

KIEGÉSZÍTŐ FEJEZETEK
A FIZIKA3 /VIK/MSC TANTÁRGYHOZ
Orosz László
BME Fizika Tanszék

Változat: 2011.01.04.

Tartalom

K-1 Kvantummechanika

K-1.1. A perturbáció számítás alapjai

- K-1.1.1 Időtől független perturbáció számítás nem degenerált eset
- K-1.1.2 Időtől független perturbáció számítás degenerált eset
- K-1.1.3 Időtől függő perturbáció számítás (Két-állapotú rendszerek)
- K-1.1.4 A LASER effektus kvantummechanikai alapjai.

K-1.2. Az elektronspin Pauli-féle elmélete

- K-1.2.1 A Pauli mátrixok
- K-1.2.2 Elektronspin mágneses térben. Statikus modell
- K-1.2.3 Egymást követő spinmérések. Statikus modell
- K-1.2.4 Elektronspin mágneses térben. Dinamikus modell
- K-1.2.5 Elektronspin rezonancia (ESR-NMR alapjai)**

K-1.3. Kételektronos rendszerek

- K-1.3.1 A Hélium atom alapállapota
- K-1.3.2 A Hélium atom gerjesztett állapota (a „kicsérlődési kölcsönhatás”)
- K-1.3.3 H_2^+ molekula ion (atompályák és molekulapályák)
- K-1.3.4 H_2 molekula (a Heitler-London modell és a molekulapályák)
- K-1.3.4. A mágneses momentum és a kicsérlődési kölcsönhatás**

K-2. Szilárdtestfizika

- K-2.1. A rácsrezgések és a fononok**
- K-2.2. Anyagok mágneses tulajdonságai**
- K-2.3. Anyagok dielektromos és optikai tulajdonságai**
- K-2.4. Szupravezetés és kvantummechanikai alapjai**
- K-2.5. A spintronika alapjai**

Megjegyzés: **A pirossal írt témák SAJNOS elmaradtak**

Az elkövetkezőkben

- a „**Kvantummechanikai munkafüzet**”-re való hivatkozáskor a „**KMF**”,
- a „**Szilárdtestfizika munkafüzetre**” történő utaláskor az „**SZMF**” jelölést fogjuk használni

K-1 Kvantummechanika

K-1.1. A perturbáció számítás alapjai

Már az eddigiekben (is) tapasztalhattuk, hogy a kvantummechanikai sajátérték feladatok (3.Axióma) megoldása nem egyszerű matematikai feladat. Szerencsénkre eddig csak olyan problémákkal foglalkoztunk, amelyek elég egyszerűek voltak. Vagy azért, mert igen „egyszerű” fizikai modellről volt szó (pl. 1D és 3D potenciál doboz) vagy mert a kérdéses modell differenciál egyenletét már a matematikában megoldották (pl. harmonikus oszcillátor). Még a Hidrogén atomnál is „szerencsénk” volt, mert itt a Schrödinger egyenlet megoldása visszavezethető volt az elektrosztatikából jól ismert „Laplace ill. Poisson egyenlet” megoldására. Könnyen előre jelezhető, hogy a Hidrogén atomnál bonyolultabb kvantummechanikai probléma megoldásánál már nem lesz ilyen szerencsénk.

Szükség van közelítő módszerek kidolgozására.

Ezektől elvárható, hogy a közelítés mértéke „kézben tartható” legyen és azt elvileg tetszőleges pontossáig el lehessen végezni. A Kvantummechanikában nagyon gyakran használt és a tapasztalatok szerint igen jól működő módszer az ún. „perturbáció számítás”.

Ennek lényege a következő.

Legyen ismert egy sajátérték feladat (legtöbbször ez egy Schrödinger egyenlet), azaz

$$\hat{H}_0 \psi_k = E_k \cdot \psi_k \quad (k=1,2,3,\dots)$$

Ennek ismeretében keressük a

$$\hat{H} \varphi_n = \varepsilon_n \cdot \varphi_n$$

feladat megoldását, ahol

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

A \hat{H}' -t nevezzük „perturbációnak” (zavarnak). Azaz úgy fogjuk fel a feladatot, mintha a jól ismert \hat{H}_0 (energia) operátorral jellemzett fizikai rendszert egy kis külső hatás megzavarná és ennek következményeit akarjuk közelítőleg meghatározni.

A következőkben feltesszük, hogy ez a zavar (perturbáció) „kicsi”. Mivel az operátorok között nincsen rendezési reláció ezért ezt a „kicsiséget” úgy definiáljuk, hogy

$$\langle \phi | \hat{H}' | \phi \rangle \ll \langle \phi | \hat{H}_0 | \phi \rangle \quad \forall \phi \in \text{Hilbert tér}$$

K-1.1.1 Időtől független perturbáció számítás nem degenerált esetben

Legyen a \hat{H}_0 -val jellemzett, perturbálatlan rendszerünk olyan, hogy minden (E_k) energiaszintjéhez csak egyetlen (φ_k) állapotfüggvény tartozzék. Azaz az energiaszintek nem degeneráltak. Joggal várjuk azt, hogy pl. az E_n energiaszint a perturbáció hatására ε_n -re változik. Mivel a perturbált rendszer „ $\hat{H} \varphi_n = \varepsilon_n \cdot \varphi_n$ ” sajátérték egyenletét nehéz megoldani, ezért egy szisztematikus közelítő eljárást dolgoztunk ki. Ennek a neve „időfüggetlen perturbációs számítás, nem degenerált esetben”. Az „időfüggetlen” szó azt jelzi, hogy stacionárius állapotokat határozunk meg. Azaz az időfüggetlen Schrödinger egyenletet oldjuk meg.

Vezessünk be egy $0 \leq \lambda \leq 1$ paramétert a következő módon:

$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{H}'$$

Látható, hogy ha $\lambda=0$ akkor a perturbálatlan, ha $\lambda=1$, akkor pedig a perturbált fizikai rendszer Hamilton operátorát kapjuk meg. Tehát a „ λ ” paraméter mintegy bekapcsolja a perturbációt. Természetesen az így

kapott $\hat{H} = \hat{H}(\lambda)$ operátor sajátértékei és sajátfüggvényei is „ λ ” függvénye lesz, amelyet „ λ ” Taylor sorával felírhatunk.

A „ λ ” paraméterrel felírt sajátérték egyenlet nullára rendezett alakjában minden λ^k együtthatónak zérusnak kell lenni. Ugyanis ez a szükséges feltétele annak, hogy az egyenlet minden $0 \leq \lambda \leq 1$ paraméter értéknél teljesüljön.

A „ λ^k ” együtthatói egy egymással összefüggő egyenletrendszert adnak. Ezek egymás után megoldhatók. A $\lambda^0 = 1$ -hez tartozó egyenlet éppen a perturbálatlan rendszer $\hat{H}_0 \psi_n = E_n \cdot \psi_n$ sajátértékét feladatát adja. A λ^1 -hez tartozó egyenlet az E_n és ψ_n ismeretében megoldható. Az így kapott $\varepsilon^{(1)}$ és $\varphi^{(1)}$ beírható a λ^2 által definiált egyenletbe és így az $\varepsilon^{(2)}$ és $\varphi^{(2)}$ is meghatározható. És így tovább tetszőleges λ^s rendig elmehetünk. A számolások persze egyre bonyolultabbak lesznek, mert az egyenletek egyre komplikáltabbak. Az esetek nagy részében (ha a perturbáció tényleg elegendően kicsiny), akkor már az elsőrendű közelítés is eléggé jó lesz, azaz $\varepsilon_n \approx E_n + \varepsilon^{(1)}$.

FIZ3/MSC/VIK 2.oldal Orosz L./Fizika Tsz./BME

Mi most csak az $\varepsilon^{(1)}$ energia értéket fogjuk meghatározni.

A perturbálatlan rendszer $\{\psi_k\}_{k=1}^{(\infty)}$ sajátfüggvény rendszere a Hilbert tér egy bázisának tekinthető. Ezért a $\varphi^{(1)}$ korrekciós függvény ezen bázis szerint sorba fejthető.

Az így kapott egyenlet skalárisan megszorozható a ψ_n állapotfüggvénnyel.

Kihasználjuk azt, hogy a bázisunk ortonormált, azaz $\langle \psi_n | \psi_k \rangle = \delta_{nk}$.

