\frac{i}{\hbar}\hat{E}\psi, \hat{O}\psi\right) + \left(\psi, \hat{O}\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{E}\psi\right)\right) =$$

$$= \frac{i}{\hbar}\left((\psi, \hat{E}\hat{O}\psi) - (\psi, \hat{O}\hat{E}\psi) \right) =$$

$$= \frac{i}{\hbar}\overline{[\hat{E}, \hat{O}]}$$

$\hat{E} = \hat{H}$ (Hamilton-op):

ha $[\hat{H}, \hat{O}] = 0 \Rightarrow \bar{O}$ állandó

ut'Halad.ban: $\frac{d\bar{O}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\overline{[\hat{H}, \hat{O}]}$

$$\frac{d\overline{x_i}}{dt} = \frac{i}{\hbar}\left(\Psi, [\hat{H}, \hat{x}_i]\Psi\right) \qquad x_i: \text{eg. általános koordináta}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{r})$$

↳ ezzel kommutál az x_i.

$$[\hat{H}, \hat{x}_i] = \left[\frac{\hat{p}^2}{2\mu}, \hat{x}_i\right] = \left[\frac{\hat{p}_i^2}{2\mu}, \hat{x}_i\right] =$$

Kommutátor:
$[\hat{O}_1^2, \hat{O}_2] = \hat{O}_1[\hat{O}_1, \hat{O}_2] - [\hat{O}_1, \hat{O}_2]\cdot\hat{O}_1$

$$= \frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_i\underbrace{[\hat{p}_i, \hat{x}_i]}_{\frac{\hbar}{i}} + [\hat{p}_i, \hat{x}_i]\hat{p}_i\right) =$$

$$= \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{\hat{p}_i}{\mu} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\hat{H}}{\partial\hat{p}_i}$$

$$\frac{d\overline{x_i}}{dt} = \left(\Psi, \frac{\partial\hat{H}}{\partial p_i}\Psi\right)$$

$$\frac{d\overline{p_i}}{dt} = -\left(\Psi, \frac{\partial\hat{H}}{\partial x_i}\Psi\right)$$

Vissza a Hamilton egyenletek a mechanikában!

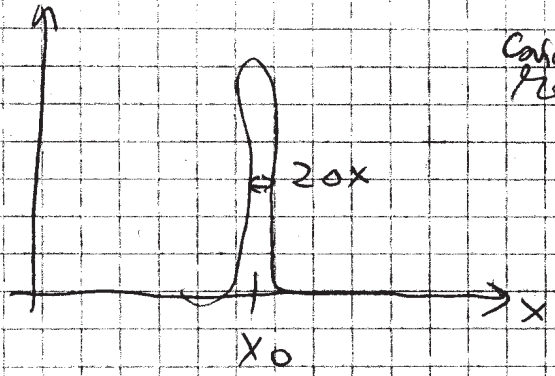
$$\frac{\partial\hat{H}}{\partial p_i} = \frac{\hat{p}_i}{\mu} \to \overline{\hat{p}_i} \to \frac{d\overline{p_i}}{dt} \text{ stb.} \Rightarrow$$

$$\mu\frac{d^2\overline{x_i}}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}$$

Newton-egyenlet analógiája: Ehrenfest-tétel

Mi az oka annak, hogy a klasszikus határesetben

$|\Psi|$



Csúcsos függvény x_0 helyen van jó közelítéssel.

$\underbrace{2\Delta x}_{\text{határozatlanság}}$

$[x_0 - \Delta x, x_0 + \Delta x]$

↓ lassan változnak.

Szabad tömegpont:

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

$$\Psi(x,y,z,t) = \psi(x,y,z)\,T(t)$$

$$T(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$\Delta\psi(x,y,z) + \frac{2\mu E}{\hbar^2}\psi = 0$$

$$\psi(x,y,z) = X(x)\,\Psi(y,Z(z)$$

$$X(x) = e^{i\alpha x}$$
$$\Psi(y) = e^{i\beta y}$$
$$Z(z) = e^{i\gamma z}$$

α, β, γ jelentése:

$$\hat{p}_x\,\Psi = \hbar\alpha\Psi \Rightarrow \alpha = \frac{p_x}{\hbar}$$ impulzus-sajátfüggvény

$$\Psi = A\,e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - Et)}$$

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\mu}$$

Sikerült leírni, de Broglie is ezt javasolta hozzárendelni az e^{-}-hoz.

$\int |\Psi|^2\,d\Omega = \infty$ ⇒ probléma: nem normálható.

Fizikailag elérhető, abszolút pontos impulzusú állapot csak extrapolációs úton állítható elő, nem normálható állapot.

$$\psi = \int dp^3\,\Psi(p_x,p_y,p_z)\,e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot r - Et)}$$ (Fourier-transzformáció)

$$(\psi,\psi) = \int dx \int dp'\,\Psi^*(p')\,e^{-\frac{i}{\hbar}(p'\cdot x - Et)} \cdot$$

$$\cdot \int dp\,\Psi(p)\,e^{\frac{i}{\hbar}(p\cdot x - Et)} = \langle \rangle$$

Neveretes integrál: $\int dx\, e^{\frac{i}{\hbar}x(p-p')} = \int dx\, e^{i\frac{x}{\hbar}\alpha} =$

$= (2\pi\hbar)^3 \delta(p-p')$

↑ Dirac-féle δ-fv.

$\int dp'\, \delta(p-p')$: p' helyére $p-t$ ír

$\rho \to = (2\pi\hbar)^3 \int dp\, |\Psi(p)|^2 +$ többi összeg $= 1$, ha

$\Psi(p) - t$ általában valamilyen.

Másik módszer:
Ha a vizsgálandó hely L oldalú kockát tesznek, és L jó nagy, akkor normálhatók állapotok lépnek fel. (dobozban zárt elektron).
Kell hozzá: periodikus határfeltétel:

$$A e^{\frac{i}{\hbar}(p_x(x+L) + p_y(y + p_z z - Et)} = A e^{\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z - Et)}$$

$$\frac{1}{\hbar} p_x L = 2\pi \cdot n_x \qquad n_{x,y,z} = \text{egész szám}$$

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x$$

hasonlóan: $p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y$

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z$$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$\int_{L^3} \psi^*_{\underline{n}'} \psi_{\underline{n}} dV = \delta_{n_x n_{x'}} \delta_{n_y n_{y'}} \delta_{n_z n_{z'}} \Longrightarrow$$

kockára

$$A = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} \text{ lesz.}$$

Ilyenek segítségével előállítható tetszőleges hullám.
Ha $L \to \infty$ a Fourier-sorból $\mathcal{F}$-integrál lesz.
(Ld. az elején azt írtuk fel.)

Fizikai jelentés: ∞ térfogatban a részecske(hullám) $|\text{hullámfv.}|^2 = 1$ valószínűséggel egyforma a megtalálásban valószínűség.

$\Longrightarrow \Delta x = \infty$

Legyen ψ_1 és ψ_2 állapot, a szuperpozíció:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad ; \quad |\psi|^2 = |c_1|^2|\psi_1|^2 + |c_2|^2|\psi_2|^2 + \begin{cases} + c_1 c_2^* \psi_1 \psi_2^* + \\ + c_1^* c_2 \psi_1^* \psi_2 \end{cases}$$

(a "keverési tag", amivel a Davisson-Germer kísérlet elektronjai interferálnak)

"a" paraméter: hullámhossz, amitől hullámszám (?) függ

Szabad részecske hullámfüggvénye: $t=0$

$$\psi = \frac{1}{(a\sqrt{\pi})^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

normált hullámfüggvény

Kell hozzá: $\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-x^2} = \sqrt{\pi}$ (Gauss-integrál)

Erre $\overline{p_x} = 0$

$\overline{p_x^2} \neq 0$

Nem energiasajátfüggvény.

$$\psi = \int d^3p\, e^{\frac{i}{\hbar} p\cdot x}\, \Psi(p)$$

ha $\Psi(p)$-t ismerjük, megadhatjuk a hullámfüggvényt tetszőleges időpontban

$$\psi(t) = \int d^3p\, e^{\frac{i}{\hbar}\left(p\cdot x - \frac{p^2}{2\mu}t\right)}\, \Psi(p)$$

itt eredmény: $\psi(t) = \frac{1}{\left[\sqrt{\pi}\left(a + i\frac{\hbar}{\mu a}t\right)\right]^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{2\left(a^2 + i\frac{\hbar}{\mu}t\right)}}$

Látni, h. $|\psi(t)|^2$ időfüggése: $e^{-\frac{x^2}{\alpha(t)^2}}$ marad, (originál legnagyobb, onnan lekerekedve csökken)

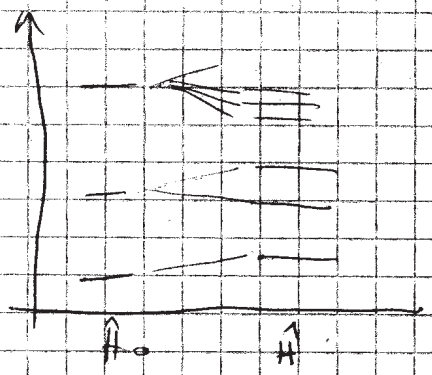
ahol $\alpha(t)^2 = a^2 + \frac{\hbar^2}{\mu^2}t^2$

Szétfolyik a hullámfüggvény: $t \to \infty \Leftrightarrow$ részecske lokalizáltsága

Perturbációszámítás (időtől független):

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ → ennek sajátértékeit próbáljuk meghatározni
egy m. ismert op-át ismertnek, de még tudjuk határozni a sajátértékeit → ismert

Nincs kanonikus módszer: Gyakorlottság a kv. mechanikában, a megoldásra is általában rádott hozzá.



