

Kvantummechanika vegyészeknek

Surján Péter

February 11, 2014

Lac vobis potum dedi, non escam

Contents

1	Bevezetés	7
2	A kvantummechanika tömör összefoglalása	9
2.1	A kvantummechanika szükségessége	9
2.2	Kvantum- és klasszikus mechanika	11
2.3	Matematikai formalizmus	11
2.4	Fizikai mennyiségek operátorai	12
2.4.1	Egy részecske egy dimenzióban	12
2.4.2	Egy részecske három dimenzióban	14
2.4.3	Többrészecskés rendszerek operátorai	16
2.5	Fizikai mennyiségek számértéke	17
2.6	A fizikai állapot leírása	18
2.6.1	Sajátfüggvények és állapotfüggvény	18
2.6.2	Valószínűségi interpretáció	18
2.6.3	Kötött és szabad állapotok	20
2.6.4	Várható értékek	21
2.6.5	Időfejlődés	23
2.6.6	A szuperpozíció elve	24
2.6.7	Stacionárius állapotok	25
2.7	Fizikai mennyiségek időfüggése	26
2.7.1	Kvantummechanikai időderivált	26
2.7.2	A Heisenberg-féle mozgásegyenlet	27
2.8	A Pauli-elv	28
2.8.1	Az elektronspin	28
2.8.2	Többelektronos rendszerek spinállapotai	31

2.8.3	Azonos részecskék	31
2.8.4	A Pauli-elv	32
2.9	Variációs tétel – variációs elv	41
2.9.1	Közelítő hullámfüggvények energiája	41
2.9.2	A variációs (Ritz) módszer	42
2.9.3	A Schrödinger-egyenlet származtatása variációs elvből	43
3	Absztrakt kvantummechanika és reprezentációi	45
3.1	Absztrakt kvantummechanika	45
3.1.1	Reprezentációfüggetlen állítások	45
3.1.2	Unitér transzformációk	48
3.1.3	A sűrűségoperátor	50
3.1.4	A sűrűségoperátor mozgásegyenlete	52
3.1.5	Kevert állapot sűrűségoperátora	52
3.1.6	Spektrálfelbontás sűrűségoperátorokkal	53
3.1.7	A Schrödinger-egyenletről	54
3.2	Reprezentációk	58
3.2.1	Mátrixreprezentációk – diszkrét spektrum	58
3.2.2	Mátrixreprezentációk – folytonos spektrum	59
3.2.3	Függvénytérbeli reprezentációk	61
3.2.4	Koordináta- és impulzus-reprezentáció	66
3.2.5	Valószínűségi interpretáció impulzustérben	67
3.2.6	Operátorok értelmezési tartománya	68
3.2.7	Az impulzus operátor szerepe koordinátatérben	70
3.2.8	A felcserélési törvények exponenciális alakja	71
3.2.9	Az időfüggő Schrödinger-egyenlet reprezentációi	73
4	A kvantum oszcillátor	77
4.1	A harmonikus oszcillátor	77
4.1.1	A Hamilton-operátor koordináta- és impulzustérben	77
4.1.2	Az oszcillátor differenciálegyenletének megoldása	77
4.1.3	Abszorpció- és emisszióoperátorok	77
4.2	Anharmonikus oszcillátor	77
4.2.1	Anharmonikus sorfejtés	77
4.2.2	A Morse-oszcillátor	77

5	Nemklasszikus viselkedés	79
5.1	Határozatlansági reláció	79
5.1.1	Fizikai mennyiségek szórása	79
5.1.2	A koordináta és az impulzus bizonytalansága	81
5.1.3	A Heisenberg-féle bizonytalansági reláció	83
5.2	A hullámcsomag szétfolyása	83
5.2.1	A lokalizált elektron sorsa	83
5.2.2	A hullámcsomag szétfolyása	85
5.2.3	A minimáló hullámcsomag	86
5.3	Anyag–hullám dualitás	88
5.4	Alagút effektus	88
5.5	Zérusponti energia	88
6	Szimmetriák a kvantummechanikában	89
7	Impulzusmomentum-operátorok	91
7.1	Az impulzusmomentum algebrája	91
7.1.1	Clebsh-Gordan együtthatók	97
7.2	Térbeli impulzusmomentum	97
7.2.1	Az L_z operátor	97
7.2.2	Az L^2 operátor	97
7.3	Spinfüggvények szerkesztése	97