Eredményül azt kapjuk, hogy

$$\varepsilon^{(1)} = \langle \psi_n | \hat{H}' | \psi_n \rangle$$

Ugyanakkor tudjuk, hogy

$$E_n = \langle \psi_n | \hat{H}_0 | \psi_n \rangle,$$

ezért aztán adódik a végeredmény, mely szerint első rendű közelítésben

$$\varepsilon_n \approx \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$$

Azt mondjuk erre, hogy: ”Első rendű energiakorrekció esetén az állapotfüggvény nem változik”

Hasonló módon megkaphatjuk az $\varepsilon^{(2)}$ másodrendű energia korrekciót is. Ez már tartalmazni fogja az összes E_k perturbálatlan energia sajátértéket. Ezek minél távolabb vannak az E_n értéktől, annál kisebb súllyal járulnak hozzá a korrekcióhoz.

A tárgyalt módszerrel a perturbált állapotfüggvények is kiszámíthatók. Ezzel azonban most nem foglalkozunk.

FIZ3/MSC/VIK 3.oldal Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.1.2 Időtől független perturbáció számítás degenerált esetben

Most is csak az energiaszint elsőrendű korrekcióját fogjuk meghatározni.

Legyen a perturbálatlan rendszerünk vizsgálandó, „ n ”-k energiaszintje degenerált!

A nem degenerált esetből tudjuk, hogy első rendben az állapotfüggvény nem változik meg., azaz

$$\varepsilon_n \approx \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$$

Ismertes, hogy degenerált energiaszint esetén

$$\hat{H}_0 \psi_{nr} = E_n \cdot \psi_{nr} \quad r=1,2,3,\dots,d$$

Szorozzuk meg mindkét oldalt egy tetszőleges „ c_r ” állandóval és az egyenletek adjuk össze.

Ekkor kihasználva a \hat{H}_0 operátor lineáris voltát kapjuk, hogy:

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \cdot \psi_n, \text{ ahol}$$

$$\psi_n = \sum_{r=1}^d c_r \psi_{nr}$$

Az egymástól lineárisan független ψ_{nr} degenerált állapotfüggvények mindig ortogonalizálhatók (lásd a szokásos vektortereket), azaz $\langle \psi_{nr} | \psi_{nl} \rangle = \delta_{nl}$

A fenti lineáris kombináció beírható az $\varepsilon_n \approx \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$ egyenletbe majd ez egy ψ_{nl} -el skalárisan megszorozható

FIZ3/MSC/VIK

4.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

A ψ_{nl} -el történ skalár szorzás után az „ a_r ” együtthatókra egy lineáris egyenletrendszer adódik. Ennek akkor van „triviálistól eltérő” megoldása, ha az együtthatókból alkotott determináns eltűnik. Ez a keresett ε_n -re egy „ d ”-ed fokú algebrai egyenletet ad. Ez megoldható.

Tudjuk, hogy a megoldás maximum „ d ” darab különböző gyököt adhat. Ha vannak egyforma gyökök, akkor különböző megoldások száma lecsökken. Még az is lehet, hogy min a „ d ” darab gyök egyforma. Ebben az esetben a perturbáció nem csökkenti a degeneráltság fokát.

Szemléletesen szólva a kezdeti (perturbálatlan, degenerált) E_n energiaszint egymástól (kissé) különböző energiaszintekre „hasad fel”.

Összefoglalóul azt mondhatjuk, hogy : „A perturbáció a degeneráltság fokát csökkentheti, sőt meg is szüntetheti.”

A potenciáldoboz és a Hidrogén atom esetén már beszéltünk arról, hogy a degeneráció a fizikai rendszer valamilyen (geometriai) szimmetriájából adódik. Azt várjuk tehát, hogy a degeneráció csökkenése attól függ, hogy a perturbáció milyen módon változtatja meg a rendszer (fizikai) szimmetriáját.

FIZ3/MSC/VIK

5.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Példa: kettős degeneráció felhasadása

A legkisebb degeneráció nyilván a $d=2$ eset. Ez egzaktul megoldható, ezért most ezt fogjuk megvizsgálni.

Legyen a perturbálatlan energiaszint E_a és a két degenerált állapot ψ_1 és ψ_2

Az előzőekben tárgyalt módon felírható az „ a_r ” együtthatókra adódó lineáris egyenletrendszer.

Ez most csak 2 db egyenlet lesz. Ezért a perturbált ε energiára egy másodfokú egyenlet adódik

Ez egyszerűen megoldható.

FIZ3/MSC/VIK

6.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Gyakori speciális eset az, amikor a \hat{H}' perturbáció olyan, hogy a kiinduló ψ_1 és ψ_2 degenerált állapotokat „ugyanolyan mértékben” változtatja meg, azaz

$$\langle \psi_1 | \hat{H}' | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}' | \psi_2 \rangle$$

Ebben az esetben az energiaszintek felhasadása igen egyszerű alakban megkapható.

FIZ3/MSC/VIK

7. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.1.3 Időtől függő perturbáció számítás

Eddig statikus perturbációval foglalkoztunk. Gyakran előfordul azonban az az eset, amikor a zavaró hatás az időben változik. Azaz $\hat{H}' = W(\vec{r}, t)$. Akkor a megoldandó feladat sokkal bonyolultabb, mint az eddigiek voltak.

Ugyanis most a perturbált rendszer $\hat{H}(t)$ energia operátora a (dolog lényegéből adódóan) időfüggő lesz, azaz

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \equiv \hat{H}_0 + \hat{W}(\vec{r}, t)$$

Tehát az időfüggő Schrödinger egyenletet kell megoldanunk (5. axióma)

A perturbálatlan rendszer sajátállapotai a Hilbert tér egy bázisát adják. Ezért ebben a bázisban minden állapot sorba fejthető, még a $\Phi(\vec{r}, t)$ időfüggő állapotok is! Ez utóbbi esetben a $c_k(t)$ sorfejtési együtthatók értelem szerűen időfüggőek lesznek és a bázisállapotok időfüggő

$$\Psi_k(\vec{r}, t) = \psi_k(\vec{r}) \cdot \exp\left\{-j \frac{E_k}{\hbar} t\right\}$$

alakját kell (célszerű) használni. Ahol, mint azt jól tudjuk

$$\hat{H}_0 \psi_k = E_k \cdot \psi_k$$

A következőkben az egyszerűség végett ún. „kétállapotú” rendszerekkel foglalkozunk .

Ez azt jelenti, hogy a perturbálatlan rendszer csak két állapotból áll ($k=1,2$). Helyesebben szólva, csak az első két energiaállapot „látható”, azaz a többi állapot olyan kis valószínűséggel gerjeszhető, hogy a jelenlétük elhanyagolható.

Mindez nem jelent elvi megszorításokat mert minden fontos effektus (ami általános esetben is előfordul) már ezen a rendszeren is bemutatható. A formulákat tekintve a „szummák” eltűnnek és matematikailag áttekinthetőbb alakban tudjuk vizsgálni az eljárás lényegét. .

A perturbált rendszer időfüggő Schrödinger egyenletébe a $\Phi(\vec{r}, t)$ sorfejtett alakját beírjuk. Ezután skalárisan beszorozzuk az egyenletet valamelyik (azaz rendre mindegyik) $\Psi_l(\vec{r}, t)$ ($l=1,2$) időfüggő bázisfüggvénnyel. Akkor az ismeretlen $c_k(t)$ sorfejtési együtthatókra egy lineáris egyenletrendszert kapunk. Ez jelen esetben ($l=1,2$) csak két darab egyenletet jelent.

FIZ3/MSC/VIK

8. és 8/a oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Igen szemléletes példaképp az „eljárás működését” az elektromágneses hullám (röviden a fény) és atom kölcsönhatásán mutatjuk be. Köztudott, hogy egy atom mérete kb. 0.1 nm és a látható fény hullámhossza (pl.) 500 nm. Ezért az atom „térfogatában” az elektromos tér gyakorlatilag homogén és a beeső fény „ ω ” körfrekvenciájával oszcillál. A fényhullám mágneses komponensének a hatása (a Lorentz

erő miatt) elhanyagolhatóan kicsi, így az atom elektronja csak az elektromos teret érzékeli. Az ebből adódó (klasszikus) potenciális energia az atom \vec{p} elektromos dipólusának és az $\vec{E}(t)$ oszcilláló elektromos térnek a kölcsönhatásából adódik. Mint az ismeretes ez $W(\vec{r}, t) = -\vec{p} \cdot \vec{E}$.

