# IDŐFÜGGETLEN PERTURBÁCIÓ SZÁMÍTÁS (1)

(ELSŐ REND, NEM DEGENERÁLT ESET)

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

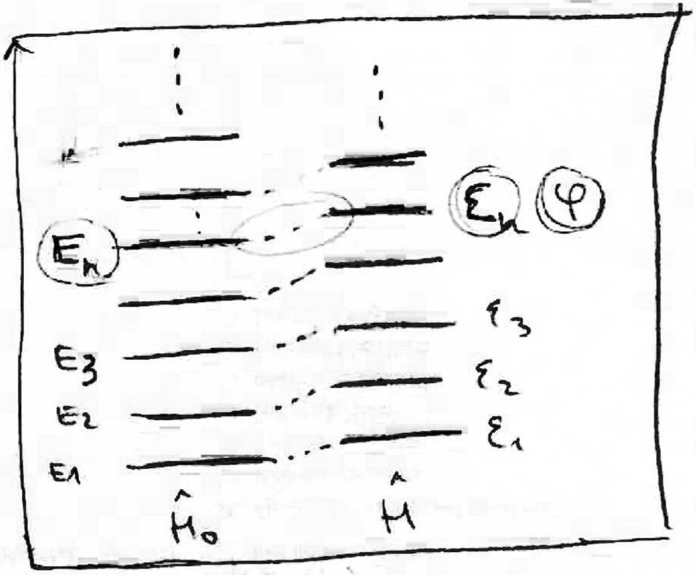
$$\hat H = \hat H_0 + \hat H'$$

ISMERT $\quad \hat H_0 \psi_k = E_k \psi_k$

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

$$\mathcal{B} = \{\psi_k\}_{k=1}^{\infty}$$

KERESETT $\quad \hat H \varphi = \varepsilon \varphi$




Pl: $\quad \hat H \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$

$$\varepsilon_n = E_n + \lambda \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \dots$$

$$\varphi_n = \psi_n + \lambda \varphi^{(1)} + \lambda^2 \varphi^{(2)} + \lambda^3 \varphi^{(3)} + \dots$$

Legyen $\quad \hat H = \hat H_0 + \lambda \hat H' \qquad (0 \le \lambda \le 1$ paraméter)

Ekkor írható, hogy:

$$\hat H \varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$$

$$\left(\hat H_0 + \lambda \hat H'\right)\left(\psi_n + \lambda \varphi^{(1)} + \sum_{k=2} \lambda^k \varphi^{(k)}\right) =$$

$$= \left(E_n + \lambda \varepsilon^{(1)} + \sum_{k=2} \lambda^k \varphi^{(k)}\right)\left(\psi_n + \lambda \varphi^{(1)} + \sum_{k=2} \lambda^k \varphi^{(k)}\right)$$

$\lambda^k$ szerint rendezve

$$\underbrace{(\dots)}_{0} + \underbrace{(\dots)}_{0}\lambda + \underbrace{(\dots)}_{0}\lambda^2 + \dots = 0 \qquad \forall \lambda$$

$$\hat H_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\hat H_0 \varphi^{(1)} + \hat H' \psi_n = E_n \varphi^{(1)} + \varepsilon^{(1)} \psi_n \longrightarrow \varphi^{(1)}, \varepsilon^{(1)}$$

$\vdots$

A $\varphi^{(1)}$ korrekció a $\mathcal{H}$ bázisban sorbafejthető:

$$\varphi^{(1)} = \sum_k c_k \cdot \psi_k$$

Beírva a perturbált sajátérték egyenletbe, adódik

$$\hat H_0\left(\sum_k c_k\psi_k\right) + \hat H'\psi_n = E_n\sum_k c_k\psi_k + \varepsilon^{(1)}\psi_n \quad \Big|\cdot\psi_n$$

De tudjuk, hogy

$$\sum_k c_k H_0\psi_k \equiv \sum_k c_k E_k\psi_k$$

Skalárisan beszorozva mind a két oldalt $\psi_e$-el azt kapjuk, hogy

$$\sum_k c_k E_k \underbrace{\langle\psi_n|\psi_k\rangle}_{\delta_{nk}} + \langle\psi_n|\hat H'|\psi_n\rangle = E_n\sum_k c_k\langle\psi_n|\psi_k\rangle + \varepsilon^{(1)}\langle\psi_n|\psi_n\rangle$$

kihasználva $\langle\psi_e|\psi_k\rangle=\delta_{ek}$ ortonormáltságot

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

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

Tehát $(\lambda=1)$

$$\varepsilon_n = E_n + \underbrace{\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \dots}_{\text{ELSŐ KÖZELÍTÉS}}$$

**OROSZ LASZLO**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

$$\varepsilon_n \cong E_n + \langle\psi_n|\hat H'|\psi_n\rangle$$

írható, hogy

de

$$E_n = \langle\psi_n|\hat H_0|\psi_n\rangle$$

ezért

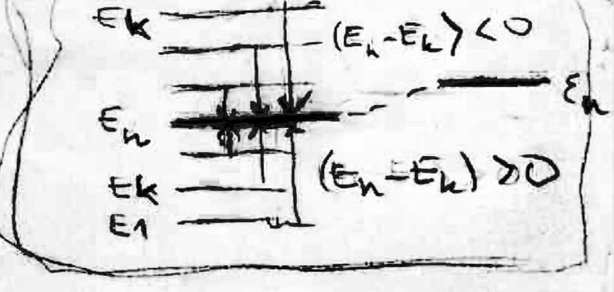
$$\varepsilon_n \cong \langle\psi_n|(\hat H_0+\hat H')|\psi_n\rangle = \langle\psi_n|\hat H|\psi_n\rangle$$

Elsőrendű közelítésben

$$\boxed{\varepsilon_n \cong \langle\psi_n|\hat H|\psi_n\rangle}$$

Hasonló módon számolható a többi tag is. A másodrendű tag pl:

$$\boxed{\varepsilon_n^{(2)} = \sum_{k\neq n}\frac{|\langle n|\hat H'|k\rangle|^2}{E_n-E_k}}$$

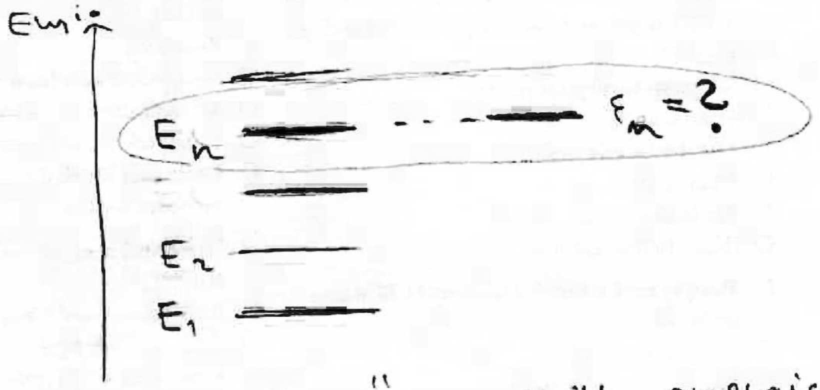


# Elsőrendű (időfüggetlen) degenerált eset.

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

$$\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k$$ ismert $k = 1,2,3\ldots$

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




Legyen $E_n$ "degenerált energiaszint", azaz

$$\hat{H}_0 \psi_{nr} = E_n \psi_{nr} \qquad r = 1,2,3\ldots d$$

$E_n$-hez "$d$" db $\psi_{nr}$ állapotfüggvény tartozik

Láttuk, hogy nem degenerált esetben az elsőrendű közelítés eredménye

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

Mi legyen most $\psi_n$?

$$\hat{H}\psi_n \approx \varepsilon_n \psi_n$$ legyen (lehet!)

A degeneráció miatt

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

Legyen (Ha nem minden ilyenné transzformálható! Lásd: független vektorrendszer ortogonalizálása)

$$\langle \psi_{nr} | \psi_{nl} \rangle = \delta_{r,l} \qquad r,l = 1,2,\ldots d$$

Ekkor írható, hogy

$$\hat{H} \sum_r a_r \psi_{nr} = \varepsilon_n \cdot \sum_r a_r \psi_{nr}$$

$$\sum_r a_r \hat{H} \psi_{nr} = \varepsilon_n \sum_r a_r \cdot \psi_{nr} \qquad / \cdot \psi_{nl}$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Tetszőleges "l" esetén

$$\sum_r a_r \cdot \langle \psi_{nl} | \hat{H} | \psi_{nr} \rangle = \varepsilon_n \sum_r a_r \underbrace{\langle \psi_{nl} | \psi_{nr} \rangle}_{\delta_{lr}}$$

$$= \varepsilon_n \cdot \sum_r a_r \, \delta_{lr}$$

Legyen

$$\langle \psi_{nl} | \hat{H} | \psi_{nr} \rangle \equiv H_{lr}$$

(neve: mátrixelem)

$$\sum_r H_{lr} \cdot a_r = \varepsilon_n \cdot \sum_r \delta_{lr} \cdot a_r$$

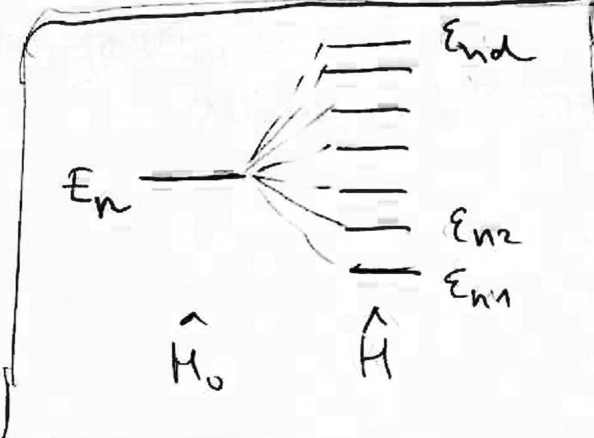
Azaz minden "l"-re adódik

$$\sum_r \left( H_{lr} - \varepsilon_n \cdot \delta_{lr} \right) a_r = 0 \qquad l = 1, 2, 3, \ldots$$

részletesen

$$\underbrace{\begin{bmatrix} H_{11} + \varepsilon_n & H_{12} & H_{13} & \ldots & H_{1d} \\ H_{21} & H_{22} - \varepsilon_n & H_{23} & \ldots & H_{2d} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \varepsilon_n & \ldots & H_{3d} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{d1} & \ldots & \ldots & \ldots & H_{dd} - \varepsilon_n \end{bmatrix}}_{\det |\,| = 0} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_d \end{bmatrix} = 0$$

Ez az ismeretlen $\varepsilon_n$-re egy "d"-ed fokú egyenlet amelynek maximum "d" db különböző gyöke van.




perturbálatlan → perturbált

Ez degenerált energiaszint a $\hat{H}'$ perturbáció hatására "felhasad", max "d" energiaszintre.

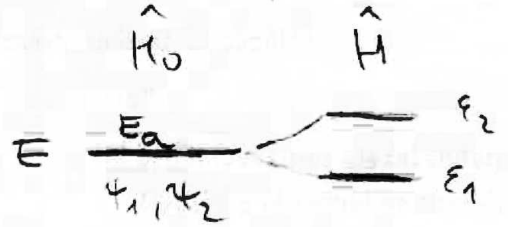
↓ Azaz

A perturbáció a degenerációt csökkentheti, sőt meg is szüntetheti!

SZIMMETRIA !

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

PÉLDA $d=2$ degeneráció




$$\begin{bmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22}-\varepsilon \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = 0$$

Ahol, mint az már definiáltuk:

$$H_{11} \equiv \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_1 \rangle$$

$$H_{22} = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_2 \rangle$$

$$H_{21} = \langle \psi_2 | \hat{H} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{H} | \psi_2 \rangle^* = H_{12}^*$$

A [] együttható determináns zérus, tehát

$$(H_{11}-\varepsilon)(H_{22}-\varepsilon) - \underbrace{H_{12}H_{21}}_{|H_{12}|^2} = 0$$

~~Azaz~~:

$$\varepsilon^2 - (H_{22}+H_{11})\varepsilon + \underbrace{H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2}_{C_H} = 0$$

~~Ezért~~:

$$\varepsilon = \frac{+(H_{11}+H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11}+H_{22})^2 - 4C_H}}{2}$$

A "D" diszkrimináns tehát:

$$D \equiv (H_{11}+H_{22})^2 - 4\left[H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2\right] = (H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2$$

$$= \underbrace{H_{11}^2 + H_{22}^2 + 2H_{11}H_{22} - 4H_{11}H_{22}}_{(H_{11}-H_{22})^2} + 4|H_{12}|^2$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

$$\boxed{\varepsilon = \frac{1}{2}\left\{ (H_{11}+H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11}-H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2} \right\}}$$

Gyakori speciális eset, ha

$H_{11} = H_{22}$

Azaz

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

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

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

Ekkor kapjuk, hogy:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left\{ 2\cdot E_a \pm \sqrt{0 + 4|H_{12}|^2} \right\}$$

$$\varepsilon = E_a \pm |H_{12}|$$

$$H_{12} = \langle \psi_1|\hat{H}|\psi_2\rangle = \underbrace{\langle \psi_1|\underbrace{\hat{H}_0|\psi_2\rangle}_{E_a\cdot\psi_2}}_{E_a\underbrace{\langle\psi_1|\psi_2\rangle}_{0}} + \langle \psi_1|\hat{H}'|\psi_2\rangle$$

$$\boxed{\varepsilon \cong E_a \pm |\langle \psi_1|\hat{H}'|\psi_2\rangle|}$$

1

perturbáció

**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# Időfüggő perturbáció számítás.

Példa: kétállapotú rendszer, egyetlen részecskéből áll.

$E_2$ ——— $\psi_2$

$E_1$ ——— $\psi_1$

$$\hat{H}_0 \psi_i = E_i \psi_i \qquad i = 1,2 \,\underline{|3,4,\ldots}$$

$$\Psi_i = \psi_i \, e^{-j \frac{E_i}{\hbar} t}$$

$$\Downarrow$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\hat{W}(\bar{r},t)}_{\text{zavar = perturbáció}} . \qquad \text{azaz} \qquad \hat{H}' = \hat{W}(\bar{r},t).$$

**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

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

$$\Phi = \sum_k c_k(t)\, \Psi_k(\bar{r},t) \cong \quad \text{I}$$

$$\boxed{\text{rendkívül fontos jelentése! SZUPERPOZÍCIÓ}} \longrightarrow \; = c_1 \psi_1 e^{-j\frac{E_1}{\hbar}t} + c_2 \psi_2 e^{-j\frac{E_2}{\hbar}t} \underbrace{+ \ldots}_{\text{elhanyagolva}}$$

$$-\frac{\hbar}{j}\sum_k \left[\dot{c}_k \Psi_k - j\frac{E_k}{\hbar} c_k \Psi_k\right] = \sum_k \left[\hat{H}_0 + \hat{W}\right] c_k \Psi_k$$

$$\sum_k \left(-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_k - \hat{W} c_k\right)\Psi_k = \sum_k \underbrace{\left[\hat{H}_0 - E_k\right] c_k \Psi_k}_{c_k \underbrace{\left[\hat{H}_0 \psi_k - E_k \psi_k\right]}_{\emptyset} e^{-j\frac{E_k}{\hbar}t}}$$

$$\sum_k \left(\frac{\hbar}{j}\dot{c}_k + \hat{W} c_k\right)\psi_k \cdot e^{-j\frac{E_k}{\hbar}t} = 0 \qquad \Big| \cdot \Psi_\ell^*$$

$$\sum_k \left(\frac{\hbar}{j}\dot{c}_k \underbrace{\langle \psi_\ell | \psi_k \rangle}_{=\delta_{\ell k}} + c_k \underbrace{\langle \psi_\ell | \hat{W} | \psi_k \rangle}_{\equiv W_{\ell k}}\right) e^{j \overbrace{\frac{E_\ell - E_k}{\hbar}}^{\equiv \omega_{\ell k}} t} = 0$$

$$\frac{\hbar}{j}\dot{c}_\ell + \sum_k W_{\ell k} \cdot e^{j\omega_{\ell k} \cdot t} \cdot c_k = 0$$

$$\boxed{-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_\ell = \sum_k^2 W_{\ell k} e^{j\omega_{\ell k} t} c_k} \qquad \forall \ell \quad (\ell = 1,2)$$

Azaz: %

$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_1 = W_{11}\cdot c_1 + W_{12}\, e^{j\omega_{12}t}\cdot c_2$$

$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_2 = W_{21}\, e^{j\omega_{21}t}\, c_1 + W_{22}\cdot c_2$$

---

$$|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1$$

Legyen a példa: Elektromágneses hullám és atom kölcsönhatása.

$$W(\bar{r},t) = -\bar{p}\,\bar{E} = -(-ex)\,E_0\cos\omega t = ex\,E_0\cos\omega t$$

ábra

$$W_{ij} = e\,\langle\psi_i|x|\psi_j\rangle\, E_0\cos\omega t = e\,x_{ij}\,E_0\cos\omega t$$

$$\left.\begin{array}{l} x_{11} = 0 \\ x_{22} = 0 \end{array}\right\} \quad \text{ugyanis} \quad \begin{array}{l}\langle\psi_1|x\psi_1\rangle = 0 \\ \langle\psi_2|x\psi_2\rangle = 0\end{array}$$

8/a oldal

pl: 1D oszcillátor, Hidrogén szerű ion

$$x_{12}^{*} = x_{21}$$

$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_1 = eE_0x_{12}\cos\omega t\cdot e^{-j\omega_{21}t}\cdot c_2$$

$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_2 = eE_0x_{21}\cos\omega t\; e^{+j\omega_{21}t}\cdot c_1$$

---

megoldása elég bonyolult.

közelítőleg: iterációval

$$c_i^{(0)} \rightarrow c_i^{(1)} \rightarrow c_i^{(2)} \rightarrow \dots \rightarrow c_i^{(n)} \rightarrow c_i^{(n+1)}$$

kiinduló érték

$\equiv$ SCF megoldás.