Ha $\hat{H}'$ picit, nem sokkal térnek el $\hat{H}_0$-tól $\hat{H}$ sajátértékei.
Előfordulhat, h. egy degenerációnak 2 fele megy: felhasad 2 v. 3 energiára.

A) $\hat{H}_0$ sajátértékeit legyen nem elfajult

$\hat{H}_0 \varphi_k = E_{0k} \varphi_k$
ismert ⟹ ismert

$\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k$
ismeretlen

Technikai trükk: $\hat{H} \to \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ $\lambda \le 1$ valós
valós $\hat{H}'$ hatványsorba fejthető
Taylor-sorfejtés konkrétan paraméter.

Mindent λ-nak hatványsorba fejtünk ki:

$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \dots$

$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \dots$
↳ az energia sajátértékek sorfejtése

Behelyettesítés:

$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \dots) = (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \dots)(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \dots)$

λ minden hatványának az együtthatója zérus kell, hogy legyen.

λ^0: $\hat{H}_0 \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(0)}$ — ugyanaz volt, mint!

λ^1: $\hat{H}_0 \psi_k^{(1)} + \hat{H}' \psi_k^{(0)} = E_k^{(0)} \psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \psi_k^{(0)}$

λ^2: ...

λ^0-as egyenlet: $\Rightarrow$ $\psi_k^{(0)} = f_k$ $\quad E_k^{(0)} = E_{0k}$

Ez az ekt, amiből nincs perturbáció.

λ^1-es: $\Rightarrow$ ebből $\psi_k^{(1)} = \sum_l a_{kl}^{(1)} f_l$

↳ $\sum_l$ jelölés itt sfr-ei miatt

$$\sum_l a_{kl}^{(1)} \hat{H}_0 f_l + \hat{H}' f_k = E_{0k} \sum_l a_{kl}^{(1)} f_l + E_k^{(1)} f_k$$

Beszorozzuk skalárisan (balról) a f_m-mel (a perturbálatlan sfr-ek ortonormáltsága miatt alkotnak):

$$\sum_l a_{kl}^{(1)} (f_m, \hat{H}_0 f_l) + (f_m, \hat{H}' f_k) =$$

($\hat{H}_0 f_l = E_{0l} f_l$)

$$= E_{0k} \sum_l a_{kl}^{(1)} (f_m, f_l) + E_k^{(1)} (f_m, f_k)$$

($(f_m, f_l) = \delta_{ml}$, $(f_m, f_k) = \delta_{mk}$)

$$\sum_l a_{kl}^{(1)} E_{0l} \delta_{ml} + (f_m, \hat{H}' f_k) =$$

$$a_{km}^{(1)} E_{0m} = E_{0k} a_{km}^{(1)} + \delta_{mk} E_k^{(1)}$$

$$a_{km}^{(1)} (E_{0k} - E_{0m}) + \delta_{mk} E_k^{(1)} = \underbrace{(f_m, \hat{H}' f_k)}_{H'_{mk}}$$

↳ ez a $\hat{H}'$ mx mátrixelem a $\hat{H}_0$ sfr-ei által alkotott bázisban

Ha $m = k$:

$$\boxed{E_k^{(1)} = H'_{kk}}$$

elsőrendű energiakorrekció

(a perturbálatlan sfr. valós. dt-e a perturbálatlan all.-ban) általában is az elsőr. tag.

Ha $m \neq k$:

$$a_{km}^{(1)} (E_{0k} - E_{0m}) = H'_{mk}$$

↓ ez csak akkor nem végtelen, ha E_{0m} külön különböző

$$\boxed{a_{km}^{(1)} = \frac{H'_{mk}}{E_{0k} - E_{0m}}}$$

Ez megadja a sfr. elsőrendű korrekcióját.

Degenerált esetben:

$$E_{0r} - E_{0m} = 0$$

$$a_{rm}^{(1)} \cdot 0 = H_{mr}'$$

Így $a_{rm}^{(1)}$ bármi lehet, de csak akkor konvergens, ha

$$H_{mr}' = (f_m, \hat{H}' f_r) = 0$$

(Ekkor $H_{mr}' = 0$, $a_{rm}^{(1)}$ - tól független.)

Ugyanakkor az E_{0r} - hez tartozó degenerált sajátvektor ortogonalizálható, amit alkalmazhatunk, és $H'_{mr} = 0$, ha $m \neq r$, ezzel $\hat{H}'$ diagonális.

Tehát ha $\hat{H}'$ diagonális, akkor degenerált esetben is megoldható az eljárás.

Föl lehet írni a 2. közelítést ...

$$E_r = E_{0r} + H'_{rr} + \sum_{l \neq r}' \frac{H'_{lr} H'_{rl}}{E_{0r} - E_{0l}} + \dots$$

harmadrendűtől más is marad ...

$$\Psi_r = f_r + \sum_{m \neq r}' \frac{H'_{mr}}{E_{0r} - E_{0m}} f_m + \sum_{m \neq r}' \left(\sum_{l \neq r}' \frac{H'_{ml} H'_{lr}}{(E_{0r} - E_{0m})(E_{0r} - E_{0l})} - \frac{H'_{mr} H'_{rr}}{(E_{0r} - E_{0m})^2} \right) f_m - \frac{1}{2} \frac{|H'_{mr}|^2 f_r}{(E_{0r} - E_{0m})^2} + \dots$$

↳ a nem dég. eset visszajött.

B) degenerált eset: elvileg más eljárás.

$$\hat{H}^0 f_{rl} = E_{0r} f_{rl} \qquad l = 1, 2, \dots, p$$

Ezen sajátvektorok új ortonormált lineáris kombinációját, melyre $\hat{H}'$ diagonális lesz.

$$\Psi^0_{rl} = \sum_{m=1}^{p} c_{lm} f_{rm} \qquad l = 1, 2 \dots p$$

↓ Energia ↓ elsőrendű

↓ új sajátvektor mely f. rl van rá

→ régi sajátvektorok valamely lineáris kombinációja

A diagonalizálandó mátrix: $H'_{lm} = (f_{rl}, \hat{H}' f_{rm}) \rightarrow$

(c)

$$\det \begin{vmatrix} H'_{11} - E^{(1)} & H'_{12} & \cdots & H'_{1p} \\ H'_{21} & H'_{22} - E^{(1)} & & \\ \vdots & & & \\ H'_{p1} & & & H'_{pp} - E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

Általában p db. $E^{(1)}$ adódik (lehetnek egyenlők is) adott $E^{(1)}$ esetén a sorban - gyökhöz adják a megfelelő sajátvektort.

H'_{mm} ha - mind különböző, akkor mindegyik, a degen. $E^{(1)}$ adódik (?).

Stark-effektus:

Hidrogén: $\mathcal{E} = (0, 0, \mathcal{E})$ térben

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{r}}_{\hat{H}_0} \underbrace{- e\mathcal{E}z}_{\text{dip. elektromos tér pot.-ja}}$$

$\hat{H}'$

$\hat{H}_0$ sajátfv. $\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

$n=1$ nem degenerált.

$$E_1^{(1)} = \left(\psi_{100}, -e\mathcal{E} z \psi_{100} \right)$$

$\psi_{100} \underset{\text{arányos}}{\propto} e^{-\frac{r}{r_0}}$ [nem függ a szögtől

$$\propto \int r^2 dr \underbrace{d\vartheta d\varphi}_{\text{szögtől függő rész}} e^{-\frac{r}{r_0}} z\, e^{-\frac{r}{r_0}}$$

$d\Omega = \int_0^{\pi} d\vartheta \cos\vartheta \sin\vartheta = 0$ ←

$z = r\cos\vartheta$

↳ Nincs elsőrendű korrekció

$n=2$: degenerált set $\quad \ell=1 \quad m=1 \; 0, -1$

$\ell=0 \quad m=0$

Jelölés: $f_1=\psi_{200} \quad f_2=\psi_{210} \quad f_3=\psi_{211} \quad f_4=\psi_{21-1}$

$$\begin{pmatrix} H'_{11} & H'_{12} & \cdots \\ \vdots & & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H'_{11}=0 & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{21} & H'_{22}=0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H'_{33} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H'_{44} \end{pmatrix}$$