Legyen az atomban a beeső fény elektromos tere mindig „x” irányú! Azaz lineárisan polarizált fényről van szó. Ekkor a kölcsönhatás (azaz a perturbáció) operátora:

$$\hat{H}' \equiv \hat{W}(x, t) = e \cdot \cos(\omega t) \cdot \hat{x} = e \cdot \cos(\omega t) \cdot x.$$

Ennek alapján az egyenletekben lévő $W_{ij} \equiv \langle \psi_i | \hat{W} | \psi_j \rangle$ ún. „mátrixelemek” egyszerűen adódnak.

A W_{ij} részeként megjelenő $x_{ij} \equiv \langle \psi_i | x | \psi_j \rangle$ koordináta mátrixelemek speciális tulajdonsága az, hogy $x_{11} = x_{22} = 0$. Ennek igen szemléletes szimmetria oka van. Tudjuk, hogy az atomi elektron az atommag centrális erőterében mozog. Ha elhanyagoljuk az elektronok közötti kölcsönhatást akkor az elektron állapotok ún. „hidrogén szerű ion” állapotok lesznek. Azaz bármelyik ψ_i állapotfüggvény a jól ismert polárkoordinátás alakba írható

$$\psi_i(\vec{r}) \equiv \psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_l^m(\vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot P_l^{|m|}(\cos \vartheta) \cdot \exp\{jm\varphi\}$$

Valamint

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

Ezek után a keresett x_{ij} mátrixelem kiszámítható és erre zérus adódik.

Eddig még semmiféle matematikai közelítést nem alkalmaztunk.

A $\{c_1(t), c_2(t)\}$ együtthatókra adódó „csatolt differenciál egyenlet rendszer” megoldása nem egyszerű. Ennek egy közelítő megoldását ún. „iterációs” eljárással (fokozatos megközelítés) kaphatjuk meg. Az egyenletrendszer matematikai szerkezete ugyanis a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1 \\ \dot{c}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & f_{12} \\ f_{21} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

Az iteráció lényege az, hogy ezt az egyenletet a következő alakba írjuk:

$$\begin{pmatrix} \dot{c}_1^{(n+1)} \\ \dot{c}_2^{(n+1)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & f_{12} \\ f_{21} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1^{(n)} \\ c_2^{(n)} \end{pmatrix} \quad (n=0,1,2,\dots)$$

Ahol $\{c_1^{(n)}, c_2^{(n)}\}$ az iteráció (n)-ik lépése és $\{c_1^{(n+1)}, c_2^{(n+1)}\}$ az (n+1)-ik. Tehát az (n)-ik iterációs adatok ismeretében az (n+1)-ik lépéshez tartozó adatok meghatározhatók. Addig kell folytatni az eljárást, amíg két egymás utáni lépés eredményei már csak a megkívánt kicsiny mértékben térnek el egymástól.

Természetesen minden esetben teljesülnie kell annak, hogy:

$$|c_1^{(n)}(t)|^2 + |c_2^{(n)}(t)|^2 = 1 \quad (n=0,1,2,\dots)$$

Ha „szerencsénk” van, akkor ez az eljárás konvergens. Ha nem, akkor az iterációt más módon kell elvégezni. Erre többféle ötletes módszert dolgoztak ki, de ezekkel most mi nem foglalkozunk.

Ha a perturbáció valóban elegendően kicsiny, akkor (legtöbbször) már az elsőrendű közelítés is megfelelően jó eredményt szolgáltat.

Legyen a kiinduló érték:

$$c_1^{(0)} = 1$$

$$c_2^{(0)} = 0$$

Ez azt jelenti, hogy a perturbálatlan rendszer a ψ_1 alapállapotban van. Az elsőrendű közelítésnek tekintett $c_2(t) \approx c_2^{(1)}(t)$ megadja, hogy a perturbáció „t” pillanatában az eredeti rendszerünket milyen valószínűséggel fogjuk ψ_2 állapotban megtalálni. Mint tudjuk ennek értéke

$$P_2(t) = |c_2^{(1)}(t)|^2$$

FIZ3/MSCVIK

9.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az egyenletrendszerből elegendő csak a $c_2^{(1)}(t)$ -t meghatározni. Az idő szerinti integrálás után $c_2^{(1)}(t)$ -re két komplex tagból álló kifejezést kapunk. Ha feltesszük, hogy a beeső fény ω frekvenciája $(\omega - \omega_{21}) \rightarrow 0$, akkor a két tag egymáshoz képesti számszerű viszonya könnyen megbecsülhető. A nehézséget az okozza, hogy a komplex számok között nem definiálható „rendezési reláció”. Ezért kellő körültekintést igényel a két szóban forgó tag összehasonlítása.

Eredményül azt kaptuk hogy $\omega \rightarrow \omega_{21}$ esetén az „első tag” elhanyagolható.

FIZ3/MSCVIK

10.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az így kapott $c_2(t) \approx c_2^{(1)}(t)$ érték a segítségével definiálható valószínűséggel értelmezhető. A rendszerünk a perturbáció előtt ψ_1 állapotban volt, hiszen kezdeti feltételek szerint

$$c_1^{(0)} = 1$$

$$c_2^{(0)} = 0$$

Annak a valószínűsége, hogy a „t” időpillanatban a rendszer ψ_2 állapotban legyen:

$$P_2(t) = |c_2^{(1)}(t)|^2$$

Ez tehát azt jelenti, hogy a rendszer ekkora valószínűséggel ment át a ψ_1 állapotból a ψ_2 -be, azaz

$$P_2(t) = P(\psi_1 \rightarrow \psi_2)$$

Ez a $P_2(t)$ valószínűség az a beeső fény „ ω ” frekvenciájának (is) a függvénye lesz. Ennek a maximuma

(mint az az előzőek alapján várható is) $\omega = \omega_{21} \equiv \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$ értéknél van. Átrendezéssel adódik, hogy

$$E_2 = E_1 + \hbar\omega$$

Az energia megmaradás tételének az értelmében a „ $\hbar\omega$ ” nem lehet más, csakis az az energia, amit az atomi elektron a perturbáció során a fényből nyert. Ha alkalmazzuk a „foton” fogalmát, akkor ez azt jelenti, hogy a fényvel való kölcsönhatás során az atom elnyelt egy $\hbar\omega$ fotont. Ennek eredményeképp az atomi elektron az alapállapotából a második energiaszintre került.

Ennek az effektusnak a neve fényelnyelés, vagy :”**abszorpció**”.

A kapott $P_2(t, \omega)$ valószínűség i függvény tükrözi az „energia-idő” között fennálló határozatlansági reláció létezését is. Ugyanis a „rezonancia görbe” átlagos szélessége „t” időpillanatban kb.

$$\Delta\omega \approx \frac{\pi}{t}$$

Ebből adódik, hogy a $\Delta E = \hbar\Delta\omega$ definíció esetén

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

Ez pedig éppen az „energia-idő” közötti határozatlansági relációt jelenti.

FIZ3/MSC/VIK

11. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Térjünk vissza a $c_2^{(l)}(t)$ -re kapott két komplex tagból álló kifejezésre.

Tegyük most fel, hogy a beeső fény ω frekvenciája akkora, hogy $(\omega + \omega_{21}) \rightarrow 0$. Ekkor (az iméntiekhez hasonlóan) azt kapjuk, hogy a domináló mennyiség az első tag lesz. Azaz a maximális valószínűségű átmenet akkor lép fel, ha

$$\omega + \omega_{21} = 0$$

Ez azt jelenti, hogy

$$-\frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \omega$$

Azaz

$$E_1 = E_2 + \hbar\omega$$

Így most a kezdeti ψ_1 állapot E_1 energiája a nagyobb, azaz $E_1 > E_2$. Tehát az elektron kezdetben a

magasabb energiaszinten (gerjesztett állapotban) van. A beeső fény hatására $P_2(t) = |c_2^{(l)}(t)|^2$

valószínűséggel fog a kisebb E_2 energiájú alapállapotba kerülni. Az energia megmaradás tételének az értelmében az elektron az $E_1 - E_2 = \hbar\omega$ energia különbséget valamilyen módon le kell, hogy adja. Ha az atom szabadon van, akkor erre csak elektromágneses hullám formájában van lehetősége. Bevezetve ismét a foton fogalmát a következőt mondhatjuk. A beeső fény egy $\hbar\omega$ foton alakjában kölcsönhatásba lép a gerjesztett állapotú elektronnal. A kölcsönhatás eredményeképpen az elektron az alacsonyabb energiaszintre „ugrik” miközben egy $\hbar\omega$ fotonnyi energiát lead. Ez a beeső fotonnal együtt elhagyja az atomot. Azaz az atomból kettő $\hbar\omega$ foton távozik.