$\Downarrow$

legtöbbször az elsőrendű közelítés már elég.

Legyen:

$$\left.\begin{array}{l} c_1^{(0)} = 1 \\ c_2^{(0)} = 0 \end{array}\right\} \Longrightarrow \begin{array}{l} c_1 \approx c_1^{(1)} \\ c_2 \approx c_2^{(1)} \end{array}$$

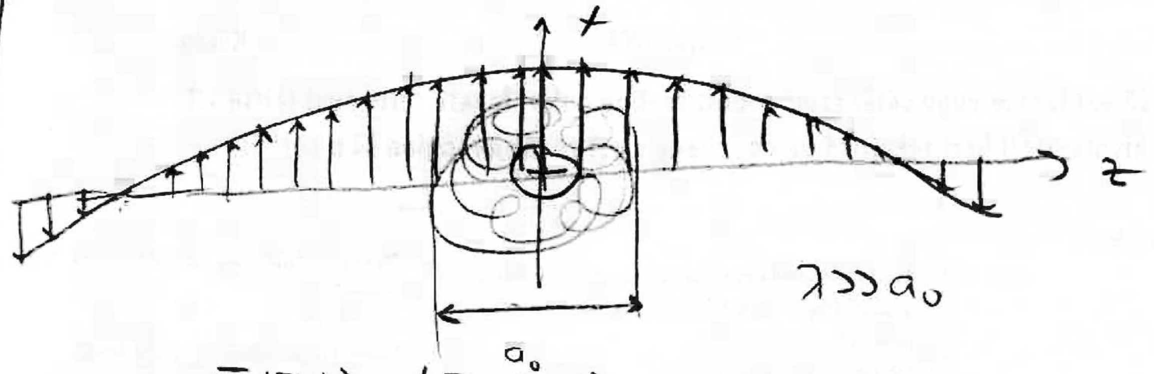
$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_1 = 0 \quad \Longrightarrow \quad c_1(t) = c_1^{(0)} = 1$$

$$-\frac{\hbar}{j}\dot{c}_2 = eE_0x_{21}\,e^{j\omega_{21}t}\cos\omega t\cdot 1 \quad \Longrightarrow \quad c_2(t) \text{ számítható}$$

---

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

## Elektromágneses hullám és atom kölcsönhatás




$$\underline{E}(\overline{r},t) = (E_x, 0, 0)$$

$$E_x = E_0 \cos(kz - \omega t)$$

$$E_x(0,t) = E_0 \cos \omega t$$

ábra

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

## Az $x_{nn}$ számítása $(n=1,2,\dots)$

Hidrogén szerű ion állapotai

$$E_n \rightarrow \psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r)\cdot Y_l^{m_l}(\vartheta,\varphi)$$

$$n \equiv n, l, m_l$$

$$x_{nn} = \langle \psi_{n,l,m_l} | x | \psi_{n,l,m_l} \rangle =$$

$$= \langle \psi_{n,l,m_l} | r \sin\vartheta \cos\varphi | \psi_{n,l,m_l} \rangle$$

Részletesen kiírva:

$$x_{nn} = \int r\cdot \sin\vartheta \cdot \cos\varphi \, |R_{n,l}(r)|^2 \cdot \left|P_l^{|m_l|}(\cos\vartheta)\right|^2 \underbrace{\left|e^{jm_l\varphi}\right|^2}_{1} dV$$

Ahol

$$dV = r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\varphi$$

Ezért

$$x_{nn} = \underbrace{\int_0^{\infty} r^3 |R_{n,l}(r)|^2 dr}_{\geq 0} \cdot \underbrace{\int_0^{\pi} \sin^2\vartheta \left|P_l^{|m_l|}(\cos\vartheta)\right|^2 d\vartheta}_{\geq 0} \cdot \underbrace{\int_0^{2\pi} \cos\varphi \, d\varphi}_{0} = 0$$

$$c_2(t) = -\frac{j}{\hbar}\int_0^t eE_0x_{21}\cdot\cos\omega t'\cdot e^{j\omega_{21}t'}\,dt'$$

$$c_2(t) = -\frac{j}{\hbar}eE_0x_{21}\cdot\underbrace{\int_0^t \cos\omega t'\, e^{j\omega_{21}t'}\,dt'}$$

$$\underbrace{\int_0^t \frac{e^{j\omega t'}+e^{-j\omega t'}}{2}\, e^{j\omega_{21}t'}\,dt'}$$

$$\underbrace{\frac{1}{2}\int_0^t \left\{e^{j(\omega+\omega_{21})t'} + e^{j(\omega_{21}-\omega)t'}\right\}dt'}$$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{e^{j(\omega_{21}+\omega)t}}{j(\omega_{21}+\omega)} + \frac{e^{j(\omega_{21}-\omega)t}}{j(\omega_{21}-\omega)}\right]_0^t =$$

$$\frac{1}{2}\left[\frac{e^{j(\omega_{21}+\omega)t}-1}{j(\omega_{21}+\omega)} + \frac{e^{j(\omega_{21}-\omega)t}-1}{j(\omega_{21}-\omega)}\right]$$

legyen $(\omega_{21}-\omega)\approx 0$ azaz $\omega\approx\omega_{21}$

Ekkor a második tag értéke:

$$\frac{e^{j(\omega_{21}-\omega)t}-1}{j(\omega_{21}-\omega)} \approx \frac{j(\omega_{21}-\omega)\cdot t}{j(\omega_{21}-\omega)} = t \rightarrow$$

Ezért $t>>1$ esetén az első tag elhanyagolható!

Tehát:

$$c_2(t) = -\frac{j}{\hbar}eE_0x_{21}\cdot\frac{1}{2}\,\frac{e^{j(\omega_{21}-\omega)t}-1}{j(\omega_{21}-\omega)}$$

$$\boxed{c_2(t) = \frac{eE_0x_{21}}{2\hbar}\,\frac{1-e^{j(\omega_{21}-\omega)t}}{\omega_{21}-\omega}} \quad (\omega\to\omega_{21})$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Az átmenet valószínűsége

(10)

$$P(\psi_1 \to \psi_2) = |c_2|^2 = c_2^* c_2$$

$$= \left(\frac{eE_0}{2\hbar}\right)^2 |x_{21}|^2 \frac{1}{(\omega_{21}-\omega)^2} \cdot \underbrace{\left[1-e^{j(\omega_{21}-\omega)t}\right]\cdot\left[1-e^{-j(\omega_{21}-\omega)t}\right]}$$

$$\underbrace{1-e^{j(\omega_{21}-\omega)t} - e^{-j(\omega_{21}-\omega)t} + 1}$$

$$\underbrace{2 + 2\cos(\omega_{21}-\omega)t}$$

$$2\underbrace{\left[1-\cos(\omega_{21}-\omega)t\right]}$$

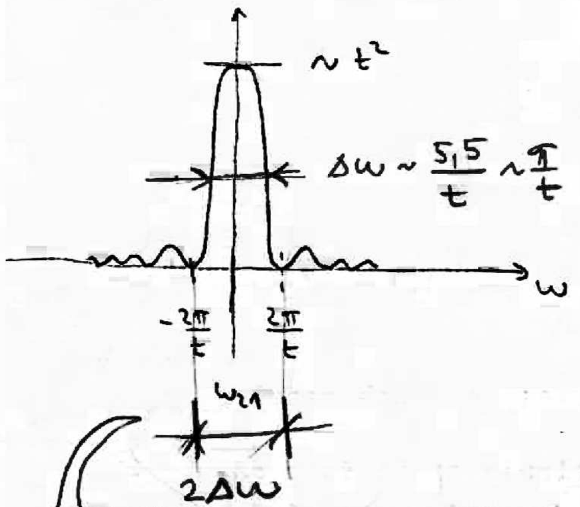
$$2\sin^2\frac{(\omega_{21}-\omega)}{2}t$$

MATEMATIKA:

$$\boxed{\sin^2\frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}(1-\cos\alpha)}$$

azaz

$$|c_2|^2 = \left(\frac{eE_0}{2\hbar}\right)^2 |x_{21}|^2 \cdot \left[\frac{\sin\frac{(\omega_{21}-\omega)}{2}t}{\frac{(\omega_{21}-\omega)}{2}t}\right]^2 \cdot t^2$$




$t \gg 1$ a maximális átmeneti valószínűség

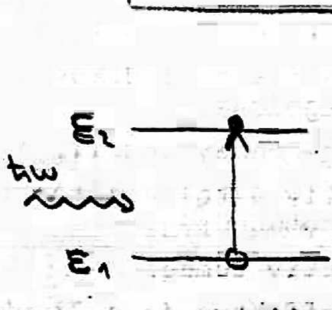
$\omega_{21} = \omega$

azaz

$\hbar\omega_{21} = \hbar\omega$

$$\boxed{E_2 = E_1 + \hbar\omega}$$

Neve: ABSZORPCIÓ




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

$t\Delta\omega = \pi$

$t \cdot \hbar\Delta\omega = \pi \cdot \hbar$

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

"Energia-idő" határozatlansági reláció teljesül!

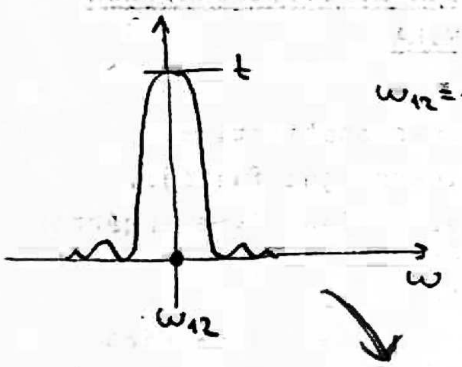
**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

A másik lehetőség

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

Ekkor (hasonló módon)

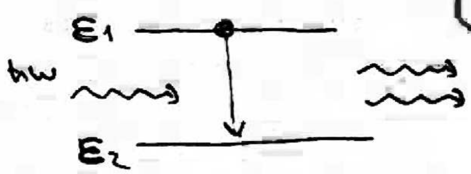
$$|c_2|^2 = \left(\frac{eE}{2\hbar}\right)^2 |x_{21}|^2 \left( \frac{\sin^2 \frac{\omega_{21}+\omega}{2} t}{\frac{\omega_{21}+\omega}{2} t} \right)^2 \cdot t^2$$




$$\omega_{12} \cong -\omega_{21}$$

$$\omega \approx \omega_{12}$$
$$\hbar\omega \approx \hbar\omega_{12}$$
$$\hbar\omega \approx E_1 - E_2$$
$$E_2 = E_1 - \hbar\omega$$

+ ENERGIA MEGMARADÁS




OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

neve: INDUKÁLT EMISSZIÓ
(lásd LASER működés!)

"EINSTEIN együtthatók"

abszorpció $|c_2|^2 \equiv B_{12}$

emisszió
- $|c_2|^2 \not\equiv B_{21}$ indukált emisszió
- $\boxed{?} \equiv A_{21}$ spontán emisszió

"kvantum elektrodinamika"

<u>Kiválasztási szabályok:</u>

$x_{12} = \langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle$ → Hidrogén szerű állapotok esetén

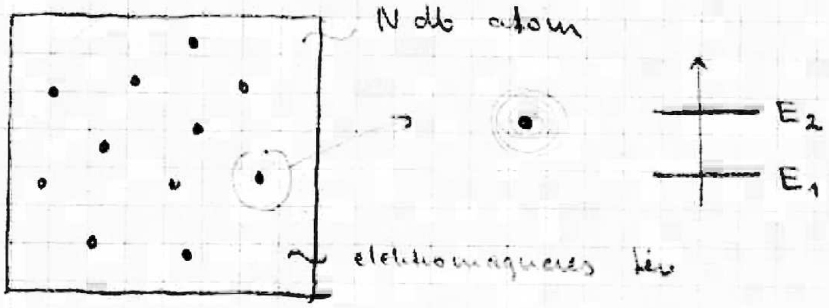
$1 \equiv n, l, m_l$
$2 \equiv n', l', m_l'$

$$x_{12} \equiv \langle \psi_{n,l,m_l} | x | \psi_{n',l',m_l'} \rangle \neq 0 \quad \text{ha} \quad \begin{cases} n' - n = 0 \pm 1 \pm 2 \pm \dots \\ l' - l = \pm 1 \\ m_l' - m_l = 0 \pm 1 \end{cases}$$