Mert: $\hat{H}' \propto z = r\cos\vartheta$

H' nem függ a ℓ (+M) (azimutszög), ezekből származási integrálok: $\Delta m = 0$

(a ϑ-t kiintegr. után az r-ben polinom $r\cdot$ polinom = rell. függvény)

Mert $z=r\cos\vartheta \propto Y_{10}$

$\Delta\ell = 1$

$\Rightarrow H'_{11}=0$

$H'_{22}=0$

$$H'_{12} = H'_{21} = \int dV \underbrace{\left(\frac{1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{2r}{r_0}\right)e^{-\frac{r}{r_0}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}_{f_1} \cdot$$

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

$\int r^2 dr \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ ← ϑ-ban r ← 2π

$$\cdot\left(-e\mathcal{E}\frac{r\cos\vartheta}{z}\right)\left(\frac{1}{r_0}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2r}{r_0\sqrt{3}}e^{-\frac{r}{r_0}}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\cos\vartheta =$$

$$= \frac{3}{2}e\mathcal{E}r_0$$

er vmi gömbfv...

$$\begin{vmatrix} 0 & \frac{3}{2}e\mathcal{E}r_0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2}e\mathcal{E}r_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

1. saját $= E_2^{(1)} = \frac{3}{2}e\mathcal{E}r_0$

s.vektor: $\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

Ennek deg. volt az energiaja. Ebből kettő deg. marad, mert megváltozik — 3 féle energiaminta lesz a deg. térben felbontódik.

2. saját $= -\frac{3}{2}e\mathcal{E}r_0$

$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

3., 4. s.vekt:

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

Eredmény értelmezése:

E_2 a lineáris Stark-effektus.

H_2-vel $\Delta E = -\vec{p}\vec{E}$

ΔE: energia megváltozása; $\vec{p}$: dipólmom. sűrűség (polarizációs vektor); $\vec{E}$: el.tér

Ugy néz ki hogy alapállapotú elektronos dipol nem van. Ez fura, mert általában $\vec{p} \sim$ Energia, és az elsőrendű $\sim E^2$ ill ... (?)

↓

A többi atomnál $E_{n,l}$ függ l-től is, még csak m-től sem függ degeneráció.

A perturbációszámításban 1. közelítésben $E^{(1)} = 0$.

Másodikra közelítés: $E^{(2)} \propto E^2$

$\rightarrow \vec{p} \propto \vec{E}$, ahogy megkaptuk.

Kvantum 06.06.

Elektronspin:

Kísérlet: mágneses vizsgálata
Stern - Gerlach - kísérlet

Klasszikus térben: $U_{mágn} = -\underline{M} \cdot \underline{H} = -M_z H_z$
(kölcs. hatás energiája, mágn. nyomaték, mágneses tér)

Kísérlet eredménye nem magyarázható

ha $\underline{M} = (0,0,M_z)$

El.din.-ből ismert, hogy mágn. tölt. $\underline{L}$ impulzusmomentum-nal:

$$\underline{M} = -\frac{e}{2mc}\underline{L}$$ mágn. nyom. is van.

Köráram:

$$|\underline{L}| = |\underline{r} \times \underline{v}| = mrv$$

$$I = e\rho v$$ (térfogati sűrűség · sebesség)

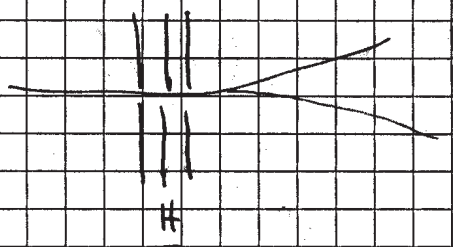
$$|\underline{M}| = \frac{1}{2c}\left|\int r \times j \, dV\right| =$$

$$= \frac{e}{2c}\int \rho r v \, dV = \frac{e}{2m}|\underline{L}|$$ ⌋

Stern-Gerlach-kís.: inhom. mágn. térben mágn. nyom-ra hatás erő:

$$\underline{F} = (\underline{M} \cdot \text{grad})\,\underline{H} = M_z \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

ha z irányban inhomogén



Szétválasztás L_z értékének megfelelően történik el.

$(2l+1)$ lehetséges történet, de van olyan eset, mikor 2 lehetséges történet el.

Adott l-re $m(L_z)$ $2l+1$ = páratlan nyom eltérést ad. De a részecskéken Ag esetén 2 folt!
Elképzelés: e^--nak pályamomentum mellett van egy másik impulzusmomentuma is.

$$\underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$$

S_z lehetséges értékei: $-\frac{\hbar}{2}, +\frac{\hbar}{2}$

Nincs klasszikus fizikai megfelelője.

Hogyan lehet leírni? Feltevés:

$\hat{S}_i$ kommutátorai olyanok, mint $\hat{L}_i$ komm.-ai.

$$\left.\begin{aligned}&[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \\ &[\hat{S}_i, \hat{x}_j] = [\hat{S}_i, \hat{p}_j] = 0 \\ &[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0\end{aligned}\right\} \text{kommutál}$$

$\hat{\underline{J}} = \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}$ teljes impulzusmom. $\Longrightarrow$

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

$$[\hat{J}_i, \hat{\underline{J}}^2] = 0$$

Lehet igazolni a korábbi szép pofás-jutalat! ($\hat{J}_z$ és $\hat{J}^2$)

+ spinoperátorok olyanok, h.

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2}\sigma_i \qquad \sigma_i: \text{Pauli-mátrixok}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$\hat{S}_z$: csak $\pm\frac{\hbar}{2}$ lehet!

Milyen hullámfv-ek hatnak?

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix} =$$

$$= \psi_\uparrow(\underline{x}, t)\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_\downarrow(\underline{x}, t)\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\hat{S}_z$ ill. σ_z-vel $\Longrightarrow$ sajátvektorai $\Longrightarrow$ $\psi_\uparrow$ és $\psi_\downarrow$ időfüggetlen + időspill-ban adja annak valószínűségét, h. $\frac{\hbar}{2}$ s.dt. állapotban van a rsz (?), és $\psi_\downarrow$ adja a $-\frac{\hbar}{2}$ szám-ú dll. valószínűséget.

+ Skalárszorzat definíciója:

$$(\psi_1, \psi_2) = \int dV \left(\psi_{1\uparrow}^* \psi_{2\uparrow} + \psi_{1\downarrow}^* \psi_{2\downarrow}\right)$$

Einstein–de Haas–Zöchelet: varsbergeit alrau folyik, midőn vas, acélmágnes fordulásba megy, mert impulzusmomentum fordítja. Ebben impulzusmom. tartóit, ugyanakkora ellentétes mechanikai impulzusmom. is megy, lehet szonaridőt létrehozni szórás, jól mérhető.

Indukció:

$$\hat{\underline{M}}^s = -\frac{e}{mc}\hat{\underline{S}}$$

↳ spinhez tartozó mágneses nyom.

$$\hat{\underline{M}} = \hat{\underline{M}}^L + \hat{\underline{M}}^S = -\frac{e}{2mc}\hat{\underline{L}} - \frac{e}{mc}\hat{\underline{S}}$$

M_z lehetséges értékei: $-\frac{e}{2mc}\hbar m - \frac{e\hbar}{mc}\frac{1}{2}S_z$

$$m = -\ell, -\ell+1 \ldots \ell-1, \ell$$

$$S_z = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$$

A teljes impulzusnyom.: $\hat{\underline{J}} = \hat{\underline{L}} + \hat{\underline{S}}$

$\hat{\underline{J}}^2$ lehetséges értékei: $j(j+1)\hbar^2$

$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \ldots$ ← ha van egy elektron

$0, 1, 2 \ldots$ ← ha nincs e⁻

$\hat{J}_z$ lehets. ért.: j_z

$$j_z = -j, -j+1 \ldots j-1, j$$

ÖNTÖS: Ha adott Ψ (állapot egy adott kvantumszám-e), akkor $\hat{\underline{L}}^2, \hat{L}_z$ és $\hat{\underline{S}}^2, \hat{S}_z$ sajátállapot, akkor Ψ általában nem $\hat{\underline{J}}^2$ s.állapot, csak $\hat{J}_z$ s.állapot.