Chapter 1

Bevezetés

Ez a jegyzet azoknak a kémiai stúdiumokat folytató hallgatóknak íródott, akik az Eötvös Loránd Tudományegyetemen kvantummechanikát kívánnak hallgatni, és a szükséges matematikai előképzettséggel már rendelkeznek: hallgatták a bevezető matematikát, és a – kissé szerencsétlenül – kémiai matematikának nevezett felsőbb mennyiségtannal foglalkozó kurzust. Konkrétan, a következő matematikai anyag ismeretét tételezzük föl: egy- és többváltozós analízis, a variációszámítás alapjai, vektor- és mátrixszámítás, determinánsok, általános koordinátarendszerek, egyszerűbb közönséges differenciálegyenletek, parciális differenciálegyenletek szeparálása, a csoportelmélet alapjai (véges pontcsoportok), Fourier-transzformáció, absztrakt vektorterek, függvényterek (Euklideszi-ill. Hilbert-tér, L_2 -tér, függvénysorok), komplex függvények analízisének alapjai. Ezen kívül ismertnek vesszük a vegyészek számára meghirdetett bevezető (klasszikus) fizikai kurzusok anyagát is (klasszikus fizika, elektrodinamika, a speciális relativitáselmélet alapjai).

A jegyzet, címéhez híven, a kvantummechanika törzsanyagát mutatja be, csak röviden érinti a sokrészesce rendszerek elméletét, és egyáltalán nem tartalmaz speciális kvantumkémiai ismerteket. Ez utóbbiakkal kapcsolatban az Elméleti Kémia kurzusokra és a speciálkollégiumokra utalunk.

Chapter 2

A kvantummechanika tömör összefoglalása

Ennek a fejezetnek az a célja, hogy tartalomjegyzék-szerűen összefoglalja a kvantummechanika formalizmusának lényegét. Az alább felsorolt tényeket a további fejezetekben bontjuk majd ki részletesen. A bevezető fejezet elegendő ismeretanyagot tartalmaz ahhoz, hogy – azt a kurzus első két-három óráján elsajátítva – a voltaképpen kvantummechanikára épülő elméleti kémia kurzust párhuzamosan felvéve az is nagyjából követhető, érthető legyen.

2.1 A kvantummechanika szükségessége

A klasszikus mechanika által elért fantasztikus sikerek ellenére a XIX sz. végére számos olyan problémát fogalmaztak meg, amit az akkori fizikával nem lehetett magyarázni. A hőmérsékleti sugárzás spektrális eloszlását például az akkori elmélet rosszul adta vissza, és a kísérleti eredményeket Planck csak akkor tudta leírni, ha a ν frekvenciájú fényről feltételezte, hogy

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.1)$$

energiájú adagokban keletkezik. Itt $h = 6.62610^{-34} \text{ Js}$ a Planck-állandó, $\hbar = h/(2\pi) = 1.064610^{-34} \text{ Js}$, $\omega = 2\pi\nu$ a körfrekvencia. A Planck-állandó empirikus konstans, értékét nem tudjuk kiszámítani – mai tudásunk szerint a természet univerzális állandóinak egyike. Problémák voltak a szilárd

Planck-állandó

10 CHAPTER 2. A KVANTUMMECHANIKA TÖMÖR ÖSSZEFOGLALÁSA

testek fajhőjével is, mert a klasszikus érvelés nem tudott számot adni annak hőmérsékletfüggéséről. Einstein mutatta ki, hogy ha a szilárd test hőmérsékleti rezgéseinek energiáját ugyanúgy kvantáljuk, mint Planck az elektromágneses rezgést, a tapasztalattal megegyező hőmérsékletfüggés adódik. Einstein a fényelektromos hatás magyarázatához is fel kellett tételeznie, hogy a fény kis adagokban (kvantumokban) terjed ill. nyelődik el a molekulákban. A fénykvantumot fotonnak nevezték el. A Franck-Hertz kísérlet során elektronsugarat bocsátottak atomokra, és az észlelt elektronáram szakaszos feszültségfüggéséből egyértelműen látszott, hogy az atomok csak bizonyos energiájú elektronokkal képesek (rugalmatlanul) kölcsönhatni, ami megint csak kvantum természetükkel magyarázható.

Fotonok

A felsoroltakon kívül több más jelenség is igazolta az anyag kvantum természetét; ezekkel kapcsolatban a fizikushallgatók számára írt kvantummechanika tankönyvekre utalunk.