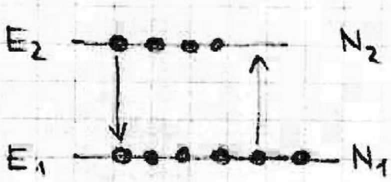
Minden más átmenetnél 0

## 7.3.2.4. A LASER effektus elméleti alapjai

LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

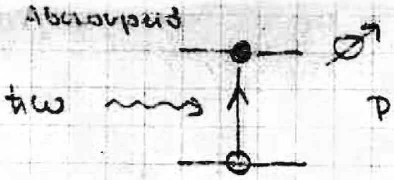



$\hbar\omega = E_2 - E_1$



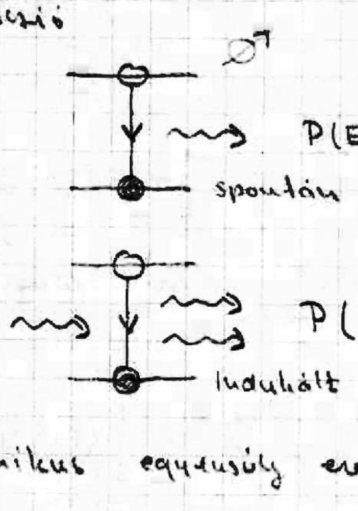

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Abszorpció




$P(E_1 \to E_2) \equiv B_{12}$ $\qquad N_1\,\varepsilon(\nu)\,B_{12} \equiv n_a$

Emisszió




$P(E_2 \to E_1) \equiv A_{21}$ $\qquad N_2 \cdot A_{21} \equiv n_{se}$

$P(E_2 \to E_1) \equiv B_{21}$ $\qquad N_2\,\varepsilon(\nu)\,B_{21} \equiv n_{ie}$

$$\left.\begin{matrix} n_{se} \\ n_{ie} \end{matrix}\right\} n_e$$

Termikus egyensúly esetén

$$\left.\begin{matrix} \langle N_1 \rangle = \text{áll} \\ \langle N_2 \rangle = \text{áll} \end{matrix}\right\} \text{emisszió} = \text{abszorpció}$$

$$\varepsilon(\nu) B_{12} N_1 = \left[ A_{21} + \varepsilon(\nu) B_{21} \right] N_2$$

mivel pedig termikus egyensúly esetén

$$N_i = \text{áll}\; e^{-\frac{E_i}{kT}} \longrightarrow \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

azaz

$$\mathcal{E}(\omega)\left[ B_{12}\frac{N_1}{N_2} - B_{21} \right] = A_{21} \longrightarrow \mathcal{E}(\omega) = \frac{\frac{A_{21}}{B_{12}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{B_{21}}{B_{12}}}.$$

egyensúly esetén azonban

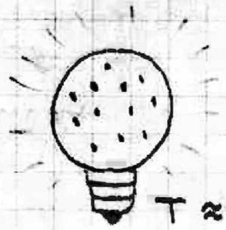
$$\mathcal{E}(\omega) = \mathcal{E}_{\omega}^{PL} = \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

azaz

$$\boxed{\begin{aligned} B_{21} &= B_{12} \\ \frac{A_{21}}{B_{12}} &= \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \end{aligned}} \longrightarrow \text{az előzők alapján meghatározható}$$

$$P(E_1 \to E_2) \sim B_{12}$$

Termikus fényforrások: (pl He)



He

$E_2$

$E_1$

$E_2 - E_1 \cong 20\ \text{eV}$

$T \approx 300\,\text{K}^\circ$

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{E_2 - E_1}{kT} = \frac{3{,}2 \cdot 10^{-18}\ \text{Ws}}{4{,}1 \cdot 10^{-21}\ \text{Ws}} \cong 780$$

$$N_2 = N_1 e^{-780} \approx 10^{-400} \cdot N_1 \qquad N_2 \ll N_1$$

$T = 500\,\text{K}^\circ$

$$N_2 \approx 10^{-202} \cdot N_1 \qquad N_2 \ll N_1$$

$$\frac{\text{indukált emisszió}}{\text{spontán emisszió}} = \frac{N_2\, \mathcal{E}(\nu)\, B_{21}}{N_2\, A_{21}} = \frac{\mathcal{E}(\nu)\, B_{21}}{A_{21}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \approx$$

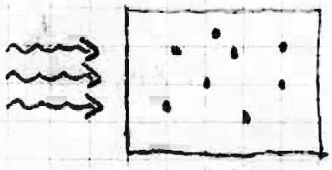
OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

$$\approx e^{-\frac{h\nu}{kT}} = e^{-780} \ll 1$$

azaz a környezeti sugárzásoknál

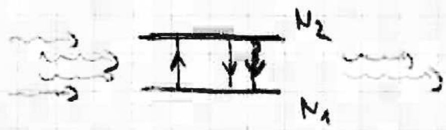
— A gerjesztett szint kicsit van betöltve
— spontán emisszióval sugároznak.

Az emisszió és az abszorpció aránya.



$P_e = n_e \cdot h\nu$

$P_a = n_a \cdot h\nu$




$\varepsilon(\nu)$ nincsen egyensúly

$$P_a - P_e = \left[N_1 \varepsilon B_{12} - N_2 A_{21} - N_2 \varepsilon B_{21}\right] h\nu =$$

$$= \left[\underbrace{(N_1 - N_2)}_{N_1 > N_2} \varepsilon B_{12} - \underbrace{N_2 A_{21}}_{\text{spontán emisszió szétsugárzódik.}}\right] h\nu$$

$$\boxed{P_a - P_{e(a)} = (N_1 - N_2)\,\varepsilon \cdot B_{12}\, h\nu}$$

$P_{e(a)}$: az beeső sugárzás irányába történő emisszió

Hagyományos esetben: $N_1 > N_2$ fénygyengülés történik.

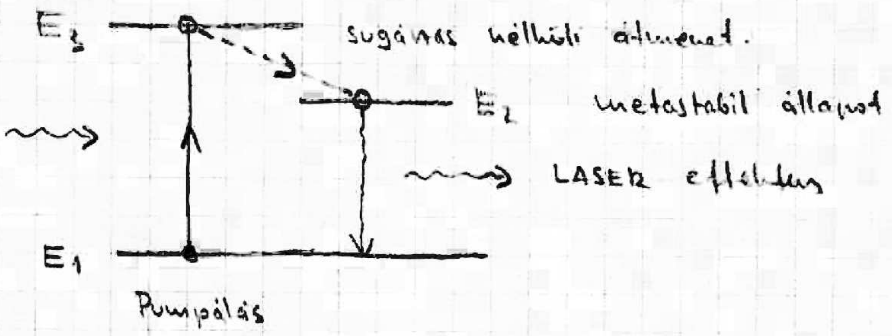
$\boxed{N_1 < N_2}$ fényerősítés történik és a $\boxed{\text{LASER}}$ !

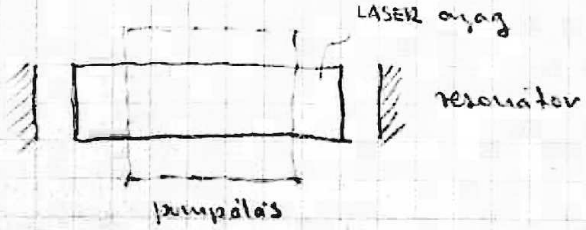
$\downarrow$

inverz populáció

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

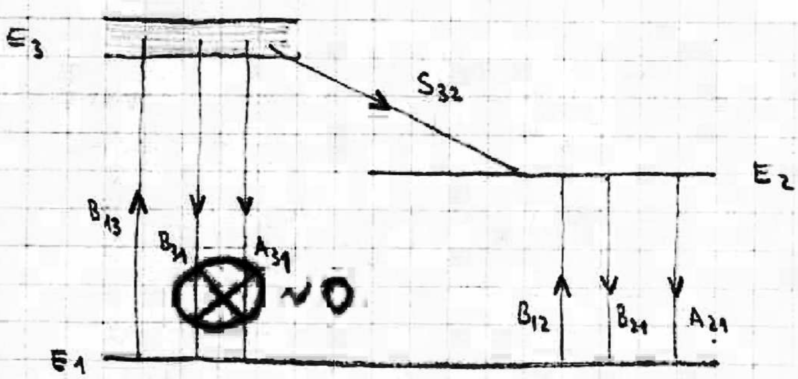
Technikai megvalósítás — háromszintű LASER.




OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

A lézeroszcilláció feltétele a betöltöttségi adatokkal




$$\varepsilon(\nu)\, B_{ij} \equiv B_{ij}^*$$

$N_0 = N_1 + N_2 + N_3$ összes atomok száma

$$\left.\begin{aligned}\frac{dN_3}{dt} &= B_{13}^* N_1 - \left(B_{31}^* + A_{31} + S_{32}\right) N_3 \\ \frac{dN_2}{dt} &= B_{12}^* N_1 + S_{32} N_3 - \left(B_{21}^* + A_{21}\right) N_2\end{aligned}\right\}$$

de

$B_{13}^* = B_{31}^*$ $\quad B_{12}^* = B_{21}^*$

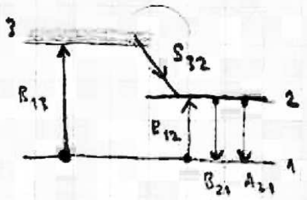
## Feltevések

$A_{31} \approx 0$

$S_{32} \gg B^*_{31}$ vagyis a sugárzás nélküli átmenet.

így tehát stacionér esetben

$$\left.\begin{aligned}\frac{dN_3}{dt} &= B^*_{13} N_1 - S_{32} N_3 = 0 \\ \frac{dN_2}{dt} &= B^*_{12} N_1 + S_{32} N_3 - (B^*_{21} + A_{21}) N_2 = 0\end{aligned}\right\}$$




$$\left(B^*_{13} + B^*_{12}\right) N_1 = \left(B^*_{21} + A_{21}\right) N_2$$

azaz
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B^*_{13} + B^*_{12}}{B^*_{21} + A_{21}} \equiv k > 1 \qquad B^*_{13} > A_{21}$$

valamint
$$N_3 = \underbrace{\frac{B^*_{13}}{S_{32}}}_{\ll 1} \cdot N_1 \ll N_1 < N_2 \qquad N_0 \approxeq N_1 + N_2$$

ekkor tehát
$$\left.\begin{aligned} N_2 - N_1 &= (k-1) N_1 \\ N_0 &\approx N_2 + N_1 = (k+1) N_1 \end{aligned}\right\} \quad \frac{N_2 - N_1}{N_0} = \frac{k-1}{k+1}$$

azaz
$$\boxed{\frac{N_2 - N_1}{N_0} = \frac{B^*_{13} - A_{21}}{B^*_{13} + A_{21}}}$$

$$N_2 > N_1 \longrightarrow \boxed{B^*_{13} > A_{21}}$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon(\nu_{13}) \cdot B_{13} \qquad \boxed{\varepsilon(\nu_{13}) > \frac{A_{21}}{B_{13}}}$$

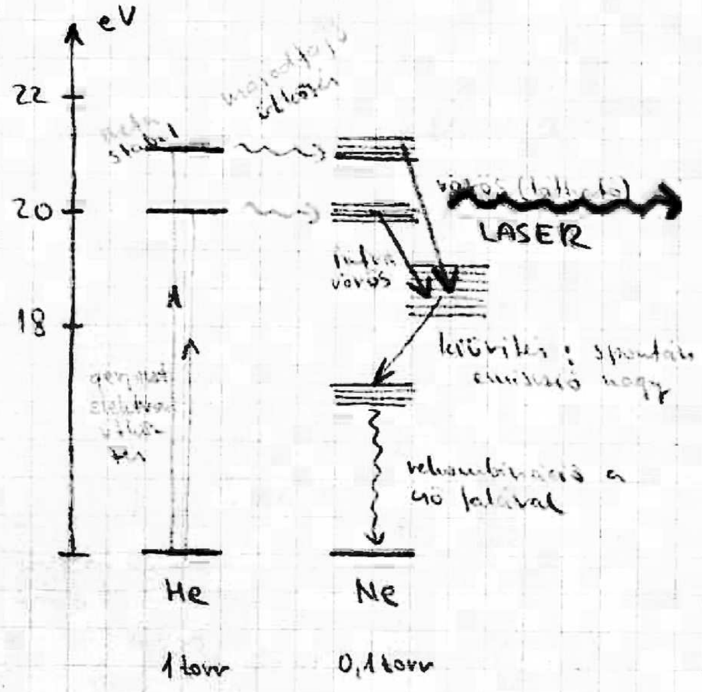
$\uparrow$ pumpálási teljesítmény

**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Technikai megvalósítás

gázlézerek: (pl. He - Ne) folytonos üzem (az első)

$\boxed{632{,}8\,nm \text{ mélyvörös}}$



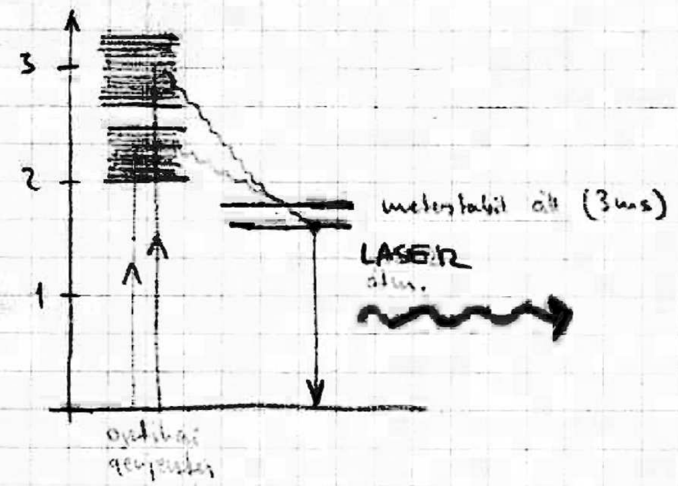

nyaláb $\phi$ 1 mm

folyt: { tölj 0,5 - 2 mW (kicsi); He Ne 50 mW (nagy); Ar 2-10 W }

imp: { 20 $10^{-3}$ s; 1-2 J. }

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

szilárdtest lézer: Rubin ($Al_2O_3 + Cr_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 : Cr^{3+}$) (0,05 %)



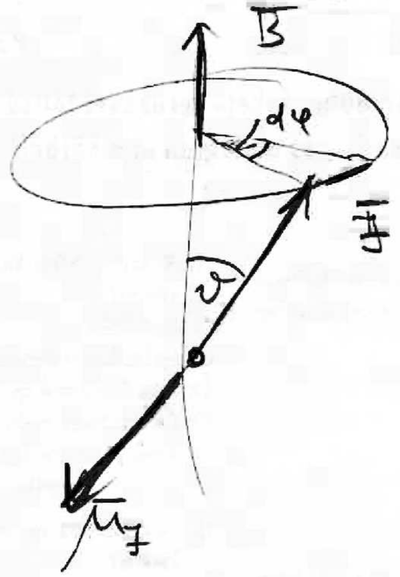

$Cr: (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 \cdot (3d)^4 (4s)^2$

$Cr^{3+}$ $(3d)^1$

$Cr^{3+}$ energiaszintjei (az $Al_2O_3$ csak a $Cr^{3+}$ beépülését szolgálja)

impulzus üzemben (mert a hűtés megoldhatatlan, a nagyprofilás optikai úton történik ami nagy a sávszélesség)

# A Goudsmit – Uhlenbeck modell következménye: a spin precessziója mágneses térben..




$$\boxed{\begin{aligned}\bar N &= \bar\mu_J \times \bar B \\ \dot{\bar J} &= \bar N\end{aligned}}$$

$$N = \mu_J B \sin\vartheta$$

$$dJ = N\,dt$$

$$\boxed{\bar\mu_J = \frac{-e}{2m}\, g_J \cdot \bar J}$$

$$\mu_J = +\frac{e}{2m}\, g_J \cdot J$$

(N ∥) $\quad dJ = \mu_J \cdot B \cdot \sin\vartheta \cdot dt$

(geom) $\quad dJ = J \sin\vartheta\, d\varphi$

$$\mu_J B \cancel{\sin\vartheta}\, dt = J \cdot \cancel{\sin\vartheta}\, d\varphi$$

$$\omega_J = \frac{d\varphi}{dt} = \frac{\mu_J B}{J}$$

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

pálya

$g_L = 1$

$$\boxed{\omega_L = \frac{eB}{2m}}$$

Larmor körfrekvencia

spin

$g_s = 2$

$$\omega_s = \frac{eB}{\cancel{2}m} \cdot \cancel{2} = \omega_c$$

$$\boxed{\omega_s = \frac{eB}{m}}$$

ciklotron körfrekvencia

(k)

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# Az elektronspin PAULI elmélete



$$\left.\begin{aligned} \hat{S}_i &= \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_i \\ \hat{\vec{S}}\times\hat{\vec{S}} &= -\frac{\hbar}{i}\hat{\vec{S}} \end{aligned}\right\} \rightarrow \boxed{\hat{\vec{\sigma}}\times\hat{\vec{\sigma}} = 2i\,\hat{\vec{\sigma}}}$$