A jelenség neve gerjesztett fénykibocsátás vagy **„indukált emisszió”**.

Tapasztalatból tudjuk, hogy egy szabad atom gerjesztett állapotban lévő elektronja egy idő után minden látható kölcsönhatás nélkül, mintegy „magától”, az alapállapotába „ugrik”. Eközben az energiakülönbséget egy foton formájában leadja. Ennek a neve **„spontán emisszió”**.

A spontán emisszió fizikai magyarázatára az eddigiekben használt „naiv” foton fogalom már nem alkalmas. Ehhez az elektromágneses mező kvantummechanikáját kellene ismernünk, amelynek a neve „Kvantumelektrodinamika”. Ennek tárgyalása azonban messze túlmutat ezen MSc kurzus keretein.

Annyit azonban megemlíthetünk, hogy az elektromágneses mező is rendelkezik egy „nullaponti” energiával. Ennek értéke minden ω frekvencián. (a mechanikai oszcillátoréhoz hasonlóan) $\frac{1}{2}\hbar\omega$. Ez a Maxwell-féle klasszikus elektrodinamika elektrodinamikából vákuum alapállapotának fele meg. Ekkor a makroszkopikus méretekben, klasszikusan semmiféle elektromágneses hatást nem érzékelünk. Azaz

$\vec{E}(\vec{r}, t) \equiv 0$ és ugyanígy $\vec{B}(\vec{r}, t) \equiv 0$. Mikroszkopikus skálán azonban a mindig jelenlévő $\frac{1}{2} \hbar \omega$ energiájú „fotontenger” érezteti a hatását. Ennek az eredménye a spontán emisszió is.

Látható, hogy a $c_2^{(1)}(t)$ együttható értéke függ az x_{ij} mátrixelemtől. Ha ez zérus, akkor az elektron a ψ_i állapotból nem fog átugrani a ψ_j állapotba. Azt mondjuk, hogy „a két energiaszint közötti átmenet (első rendben) tiltott.” A lehetséges átmeneteket (azaz amikor x_{ij} nem zérus) kiválasztási szabályoknak nevezzük. Némi matematikai manipulációval a Hidrogén atom állapotok közötti lehetséges átmenetek meghatározhatók.

FIZ3/MSC/VIK

12.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.1.4 A LASER effektus kvantummechanikai alapjai.

Manapság szinte mindenki látott és használt már félvezető LASER-t, hiszen ezek pár száz forintért beszerezhetők.

Technikai alkalmazásuk szinte kimeríthetetlen. A show műsorok fényhatásai, a „holografikus” adattároló eszközök, a CD írók és olvasók, a szélessávú optikai kábelek, az igen kicsiny (fény hullámhosszának megfelelő) elmozdulások precíz mérése, stb.. mind a LASER fény felhasználásán alapulnak.

A **LASER** effektus alapja az előzőekben megtárgyalt **indukált emisszió**.

A következőkben a LASER legegyszerűbb elméleti modelljét mutatjuk be.

Tekintsünk egy véges méretű dobozban lévő, „N” db, két állapotú, egymástól független atomból álló rendszert. A dobozban elektromágneses hullámtér is jelen van. Termikus egyensúly esetén ez utóbbi éppen a „hőmérsékleti sugárzásnak” felel meg. Természetesen termikus egyensúlynak kell fennállnia az elektromágneses mező és az atomi rendszer között is. Ez az egyensúlyi állapot a következő módon alakul ki.

A kétállapotú atomok az elektromágneses mezőnek kétféle módon tudnak energiát leadni. Ezek a spontán emisszió és indukált emisszió. Ugyanakkor energiát felvenni csak „abszorpció” révén tudnak. Mindhárom fajta atomi átmenet csak bizonyos valószínűséggel jöhet létre. Ezeket a valószínűségeket az előzőekben már meghatároztuk. Jelöljük ezeket (Einstein nyomán) a következőképpen:

Az abszorpció valószínűsége $P(E_1 \rightarrow E_2) = B_{12}$

Az indukált emisszió valószínűsége $P(E_2 \rightarrow E_1) = B_{21}$

A spontán emisszió valószínűsége $P(E_2 \rightarrow E_1) = A_{21}$

Az E_1 energiájú atomok száma legyen N_1 és

az E_2 energiájú atomok száma legyen N_2 .

Természetesen

$$N_1 + N_2 = N$$

Időegység alatt, spontán emisszióval az alapállapotba jutó atomok számát jelölje „ n_{SE} ”.

Időegység alatt „ n_{IE} ” atom fog indukált emisszióval az alapállapotba jutni. Valamint „ n_A ” jelenti az abszorpció révén, időegység alatt, gerjesztett állapotba kerülő atomok számát.

Természetesen n_{IE} és n_A függ a jelen lévő $h\nu = \hbar\omega$ energiájú fotonok számától. Ezt a fekete test sugárzását (is) jelentő $\mathcal{E}(\nu)^{PL}$ Planck-fél sugárzási formula adja meg.

Mármost a termikus egyensúly feltétele az, hogy az „N” db atomból álló rendszer által leadott és felvett energia ugyanakkora legyen. Ez azt jelenti, hogy

$$n_A = n_{SE} + n_{IE}$$

FIZ3/MSC/VIK

13.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az atomok energia szerinti eloszlását azaz az N_1 és az N_2 értékek arányát a klasszikus Maxwell-Boltzmann statisztika adja meg. Ennek és az $\mathcal{E}(\nu)^{PL}$ sugárzási formulának az ismeretében megkapjuk a B_{12} , B_{21} , és A_{21} átmeneti valószínűségek között fennálló összefüggéseket.

Ezek szerint $B_{12} = B_{21}$ és $A_{21} = \text{állandó} \cdot h\nu^3 \cdot B_{12}$.

Termikus fényforrások esetén (pl He gázzal működő lámpakörte) a fénykibocsátás gyakorlatilag csak a spontán emisszió útján történik.

FIZ3/MSC/VIK

14.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Vizsgáljuk meg azt az esetet, amikor nincsen termikus egyensúly az atomi rendszer és az $\mathcal{E}(\nu)$ sugárzási tér (fotongáz) között. A sugárzási teljesítményeket az időegység alatt elnyelt és kisugárzott energia adja meg. Azaz

$$P_E = (n_{SE} + n_{IE}) \cdot h\nu \text{ és}$$

$$P_A = n_A \cdot h\nu$$

Az indukált emisszió révén keltett fotonok „egy irányban haladnak” (ez egy koherens sugárzást ad). A spontán emisszió (éppen a spontaneitása miatt) zajszerűen kiszóródik a dobozból. Ebből adódik

$$P_A - P_E \propto (N_1 - N_2)$$

Mármost, ha $N_1 > N_2$ akkor fényelnyelésről beszélünk. Ekkor ugyanis az elnyelt (abszorbeált) elektromágneses energia (fotonok száma) nagyobb, mint a kibocsátott (emittált) energia (fotonok száma). Ha $N_1 < N_2$ akkor ún fényerősítés történik. Ezt nevezzük LASER effektusnak. Az $N_1 < N_2$ feloszlást „inverz populációnak” nevezzük. Ennek oka az, hogy az N_1 / N_2 arány éppen reciproka a termikus egyensúlyban lévő rendszer „normális” N_1 / N_2 hányadosnak.