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

$$\hat{J}_z\Psi = \hat{L}_z\Psi + \hat{S}_z\Psi = \hbar m\Psi + \hbar S_z\Psi = \hbar(m+S_z)\Psi$$

(Ψ: $\hat{L}_z$-s.állapot $\hbar m$ s.érték; Ψ: $\hat{S}_z$-s.állapot $\hbar S_z$ s.érték; Ψ: $\hat{J}_z$-s.állapot $\hbar(m+S_z)$ s.érték)

$\hat{\underline{J}}^2$-re nem ilyen egyszerű, mert van egy vegyes tag is...

pl. $m = \ell$ $\quad S_z = \frac{1}{2}$ (maximális értékek)

$j_z = \ell + \frac{1}{2}$ (→ j_z-nek ez a max. értéke)

$j = ?$ ← legalább annyi, mint j_z. ⇒ $j = \ell + \frac{1}{2}$

pl. $m = \ell - 1$ $\quad S_z = \frac{1}{2}$

$j_z = \ell - \frac{1}{2}$

pl. $m = \ell$ $\quad S_z = -\frac{1}{2}$ $\quad j_z = \ell - \frac{1}{2}$

ez már az állapot! Ennek egy adott lin. kombinációja $j = \ell + \frac{1}{2}$ $j_z = \ell - \frac{1}{2}$ ⇔

⇒ ha ezek antiparallelis lin. vanak $j = l - \frac{1}{2}$ $j_z = l - \frac{1}{2}$

Ennek nincs imp. mom. analógja

Adott 2 fajta L_1, L_2 imp. mom. operátor.
Milyen a teljes m. imp. mom-a?
↳ L

Állítás: $L = L_1 + L_2, L_1 + L_2 - 1, \ldots, |L_1 - L_2|$
ezek a lehetséges értékei

Példa:

$L_1 = \frac{1}{2}$, $L_2 = \frac{1}{2}$

Szorzat - hullámfv-ek $\psi_{s_1^z} \cdot \psi_{s_2^z}$

A feladat mondja: a teljes imp. mom. lehetséges értékei

$L = 1, 0$

$L = 0$ állapot: $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi^1_{\frac{1}{2}} \psi^2_{-\frac{1}{2}} - \psi^1_{-\frac{1}{2}} \psi^2_{\frac{1}{2}}\right)$

1. e⁻ hull. fv-e $\frac{1}{2}$ pálya d. $\frac{1}{2}$ spinnel

2. e⁻ hull. fv-e $-\frac{1}{2}$ spinnel

$L = 1$ állapotok: $\psi^1_{\frac{1}{2}} \psi^2_{\frac{1}{2}}$ $L_z = 1$

$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi^1_{\frac{1}{2}} \psi^2_{-\frac{1}{2}} + \psi^1_{-\frac{1}{2}} \psi^2_{\frac{1}{2}}\right)$ $L_z = 0$

$\psi^1_{-\frac{1}{2}} \psi^2_{-\frac{1}{2}}$ $L_z = -1$

Miért van még a Zeeman-felhasadás a klasszikusban?
⇒ nagy imp. mom. - ől esetén. Ha L nagyon nagy a $\hbar$ - hoz képest, akkor nem számít, hogy diszkrét az értékei, folytonosnak tekinthető.

Itt elérhető állapotegyenlet (spin figyelembevételével):

Pauli - egyenlet

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\underline{r}) + \underbrace{-e\Phi(\underline{r})}_{\text{el. pot.}} +$$

$$+ \frac{e}{2\mu c} \hat{H}(\underline{L} + 2\underline{S}) +$$

↑ mágneses tér

$+ \hat{H}$-ban négyzetes tagok +

+ egyéb finomságok

pl.: $\phi = \frac{Ze}{r}$ $\quad \underline{H} = (0,0,1)$ stac. alkapt

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\Psi + \frac{e}{2\mu c}\left(\hat{L}_z + 2\hat{S}_z\right)H\Psi -$$

$\Psi = \Psi e^{-i\omega t}$ időfüggő

$$- \frac{Ze^2}{r}\Psi = E\Psi \quad \text{Pauli-egyenlet}$$

Megoldása: $\Psi_{n,l,m\uparrow} = \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} \frac{1}{r} P_r^l\left(\frac{2r}{r_0}\right) e^{-\frac{r}{r_0}} \cdot$

$\leftarrow z = +\frac{1}{2}$ $\quad$ polinom, radiális függ. fv-ben

$$\cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

$\leftarrow z = -\frac{1}{2}$ $\quad \Psi_{n,l,m\downarrow} = \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} \cdot \frac{1}{r} P_r^l\left(\frac{2r}{r_0}\right) e^{-\frac{r}{r_0}} \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi)$

Ezen s.fv-ei az L-nek, Sz-nek közös sajátfv-ei is egyben.

Energiasajátért:

$$E_{n,l,m,S_z} = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} - \frac{e\hbar}{2\mu c} H(m + 2S_z)$$

l-től nem függ $\quad$ normális Zeeman-eff. $\quad S_z = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$ lehet

---

Általános esetben tudjuk, hogy a spin-pálya kölcs. miatt:

$$\hat{H} = \text{a előző} + \frac{e}{2\mu^2 c^2 r}\frac{d\phi}{dr}\underline{L}\cdot\underline{S}$$

$$\underline{\hat{L}}\cdot\underline{\hat{S}} = \frac{1}{2}\left(\underline{\hat{J}}^2 - \underline{\hat{L}}^2 - \underline{\hat{S}}^2\right)$$

Olyan s.fv.-ek lesznek, amik $\hat{H}^2$, $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ simultán s.fv.-ei. (mindnek s.fv.-ei)

j lesz a jó kv.szám.

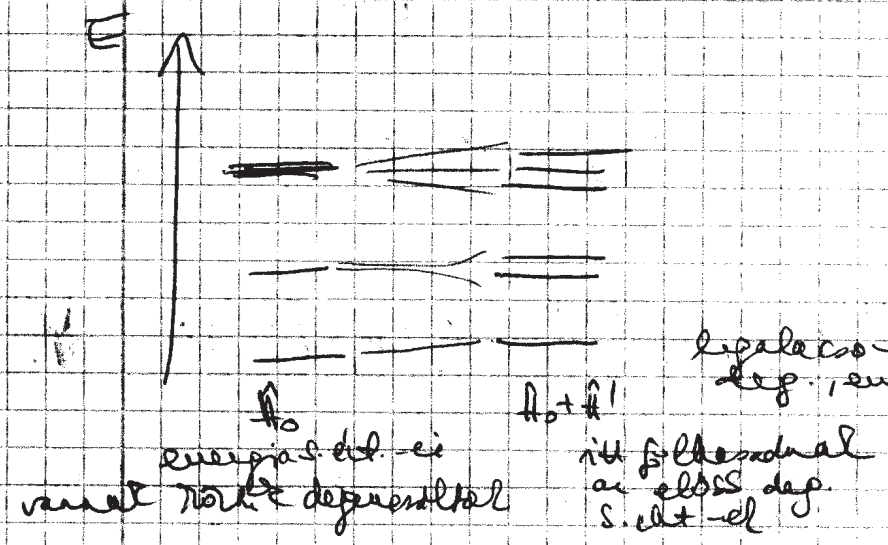
Ez adja az anomális Zeeman-eff.-t.

Legfontosabb: zavart hullám perturbációszámítás
G energia s. áll.-el kezdjük megoldani a
molekulát. 4 db konzervatív s. fv.-el
kezdi egyelőre mit is van... a lényeg
ez jó. (kezdő lépés)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

$\hat{H}$: ismert a szám.-ra és a s. áll.-ra

$\hat{H}_0$: "nincs" "csak"



legalacsonyabb s. áll. állandó adm
dep., ennek elérése nincs megadva
sincs

energia s. áll.-ei
vannak nagyon degenerált

$\hat{H}_0 + \hat{H}'$
zavart felharmonikus
az előző dep.
s. áll.-el

perturbálatlan
spektrum

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{3}{2}e\xi r_0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{2}e\xi r_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

3. sajátérték $E_2^{(1)}$ $\quad \frac{3}{2}e\xi r_0 \quad -\frac{3}{2}e\xi r_0 \quad 0 \quad 0$

3. vektor.

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

ξ a lineáris Stark effektus

$\sim$ el. tér

$$\Delta E = -\underline{P} \cdot \underline{E}$$

↑ energia ↑ dipól momentum

így írni, hogy állandó elektromos dipól nem. van.

A többi atomnál $E_{n,l}$, így csak m - ben van degeneráció.