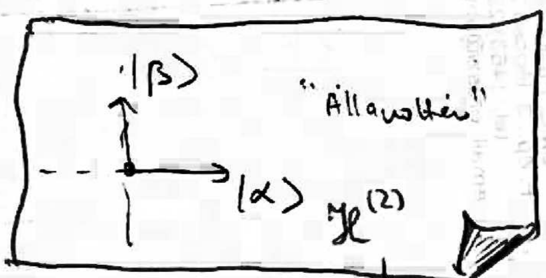
$$\downarrow$$

$$[\hat{\sigma}_i,\hat{\sigma}_j] = 2i\,\varepsilon_{ijk}\hat{\sigma}_k$$

$$\boxed{\begin{aligned} [\sigma_x,\sigma_y] &= 2i\,\sigma_z \\ [\sigma_y,\sigma_z] &= 2i\,\sigma_x \\ [\sigma_z,\sigma_x] &= 2i\,\sigma_y \end{aligned}}$$ felcserélési relációk

Mátrix repr

$\mathcal{B}:\ \{\alpha,\beta\}$




2D HILBERT TÉR (KV. 1. Axióma)

$$\left.\begin{aligned} |\alpha\rangle &= \begin{bmatrix}1\\0\end{bmatrix} \\ |\beta\rangle &= \begin{bmatrix}0\\1\end{bmatrix} \end{aligned}\right\} \quad \begin{aligned} \hat{\sigma}_z\alpha &= +\alpha \\ \hat{\sigma}_z\beta &= -\beta \end{aligned}$$

K

$$\boxed{\sigma_x = \begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix};\quad \sigma_y = \begin{bmatrix}0&-i\\i&0\end{bmatrix};\quad \sigma_z = \begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}}$$

NEVE: Pauli mátrixok

| | $\alpha$ | $\beta$ |
|---|---|---|
| $\sigma_x$ | $\beta$ | $\alpha$ |
| $\sigma_y$ | $i\beta$ | $-i\alpha$ |
| $\sigma_z$ | $\alpha$ | $-\beta$ |

K

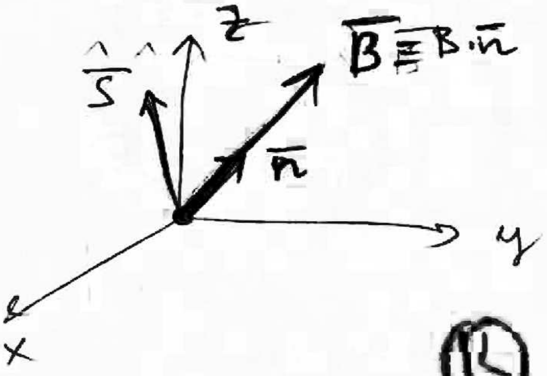
Azaz pl.
$\sigma_x\alpha = \beta$
$\sigma_y\alpha = i\beta$
$\sigma_z\alpha = \alpha$
⋮ stb...

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# Kölcsönhatás mágneses térrel

(20)

## Motiváció




$$H = -\bar\mu_s \cdot \bar B \quad \text{pot energia}$$

$$\bar\mu_s = -\frac{e}{m}\bar S$$

$$H = +\frac{e}{m}\bar S \bar B$$

$$\boxed{H} = \frac{eB}{m}\cdot \boxed{\bar S\cdot\bar n}$$

K

$$\boxed{\hat H = \frac{eB}{m}\hat S_n}$$


OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


$$\hat H\chi = E\cdot\chi$$

$$\frac{eB}{m}\hat S_n\chi = E\cdot\chi$$

$$\hat S_n\chi = \underbrace{\boxed{\frac{mE}{eB}}}_{\equiv S_n}\cdot\chi$$

$$E = \frac{eB}{m}S_n$$

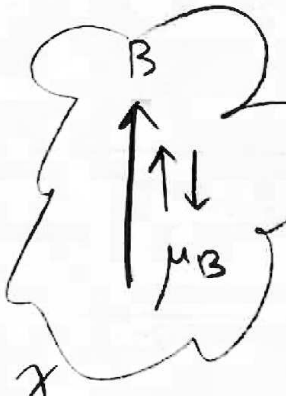
$$E = \frac{eB}{m}\left(\pm\frac{\hbar}{2}\right)$$

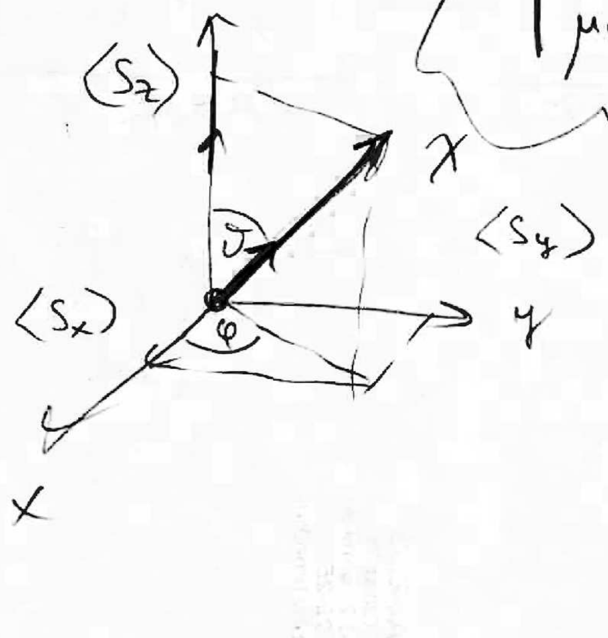
$$E = \pm\frac{e\hbar}{2m}\cdot B$$

$$\boxed{E = \pm\mu_B B}$$

$$E = \pm\underbrace{\frac{eB}{2m}}_{\omega_L}\cdot\hbar$$

modell



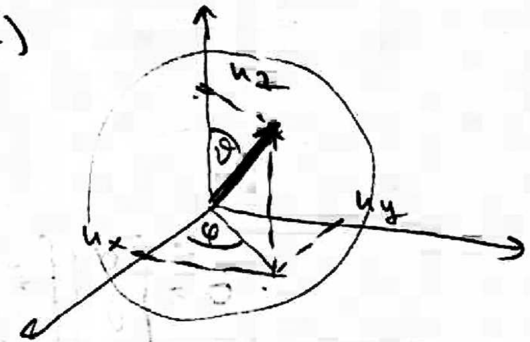



## Tetszőleges irányba vett vetület

$$\hat{S}_n = \hat{\bar{S}}\,\bar{n} = n_x \hat{S}_x + n_y \hat{S}_y + n_z \hat{S}_z$$

$$\begin{cases} \bar{n} \equiv (n_x, n_y, n_z) \\ |\bar{n}| = 1 \end{cases}$$

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$$




$$\boxed{\begin{aligned} n_x &= \sin\vartheta \cos\varphi \\ n_y &= \sin\vartheta \sin\varphi \\ n_z &= \cos\vartheta \end{aligned}}$$

A sajátérték egyenlet:

$$\hat{S}_n \chi = S_n \chi$$

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

$$S_n = \frac{\hbar}{2} \underbrace{\begin{bmatrix} n_z & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z \end{bmatrix}}_{\equiv \sigma_n}$$

K

$$\sigma_n \chi = \lambda \chi$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} n_z - \lambda & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z - \lambda \end{bmatrix}}_{\det |\,| = 0} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

$$\underbrace{-(n_z - \lambda)(n_z + \lambda)}_{-(n_z^2 - \lambda^2)} \underbrace{- (n_x - i n_y)(n_x + i n_y)}_{-(n_x^2 + n_y^2)} = 0$$

$$\lambda^2 - \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{1} = 0$$

$$\lambda^2 = 1$$

$$\lambda = \pm 1$$

K

**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

sajátállapotok

$$\sigma_n \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

$$\sigma_n \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = \pm \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

$$(\sigma_n \mp 1)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = 0$$

$$\underbrace{\begin{bmatrix} n_z \mp 1 & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & n_z \mp 1 \end{bmatrix}} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

$$\equiv \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} \\ e_{21} & e_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

$$\left.\begin{array}{l} a e_{11} + b e_{12} = 0 \longrightarrow \dfrac{a}{b} = -\dfrac{e_{12}}{e_{11}} \\ a e_{21} + b e_{22} = 0 \longrightarrow \dfrac{a}{b} = -\dfrac{e_{22}}{e_{21}} \end{array}\right\} \longrightarrow \det || = 0 \text{ (adódik)}$$

$a, b \in \mathbb{C}$ (4 db skalár)

$$\boxed{\begin{array}{l} a = |a| e^{j\delta_a} \\ b = |b| e^{j\delta_b} \\ |a|^2 + |b|^2 = 1 \end{array}} \longrightarrow \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \longrightarrow c \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad |c| = 1 \downarrow c = e^{i\delta}$$

nincsen megoldás!

legyen $\delta_a \equiv \delta$

$\delta_b = \delta + \varphi$

azaz

$$\left.\begin{array}{l} a = |a| e^{i\delta} \\ b = |b| e^{i(\delta+\varphi)} \\ \hline |a|^2 + |b|^2 = 1 \\ \delta \text{ tetszőleges!} \end{array}\right\}$$

két db független ismeretlen adott van: $\boxed{|a|, \varphi}$

azaz

$$\underbrace{\frac{a}{b} = \frac{|a|}{|b|} e^{-i\varphi} = -\frac{e_{12}}{e_{11}} \in \mathbb{C}}_{\text{megoldható!}}$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

sajátfüggvények tehát:

$$\frac{a}{b} = -\frac{e_{12}}{e_{11}} = -\frac{n_x - i n_y}{n_z \mp 1} = -\frac{\sin\vartheta\cos\varphi - i\sin\vartheta\sin\varphi}{\cos\vartheta \mp 1} =$$

$$= -\frac{\sin\vartheta}{\cos\vartheta \mp 1}\underbrace{(\cos\varphi - i\sin\varphi)}_{e^{-i\varphi}}$$

Algebra

$$\sin\vartheta = 2\sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}$$

$$\cos\vartheta = \cos^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$\cos\vartheta \mp 1 = \cos^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\frac{\vartheta}{2} \mp 1 = \begin{cases} -2\sin^2\frac{\vartheta}{2} & (\lambda=+1) \\ +2\cos^2\frac{\vartheta}{2} & (\lambda=-1) \end{cases}$$

és így:

$$\frac{a}{b} = \begin{cases} \dfrac{\cos\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}} e^{-i\varphi} & (\lambda=+1) \\ -\dfrac{\sin\frac{\vartheta}{2}}{\cos\frac{\vartheta}{2}} e^{-i\varphi} & (\lambda=-1) \end{cases}$$

azaz PL:

$$\left.\begin{aligned} a &= \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\delta} \\ b &= \sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\delta+\varphi)} \end{aligned}\right\} \lambda = +1$$

$$\left.\begin{aligned} a &= \sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\delta} \\ b &= \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\delta+\varphi+\pi)} \end{aligned}\right\} \lambda = -1$$

$\chi = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ (általában) $\longrightarrow$

$$\langle\sigma_x\rangle = \langle\chi|\sigma_x|\chi\rangle = a^*b + ab^*$$

$$\langle\sigma_y\rangle = \langle\chi|\sigma_y|\chi\rangle = \frac{a^*b - ab^*}{i}$$

$$\langle\sigma_z\rangle = \langle\chi|\sigma_z|\chi\rangle = |a|^2 - |b|^2$$

Megjegyzés:

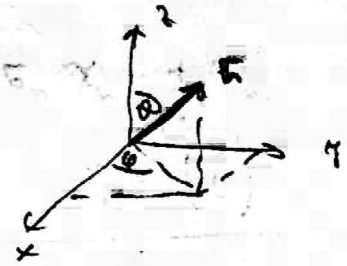
$\underbrace{\{a,b\}}_{\mathbb{C}} \leftrightarrow \underbrace{\{\vartheta,\delta,\varphi\}}_{\mathbb{R}}$

A megfeleltetés mindig megtehető, azaz adott $\chi$ állapothoz mindig megtalálható az az $n$ irány amely körüli $(\hat{S}_n)$ sajátfüggvénye

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

ellenőrizzük ezt!

$$\hat{\sigma}_n \chi_n = \pm \chi_n$$

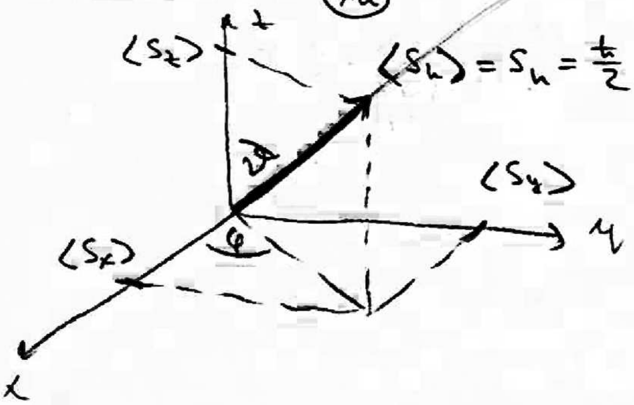



$$\langle \sigma_x \rangle = \langle \chi_n | \sigma_x | \chi_n \rangle = \sin\vartheta \cos\varphi \quad \leq 1$$

$$\langle \sigma_y \rangle = \langle \chi_n | \sigma_y | \chi_n \rangle = \sin\vartheta \sin\varphi \quad \leq 1$$

$$\langle \sigma_z \rangle = \langle \chi_n | \sigma_z | \chi_n \rangle = \cos\vartheta \quad \leq 1$$

azaz $\chi_n$ $\qquad \hat{S}_n = \frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_n$ miatt!



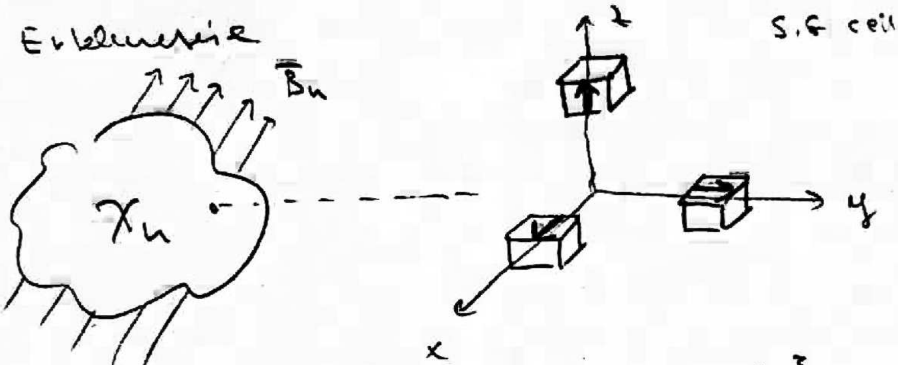

$\langle S_n \rangle = S_n = \frac{\hbar}{2}$ mert sajátállapot!

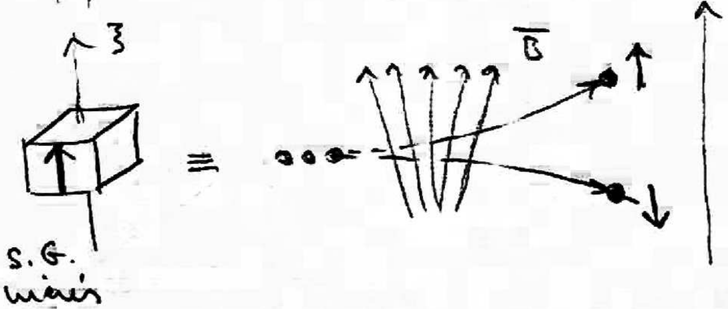
K

"EHRENFEST" tétel
(korrespondencia elv!)