FIZ3/MSC/VIK

15.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Láttuk, hogy $B_{12} = B_{21}$ azaz az indukált emisszió és az abszorpció valószínűsége egyforma. Ezért a fotongázban lévő atomok ugyanolyan mértékben gerjesztődnek (abszorpció) mint ahogyan a fotonok hatására emittálnak (indukált emisszió). Ezért az inverz populáció előállításánál szét kell választani a gerjesztést (ezt nevezzük „pumpálásnak”) és a LASER effektust azaz az indukált emissziót. Ehhez legalább három energiaszint kell. A fényel történő pumpálás az E_3 energiaszintre emeli az elektronokat. Ezek egy ún. „sugárzásmentes” átmenettel (pl ütközések révén) az nála kisebb E_2 energiaszintre kerülnek. Ez olyan állapot, amelyik élettartama viszonylag nagy, ezért van elegendő idő az inverz populáció kialakulására. Az indukált emisszió az $E_2 \rightarrow E_1$ átmenettel történik meg.

Ha elindul egy spontán emisszió, az beindítja az indukált emissziók sorozatát, hiszen egy keletkezett foton mindig újabb fotonokat gerjeszt. A legerjesztődés lavinaszerűen végbemegy.

A háromszintű LASER egyszerűsített dinamikai tárgyalása elvégezhető

Az $E_1 < E_2 < E_3$ energiaszinteken tartózkodó elektronok száma rendre legyen N_1, N_2, N_3 . Ezek összege természetesen egy adott állandó szám

$$N_0 = N_1 + N_2 + N_3$$

Ezért elegendő csak az $N_2(t)$ -t és $N_3(t)$ -t meghatározni. Az időderiváltakat a lehetséges átmeneti valószínűségek ismeretében meg tudjuk határozni.

FIZ3/MSC/VIK **16. oldal** **Orosz L./Fizika Tsz./BME**

Az E_3 energiaszintről az elektronok az E_2 -re kerülnek, ezért az $A_{31}=B_{31}=0$. Stacionárius állapot esetén $N_2(t)$ -t és $N_3(t)$ állandók. Az E_3 energiaszint betöltöttsége igen kicsi, hiszen ez „csak” arra szolgál, hogy rajta keresztül kialakulhasson E_2 -n az inverz populáció.

A pumpálási teljesítmény kiszámítása során a B_{12} abszorpció valószínűség kiesik a formulákból. Ezért a szükséges pumpálási teljesítményt a B_{13} abszorpció és az A_{21} spontán emisszió már meghatározza.

FIZ3/MSC/VIK **17. oldal** **Orosz L./Fizika Tsz./BME**

Tanulmányozás végett megadjuk
a folytonos üzemű He-Ne gáz LASER és
az impulzus üzemű rubin LASER energiaszintjeit.

FIZ3/MSC/VIK **18. oldal** **Orosz L./Fizika Tsz./BME**

K-1.2. Az elektronspin Pauli-féle elmélete

Láttuk, hogy kísérletek szerint az elektron önmaga is rendelkezik egy saját mágneses momentummal (Stern-Gerlach kísérlet) és egy saját perdülettel (Einstein- de Haas kísérlet) is. Azt is láttuk, hogy ez a perdület nem adódhat az elektron „tengely körüli, merev test szerű” forgó mozgásából. Ekkor ugyanis az elektron kerületi sebessége kb 300c lenne. Ki kellett dolgozni az elektronspin kvantummechanikai modelljét. Olyan matematikai modellt kell alkotni, amely összhangban van a kvantummechanika axióma rendszerével.

Az első lépéseket Goudsmit és Uhlenbeck tette meg. Megmutatták, hogy a pályamozgásból adódó \vec{L} perdület és $\vec{\mu}_L$ mágneses momentum mintájára megalkotható egy olyan elméleti modell, amely megadja az \vec{S} spin és a $\vec{\mu}_s$ saját mágneses momentum mérhető értékeinek a kapcsolatrendszer. Ez a modell azonban nem adja meg az egyes mérhető mennyiségekhez rendelhető operátorokat és azok sajátérték egyenletét sem (2. és 3. axióma). Ezt a feladatot W. Pauli oldotta meg.

Mielőtt azonban rátérnénk az elektronspin Pauli-féle elméletének a tárgyalására meg kell ismerkednünk a Goudsmit és Uhlenbeck elmélet egyik igen fontos következményével. Ez az elektronspin precessziója homogén mágneses térben.

Mivel az \vec{L} perdület és az \vec{S} spin viselkedése nagyon hasonló, ezért érdemes egy „egyesített” számítást elvégezni. Ebben a perdületet \vec{J} -vel, a hozzá csatolódó mágneses momentumot $\vec{\mu}_J$ -vel, a megfelelő giromágneses faktort g_J -vel fogjuk jelölni. A számolás menete ugyanaz, mint amit a „Kvantummechanika munkafüzet” 66. oldalán már bemutattunk.

A kapott precessziós szögsebességre azt kapjuk, hogy

$$\omega_J = \frac{eB}{2m} g_J$$

Látható, hogy a pályamomentum esetén amikor $g_J = g_L = 1$ megkapjuk a várt ω_L Larmor féle körfrekvenciát. Az elektronspin esetén, amikor $g_J = g_s = 2$ az adódik, hogy a spin precessziós szögsebessége

$$\omega_s = \frac{eB}{m} = \omega_c .$$

Ez pedig éppen a ciklotron körfrekvencia, azaz egy ponttöltés homogén mágneses térben ezzel a körfrekvencián mozog a körpályáján.

FIZ3/MSC/VIK

19.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.2.1 A Pauli mátrixok

A Goudsmit-Uhlenbeck modell alapján tudjuk, hogy az $\{\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z, \hat{S}^2\}$ spin operátorok felcserélési relációi ugyanolyanok, mint az $\{\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z, \hat{L}^2\}$ pályamomentumokéi. Tudjuk azt is, hogy az \hat{S}_z operátornak két sajátértéke és ennek megfelelően két sajátállapota van :

$$\hat{S}_z \alpha = +\frac{\hbar}{2} \alpha$$

$$\hat{S}_z \beta = -\frac{\hbar}{2} \beta$$

A egy tetszőleges χ spinállapot ezen két állapot lineáris kombinációjából fog állni, azaz

$$\chi = a \cdot \alpha + b \cdot \beta, \quad \text{ahol}$$

$$|a|^2 + |b|^2 = 1$$

Tehát a spin állapotok Hilbert tere kétdimenziós. Ezért célszerű itt ún. „mátrix reprezentációt” használni. Ez hasonló ahhoz, mint amikor a valós \vec{v} vektorokat az $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ Descartes bázisvektorok terében az ő skalár komponenseivel adjuk meg: $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$

Jelen esetben legyen a Hilbert tér bázisa

$$\{\alpha, \beta\}$$

Ebben a bázisban felírva az állapotfüggvényeket azt kapjuk, hogy

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

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

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$$

Nyilvánvaló, hogy az operátorok 2x2-es mátrixok lesznek. Az \hat{S}_z értelem szerűen felírható

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

Bevezetve a következő mátrixot

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

Írható, hogy

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_z$$

Ugyanez megtehető a másik két komponens esetében is. Így a spin komponensekre kirótt csererelációk átírhatók a $\hat{\sigma}_i$ ($i = x, y, z$) mátrixokra. A feladat mármost megkeresni azokat a legegyszerűbb mátrixokat, amelye eleget tesznek ezeknek a csererelációknak.

Az eredmény a Pauli mátrixok rendszere.

Ezen mátrixok ismeretében megmondható, hogy az egyes $\hat{\sigma}_i$ -k a bázisállapotokat milyen állapotokba transzformálják.

FIZ3/MSC/VIK

20. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.2.2 Elektronspin mágneses térben. Statikus modell

A Spin állapotok tehát egy kétdimenziós Hilbert tér elemeivel reprezentálhatók.

Tudjuk, hogy az \vec{S} elektron spinhez egy $\vec{\mu}_s$ mágneses momentum kapcsolódik. Ezért, ha a spint egy

$\vec{B} = B \cdot \vec{n}$ mágneses térbe helyezük akkor annak ott

$$V_\mu = -\vec{B} \cdot \vec{\mu}_s$$

potenciális energiája lesz. Ennek ismeretében megadható egy Hamilton operátor, amelynek a sajátértékei meghatározhatók.

Látható, hogy ez a feladat ekvivalens az $\hat{S}_n = \hat{S} \cdot \vec{n}$ operátor sajátértékeinek a meghatározásával.