A perturbációszámítás 1. közelítésben $E^{(1)} = 0$

2. közelítésben $E^{(2)} \sim \underline{E}^2$ ← elektromos tér

így $\underline{P} \sim \underline{E}$

11. előadás ⟵ május 04.22. helyett

Többtest probléma

spin változó

Jelölés: $\psi = \begin{pmatrix} \psi_\uparrow \\ \psi_\downarrow \end{pmatrix} \longleftrightarrow \psi(x, y, z, s)$

$\psi(\underline{r}, 1) = \psi_\uparrow \qquad \psi(\underline{r}, 2) = \psi_\downarrow$

$$(\psi, \psi) = \sum_s \int dV \, \psi^*(\underline{r}, s) \, \psi(\underline{r}, s)$$

N db részecske: $\mu_1, \mu_2, \dots \mu_N$ koordináták

$x_1, y_1, z_1, s_1 \qquad x_N, y_N, z_N, s_N$

$$\Psi = \Psi(t, x_1 \dots z_N, s_1 \dots s_N)$$

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

$$\hat{H} = \hat{E}_k + \hat{V} + \hat{U}$$

$\hat{E}_k$: kinetikus energia; $\hat{V}$: külső erők potenciálja; $\hat{U}$: részecskék közti kölcsönhatás potenciálja

$$\hat{E}_k = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{l=1}^{N}\frac{1}{\mu_l}\Delta_l$$

$$\hat{V} = \sum_{l=1}^{N} V_l(\underline{r}_l)$$

$$\left(U_{lk}(\underline{r}_l - \underline{r}_k) = U_{kl}(\underline{r}_k - \underline{r}_l)\right)$$

$$\hat{U} = U_{12}(\underline{r}_1 - \underline{r}_2) + U_{13}(\underline{r}_1 - \underline{r}_3 + \dots =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\substack{k,l=1 \\ k\neq l}}^{N} U_{kl}(\underline{r}_k - \underline{r}_l)$$

Nem vettünk spin függést a potenciálokban (egyszerűsítés)

Stacionárius megoldás:

$$\Psi = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\psi(x_1 \dots s_N)$$

Ha $\hat{H}$ spin független, a spin és koordinátafüggő részek szétválaszthatók:

$$\psi(x_1 \dots s_N) = \Phi(x_1 \dots z_N)\chi(s_1 \dots s_N)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\mu}\frac{1}{\mu_l}\Delta_l + \sum V_l + \frac{1}{2}\sum_{k\neq l}U_{kl}\right]\Phi = E\Phi$$

Atomos részecskék, Pauli elv

$$\mu_l = \mu, \qquad V_l(\underline{r}_l) = V(\underline{r}_l) \qquad \left(\underline{r}_l = (x_l, y_l, z_l)\right)$$

$$U_{1,2}(\xi_1, \xi_2) = U_{1,3}(\xi_1, \xi_2) = \dots = U(\xi_1, \xi_2)$$

$$\hat{H} = \sum_{\ell=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_\ell + V(\xi_\ell) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq \ell} U(\xi_k, \xi_\ell) \right)$$

<u>Alapfeltevés:</u> fromos részecskék egymástól nem különböztethetők meg.

Ha elképzeljük, hogy a $t = 0$ - ban e_1 elektron jó közelítéssel ν_1 - ben van, e_2 elektron jó közelítéssel ν_2 - ben van, később $t \neq 0$ - ban minden ν_3 - ban található egy elektront, nem mondható meg, hogy ez e_1 vagy e_2 volt - a

A kvantummechanika formalizmusa ezt nem tudja az antimatilman. $\Psi_1 = \Psi(\xi_1, \dots \xi_k \dots \xi_\ell \dots, t)$ megoldás

$$\Psi_2 = \Psi(\xi_1, \dots \xi_\ell, \dots \xi_k, \dots, t)$$ ez is megoldás

Ψ_1 és Ψ_2 ugyanazt a fizikai állapotot kell, hogy jelentse.

$$\Rightarrow \Psi(\xi_1, \dots \xi_k \dots \xi_\ell \dots, t) = e^{i\alpha(k,l)} \Psi(\xi_1, \dots \xi_\ell \dots \xi_k \dots, t)$$

$\alpha(k,l) =$ valós

$$\Psi(\xi_1, \dots \xi_2, \dots \xi_\ell, t) = e^{i\alpha(k,l)} \Psi(\dots \xi_\ell \dots \xi_k \dots, t) =$$

$$= e^{2i\alpha(k,l)} \Psi(\xi_1, \dots \xi_k \dots \xi_\ell \dots, t)$$

$$\Rightarrow e^{2i\alpha(k,l)} = 1 \quad \text{azaz} \quad e^{i\alpha(k,l)} = \pm 1$$

A jó hullámfv. $(\Psi_{0K})_{as} = \sum_{\alpha} \Psi_{K\alpha_1}(\xi_1) \cdots \Psi_{K\alpha_N}(\xi_N)$ ...

$$(\Psi_{0K})_{as} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{K1}(\xi_1) & \Psi_{K1}(\xi_2) & \cdots & \Psi_{K1}(\xi_N) \\ \Psi_{K2}(\xi_1) & \Psi_{K2}(\xi_2) & \cdots & \\ \vdots & & & \\ \Psi_{KN}(\xi_1) & \cdots & & \Psi_{KN}(\xi_N) \end{vmatrix}$$

Slater determináns

Atomok esetén $\Psi_{ll}(\xi)$ fv. neve az elektronpálya

A (perturbáló, törölhetés) az elektronpályák H- nem hullámfv-el (~~nagyon~~ perturbációszámításban)

Fontos (idézés): az elektronpályák nem egyértelműek

A Pauli-elv eredeti megfogalmazása: 2 (vagy több) elektron kvantumszámai nem lehetnek ugyanazok. (GdH)

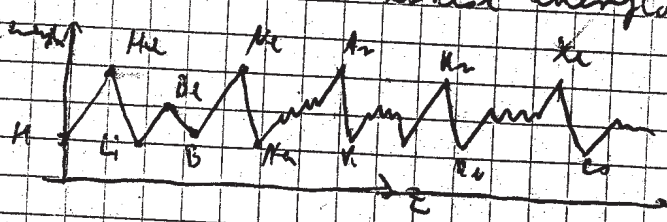
Ugyanis: ha igen, akkor a Slater determináns zérus.

Periódusos rendszer

Az atomok alapállapotának az elektron konfigurációját vizsgálja

Kémiai rendszámmal a tulajdonságok periódusosan változnak

pl: az utolsó elektron kötési energiája



Egy elektron van az egyes csoportokban:

1s 2db

A hullámfv a részecskék cseréjére szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus.

Pauli elv: Egész spin esetén a hullámfv a részecskék cseréjére szimmetrikus.

Fél spin esetén a hullámfv a részecskék cseréjére antiszimmetrikus

egy se szimmetrikus is se antisz.

Az időfüggő Schrödinger egyenlet (antiszimmetrikus) megoldása legyen $\Psi_m(\xi_1, \ldots, \xi_N, t)$

Lineáris kombinációval képezhető:

$$\Psi = \sum_{\substack{\alpha_i \\ \text{permutáció}}} C_\alpha \Psi_m(\xi_{\alpha_1}, \ldots, \xi_{\alpha_N}, t)$$

Bozonok esetén $C_\alpha = 1$

Fermionok esetén $C_\alpha = \pm 1$ páros ill. páratlan permutációra

Ez már tudja a Pauli elvet

Perturbációszámítás:

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$

Tfh az $\hat{H}^0$-ra ismert

$$\hat{H}_0 = \sum_\ell \hat{H}_0(\ell) \qquad \hat{H}_0(\ell) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_\ell + V(\xi_\ell)$$

sajátfv: $\psi_{x_\ell}(\ell)$, sajátérték: E_{0x_ℓ}

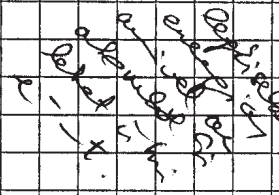
A szimmetrikus (antiszimmetrikus) megoldás

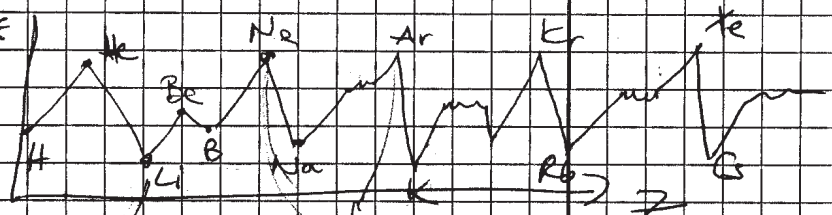
$$\psi_{0x} = \prod_{\ell=1}^{N} \psi_{x_\ell}(\ell) \quad , \quad E_{0x} = \sum_{\ell=1}^{N} E_{0x_\ell}$$

* Pauli-elv eredeti megfogalmazása: 2 (ua. 188)
elektron részecskéinek nem lehetnek megegyezők.
⇔ 4 db: n, mellék, mágneses, spin

Ha megegyeznek a kv.-számok, akkor a Slater-det = 0.