A fenti, mennyiséginek látszó problémák olyan koncepcionális kérdések felé mutattak, amelyek a kémiában a maguk csupasz mivoltában is megjelentek. Egyrészt a klasszikus fizika nem tudott mit kezdeni azzal a ténnyel, hogy bizonyos mennyiségek csak diszkrét értékeket vehetnek fel, tehát egy atomi méretű fizikai rendszer energiája pl. gyakran nem lehet tetszőleges szám. Ez közvetlenül látható például az atomok és molekulák vonalas színekéből: ezek a rendszerek csak bizonyos energiájú fényt hajlandóak elnyelni. Ám még ennél is általánosabb probléma volt, hogy az atomok és molekulák létrejöttét és stabilitását a klasszikus fizika egyáltalán nem tudta értelmezni, tehát kibékíthetetlennek látszó ellentét mutatkozott a kémia és a fizika között. A klasszikus fizika szerint az atomok között nem jönnének létre a kémiai kötések, sőt, maguk az atomok sem léteznének. A H atom példáján: ha az elektron a mag körül kering, centripetális gyorsulása van, a gyorsuló elektron pedig sugároz, energiát veszít, így pillanatok alatt a magba zuhanna.

A kémia titkai

A fenti problémák kiküszöbölésére született Heisenberg, Schrödinger, Dirac (és mások) munkája nyomán egy új mechanika, amely az igen kicsiny méretű fizikai rendszerek esetében felváltotta a klasszikus mechanikát. Mivel ez az elmélet le tudta írni a fizikai mennyiségek diszkrét jellegét, az ún. "kvantumugrásokat", találóan "kvantummechanikának" nevezték.

2.2 Kvantum- és klasszikus mechanika

A kvantummechanika és a klasszikus fizika viszonya talányos. Egyrészt a kvantummechanika általánosabb, és a nagy rendszerek határesetében tartalmazza a klasszikus mechanikát. (Ez olyan fontos követelmény volt az új elmélet kiépítésekor, hogy korrespondencia-elvnek nevezték – senki sem akarta ugyanis megfosztani a régi fizikát a rangjától ott, ahol jól működött). Másrészt azonban a mikrovilág fizikáját is emberek írják, és talán ennek a következménye, hogy a kvantummechanika nemigen fogalmazható meg a klasszikus mechanika fogalmai nélkül. E két elmélet vonatkozásában tehát nem beszélhetünk egyszerű tartalmazási relációról.

korrespondencia-
elv

2.3 Matematikai formalizmus

A kvantummechanika kiépítéséhez bizonyos játékszabályokban kell megállapodni. Ezeket úgy alkották meg, hogy az eredményül kapott egyenletek következményei megfeleljenek a kísérleti tapasztalatoknak. Ez ugyan minden természettudományban így kell legyen, ahol a matematikának szerepe van, a kvantummechanikában azonban az a speciális, hogy ezek a játékszabályok a klasszikus szemléletmód számára meglehetősen szokatlanok.

Az első lépés, amit meg kell tenni, hogy kicseréljük a matematikai struktúrát. A klasszikus mechanikában a fizikai mennyiségeket függvényekkel reprezentáljuk. A klasszikus részecskék koordinátái pl. az idő függvényei: $x = x(t)$. Az energia felírható, mint a mozgási (kinetikus) és helyzeti (potenciális) energia összege, $T + V$, és felfoghatjuk, mint a koordináta és az impulzus függvényét¹:

Hamilton-
függvény

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (2.2)$$

Az ilyen alakban felírt energiafüggvényt nevezzük Hamilton-függvénynek.

A kvantummechanikában a fizikai mennyiségek egy részét nem függvényekkel, hanem operátorokkal ábrázoljuk. A függvényekről az operátorokra való áttérést kvantálásnak szokás nevezni. Nem minden fizikai

operátorok

¹Mivel $T = 1/2mv^2$, valamint az impulzus $p = mv$, T kifejezhető az impulzussal is $T = p^2/2m$.

kvantálás

mennyiséget kvantálunk, hanem csak az ún. dinamikai változókat (tipikusan a koordinátát és az impulzust), valamint a belőlük felépített (származtatott) mennyiségeket. Nem kvantáljuk azonban az időt (ez a kvantummechanikában is folytonosan változik) és az anyagi részecskékre jellemző paramétereiket (tömeg, töltés). Ez utóbbiak ugyan a tapasztalat szerint nem feltétlenül vehetnek fel akármilyen értéket (a töltés pl. mindig az e ún. elemi töltésnek, az elektron töltésének egész számú többszöröse, ezt azonban még a kvantummechanika sem tudja megmagyarázni). Tehát a tömeg, a töltés, az idő továbbra is egyszerű skalár mennyiségek, a koordináta, az impulzus, valamint a belőlük felépített mennyiségek – így pl. az energia is – azonban operátorok lesznek.