FIZ3/MSC/VIK

21. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Eredményül azt kapjuk, hogy (bármilyen \vec{n} egységvektor esetén

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

FIZ3/MSC/VIK

22., 23 oldalak

Orosz L./Fizika Tsz./BME

A $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ sajátállapotok a lineáris algebrában szokásos módon meghatározhatók.

Most is érvényes az, hogy egy sajátállapot csak egy egy egységnyi abszolút értékű konstans erejéig határozható meg. Hiszen

$$|\chi|^2 = |\exp\{j\delta\} \cdot \chi|^2$$

Az saját állapotok ismeretében meghatározhatjuk az $\langle \hat{S}_i \rangle = \langle \chi | \hat{S}_i | \chi \rangle$ ($i=x, y, z$) átlagértékeket.

FIZ3/MSC/VIK

24., 25. oldalak

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az eredmény igen szemléletes, hiszen ezekre az átlagokra éppen a klasszikus fizikai összefüggéseket kapjuk.

Ezt felfoghatjuk úgy is, mint az Ehrenfest tétel egyik megnyilvánulását, amely szerint a kvantummechanikai átlagok a klasszikus mechanikai összefüggéseket szolgáltatják.

FIZ3/MSC/VIK

26. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.2.3 Egymást követő spinmérések. Statikus modell

Érdekes megvizsgálni a $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ sajátállapotokban szereplő „a” és „b” együtthatók fizikai jelentését. Például $(a + \frac{\hbar}{2}$ -höz tartozó) sajátállapot „a” komponensre igaz hogy $a = \langle \alpha | \chi \rangle = \cos \frac{\vartheta}{2}$. Ezért az $|a|^2 = \cos^2 \frac{\vartheta}{2}$. A kvantummechanika axiómái szerint ez a $P(\chi \rightarrow \alpha)$ valószínűséget határozza meg (lásd: **KMF 42. oldal**).

$P(\chi \rightarrow \alpha)$ annak a valószínűsége, hogy a „z” irányú spin komponensre $+\frac{\hbar}{2}$ -t mérünk (erre utal az „ α ” állapot), feltéve hogy a vele ϑ szöget bezáró \hat{n} irányban is $+\frac{\hbar}{2}$ -t mérünk (ez jelzi a χ állapot).

FIZ3/MSC/VIK

29,30,31 oldalak

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.2.4 Elektronspin mágneses térben. Dinamikus modell

A következőkben időfüggő spin állapotokat fogunk vizsgálni. Ezért ezt dinamikus modellnek nevezhetjük. Egy „z” irányú, állandó B_0 nagyságú mágneses térben lévő spin időfüggő Schrödinger egyenlete jól ismert

$$\hat{H} = -\vec{B}\hat{\mu} = +\frac{eB_0}{m}\hat{S}_z = \frac{eB_0\hbar}{2m}\hat{\sigma}_z$$

Ezért az időfüggő Schrödinger egyenlet

$$\hat{H}\chi = -\frac{\hbar}{j}\dot{\chi}$$

Beírva ide a Hamilton operátor fenti alakját, adódik, hogy

$$\frac{eB_0}{2m}\hat{\sigma}_z\chi = j\cdot\dot{\chi}$$

Az egyenlet átírható mátrix reprezentációba.

Az $\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ - re vonatkozó egyenletrendszer könnyen megoldható. Ezek ismeretében a

spinkomponensek kvantummechanikai átlagos értéke meghatározható (4. Axióma)

Eredményül azt kapjuk, hogy a kvantummechanikai átlagok a klasszikus spin precessziós mozgást adják.

Ez az $\omega_c = \frac{eB_0}{m}$ cikloton körfrekvenciával rendelkező a precesszió, amelyet a bevezetőben (**KMF**

18. oldal) már meghatároztunk.

Az Ehrenfest-tétel ismét teljesült!

FIZ3/MSC/VIK

40. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.3. Kételektronos rendszerek

A kvantummechanikai pontrendszerek tanulmányozása elkerülhetetlen. Az atomok és molekulák szerkezetének megismerése nem csak a elméleti tudásunkat gyarapítja, de fontos gyakorlati haszna is van. Elég, ha csak a modern gyógyszeriparra gondolunk. A kvantummechanikai számítások igen sok drága de „zsákutcás” kísérlettől szabadítja meg a gyakorlati szakembert. De a napjaink nanotechnológiája sem született volna meg a korszerű kvantumkémiai ismereteink nélkül.

Ebben a fejezetben a kémiai kötések kvantummechanikai alapjaival ismerkedünk meg. A középiskolás kémia tudásunk így utólag nyer valódi értelmet.

A legegyszerűbb, két elektront tartalmazó rendszerekkel foglalkozunk. Ezek példáján már be tudjuk mutatni a jellegzetes kvantummechanikai effektusokat.

A Hélium (He) atommal és a Hidrogén molekulával (H_2) ismerkedünk meg.

Mindkettőben két proton és két elektron van de a protonok térbeli elhelyezkedése alapvető különbséget jelent az elektronok viselkedését illetően.

A He- atomban lévő elektronokra felírható a Schrödinger egyenlet. A **KMF 77. oldalán** már megismerkedtünk a sokrészecskés rendszerek állapotfüggvényének a „kezelhetetlenségével”. Megbeszéltük az „egyrészecske közelítés” elkerülhetetlen szükségességét. A **KMF** ben **kvalitatív** magyarázatok révén megismerkedtünk a sokelektronos rendszerek tárgyalásakor használható gondolkodási stratégiákkal. Az elkövetkezőkben ezeket **kvantitatív** formába fogjuk önteni.

A kételektronos Hélium atom $\hat{H}(1,2)$ Hamilton operátora tartalmazza a két elektron közötti $\hat{H}'(1,2)$ Coulomb kölcsönhatást (is). Ha ez nem volna jelen, akkor a $\hat{H}(1,2)$ operátor két, egymástól független operátor, a $\hat{H}_0(1)$ és a $\hat{H}_0(2)$ összegeként állna elő. A $\hat{H}_0(1,2) = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2)$ operátornak szeparálható sajátfüggvényei vannak. Ezek a $\{\psi_a, \psi_b\}$ ismertek, hiszen a „hidrogén szerű ion” állapotaival már foglalkoztunk.

Célszerűnek látszik tehát az, hogy a $\hat{H}_0(1,2)$ -t egy perturbálatlan rendszernek tekintsük. Ekkor a $\hat{H}'(1,2)$ Coulomb kölcsönhatás lesz a „perturbáció”.

Az elkövetkezőkben mindig csak elsőrendű közelítést használunk. Természetesen egy „profi” kvantumkémikus a megkívánt pontosság érdekében minden „nagygyút” bevet. A perturbáció számítás mellett másfajta közelítések sokasága áll a rendelkezésére. Ezek ötletes kombinációit használva a megadott kémiai tulajdonság meghatározására lesz alkalmas. Túlzás nélkül mondhatjuk, hogy ahány fizikai probléma annyi fajta közelítő módszer létezik. Ezek „testre-szabása” jelenti a kvantumkémikus „alkotói” munkáját. Maga a numerikus számolás már csak a „favágás” kategóriájába esik.

FIZ3/MSC/VIK

41. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.3.1 A Hélium atom alapállapota

Az alapállapot a rendszer legalacsonyabb energiájához tartozik. Ez a Pauli elv értelmében csak úgy lehet, ha a mind a két elektron ugyanabban, a legkisebb energiájú (pálya) állapotban van. Ezért a kétrészecskés $\psi_{SZ}(1,2)$ pályaállapot csak szimmetrikus lehet. A $\varphi_{ASZ}(1,2)$ spinpálya antiszimmetriájáról a kétrészecskés $\chi_{ASZ}(1,2)$ spinfüggvény gondoskodik. Mivel azonban ez nem ad járulékot a rendszer energiájához, így nem kell vele foglalkozni.

A perturbáció számítás értelmében a rendszer energiáját (első rendben) a

$$\varepsilon \approx \langle \psi_{SZ}(1,2) | \hat{H}(1,2) | \psi_{SZ}(1,2) \rangle$$
 kifejezés adja. Ez valójában három átlagérték összege, hiszen

maga a $\hat{H}(1,2)$ operátor három tagból áll. Az egyes tagok könnyen meghatározhatók

Megjelenik egy „Coulomb energiának” nevezett E_C energia tag. Ennek jelentése igen szemléletes. Ugyanis, ha mindkét elektront (a töltést) $|\psi_a|^2$ sűrűséggel „elkenve” képzeljük el, akkor E_C két $\rho(\vec{r}) = -e |\psi_a|^2$ töltésfelhő Coulomb kölcsönhatási energiáját adja meg..