Periódusos r.: az atomok alapállapoti elektron konfigurációját írogatjuk.
Növekvő rendszámmal a következő elektronok
pl. az alsó e⁻ kötési energiája





H-nem hullámfv-ekből építjük fel az atomokat (Slater-det)

(3 db e⁻ lépcsőt a H-é-hez hasonlít) alacsony C6-pot-t ⇒ 2 pár. után új lépcső az energiája...

nemcsak: rendszámban van kötési energia

Mán e⁻ van az egyes héjakon:

héjak	pályák	darab
1.	1s	2 db (mert 2 féle spinkv. szám lehet)

Ásvány. ↓ $\ell=0$

2. 2s, 2p 8 db ((1+3)·2)

3. 3s, 3p, (3d) 8 db

↓ $\ell=2$

De valójában: $E_{3s} < E_{3p} < E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$

4. 4s, 3d, 4p 18 db

5. 5s, 4d, 5p 18 db

6. 6s, 4f, 5d, 6p 32 db

7. 7s, 6d, 5f ...

nem vesz részt a kötésben, de kis módosítással még lehet elveni a periódusos rendszert

Az atomok hal.-ainak nagy része (pl. kémiai hal.-ok) az elektronhéjak közös részt használ meg.
A d és f e⁻-ok az s és p el. árnyékolásában részesülnek, ezért a magukhoz tőlük távolabb eső e⁻-ok kötődnek (alkímiai csoportok) nagyon hasonlóak.
Az s és p e⁻-ok felületközelre eléggé hasonlóak, így ezek a periódusok (főcsoportbeli elemek) nagyon hasonlóak.
(Reménnyel az s és p kapcsolatban hasonlítanak.)

Héjak a hullámfv-ekből

ut d és f felhéjak keverése következik.

pl. $d^1 s^2$ után $d^{1+1} s^2$ helyett előfordul $d^{1+2} s$ v. d^{1+2} ...
(nézz)

ut különböző elemek e^--konfigurációi és teljes spin, teljes pályamomentum, teljes imp. mom. tömegben megtalálhatók.

Hélium-atom:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) - 2e^2\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

(Δ: 2 e^--ian; 2: 2 e^--magtól való távolság)

$$\hat{H}' = U = \frac{e^2}{r_{12}} \rightarrow 2\,e^-\text{-közti Cs-pot}$$

(r_{12}: 2 e^- távolsága)

$$\hat{H}_0 \phi_0 = E^0 \phi_0$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

$$\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - 2e^2\frac{1}{r_1}$$

Ff.-e: $\phi_e(\vec{r}_1)$ (csak $\vec{r}_1$-től függ, és a megfelelő energia is csak e-től függ)

$$\phi^0_{er}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_e(\vec{r}_1)\phi_r(\vec{r}_2)$$

$$\phi^0_{re}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_r(\vec{r}_1)\phi_e(\vec{r}_2)$$

$$C_1 = (\phi^0_{re}, \hat{H}'\phi^0_{re})$$

$$K_1 = (\phi^0_{re}, \hat{H}'\phi^0_{er})$$

$$K_2 = (\phi^0_{er}, \hat{H}'\phi^0_{re})$$

$$C_2 = (\phi^0_{er}, \hat{H}'\phi^0_{er})$$

Nem felelnek: $K_1 = K_2 = K$, $C_1 = C_2 = C$

ut mátrix, amit diagonalizálni kell (perturbációszámítás).

Ha nem lép fel a spin, akkor a hely- és impulzusfüggvények szorzatával kell számolni.

$$\begin{vmatrix} C & K \\ K & C \end{vmatrix}$$

S. eset: $E^{(1)} = C + K$

sp.f.: $\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$

T. eset: $E^{(2)} = C - K$

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

Energia:

$$E_\pm = E_k + E_e + C \pm K$$

$$C = \int |\phi_k(\vec{r}_1)|^2 \, |\phi_e(\vec{r}_2)|^2 \frac{e^2}{r_{12}} \, d\vec{r}_1 \, d\vec{r}_2$$

↳ a 2 e⁻ közötti Cs-pot. állandósítja

- Rest: $|\phi_k(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_{1,2}$ → megfelelő térrész az $d\vec{r}_1$ körüli térfogatban

$$K = \int \phi_k^*(\vec{r}_1) \, \phi_e(\vec{r}_1) \, \phi_e^*(\vec{r}_2) \, \phi_k(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

↳ a részecskék közös hatás (nincs megkülönböztetés jelentése). Nincs mechanikai ellentétes.

Megfelelő hullámfv.-ek:

$$\phi_+^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_k(\vec{r}_1) \phi_e(\vec{r}_2) + \phi_e(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) \right)$$

$$\phi_-^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_k(\vec{r}_1) \phi_e(\vec{r}_2) - \phi_e(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) \right)$$

ϕ_+^0 = minimum, tehát antiminimum. spin hullámfv. hull hosszú, a. az egész antiminimum. lépjen (teljes spin: 0)

ϕ_-^0 = antiminimum, minimum spin hullámfv. hull (teljes spin: 1)

↳ 3 állapot ~~is~~ is le, spin: $-1, 0, 1$

Hasadlapokban a He-atom triplett állapota.
(Pauli-elv következtében ez.)

Kvantum

Ab-ális kat. / szerelődés / kötés kat. 05.04.

He leírás: $2e^-$, #-mag, mulldurfr-egyl. $E_\pm = E_1 + E_2 + C \pm K$ — az elhanyagolás

tartozó hull-fv-ek: $\phi_+ \cdot \chi_{\uparrow\downarrow}$ $S=0$ parahelium

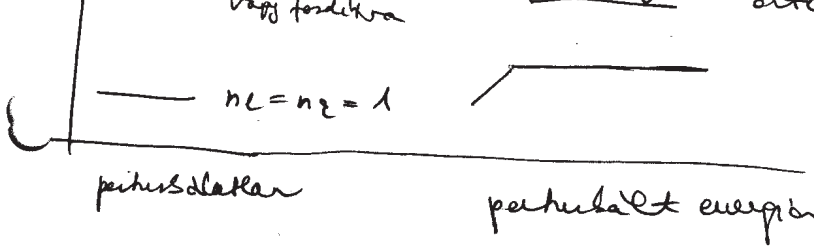
ϕ_+: térmaradékos; $\chi_{\uparrow\downarrow}$: antisimm. spin-kifejtés (Pauli elv teljesül)

ϕ_-: antisimm. · $\chi_{\uparrow\uparrow}, \chi_{\uparrow\downarrow}, \chi_{\downarrow\downarrow}$ simm. $S=1$ orthohelium

↑ para- és orthohelium közötti nincs sugárzásos átmenet (kiválasztási szabály)

Mágneses térben (Zeeman-eff.): 3 energiaszintre hasad fel az orthohelium

Energiaszintek:



alapállapotban: parahelium, mert ortho nincs:

$$\phi_- = (\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1)\frac{1}{\sqrt{2}} = 0, \text{ ha } 1=2$$

↓ E_2 a Pauli-elv leghamarabb szétszakító gerjesztés!

Könnyen mérhető: ionizációs energia

$$E_{He^+} - E_{He} = \frac{3}{4}\frac{e^2}{r_0}$$

↑ alapállapotra

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E_1|}}$$ ← Ezt is lehet számolni az $E_\pm$ képletekből.

Így lehetne magyarázni az egész periódusos rsz, ha az e^--ok közti köl. hatást figyelmen kívül hagyjuk.

Eddig perturbációszámítást használtunk az energiaszintek eltolódásának számolására.

Most: **variációs módszer** — szeretnénk az energia s.ért-ek meghatározásához

Alapállapot esete: ismert $\hat{H}$ energia-operátorra a sajátfv-ek

nem ismert E_n, φ_n s.ért és s.fv-ek

Bármely hull-fv $\psi = \sum_1 a_n \varphi_n$ kifejthető, legyen $\int|\psi|^2 dx_1 \ldots = 1$ (normálás)

$$(\psi, \hat{H}\psi) = \sum_1 |a_n|^2 E_n \geq \sum_1 |a_n|^2 E_0 = E_0$$

↳ alapállapot energiájánál a legkisebb. $\sum_1 |a_n|^2 = 1$

$$\Rightarrow E_0 \leq \int \psi^* \hat{H} \psi \, dx_1 \ldots$$ ← energiaátl. várh. ért.-e. Módszer: próbafüggvényt

E_0-t keresni, a legkisebb ért. átlagértéket ad a legjobb közelítése az alapállapoti energiának. A minimum variációszámítással adódik.

Praktikusan: legyen $\psi(x_i; \underbrace{\alpha_1 \ldots \alpha_p}_{\text{paraméterek}})$ próbafv.: $(\psi, \hat{H}\psi)$-t α_i-k fv-ének minimalizáljuk.

$$\frac{\partial(\,)}{\partial \alpha_i} = 0$$

Ezzel lehet magasabb energiát is közelíteni:

$\psi = \sum_{n\neq 0} a_n \varphi_n$, azaz $(\psi, \varphi_0) = 0$ — φ_0-lal ortogonális

Ez elvileg pontosabb eredményt ad, mint a perturbációszámítás.

Ez a alkalmazása az atomokra: **Hartree-Fock-eljárás**

z rendszámú atomra: $\hat{H} = \sum_{l=1}^{z} \hat{H}_l + \frac{1}{2}\sum_{\substack{l,k=1 \\ l\neq k}}^{z} \frac{e^2}{r_{lk}}$, $\hat{H}_l = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_l - \frac{ze^2}{r_e}$

$\int \phi_i^*(x)\phi_j(x)dx = \delta_{ij}$ ←

Variációs feltevés: $\psi(x_1 \ldots x_z) = \phi_1(x_1) \ldots \phi_z(x_z)$, így Hartree-közelítés

↑ spinre is Pauli-elv elfelejtjük!