5/a

Értelmezése $\qquad$ S.G. cellák




S.G. mérés

$(\zeta = x, y, z)$

**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

KIEGÉSZÍTÉS (gyakorlat)

5/a

25

$$\langle\sigma_x\rangle = a^*b + ab^* = 2\,\mathrm{Re}(a^*b)$$

$$\langle\sigma_y\rangle = \frac{a^*b - ab^*}{+i} = 2\,\mathrm{Im}(a^*b)$$

$$\langle\sigma_z\rangle = |a|^2 - |b|^2$$

---

$\lambda=+1)$ $a^*b = \cos\frac{\vartheta}{2}\sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\varphi} = \frac{1}{2}\sin\vartheta\cdot(\cos\varphi + i\sin\varphi)$

$\lambda=-1)$ $a^*b = \sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\varphi+\pi)} = -\frac{1}{2}\sin\vartheta(\cos\varphi + i\sin\varphi)$

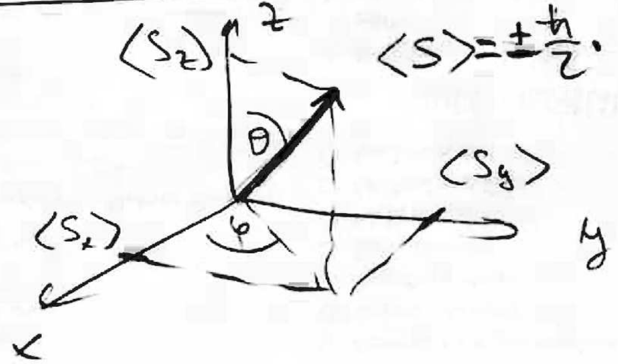
---

$\hookrightarrow 2\,\mathrm{Re}(a^*b) = \pm\sin\vartheta\cos\varphi$

$2\,\mathrm{Im}(a^*b) = \pm\sin\vartheta\cdot\sin\varphi$

$|a|^2 - |b|^2 = \pm\left(\cos^2\frac{\vartheta}{2} - \sin^2\frac{\vartheta}{2}\right) = \pm\cos\vartheta$

---




$\langle S\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}$.

v.ö. → "Ehrenfest tétel"

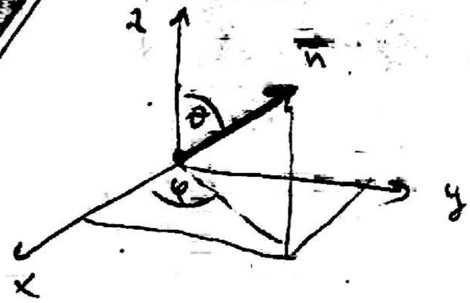
$\langle S_x\rangle = \frac{\hbar}{2}\langle\sigma_x\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\sin\vartheta\cos\varphi$

$\langle S_y\rangle = \frac{\hbar}{2}\langle\sigma_y\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\sin\vartheta\cdot\sin\varphi$

$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar}{2}\langle\sigma_z\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}\cos\vartheta$


OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Értelmezés




$$\hat{\sigma}_n \chi_n = \pm \chi_n$$

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

$$\Downarrow$$

$$|\chi_n\rangle = a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$$

$$\boxed{\begin{aligned} a &= \langle\alpha|\chi_n\rangle \\ b &= \langle\beta|\chi_n\rangle \end{aligned}}$$


OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


Azaz:

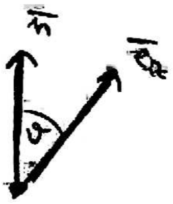
$$\langle\alpha|\chi_n\rangle = (1,0)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a$$

$$\langle\beta|\chi_n\rangle = (0,1)\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = b$$

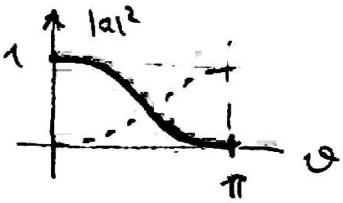

$$|a|^2 = P(\chi_n \to \alpha) = P\left(S_z = +\tfrac{\hbar}{2} \;\middle|\; S_n = +\tfrac{\hbar}{2}\right)$$

$$|b|^2 = P(\chi_n \to \beta) = P\left(S_z = -\tfrac{\hbar}{2} \;\middle|\; S_n = +\tfrac{\hbar}{2}\right)$$

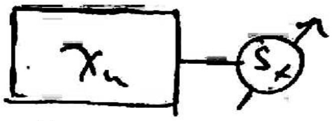
Pl.



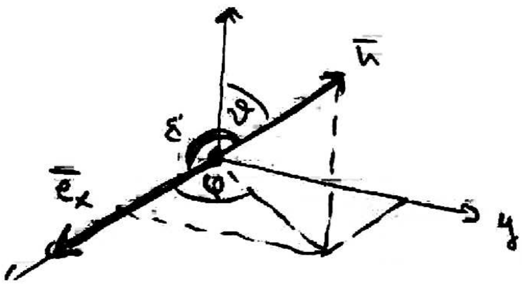

$$\left.\begin{aligned} |a|^2 &= \cos^2\frac{\vartheta}{2} \\ |b|^2 &= \sin^2\frac{\vartheta}{2} \end{aligned}\right\}$$




$\boxed{\textbf{Feladat}}$ (gyakorlat) HF



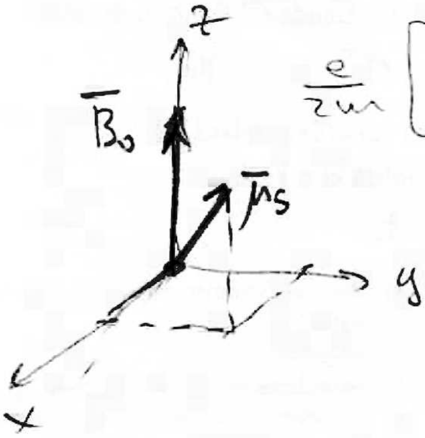

$$P\left(S_x = +\tfrac{\hbar}{2} \;\middle|\; S_n = \tfrac{\hbar}{2}\right) = ?$$




$$\bar{n}\,\bar{e}_z = \cos\vartheta \longrightarrow |a|^2 = \cos^2\frac{\vartheta}{2}$$

$$\bar{n}\,\bar{e}_x = n_x \longrightarrow \cos^2\frac{\delta}{2}$$ kellene adódnia!

**Pl:** Legyen ~~$B_x, B_y$~~




$$\frac{e}{2m}\begin{bmatrix} B_0 & 0 \\ 0 & -B_0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = i\begin{bmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \end{bmatrix}$$

$$\frac{eB_0}{2m} a = i\dot{a}$$

$$-\frac{eB_0}{2m} b = i\dot{b}$$

$$\frac{eB_0}{2m} = \frac{\omega_0}{2}$$

$$\omega_0 = \frac{eB}{m}$$

A megoldás:

$$a = a_0 e^{-i\frac{\omega_0}{2}t}$$

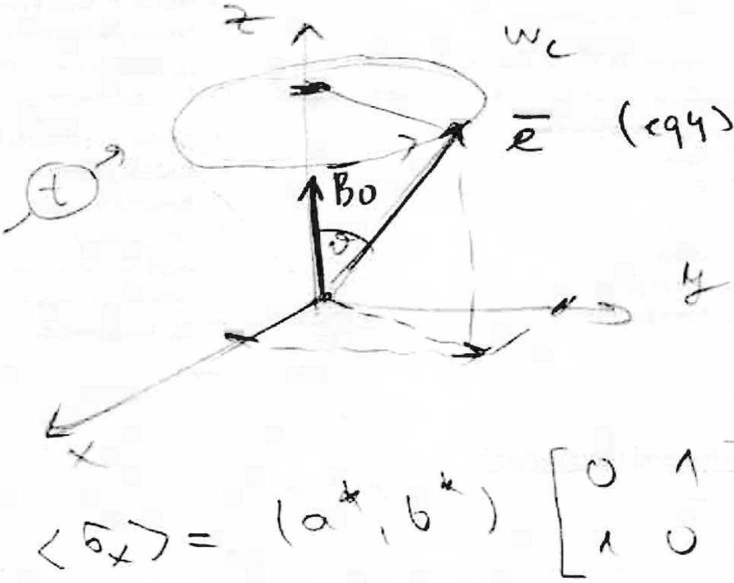
$$b = b_0 e^{+i\frac{\omega_0}{2}t}$$

$$|a|^2+|b|^2 = \underbrace{|a_0|^2+|b_0|^2}_{\text{kezdeti feltételek}} = 1$$

$$\langle \sigma_z \rangle = (a^*, b^*)\underbrace{\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}}_{\begin{pmatrix} a \\ -b \end{pmatrix}} = |a|^2 - \underbrace{|b|^2}_{1-|a|^2}$$

$$\boxed{\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2}\left(2|a|^2-1\right)} = \frac{\hbar}{2}\left(\underbrace{2|a_0|^2-1}_{\equiv \cos\vartheta}\right) \quad (K.F)$$

(legyen!)




$$\langle \sigma_x \rangle = (a^*, b^*)\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = a^*b + ab^*$$

$$= 2\,\mathrm{Re}\,(a^*b) = 2\,\mathrm{Re}\left[a_0^* b_0\, e^{i\omega_0 \cdot t}\right]$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

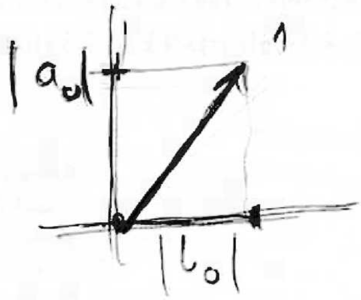
$$a_0^* b_0 = \underbrace{|a_0||b_0|}\cdot e^{i\delta} = |a_0|\sqrt{1-|a_0|^2}\cdot e^{i\delta}$$

(fázistolás)



$$|a_0|^2+|b_0|^2=1$$

$$|b_0| = \sqrt{1-|a_0|^2}$$

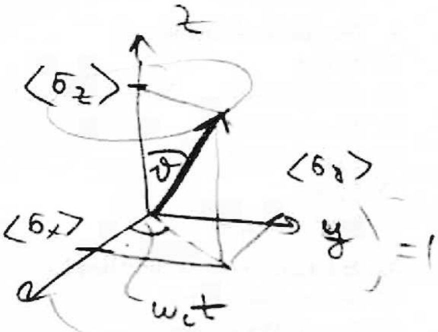




**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


$$\langle \sigma_x\rangle = 2|a_0||b_0|\cdot \cos(2\omega_L t)$$

$\omega_c$




$$\boxed{\langle \sigma_z\rangle = \left(2|a_0|^2-1\right) \equiv \cos\vartheta}$$

ezért ! $\boxed{|a_0| = \sqrt{\dfrac{1+\cos\vartheta}{2}} = \cos\dfrac{\vartheta}{2}}$

valamint: $|b_0|^2 = 1-|a_0|^2 = 1-\dfrac{1+\cos\vartheta}{2} = \dfrac{1-\cos\vartheta}{2}$

tehát: $\boxed{|b_0| = \sin\dfrac{\vartheta}{2}}$

És ezért most

$$a_0^* b_0 = |a_0|\cdot|b_0|\cdot e^{i\delta} = \sin\frac{\vartheta}{2}\cdot\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot e^{i\delta}$$

~~ezen~~

$$\langle\sigma_x\rangle = 2\cdot\mathrm{Re}\left(a^* b\right) = 2\mathrm{Re}\left[a_0^* b_0 e^{i\omega_0 t}\right] =$$

$$= 2\,\mathrm{Re}\left\{\sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\omega_0 t+\delta)}\right\} =$$

$$\boxed{\langle\sigma_x\rangle = \sin\vartheta\cdot\cos(\omega_0 t+\delta)}$$

$\omega_c$ $\qquad \equiv 0$ (k.F.)

válasszuk úgy, hogy:

$$\boxed{\langle\sigma_x\rangle = \sin\vartheta\cdot\cos\omega_0 t}$$

$\cancel{3}$ 31

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

$$\langle \sigma_y \rangle = (a^*, b^*) \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = (a^*, b^*) \begin{bmatrix} -ib \\ ia \end{bmatrix}$$

$$= -i a^* b + i a b^* = -i \underbrace{\left( a^* b - a b^* \right)} =$$

$$= 2\,\mathrm{Im}\{a^* b\} =$$

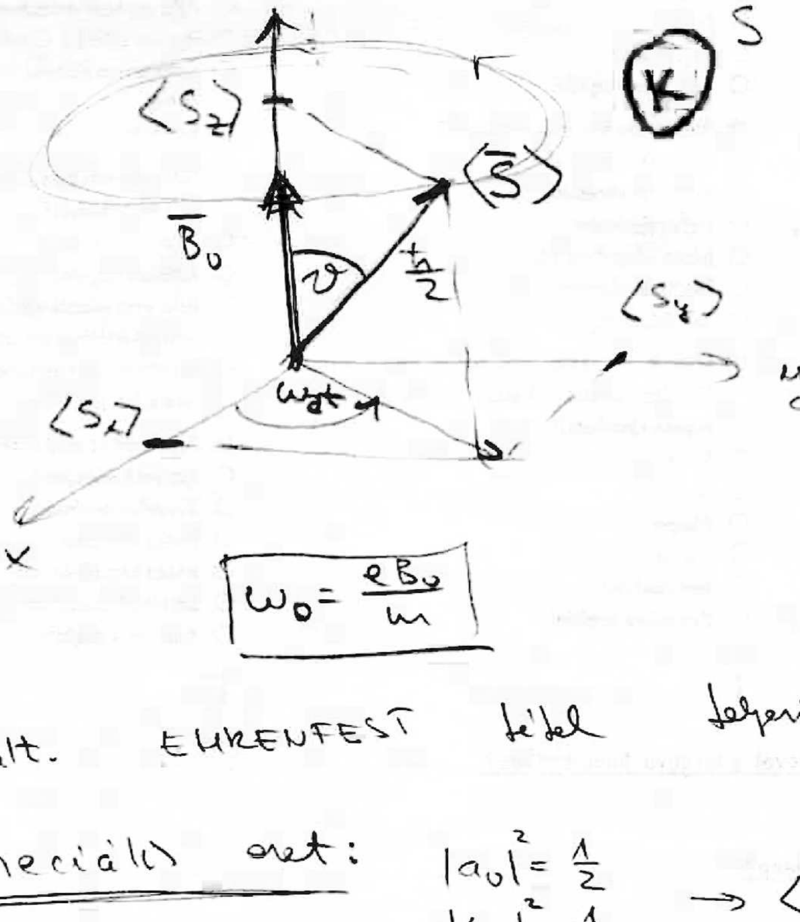
$$= 2\,\mathrm{Im}\left\{ a_0^* b_0 e^{i \omega_0 t} \right\} =$$ (u.a. mint az előbb)

$$= 2\,\mathrm{Im}\left\{ \sin\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\vartheta}{2} e^{i(\omega_0 t + \delta)} \right\}$$

$\boxed{\text{KF} \quad \delta = 0}$

$$= 2 \sin\frac{\vartheta}{2} \cos\frac{\vartheta}{2} \cdot \sin(\omega_0 t)$$

$$\boxed{\langle \sigma_y \rangle = \sin\vartheta \cdot \sin(\omega_0 t)}$$




$$\boxed{\omega_0 = \frac{e B_0}{m}}$$

ált. EHRENFEST tétel teljesül.

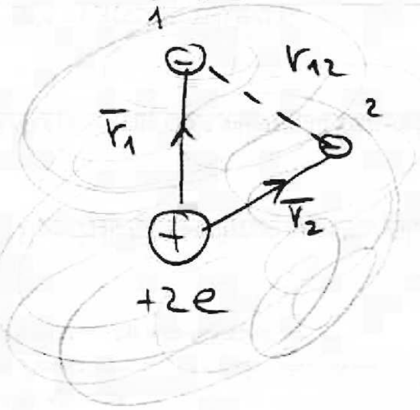
<u>Speciális eset:</u> $|a_0|^2 = \frac{1}{2}$, $|b_0|^2 = \frac{1}{2}$ $\rightarrow \langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2}\underbrace{\left(2 \cdot \frac{1}{2} - 1\right)} = 0$

$$\boxed{\langle S_z \rangle = 0}$$

(Ez volt az előadáson)!!