FIZ3/MSZ/VIK

42.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.3.2 A Hélium atom gerjesztett állapota (a „kicszélődési kölcsönhatás”)

A Hélium atom gerjesztett állapotához úgy jutunk, hogyha az egyik elektront egy magasabb energiájú ψ_b állapotba tesszük. Ekkor a rendszer két elektronos $\varphi(1,2)$ spin-pálya állapotában a $\psi(1,2)$ pályaállapot vagy szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus lehet.

A He atom energiáját a már jól ismert formula adja meg

$$\varepsilon \approx \langle \varphi(1,2) | \hat{H}(1,2) | \varphi(1,2) \rangle$$
 ahol

$$\hat{H}(1,2) = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{H}'(1,2)$$

Ennek megfelelően az energia kifejezés három részből áll. Mivel a $\varphi(1,2)$ állapotfüggvény egyelektron állapotokból épül fel ezért az egyes részek további tagokra esnek szét. Ezek külön-külön jól számolhatók. Ki tudjuk használni azt is, hogy bizonyos tagok egyformák lesznek. Ez azoknál a kifejezéseknél áll fenn, amelyek az $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ változó cseréjére nézve invariánsak.

FIZ3/MSZ/VIK

43.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az E_C -vel jelölt Coulomb tag ugyanolyan felépítésű, mint amilyennel az alapállapot esetében már találkozunk. Most azonban a két kölcsönható töltésfelhő a $\psi_a \neq \psi_b$ miatt különbözik egymástól. (Az alapállapotban egyformák voltak!).

Újdonságként megjelenik az E_X -vel jelölt ún. „kicszélődési energia”. Ez tiszta kvantummechanikai kölcsönhatás. Ez azt jelenti, hogy ellentétben az E_C -vel, az E_X -et klasszikus analógiával nem tudunk leírni. Ebben a tagban csak olyan állapotok szerepelnek amelyek nem alkotnak $|\psi|^2$ valószínűség sűrűséget. A „kicszélődési kölcsönhatás” elnevezés onnan adódik, hogy egy alkalmas $\vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$ változó cseréjével az E_X áttaszformálható E_C -be.

FIZ3/MSC/VIK

44.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

A végeredményül kapott

$$\varepsilon = E_a + E_b + E_c \pm E_x$$

Kifejezésben az

$$E_c > 0 \quad \text{mindig és}$$

$$E_x > 0 \quad \text{általában.}$$

Ennek kvalitatív és szemléletes „beláttatása”, egydimenziós esetben könnyen megtehető,

FIZ3/MSC/VIK

45.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az így kapott energiaszintek struktúrája grafikusan is ábrázolható. Itt még berajzoltuk azt a további felhasadást (ezt nevezzük „finomszerkezetnek”) amelyik a spin-pálya kölcsönhatásból adódik.

FIZ3/MSC/VIK

46.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.3.3 H_2^+ molekula ion (atompályák és molekulapályák)

A H_2 Hidrogén molekulához az megértés egyik útja a H_2^+ hidrogén molekula ionon keresztül vezethet. A H_2^+ csak egyetlen elektront tartalmaz (ezért ion) ugyan de ez két vonzó-centrom hatása alatt áll. A két centrum a két proton. Érdekes, hogy már ez az egyetlen elektron is képes a protonok taszító hatását legyőzni és a molekulát összetartani.

Fontos tulajdonsága ennek az ionnak, hogy a Schrödinger egyenlet közelítés nélkül, analitikusan (is) megoldható.

A két vonzó centrum miatt ún „konfokális koordináta rendszert kell alkalmaznunk. Az eljárás lényege a **KMF 89. oldalán** megtalálható. A kapott számszerű értékek nagyon nagy egyezést mutatnak a mért értékekkel.

Bonyolultabb molekulaszervezet esetén az egzakt módszer nem létezik. A használatos közelítési eljárásokat célszerű ebben az igen egyszerű esetben bemutatni. A fizikai gondolat már itt megérthető és nem fedi el a lényegét a matematikai formulák sokasága. Látni fogjuk, hogy már a H_2 molekula számítása is sokkal komplikáltabb, mint a hidrogén atomé volt.

A H_2^+ ion \hat{H} Hamilton operátora a definíció szerint megkonstruálható.

Az elektronnak e két (A illetve B jelű) protontól mért távolságát rendre r_A és r_B jelöli. Most is definiálható egy \hat{H}_0 „perturbálatlan” rendszer. Ez legyen az, amikor a két proton közötti „R” távolság olyan nagy (elvilleg „ $R \rightarrow \infty$ ”), hogy az egyik proton közelében a másik proton már nem fejt ki semmiféle hatást. Ekkor a rendszernek két alapállapota van. Az elektron vagy az „A” vagy a „B” jelű protonhoz kötődik. Azaz az „A” jelű proton körül lévő elektron egy Hidrogén atomot képez és tőle nagyon nagy „R” távolságra helyezkedik el a „B” jelű proton. Ekkor az elektron állapotát jelölje ψ_A és az energiája legyen E_1 . Ahol E_1 egy szabadon álló, alapállapotú Hidrogén energiáját jelenti. Ugyanez igaz akkor is, ha az elektron a „B” jelű protonhoz kötődik. Ebben az esetben az elektron állapota ψ_B és az energiája

ugyancsak E_1 lesz. Tehát a perturbálatlan rendszer degenerált ($d=2$). Valamint nyilvánvaló. Hogy az „ $R \rightarrow \infty$ ” miatt $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$

A perturbálatlan rendszerben lévő elektron állapotait tehát a $\hat{H}_A \psi_A = E_1 \cdot \psi_A$ illetve a $\hat{H}_B \psi_B = E_1 \cdot \psi_B$ sajátérték egyenletek határozzák meg.

Ha a két proton közötti „ R ” távolság véges, akkor eljutunk az eredeti (perturbálatlan tekintett) rendszerhez. Ennek a \hat{H} Hamilton operátorát már megadtuk

Megoldandó tehát a

$$\hat{H}\varphi = \varepsilon \cdot \varphi$$

Sajátérték egyenlet. Az elsőrendű perturbáció számítás szerint

$$\hat{H}\psi_0 \approx \varepsilon \cdot \psi_0,$$

ahol a ψ_0 a perturbálatlan rendszer állapotfüggvénye. Mivel degenerált esetről van szó, ezért

$$\psi_0 = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

Ezzel pedig írható, hogy

$$\hat{H}(c_A \psi_A + c_B \psi_B) \approx \varepsilon \cdot (c_A \psi_A + c_B \psi_B)$$

A $\hat{H}\psi_A$ és a $\hat{H}\psi_B$ számolása során behozhatók a $\hat{H}_A \psi_A$ és a $\hat{H}_B \psi_B$ operátor műveletek.

Átrendezés után az alábbi típusú egyenlethez jutunk:

$$c_A \cdot (\text{valami}) \cdot \psi_A + c_B \cdot (\text{valami}) \cdot \psi_B = 0$$

FIZ3/MSC/VIK

47.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Az egyenletet skalárisan megszorozva ψ_A -val, illetve ψ_B -vel, és kihasználva a $\langle \psi_A | \psi_B \rangle = 0$ ortogonalitási feltételt, a c_A és c_B állandókra egy homogén, lineáris egyenletrendszer adódik. Ez a szokásos módon megoldható.

A skalár szorzás során megjelenő mátrixelemek között lesznek olyanok (E_C), amelyeket „elektronfelhők” közötti Coulomb kölcsönhatásként tudunk szemléltetni. De lesznek olyanok is (E_X) amelyeket a He atomnál látottak alapján „kicserélődési” kölcsönhatásként tudunk értelmezni.

FIZ3/MSC/VIK

48.oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

A keresett „ ε ” energiára két érték is adódik, az ε_+ és az ε_- .