$J = (\Psi, \hat{H}\Psi)$ min-a kell ortonormált fv-ekre. Lagrange-multiplikátoros minimalizálás kell: $J' = J + \sum_\ell \lambda_{\ell\ell} \int |\Phi_\ell|^2 dr + \sum_{\ell \neq k} \lambda_{\ell k} \int \Phi_\ell^* \Phi_k dr - t$

λ: Lagrange-multiplikátor

Energiaátlag: $J = \sum_\ell \int \Phi_\ell^*(r) \hat{H}_\ell \Phi_\ell(r) dr + \frac{1}{2} \sum_{k \neq \ell} \int \Phi_\ell^*(r_1) \Phi_k^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_\ell(r_1) \Phi_k(r_2) dr_1 dr_2$

Variáció: $\Phi_\ell \to \Phi_\ell + \delta\Phi_\ell$, ds minden szóba az eredetit.

$\delta J' = 0 \Rightarrow$

$$\left[\hat{H}_1(r_1) + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq \ell}}^{n} \int \Phi_k^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_k(r_2) dr_2 \right] \Phi_\ell(r_1) = \varepsilon_\ell \Phi_\ell(r_1)$$

↳ Ennek neve: Hartree-egyenlet (1 db, csatolt parc. dif.) ($\varepsilon_\ell = \lambda_{\ell\ell}$)

Tisztázni definíciókat: ℓ-edik e^- a maga és a többi e^- átlag-terében mozog

Ehhez ezek jó hullámfv-ek, de egyébként hullám-fv-ek (fv-ek nonatomi indukálnak, ellen ütközés-szabály)

(nincsenek e^2-tel: kölcsönhatás autóba tűv-gal: átlagos tér ...)

Amit kaptunk: 1 db csatolt integrodifferenciál-egyenlet

Megoldására: szukcesszív approximáció

0. szabály: Φ_ℓ-ek legyenek $\perp$-menő hullámfv-ek

1. szabály: ezekkel kiszámoljuk az átlagteret (ami a Hartree-egyenletben szerepel, gömbszimm-nak tekinthető, átlagolhatunk a közelre), amitől a már ismert (gömbszimmetrikus) állapotokkal megoldjuk a Hartree-egyenletet, melyből most már nem csatolt az, hanem 1 db Schrödinger-egyenlet.

2. szabály: az előzőekben kapottakkal kiszámoljuk az állapotot stb., ill. a végén, amikor az állapot már alig változik a következő iterációval (self-konzisztens tér). Kapott hullám-fv-ből E-t is lehet számolni:

$$= \sum_\ell \varepsilon_\ell - \frac{1}{2} \sum_{\substack{m,k \\ m \neq k}} \int \Phi_m^*(r_2) \Phi_k(r_1) \frac{e^2}{r_{12}} \Phi_m(r_2) \Phi_k(r_1) dr_1 dr_2$$

Pauli-elvet figyelembevéve: Slater-det-t vesz. (ez is hullám-fv-ek lineáris kombinációja, csak más előjelekkel antiszimmetrikus).

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\xi_1) & \cdots & \Psi_1(\xi_n) \\ \vdots & & \\ \Psi_n(\xi_n) & & \end{vmatrix}$$

ill. így jöhet még a Hartree esetén.

Hartree-Fock-egyenlet:

$$\left(\hat{H}_1 + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq \ell}}^{n} \int \Psi_k^*(\xi_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_k(\xi_2) d\xi_2 - \varepsilon_\ell \right) \Psi_\ell(\xi_1) -$$

Coulomb-féle

$$- \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq \ell}}^{n} \int \Psi_k^*(\xi_2) \frac{e^2}{r_{12}} \Psi_\ell(\xi_2) d\xi_2 \Psi_k(\xi_1) = 0$$

kicserélődési tag

Ennek már a Pauli-elv is figyelembe van véve. Szukcesszív approx.-val lehet megoldani.

Ezt most számítógépen, elméleti számítás folytatjuk ezzel.

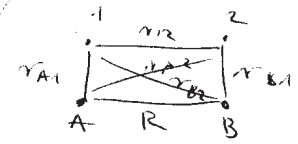
Ábrák nélkül sokkal ... Nagyon is jól érthető!

Molekulák: p^+ magja + e^--ek. Stg közelítésben kezelhetjük a magokat, mint az e^--ok — ez az adiabatikus közelítés, v. Born-Oppenheimer-közelítés, ha a magokat nyugalomban lévőnek tekintjük.
Ebben lehet szeparálni mozgásokat: magok rezgőmozgása / forgómozgása
↳ legyűrjük zabunos molekuladra jó.
Konstans: ε_+. Ekkor szokásos $\kappa = \left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{4}}$ változó szerinti sorfejtés első tagja ad
Ellenőrző – milyen: κ^0 határozza; rezgési en.: κ^2; forgási: $\kappa^4 \Rightarrow$

$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m a^2}$ ha a – t jól közelítjük, megragadja az e^- energiáját
↳ határ, UV

$E_{rezg} \sim \hbar \sqrt{\frac{D}{\mu}}$ → közeli IR

$E_{forg} \sim \frac{\hbar^2}{\Theta}$ → távoli IR
↳ tehetetlenségi nyomaték



~~Legegyszerűbb molekula~~: H_2, variációs módszerrel. $H_A - H_B$ (ezt p^+ tartalmazza egyszer)

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1 + \Delta_2) - e^2\left(\frac{1}{r_{A1}} + \frac{1}{r_{A2}} + \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{B2}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R}\right)$$

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{mag. kin. energia}}$ $\qquad \hat{H}_0 \varphi(R; \underline{r}_1, \underline{r}_2) = \varepsilon(R)\varphi(R; \underline{r}_1, \underline{r}_2)$

Variációs módszer: $\varphi_1(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \varphi_A(\underline{r}_1)\varphi_B(\underline{r}_2)$ (H-hull fr.-ek alapállapoti h. fv-ei)
$\varphi_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \varphi_A(\underline{r}_2)\varphi_B(\underline{r}_1)$
$\Rightarrow \varphi_A(\underline{r}_1) = \varphi_{100}(r_{A1})$ stb.

Próbafv.: $\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \varphi_1(\underline{r}_1, \underline{r}_2) + A\,\varphi_2(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ (↳ paraméter, amit változtatunk.)

ab $\int |\Psi|^2 \neq 1$ $d\underline{r}_1 d\underline{r}_2$!

$$\varepsilon(R) \leq \int \Psi^*_{\text{normált}} \hat{H}_0 \Psi_{\text{norm.}}\, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 = \frac{\int \Psi^* \hat{H}_0 \Psi\, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}{\int \Psi^* \Psi\, d\underline{r}_1 d\underline{r}_2} = \frac{(1+A^2)H_{0,11} + 2A H_{0,12}}{1 + A^2 + 2AS}$$

(H_0 11-mátrixelem; vegyes tag: $S = \int \varphi_1^* \varphi_2$)

de $\Psi_{\text{normált}} = \frac{\Psi}{(\Psi, \Psi)^{\frac{1}{2}}}$

$\frac{d\varepsilon(R)}{dA} = 0 \Longrightarrow A = \pm 1 \Rightarrow$ a szélső fv. minimum v. maximum szélsőértéshelye

$$\varepsilon_+(R) \leq \frac{H_{0,11} + H_{0,12}}{1+S}$$

$$\varepsilon_-(R) \leq \frac{H_{0,11} - H_{0,12}}{1-S}$$

Ezek közül a kisebbik adja az e^--energiát a magok adott távolságánál!
Molekula esetén: e^--energia függ, mint fizikai H-atomé!
Ezt fejjel integrálni

Hullám: tulajdonképpeni kvantummechanika B – utolsó 1 fél nem lesz.