# Kételektronos rendszerek: a He atom

40




A He atom Hamilton operátora

$$\hat H(1,2) = \hat H_0(1) + \hat H_0(2) + \hat H'(1,2)$$

$$\hat H_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_1}$$

$$\hat H_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_2}$$

$$\hat H'(1,2) = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|r_1-r_2|}$$

Legyen:

$$\hat H_0(1,2) = \hat H_0(1) + \hat H_0(2) \qquad \text{(perturbálatlan rendszer)}$$

$$\hat H'(1,2) \qquad \text{(perturbáció)}$$

$$\hat H(1,2) = \hat H_0(1,2) + \hat H'(1,2)$$

A perturbálatlan rendszer szeparálható és a megoldása H-szerű ion állapotok

$$\hat H_0(1) = \hat H_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - 2\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \equiv \hat H_0$$

$$\hat H_0\psi_n = E_n\psi_n \qquad n = 1,2,3,\dots$$

Jelöljem az első két állapotot $\psi_a$ és $\psi_b$

$n=2$ $E_b$ ——— $\psi_b$

$n=1$ $E_a$ ——— $\psi_a$

Tehát

$$\hat H_0(1,2)\,\psi(1,2) = E\cdot\psi(1,2)$$

$$\boxed{\psi(1,2) \leftarrow \psi_a, \psi_b}$$

Megoldandó tehát

$$\hat H(1,2)\cdot\varphi(1,2) = \underbrace{\varepsilon}_{?}\cdot\underbrace{\varphi(1,2)}_{?} \rightarrow \text{elsőrendű közelítés}$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# He atom ALAPÁLLAPOTA

$E_b$ ———— $\square$ $\psi_b$

$E_a$ ———— $\boxed{\downarrow\uparrow}$ $\psi_a$ csak ez lehet

Perturbáció számítás első rendű közelítésben az állapotok nem változnak meg

Most
$$\hat{H}(1,2)\,\varphi(1,2) = \varepsilon \cdot \varphi(1,2)$$
$$\varphi(1,2) \equiv \underbrace{\psi(1,2)}_{\psi_{SZ}(1,2)} \cdot \underbrace{\chi(1,2)}_{\chi_{ASZ}(1,2)}$$

Tehát:
$$\varphi(1,2) = \psi_{SZ}(1,2) = \psi_a(1)\cdot\psi_a(2)$$

ez most nem ad energia járulékot

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

$$\begin{cases} \varepsilon \approx \langle \psi_a(1)\psi_a(2) | \hat{H}(1,2) | \psi_a(1)\psi_a(2) \rangle \\ \hat{H}(1,2) = \hat{H}_0(1) + \hat{H}_0(2) + \hat{H}'(1,2) \end{cases}$$

Tehát
$$\varepsilon \approx \langle \psi_a(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_a(1) \rangle \underbrace{\langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle}_{1} +$$
$$+ \langle \psi_a(2) | \hat{H}_0(2) | \psi_a(2) \rangle \underbrace{\langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle}_{1} +$$
$$+ \langle \psi_a(1)\psi_a(2) | \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}} | \psi_a(1)\psi_a(2) \rangle =$$

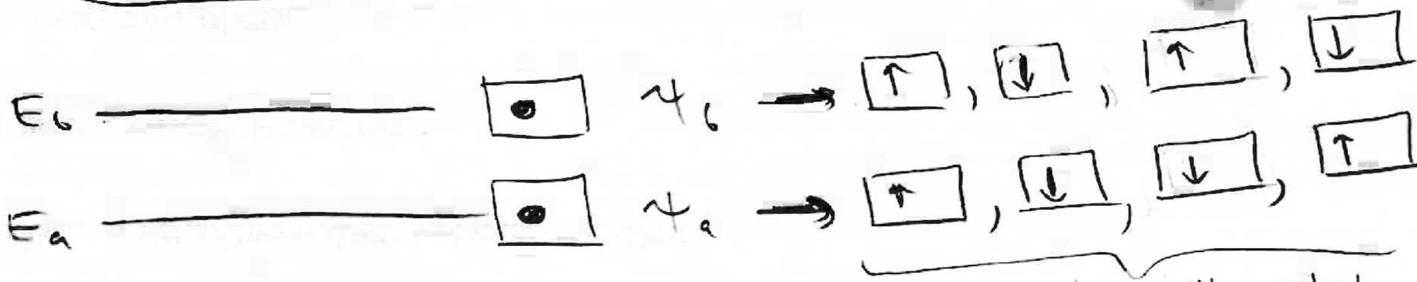
$$\boxed{\varepsilon = 2E_a + E_c}$$

$$E_c \equiv \int \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(-e)|\psi_a(1)|^2 \cdot (-e)|\psi_a(2)|^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|}\, dV_1\, dV_2$$

(két (azonos töltésfelhő Coulomb kölcsönhatása)

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# A He atom (első) GERJESZTETT ÁLLAPOTA (42)




a lehetséges spin állapotok

$$\varphi(1,2) = \begin{cases} \psi_{ASZ}(1,2)\,\chi_{SZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\right]\chi_{SZ} \\ \psi_{SZ}(1,2)\,\chi_{ASZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)\right]\chi_{ASZ} \end{cases}$$

a spin állapotok nem adnak (MOST) energia járulékot


**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


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

$$= \langle\varphi(1,2)|\hat{H}_0(1)|\varphi(1,2)\rangle + \langle\varphi(1,2)|\hat{H}_0(2)|\varphi(1,2)\rangle +$$

$$+ \langle\varphi(1,2)|\hat{H}'(1,2)|\varphi(1,2)\rangle$$

**Az első tag**

$$\underbrace{\langle\varphi(1,2)|\hat{H}_0(1)|\varphi(1,2)\rangle} =$$

$$= \frac{1}{2}\left\langle(\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1))\right|\hat{H}_0(1)\left|(\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1))\right\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle\psi_a(1)|\hat{H}_0(1)|\psi_a(1)\rangle\langle\psi_b(2)|\psi_b(2)\rangle +$$

$$\pm \frac{1}{2}\langle\psi_a(1)|\hat{H}_0(1)|\psi_b(1)\rangle\underbrace{\langle\psi_b(2)|\psi_a(2)\rangle}_{0} \pm$$

$$\pm \frac{1}{2}\langle\psi_b(1)|\hat{H}_0(1)|\psi_a(1)\rangle\underbrace{\langle\psi_a(2)|\psi_b(2)\rangle}_{0} +$$

$$+ \frac{1}{2}\langle\psi_b(1)|\hat{H}_0(1)|\psi_b(1)\rangle\langle\psi_a(2)|\psi_a(2)\rangle = \frac{1}{2}(E_a + E_b)$$

**A második tag**

$$\langle\varphi(1,2)|\hat{H}_0(2)|\varphi(1,2)\rangle = \ldots = \frac{1}{2}(E_a + E_b)$$

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

## A harmadik tag

$$\langle \varphi(1,2) | \hat{H}'(1,2) | \varphi(1,2) \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \langle (\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)) | \hat{H}'(1,2) | (\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)) \rangle =$$

$$= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle +$$

$$+ \frac{1}{2} \langle \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle +$$

$$\pm \frac{1}{2} \langle \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle \pm$$

$$\pm \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle$$

Tehát az <u>első két</u> tag egyenlő és a <u>második két</u> tag is egyenlő egymással

Jelölés

$$E_c \equiv \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle$$

$$E_x \equiv \langle \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle$$

<u>Az $E_c$</u> u.a. mint az alapállapotban volt.

$$E_c = \int \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(-e)|\psi_a(1)|^2 \cdot (-e)|\psi_b(2)|^2}{|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} dV_1 dV_2$$

két <u>különböző</u> eloszlású töltésfelhő Coulomb kölcsönhatási energiája

<u>Az Ex</u> neve: "kicserélődési kölcsönhatás"

$$E_x \equiv \int \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\psi_a(1)\psi_b^*(1) \cdot \psi_b(2)\psi_a^*(2)}{r_1 - r_2} dV_1 dV_2$$

Nincsen <u>szemléletes</u> jelentése: tisztán kvantummechanika effektus

Az eredmény tehát:

(He-atom GERJESZTETT ÁLLAPOT)

$$\boxed{\varepsilon = E_a + E_b + E_c \pm E_x}$$

Látható, hogy

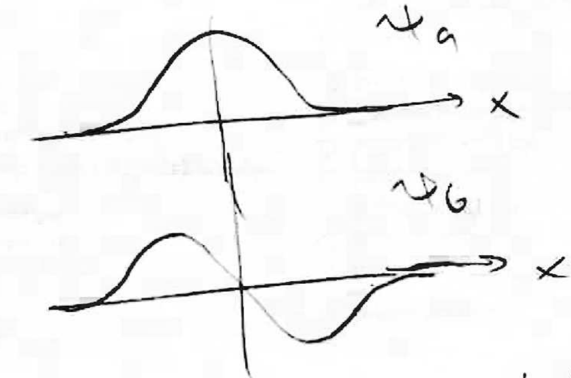
$E_c > 0$ (mindig!)

$E_x > 0$ (általában!)

$\downarrow$

Kvalitatív magyarázat: (1D)

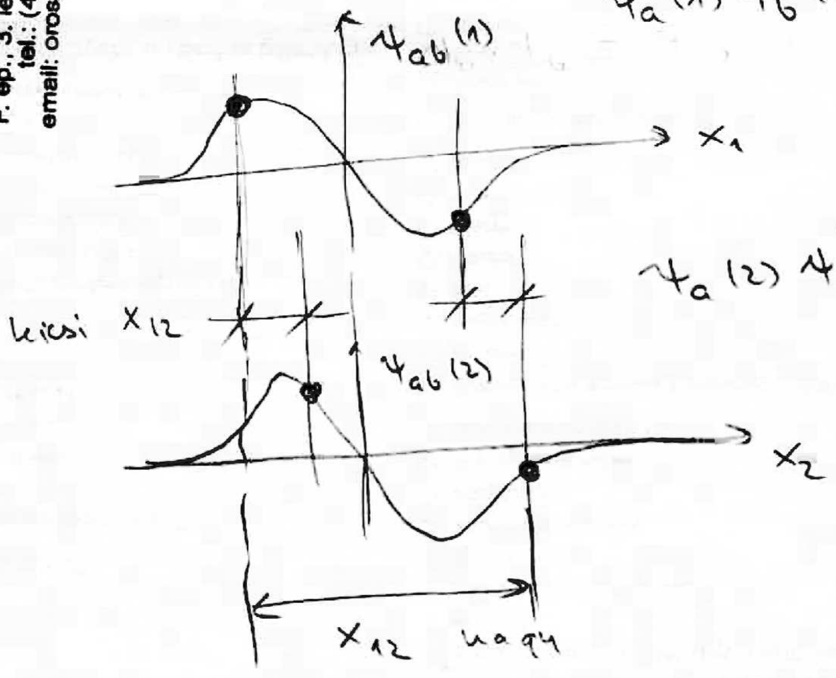
Legyen: $\psi_a$ és $\psi_b$ valós




$$\psi_a(1)\,\psi_b^*(2) = \psi_a(1)\cdot\psi_b(1) \equiv \psi_{ab}(1)$$

$$\psi_a(2)\,\psi_b^*(2) = \psi_a(2)\,\psi_b(2) \equiv \psi_{ab}(2)$$

$$x_{12} \equiv |x_1 - x_2|$$

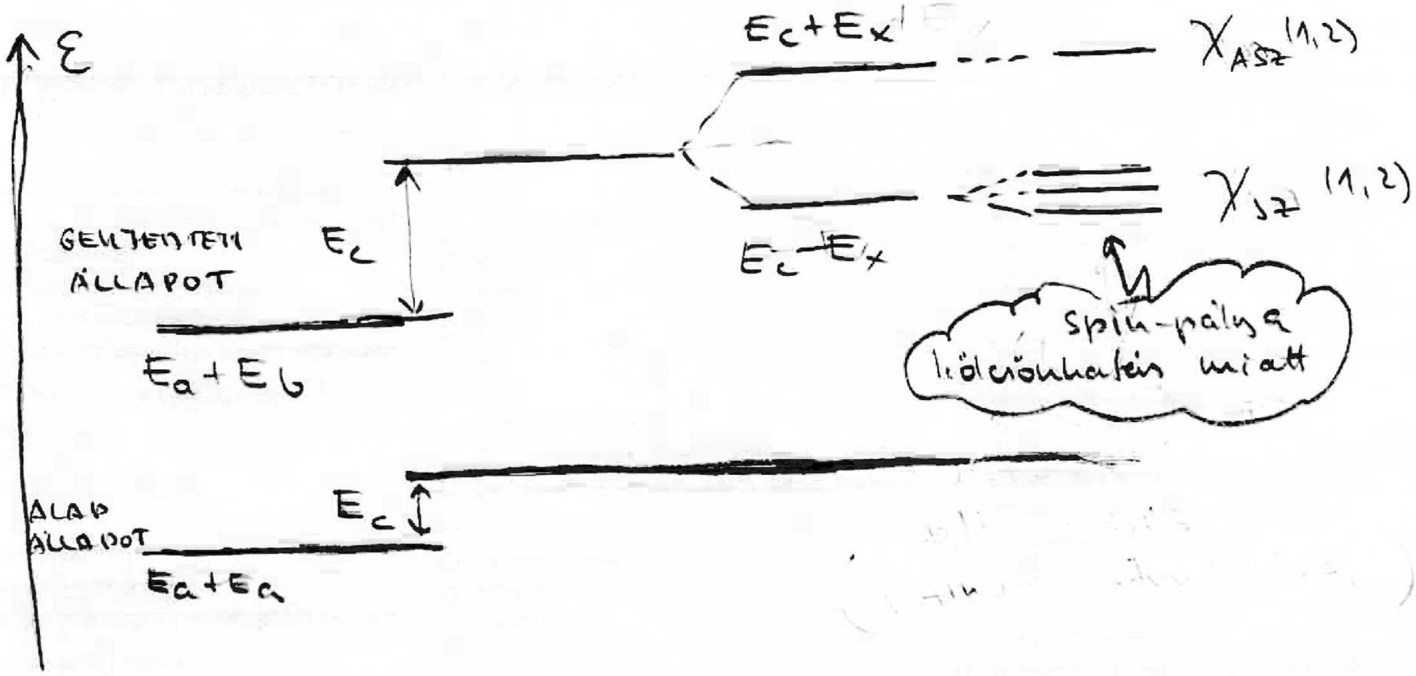



Ha $x_{12}$ kicsi akkor $\dfrac{\psi_{ab}(1)\cdot\psi_{ab}(2)}{x_{12}} > 0$ és nagy

Ha $x_{12}$ nagy akkor $\dfrac{\psi_{ab}(1)\cdot\psi_{ab}(2)}{x_{12}} < 0$ és kicsi


OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# A He atom GERJESZTETT állapotában az energiaszintek




$$\mathcal{E}_+ = E_a+E_b+E_c+E_x \qquad \psi_{SZ}(1,2)\,\chi_{ASZ}(1,2)$$

$$\mathcal{E}_- = E_a+E_b+E_c-E_x \qquad \psi_{ASZ}(1,2)\,\chi_{SZ}(1,2)$$

---

$$\chi_{ASZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)\right] \qquad 1\text{ db}$$

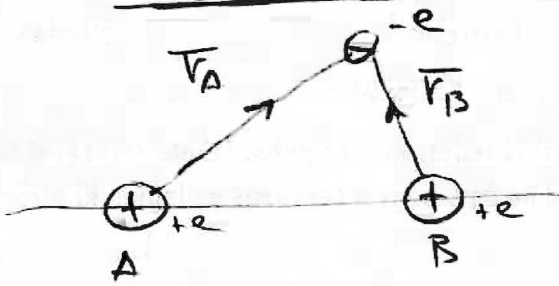
$$\chi_{SZ}(1,2) = \begin{cases} \alpha(1)\,\alpha(2) \\ \beta(1)\,\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)\right] \end{cases} \qquad 3\text{ db}$$

a spinek miatti degeneráció


**OROSZ LÁSZLÓ**
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# $H_2^+$ molekula ion

(egy elektron)




(két vonzó centrum)
Ez teszi bonyolulttá!