Ezen két energiaértéhez természetesen két különböző ψ_0 tartozik. Ezek könnyen megkaphatók. A számolás eredménye akövetkező lesz:

$$\psi_0 = \begin{cases} \psi_+ = c(\psi_A - \psi_B) \\ \psi_- = c(\psi_A + \psi_B) \end{cases} \quad \text{ha} \quad \begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_+ \\ \varepsilon = \varepsilon_- \end{cases}$$

A ψ_{\pm} állapotok neve „molekula pálya” (MO), amelyeket az ψ_A és ψ_B „atompályát (AO) lineáris kombinációjával (LC) állítottunk elő. Ezért ennek a módszernek a neve: „LCAO MO”

Látható, hogy $\psi_+ \equiv \varphi_{ASZ}$ antiszimmetrikus és $\psi_- \equiv \varphi_{SZ}$ szimmetrikus molekulapálya lesz.

A molekulapályák kialakulásának egydimenziós kvalitatív magyarázatát a **KMF 88. oldalán** találhatjuk meg.

FIZ3/MSC/VIK

49. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Végezetül felrajzolhatjuk a $\epsilon_+(R)$ és az $\epsilon_-(R)$ függvényeket, amelyek tipikus alakját az ábrán szemléltettük. Látható, hogy kialakul egy stabil R_0 ún. „kötési távolság” és az ehhez tartozó ún. „kötési energia”.

Igen szemléletesen a ψ_- molekulapályát „kötő pályának” a ψ_+ molekulapályát „lazító pályának” nevezzük.

FONTOS MEGJEGYZÉSEK:

A most tárgyalt módszer alapján áttekinthetjük azt, amit a középiskolás kémiában a „ σ ” és a „ π ” pályákról (kémiai kötésekről) tanultunk. Ezeknek az összefoglalását a **KMF 90. oldalán** olvashatjuk el.

Az LCAO-MO módszert használhatjuk a Si kristály szerkezetének a megértése során is. Ezt az **SZMF 44.,45. oldalon** találjuk meg.

Az LCAO módszer segítségével a szilárd testek energia sávszerkezet e is igen szemléletesen megmagyarázható. Ennek a neve az ún. „Szoros csatolású” („Tight Binding”, TB) modell. Ennek egy leegyszerűsített (egydimenziós) modelljét az **SZMF 10-12 oldalain** tárgyaljuk meg.

FIZ3/MSC/VIK

50. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

K-1.3.4 H_2 molekula (a Heitler-London modell és a molekulapályák)

Már említettük, hogy a kvantumkémiai számítások az elmúlt 50 évben hatalmas fejlődésen mentek át. Se szeri se száma a célirányosan kidolgozott, mára már hatalmas programcsomagokban megvásárolható eljárásoknak. A gyógyszeripar és a vegyipar az egyik nagy „fogyasztója” de egyben egyik nagy inspirálója és finanszírozója is ennek a szoftver piacnak.

A számolási eljárások szinte kiapadhatatlan variációs lehetőségének a csírája már a kezdetek kezdetén is megjelent. A H_2 molekula számolások igen nagy sokféleséget mutattak.

Az első számolást **Heitler és London** végezte el egy évvel a Schrödinger egyenlet megszületése után (**1927-ben!**) Őket még sokan követték (1927- 1960: Hitler –London, Hellmann, Weinbaum, Coulson, Rosen, Frost-Braunstein, Berencz, Gurnee-Magee, James-Coolidge, Kolos-Roothan)

Mindezek a számítási módszerek az intuíció és a szigorú logika sajátos ötvözeteként születtek meg.

Az eljárások abban különböznek egymástól, hogy a szerzők az atomi állapotokból miképpen állítják elő a molekulapályákat. „Ötletesebbnél ötletesebb” kombinációs eljárások születtek. Mindezek azt a célt szolgálták, hogy a számítások eredményeként adódó kötési távolság és kötési energia a lehető legjobban megközelítse a mért értékeket

És még csak a két elektront tartalmazó Hidrogén molekuláról van szó!

Az elmondottak tanulságaként és tudománytörténeti szerepe miatt most a **Heitler és London** módszerrel fogunk megismerkedni.

A két protont ismét jelölje „A” és „B”, a két elektront pedig „1” és „2”.

Rendszer $\hat{H}(1,2)$ Hamilton operátora definíció szerűen felírható. A négy darab töltött részecske mindegyike kölcsönhatásban áll az összes többivel. Ez összesen „6” db párkölcsönhatást így ugyanennyi potenciális energiát jelent. A protonok közötti „R” távolság egy kiszámítandó paraméter érték (kötési távolság) a változók az \vec{r}_1 és \vec{r}_2 elektron koordináták.

FIZ3/MSV/VIK

51. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

A \mathbf{H}_2^+ esetében már bevezetett atompályák a ψ_A és a ψ_B .

A megoldandó sajátérték egyenlet a

$$\hat{H}(1,2)\varphi(1,2) = \varepsilon \cdot \varphi(1,2)$$

Az elsőrendű perturbációs számítás stratégiáját követve a $\varphi(1,2)$ egzakt állapotot az atomi (egyelektron) állapotokból állítjuk elő. Mivel az elektronok fermionok, ezért a $\varphi(1,2)$ kételektron spinpálya állapotnak antiszimmetrikusnak (ASZ) kell lennie. Itt kétféle lehetőségünk van:

$$\varphi_{ASZ}(1,2) = \begin{cases} \psi_{SZ}(1,2) \cdot \chi_{ASZ}(1,2) & d = 1 \\ \psi_A(1,2) \cdot \chi_{SZ}(1,2) & d = 3 \end{cases} \text{ ami a spinből adódó degeneráltság.}$$

A spinek nem adnak járulékot a rendszer energiájához, ezért nem kell velük törődni. A közelítő energiaérték a szokásos módon számolható:

$$\varepsilon \approx \langle \varphi_{ASZ}(1,2) | \hat{H}(1,2) | \varphi_{ASZ}(1,2) \rangle$$

Az egyelektron állapotokból képződő mátrixelemek nagy száma miatt a kijelölt számolás inkább hosszadalmas, mint bonyolult. Gyakorlatilag He atomnál már megismert mátrixelem típusokkal találkozunk. Ezeket ésszerűen rendezve egy tömör formába felírható eredményt kapunk.

Ebben a különböző típusú energiátágok összevonva egy elembe szerepelnek.

Ilyen az E_C Coulomb energia és az E_x kicserélődési energia.

FIZ3/MSV/VIK

52., 53. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

$E_C(\mathbf{R})$ és az $E_x(\mathbf{R})$ ismeretében a molekula energiáját megadó $\varepsilon(\mathbf{R})$ függvény felrajzolható.

A számszerű eredmények összefoglalását a mellékelt ábrákon láthatjuk.

FIZ3/MSV/VIK

54. oldal

Orosz L./Fizika Tsz./BME

Végezetül érdemes megvizsgálni, hogy mi a különbség az LCAO-MO módszer és a Heitler – London féle számítás között.

Tekintsük az **LCAO** módszer állapotfüggvényét. A kötőállapotot fogjuk megvizsgálni. Mint azt tudjuk, ez az az állapot, amelynél a kételektronos pályáállapot szimmetrikus függvény lesz. Azaz

$$\psi_{SZ}^{LCAO}(1,2) = [\psi_A(1) + \psi_B(1)] \cdot [\psi_A(2) + \psi_B(2)]$$

A **Heitler-London** módszerben a szimmetrikus pályaaállapot a következő volt

$$\psi_{SZ}^{H-L}(1,2) = [\psi_A(1) \cdot \psi_B(2) + \psi_A(2) \cdot \psi_B(1)]$$

Látható, hogy mindkettőben ugyanaz a négy db egyrészecske állapotfüggvény szerepel

$$\{\psi_A(1), \psi_B(2), \psi_A(2), \psi_B(1)\}$$

De másféle módon komponáltuk össze őket. Elvégezve a kijelölt algebrai műveleteket azt kapjuk, hogy

$$\psi_{SZ}^{LCAO}(1,2) = [\psi_A(1) \cdot \psi_A(2) + \psi_B(1) \cdot \psi_B(2)] + \psi_{SZ}^{H-L}(1,2)$$

Tehát az $\psi_{SZ}^{LCAO}(1,2)$ olyan állapotot is tartalmaz, amely szerint mind a két elektron egyszerre vagy az „A” vagy a „B” proton körül van.