H_2: (Szóljunk az elején róluk)

A próbafv.: $\Psi(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1, r_2) + A\varphi_2(r_1, r_2)$

Variációs elvből: $A = \pm 1$ lehet

$A=1$ esetén: $\Psi_+(r_1, r_2) = \varphi_1(r_1, r_2) + \varphi_2(r_1, r_2)$

$$E_+(R) \leq \frac{H_{0_{11}} + H_{0_{12}}}{1+S}$$

$\hookrightarrow$ ~~mi volna~~ $S = (\varphi_1, \varphi_2)$

$H_0 = H(1) + H(2) + V(1,2)$,

ahol: $\hat{H}(1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1 - \frac{e^2}{r_{A1}}$ $V(1,2) = e^2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} + \frac{1}{r_{12}}\right)$ potenciál

$\hat{H}(2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2 - \frac{e^2}{r_{B2}}$

$H_{0_{11}} = E_A + E_B + C$

E_A, E_B: A vagy B hidrogén-energiája

C: Coulomb-energia: $C = (\varphi_1, V(1,2), \varphi_1) = \frac{e^2}{R} - e^2\int \frac{|\varphi_B|^2}{r_{A2}} dr_2 + e^2\int \frac{|\varphi_A|^2}{r_{B1}} dr_1 + e^2\int \frac{|\varphi_A|^2 |\varphi_B|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2$

$H_{0_{12}} = (E_A + E_B)S + K$

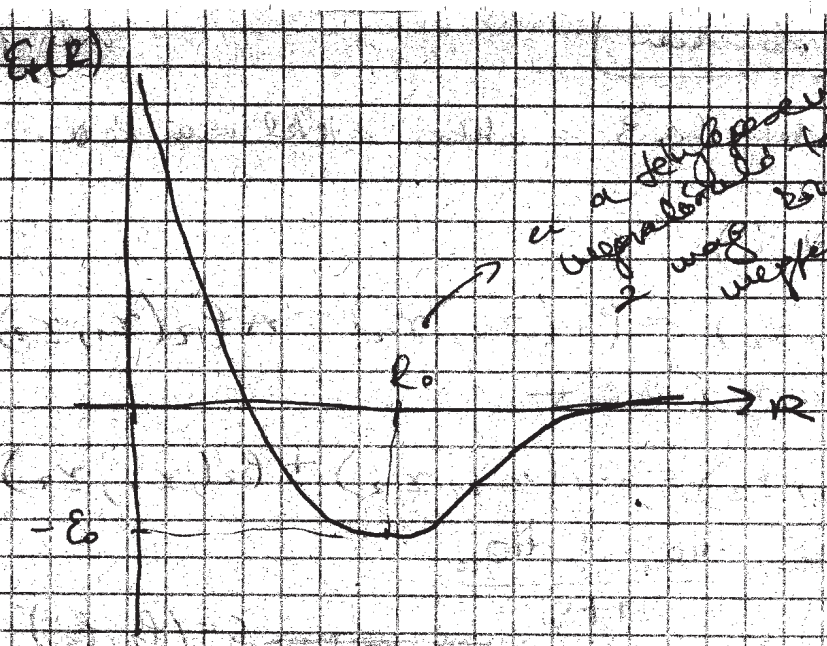
K: csereenergia, $K = (\varphi_1, V(1,2), \varphi_2)$.

C és K kiszámolása:

$$C = \frac{e^2}{R} - e^2\int \frac{|\varphi_B(r_2)|^2}{r_{A2}} dr_2 - e^2\int \frac{|\varphi_A(r_1)|^2}{r_{B1}} dr_1 + e^2\int \frac{|\varphi_A(r_1)|^2 |\varphi_B(r_2)|^2}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

$$K = \frac{e^2}{R}\cdot S - e^2 S\int \frac{\varphi_B^*(r_2)\varphi_A(r_2)}{r_{A2}} dr_2 - e^2 S\int \frac{\varphi_A^*(r_1)\varphi_B(r_1)}{r_{B1}} dr_1 + e^2\int \frac{\varphi_A^*(r_1)\varphi_B^*(r_2)\varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1)}{r_{12}}$$

$$E_+(R) \leq E_A + E_B + \frac{C+K}{1+S}$$ ← Legalsó az energia-tartományban? H_0 fgv +



Es a Pauli-elved fig-se rell vain: a lehetséges hullám-fv. minimuchi Es
→ spin hullám-fv. minimum

$$\chi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\right)$$

1. rdn. 2. m. e⁻ | 1. 2.
e⁻-ra vonatkozik

$S_z = 0$, $S = 0$

1 spinállapot van

A kötés jelleg:

spinállapot ← $^1\Sigma_g^+$ → minimum.

g → gerade (páros)

a kötés jellegét a hullámfüggvény paritása határozza meg

a relatív paritás páratlan

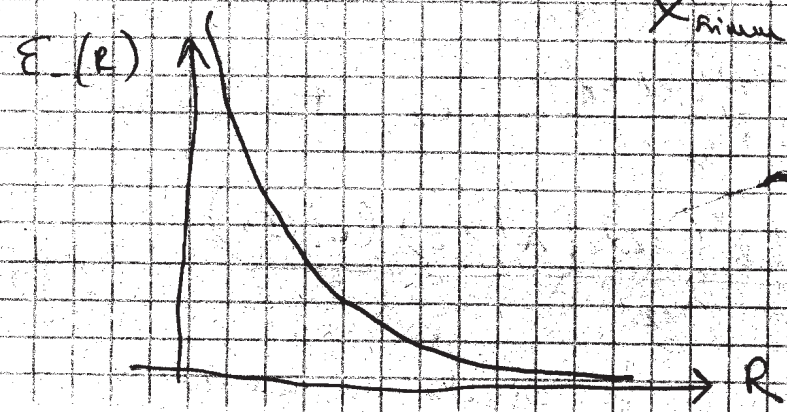
Ha $\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_2, r_1)$, akkor 1 elem.

$A = -1$ eset: $\Psi_-(r_1, r_2) = \varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2) - \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1)$

Ugyanaz az eljárás:

A spin hullám-fv.:

	S_z	$S = 1$
$\chi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$	1	spin triplett állapot (3 állapot/elem)
$\chi_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$	−1	
χ_{Rimm}	0	



Nincs minimum.
⟹ Nincs molekula ilyen állapotban.

Nincs kötés.

Jelölés: $^3\Sigma_u^+$

u → antiszimmetrikus

$A=1$ eset: $^1\Sigma_g^+$ térfüggő hullámf. minimuchöz



vékony gyűrű található az e^--ok ν_g a p^+-ok Coulomb-taszítása kompenzálódik. (Ezt hol olvastuk?)

$A=-1$ eset: $^3\Sigma_u^+$ térfüggő hullámf. a minimum $\hookrightarrow$ a közepén pontban 0 (nincs közöttük elektron!)



0 valószínűséggel vannak itt e^--ok, a p^+-ok Coulomb-taszítása elválasztja.

Ezek molekulák: igaz régóta ez. A vegyértékkötés Heitler–London-elmélet $H_2 \rightarrow$ Heitler–London-elmélet $\Rightarrow$ alapvető kémiai a kémiai kötés lényege.

Egyszerű elképzelés, h. pl. az H_2^+ alapállapotú molekulaion, ahol az e^- (pl. $1s$) körülötte gömbszimmetrikus állapotot alkot.

Ez később hogyan vált általánossá a molekulákban, majd a mai kémiai hogyan vált valóságossá.

Ehhez ez: kovalens kötés, koordinációs kötés

pl. H_2 ⊕ és ⊕ ionok kapcsolata, pl. $NaCl$

Ez később nagyon átfogóvá ...

Megmorgás: első közelítésben nyugalomban lévőnek tekintjük a magokat (Born–Oppenheimer-közelítés). De lehet jobban közelíteni.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\Delta_{R_1} + \Delta_{R_2}\right) + \mathcal{E}(R) - E \right] \Phi(R_1, R_2) = 0$$

$R = |\underline{R}_1 - \underline{R}_2|$

$\underline{R} = \underline{R}_1 - \underline{R}_2$

Relatív pozíció!

$M_{red} = \frac{M}{2}$

Ami koordinátáira a Schr.egyenlet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\frac{M}{2}}\Delta_{\underline{R}} + \mathcal{E}(R) - E \right] \Phi(R, \vartheta, \varphi) = 0$$

centrális potenciál

A hullám fv.: $\Phi(R,\vartheta,\varphi) = \frac{\chi(R)}{R} Y_{LM_L}(\vartheta,\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{M}\frac{d^2\chi}{dR^2} + \left(\underbrace{\mathcal{E}(R) + \frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR^2}}_{\text{effektív potenciál}} - \mathcal{E}\right)\chi = 0$$

energia sajátértékek

Kötött esetek: $\mathcal{E}(R) = \mathcal{E}_L(R)$

ha L rögzített: $U(R)$ minimuma $R_1 \approx \mathcal{E}_L(R)$ minimuma

Sorfejtés: $U(R) = U(R_1) + \frac{1}{2} D(R-R_1)^2 + (\ldots) + O\left((R-R_1)^3\right)$

↑ Taylor sorfejtés a minimumhely körül

Ebben a közelítésben az oszcillátor potenciál:
a kötött állapotok energiái:

$$\mathcal{E}_n = U(R_1) + \hbar\sqrt{\frac{D}{M}}\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad n = 0,1,2,\ldots$$

ahol: $U(R_1) = \mathcal{E}_L(R_1)$ $\frac{\hbar^2 L(L+1)}{MR_1^2}$ ← rezgési energia ← forgási energia (rotáció)

A rezgőmozgást legalacsonyabb közelítésben rezgési és forgási energia adja össze.

Vagy Kalvin Károlyban szerint van az utolsó tételből is.

Vége előtt vagy fölött nem hozzá tartozik — ami hall emlékét.