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_B}$$ K

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

$$\varphi \cong c_A\psi_A + c_B\psi_B$$ K

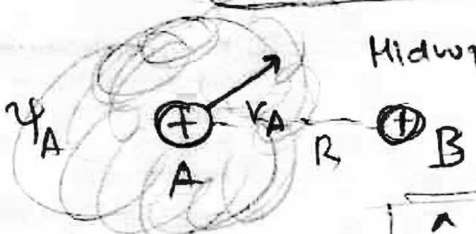

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


Legyen

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_A}$$

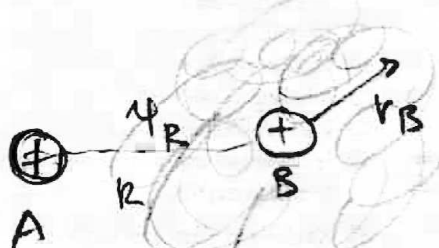
$$\boxed{\hat{H}_A\psi_A = E_1\psi_A}$$

Hidrogén állapot (alap állapot)




Perturbálatlan állapot fv

$$\boxed{\hat{H}_B\psi_B = E_1\cdot\psi_B}$$




Degenerált állapot $E_1 \to \psi_A, \psi_B$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_B}\right)(c_A\psi_A + c_B\psi_B) = \varepsilon c_A\psi_A + \varepsilon c_B\psi_B$$

$$c_A\left[\hat{H}_A\psi_A - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_B}\psi_A\right] + c_B\left[\hat{H}_B\psi_B - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}\psi_B\right] = \varepsilon c_A\psi_A + \varepsilon c_B\psi_B$$

$$\boxed{c_A\left(E_A - \varepsilon - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_B}\right)\psi_A + c_B\left(E_B - \varepsilon - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_A}\right)\psi_B = 0}$$

$$c_A\left[(E_A-\varepsilon)\overbrace{\langle\psi_A|\psi_A\rangle}^{1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_A|\frac{1}{r_B}|\psi_A\rangle\right]$$

$$+\,c_B\left[(E_B-\varepsilon)\langle\psi_A|\psi_B\rangle-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_A|\frac{1}{r_A}|\psi_B\rangle\right]=0$$

$$c_A\left[(E_A-\varepsilon)\langle\psi_B|\psi_A\rangle-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_B|\frac{1}{r_B}|\psi_A\rangle\right]+$$

$$+\,c_B\left[(E_B-\varepsilon)\underbrace{\langle\psi_B|\psi_B\rangle}_{1}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_B|\frac{1}{r_A}|\psi_B\rangle\right]=0$$

$E_A=E_B\equiv E_a$ (atomi energia szint)

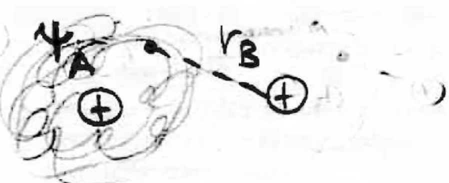
$E_a-\varepsilon\equiv\Delta\varepsilon$

$\langle\psi_A|\psi_A\rangle=\langle\psi_B|\psi_B\rangle=1$ (normált)

$\langle\psi_B|\psi_A\rangle=S_{BA}=S_{AB}$ (valós $\psi_A$ és $\psi_B$)

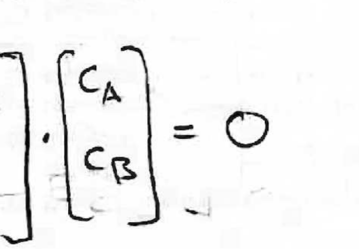
COLLOMB ENERGIA

$$\left.\begin{aligned}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_A|\frac{1}{r_B}|\psi_A\rangle&\equiv E_c\\-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_B|\frac{1}{r_A}|\psi_B\rangle&\equiv E_c\end{aligned}\right\}\equiv$$




KICSERÉLŐDÉSI ENERGIA

$$\left.\begin{aligned}-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_A|\frac{1}{r_A}|\psi_B\rangle&\equiv E_x\\-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi_B|\frac{1}{r_B}|\psi_A\rangle&\equiv E_x\end{aligned}\right\}\equiv$$




OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

A fenti lineáris egyenletrendszer röviden így írható.

$$\begin{bmatrix}\Delta\varepsilon+E_c & \Delta\varepsilon\cdot S_{AB}+E_x\\ \Delta\varepsilon\cdot S_{AB}+E_x & \Delta\varepsilon+E_c\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}c_A\\c_B\end{bmatrix}=0$$

Tehát

$$(\Delta\varepsilon+E_c)^2-(\Delta\varepsilon S_{AB}+E_x)^2=0$$

$$\Delta\varepsilon+E_c=\pm(\Delta\varepsilon\cdot S_{AB}+E_x)$$

$$\Delta\varepsilon(1\mp S_{AB})=-E_c\pm E_x$$

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{-E_c \pm E_x}{1 \mp S_{AB}}$$

$$\Delta\mathcal{E} = E_a - \mathcal{E} \longrightarrow \mathcal{E} = E_a - \Delta\mathcal{E}$$

$$\mathcal{E} = E_a + \frac{E_c \mp E_x}{1 \mp S_{AB}}$$

K

$$\boxed{\begin{aligned} \mathcal{E}_+ &= E_a + \frac{E_c - E_x}{1 - S_{AB}} \\ \mathcal{E}_- &= E_a + \frac{E_c + E_x}{1 + S_{AB}} \end{aligned}}$$

$\rightarrow \psi_+$ (ASz)

$\rightarrow \psi_-$ (Sz)

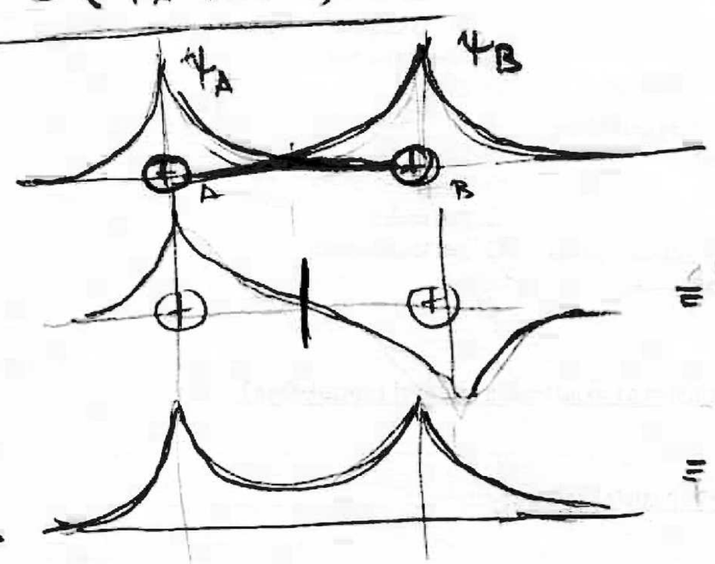
Visszaírva a mozgásegyenletbe:

$$\underbrace{(\Delta\mathcal{E} + E_c)}_{\pm(\Delta\mathcal{E} S_{AB} + E_x)} c_A + (\Delta\mathcal{E} S_{AB} + E_x)\, c_B = 0$$

(+) esetén: $c_A + c_B = 0$ $\qquad c_B = -c_A$

(−) esetén: $-c_A + c_B = 0$ $\qquad c_B = c_A$

$$\varphi \cong \begin{cases} \psi_+ = c(\psi_A - \psi_B) & \text{(ASz)} \\ \psi_- = c(\psi_A + \psi_B) & \text{(Sz)} \end{cases} \quad \text{(LCAO-MO)}$$




$\psi_+ \quad = \varphi_{ASz}$ (MO)

$\psi_- \quad = \varphi_{Sz}$ (MO)

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

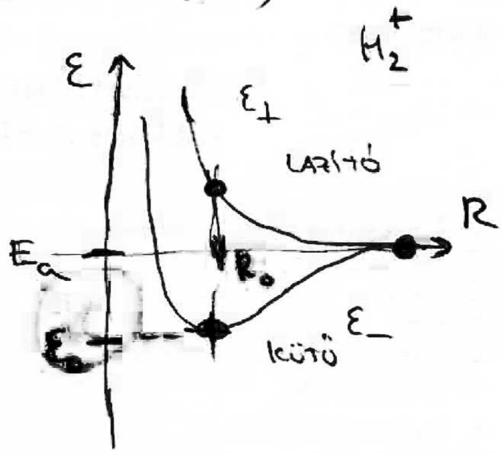
49

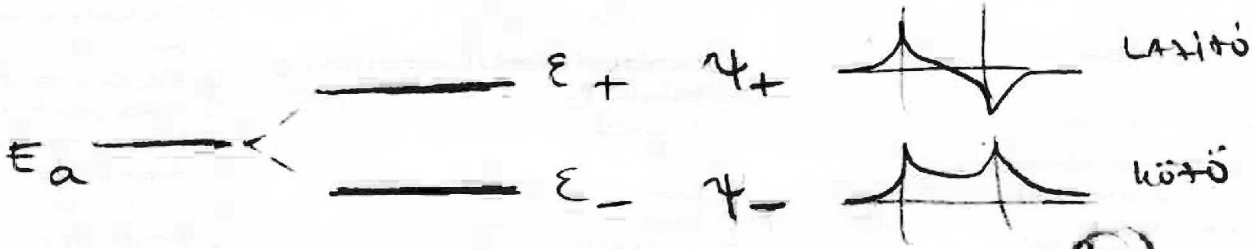
$E_x, E_c < 0$

$0 < S_{AB} \le 1$ ("átfedési integrál")

$$\varepsilon_+ = E_a + \frac{|E_x| - |E_c|}{1 - S_{AB}}$$

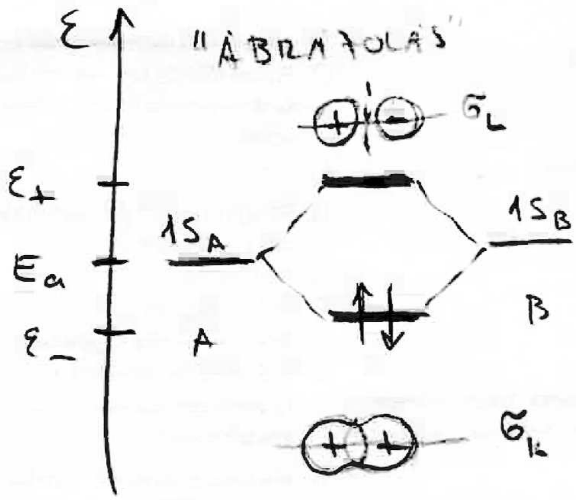
$$\varepsilon_- = E_a - \frac{|E_x| + |E_c|}{1 + S_{AB}}$$




K

"Molekula pálya"



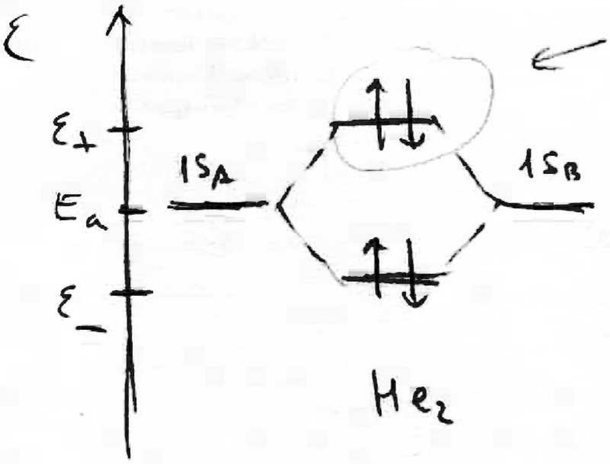

$$\left.\begin{array}{l}\psi_A = 1s_A \\ \psi_B = 1s_B\end{array}\right\} \text{elkeverés}$$

$$\psi_+ = 1s_A - 1s_B$$

$$\psi_- = 1s_A + 1s_B$$

$H_2$

lazító állapot



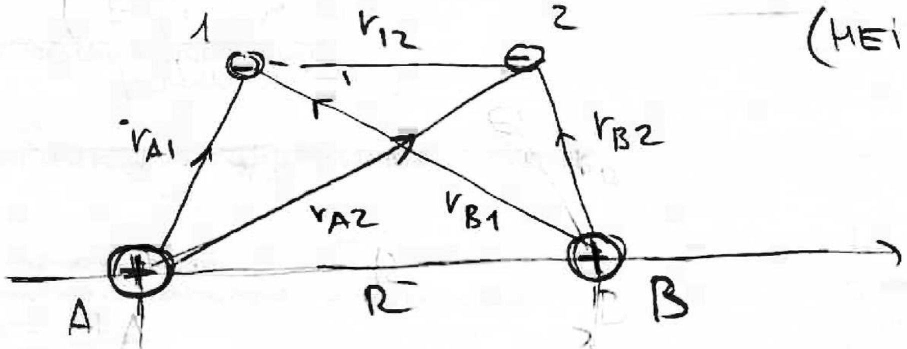

Nem stabil kötés!

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

# A $H_2$ molekula

két elektron, két vonzó centrum.

(HEITLER–LONDON)
(1927)




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

$$\hat{H}_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{A1}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{B1}}$$

$$\hat{H}_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{A2}} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{B2}}$$

$$\hat{H}'(1,2) = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r_{12}}$$

$$W_{AB} = +\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{R}$$

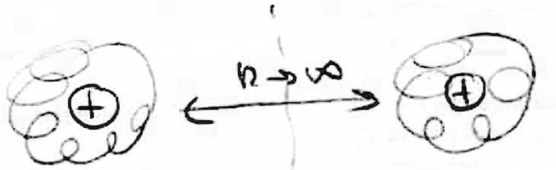
OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Limes

$$\left.\begin{array}{l} R \to 0 \\ r_{A1} \to r_{B1} \to r_1 \\ r_{A2} \to r_{B2} \to r_2 \end{array}\right\} \quad \underset{R\to 0}{\boxed{H_2 \to He}}$$

Limes:

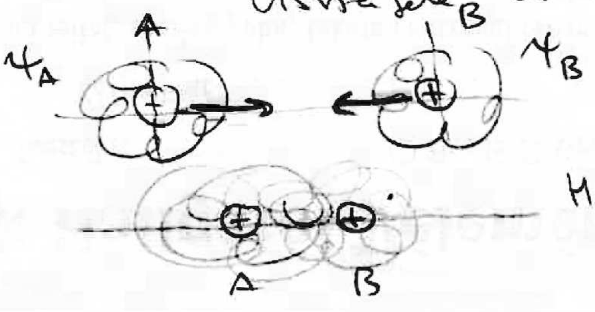
$$\left.\begin{array}{l} R \to \infty \\ r_{A1} \to r_1 \\ r_{B2} \to r_2 \\ r_{B1} \to \infty \\ r_{A2} \to \infty \\ r_{12} \to \infty \end{array}\right\}$$




2 db független Hidrogén atom

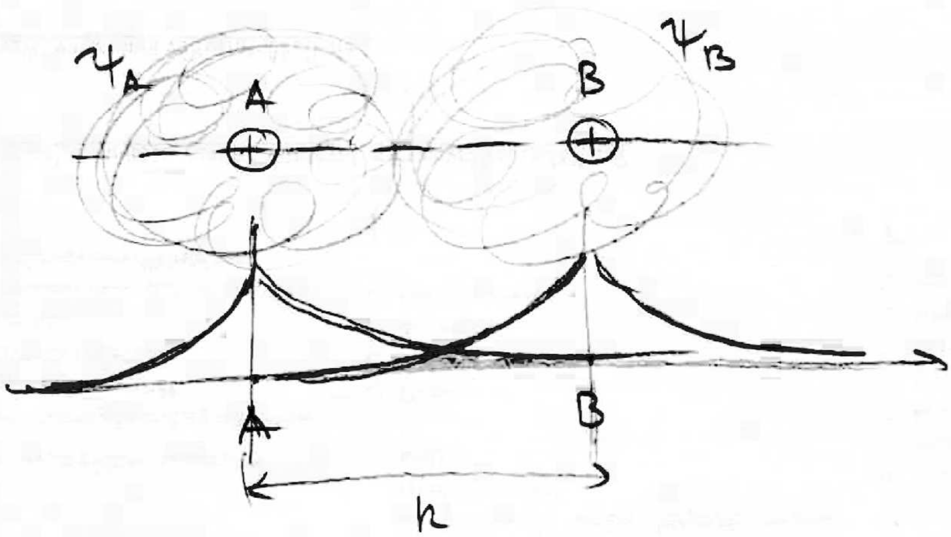
↓

visszafelé is igaz




$H_2$ molekula

$\left.\begin{array}{l}\psi_A(\vec{r})\\ \psi_B(r)\end{array}\right\}$ atomi állapotok (jelölése [redacted] AO) (51)





OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép. 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu


megoldandó tehát

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

Elsőrendű perturbációs számítás

$$\varphi_{ASZ}(1,2) \approx \begin{cases} \psi_{SZ}(1,2)\cdot\boxed{\chi_{ASZ}(1,2)} & \to\ d=1 \text{ spin degeneráció} \\ \psi_{ASZ}(1,2)\cdot\boxed{\chi_{SZ}(1,2)} & \to\ d=3 \text{ spin degeneráció} \end{cases}$$

Nem adnak energia járulékot. (LS csatolást elhanyagoljuk)

$$\psi_{SZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1)\right]$$

$$\psi_{ASZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_A(1)\psi_B(2) - \psi_A(2)\psi_B(1)\right]$$

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

$$\approx \langle\underset{\substack{\uparrow\\ SZ\\ ASZ}}{\psi(1,2)}|\hat{H}(1,2)|\psi(1,2)\rangle = 2E_a + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} + \frac{E_C \pm E_X}{S_{AA} \pm S_{AB}}$$

$\boxed{\text{Részletek: gyakorlat}}$

Az egyes tagok jelentése a következő

$$S_{AA} = \langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = S_{BB} = (+1)$$

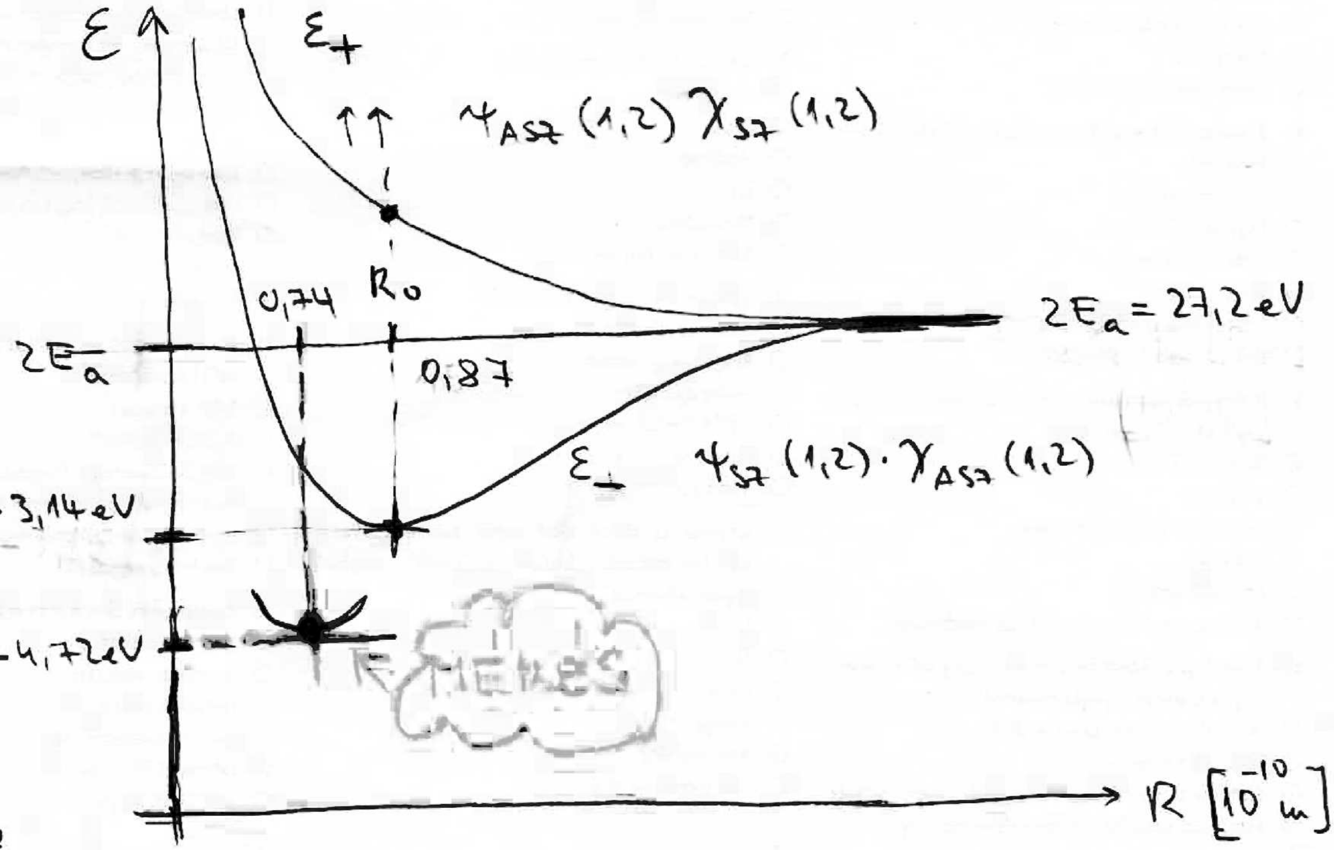
$$S_{AB} = \langle \psi_A | \psi_B \rangle$$ (neve: "átfedési integrál")

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \langle \psi_A(1)\psi_B(2) \left| \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \right| \psi_A(1)\psi_B(2) \rangle$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \langle \psi_A(1)\psi_B(2) \left| \left( \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} \right) \right| \psi_A(2)\psi_B(1) \rangle$$

($E_c$ coulomb tag
$E_x$ kicserélődési tag)

Minden tag az "R" magtávolság függvénye

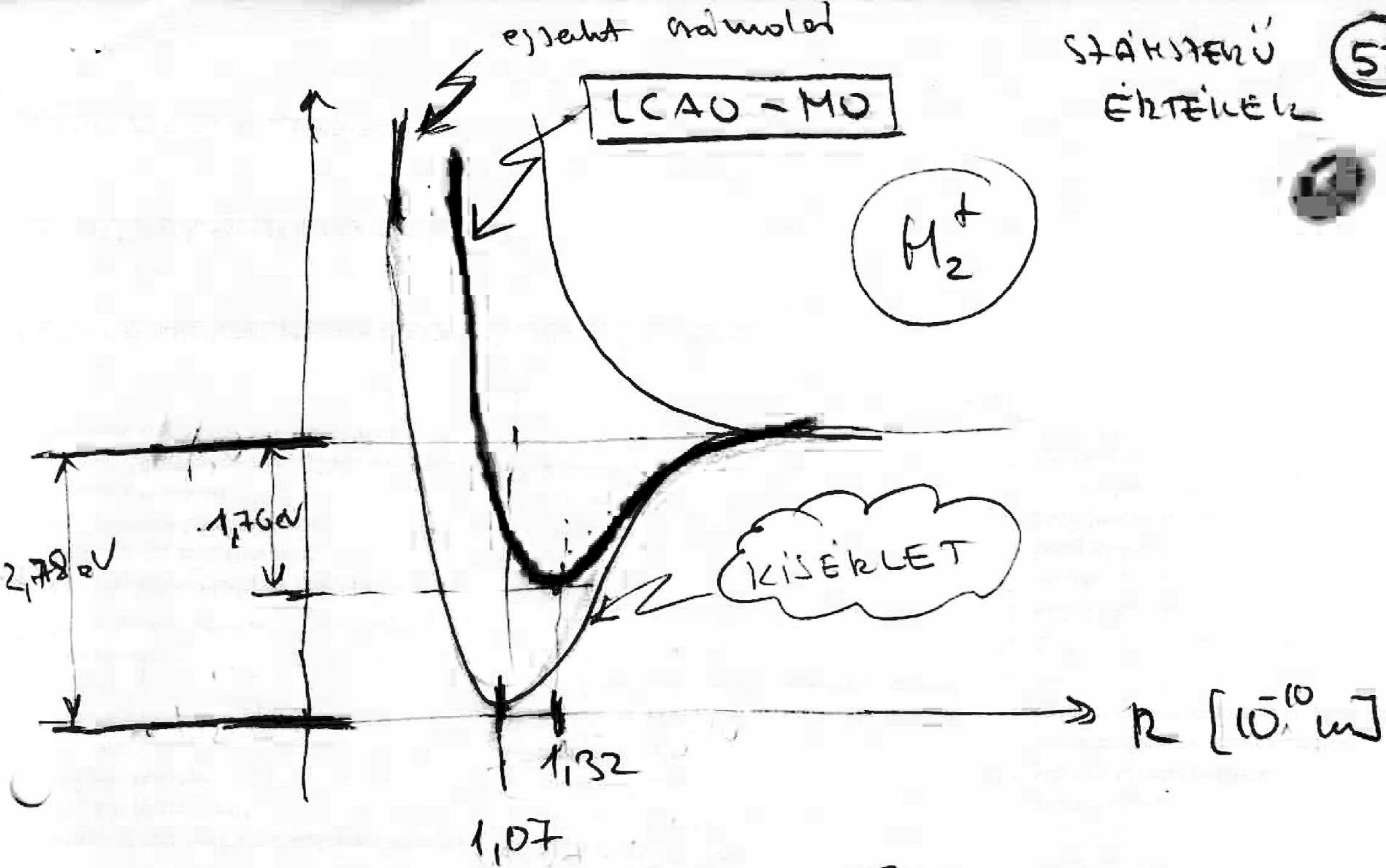


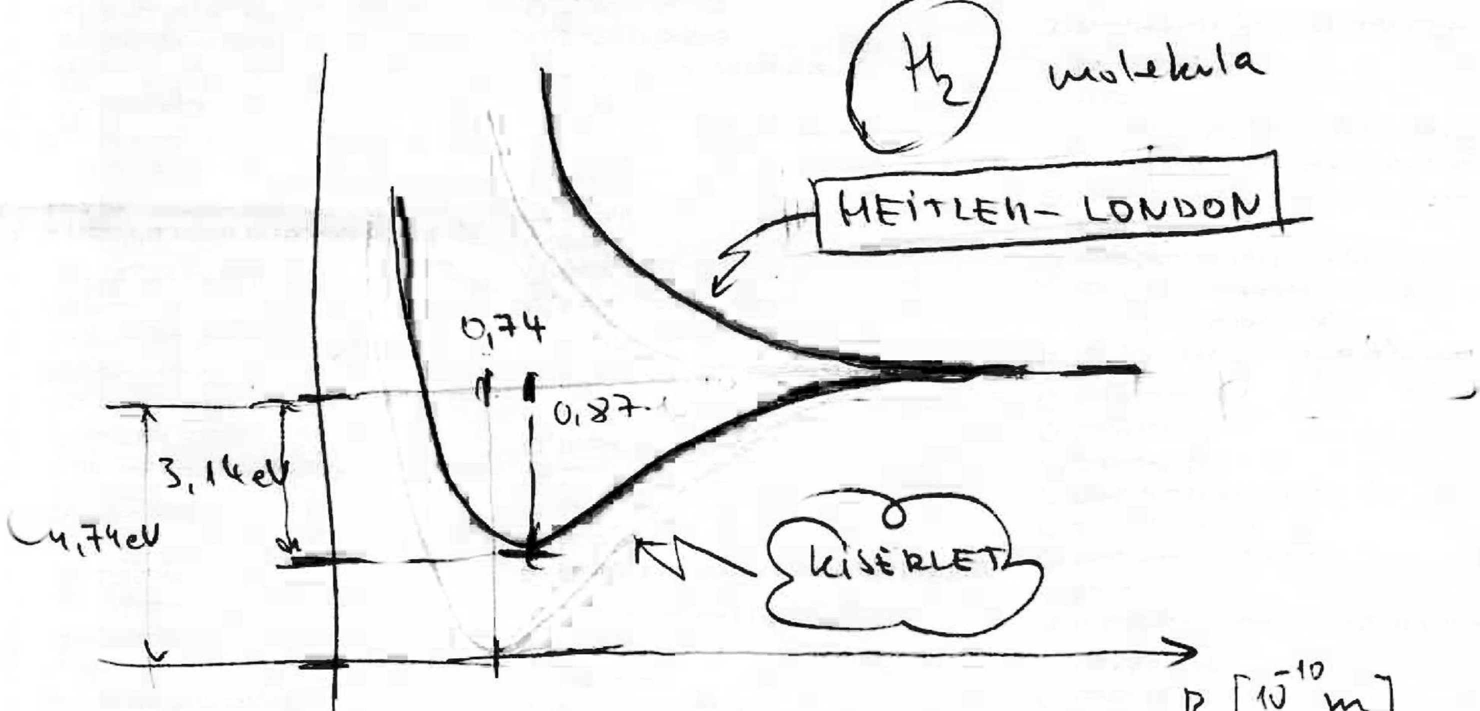

OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Megjegyzés: Ez a modell már tartalmazza a két elektron közötti kölcsönhatást

A modell neve:
Heitler–London módszer (

SZÁMSZERŰ ÉRTÉKEK




OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

$\boxed{\text{LCAO-MO}}$ módszer (lásd $H_2^+$ ion)

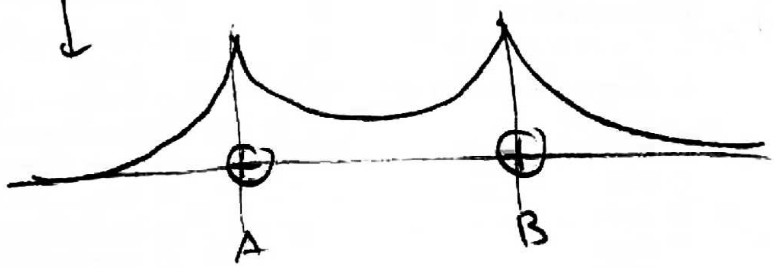
OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

Molekula pályák atompályákból

$$\left.\begin{aligned}\psi_{sz}(\bar r) &= \psi_A(\bar r)+\psi_B(\bar r)\\ \psi_{ASZ}(\bar r) &= \psi_A(\bar r)-\psi_B(\bar r)\end{aligned}\right\}\ \text{LCAO}$$

$\psi_{ASZ}$ Lazító molekula pálya (MO)

$\psi_{sz}$ kötő molekula pálya (MO)




$$\psi_{ASZ}(1,2)=\underbrace{\psi_{sz}(1,2)}_{\text{csak kötő állapot lehet}}\cdot\chi_A(1,2)$$

$$\psi_{sz}(1,2)\equiv\psi_{sz}(1)\cdot\psi_{sz}(2)$$

azaz

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

A rendszer energiája (perturbáció első rend)

$$\boxed{E\cong\frac{\langle\psi_{sz}(1,2)|\hat H(1,2)|\psi_{sz}(1,2)\rangle}{\langle\psi_{sz}(1,2)|\psi_{sz}(1,2)\rangle}}$$

$H_2$ molekula LCAO módszer

A $\psi_{sz}(1,2)$ állapot részletesen kifejtve

$$\psi_{sz}^{LCAO}(1,2)=\left[\psi_A(1)\psi_A(2)+\psi_B(1)\psi_B(2)\right]+\underbrace{\left[\psi_A(1)\psi_B(2)+\psi_A(2)\cdot\psi_B(1)\right]}_{\text{Ez éppen a Heitler–London } \psi_{sz}(1,2) \text{ állapota}}$$