A fizikai mennyiségek operátorait egy absztrakt Hilbert-tér fölött értelmezzük. Ezzel a kvantummechanika absztrakt leírásához jutunk, amit úgy konvertálunk a gyakorlatban számolásra alkalmas elméletté, hogy a Hilbert-térnek és a fölötte értelmezett operátornak megalkotjuk egy konkrét matematikai reprezentációját. Ha pl. a Hilbert-tér vektorainak függvényeket feleltetünk meg, a fizikai mennyiségek operátorai ezeket a függvényeket transzformálják egymásba. Megtehetjük azt is, hogy a Hilbert-tér vektorait a szám n -esekből álló vektorokkal ábrázoljuk (elvi-
leg n itt végtelen kell legyen, ha a Hilbert-tér végtelen dimenziós). Ez esetben az operátorok ezeket a számkomponensű vektorokat transzformálják, tehát mátrixok lesznek. A kvantummechanikának így előálló reprezentációi matematikai szempontból ekvivalensek egymással, és a választást közöttük az kormányozza, hogy egy konkrét feladatot melyik reprezentációban célszerű megoldani. Erről részletesebben a 3. fejezetben lesz szó.

2.4 Fizikai mennyiségek operátorai

2.4.1 Egy részecske egy dimenzióban

Szükség van arra, hogy legyen egy eljárásunk a különböző fizikai mennyiségek operátoros alakjának megtalálására. Ezt Heisenberg nyomán a következőképpen tesszük meg.

A koordináta (\hat{x}) és az impulzus (\hat{p}) operátorának minden olyan (alább kifejtett okokból hermitikus) operátorpár választható, amely kielégíti a Heisenberg-

Felcserélési
törvény
(Heisenberg)

féle

$$[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i} \quad (2.3)$$

felcserélési törvényt. Ez a kevésbé szemléletes képlet a kvantummechanika egyik alapegyenlete. Ha egy konkrét tér fölött találtunk két olyan hermitikus operátort, amelyek kielégítik ezt a képletet, azt mondjuk, hogy megalkottuk a kvantummechanika egy lehetséges reprezentációját. Az egyik leggyakrabban használt reprezentáció olyan operátorokkal dolgozik, amelyek értelmezési tartományát a koordináta függvényeiként felírt négyzetesen integrálható függvények tere alkotja. Ekkor közvetlen behelyettesítéssel belátható, hogy a

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2.4)$$

differenciáloperátor, mint impulzus, és az

$$\hat{x} = x. \quad (2.5)$$

egyszerű szorzóoperátor, mint koordináta, kielégíti a Heisenberg-féle felcserélési relációt. Valóban, egy tetszőleges² $f(x)$ függvényre:

$$[\hat{p}, \hat{x}]f(x) = \hat{p}\hat{x}f(x) - \hat{x}\hat{p}f(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}(x \cdot f(x)) - \frac{\hbar}{i} x \cdot \frac{df}{dx} = \frac{\hbar}{i} f(x) \quad (2.6)$$

ahol a szorzat deriválásának szabályát alkalmaztuk. A koordináta és az impulzus (2.4-2.5) alatti alakját használva azt mondjuk, hogy a kvantummechanika koordinátatérbeli reprezentációjában dolgozunk³.

Koordináta reprezentációban a származtatott mennyiségek operátorait a (2.4-2.5) segítségével konstruáljuk meg. Például, a mozgási (=kinetikus) energia operátora:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.7)$$

alakú lesz. A $V(x)$ potenciálban az energiát megadó Hamilton-operátort a (2.2) Hamilton-függvény alapján pedig a

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) \quad (2.8)$$

²Ld. a 3 fejezetbeli diszkussziót!

³Később látni fogunk más reprezentációt is.

impulzus-
operátor

koordináta-
operátor

kinetikus ener-
gia

Hamilton-
operátor

A korrespondencia-elvnek megfelelően a \hat{V} potenciál ugyanolyan módon (ugyanazzal a képlettel) épül fel az \hat{x} koordináta operátorból, mint a $V(x)$ klasszikus potenciál az x -ből. Például, a klasszikus harmonikus rezgés potenciálja $\frac{1}{2}kx^2$, ezért a potenciális energia operátor $\hat{V} = \frac{1}{2}k\hat{x}^2$.

2.4.2 Egy részecske három dimenzióban

A térbeli részecske koordinátája és impulzusa is vektor. A Heisenberg-féle felcserélési törvény általánosítása erre az esetre:

$$[\hat{p}_\mu, \hat{x}_\nu] = \frac{\hbar}{i} \delta_{\mu\nu}, \quad (2.9)$$

ahol $\mu, \nu = 1, 2, 3$ a három térkoordináta komponenseinek (x, y, z) megfelelően. A kinetikus energia operátorát most is a

$$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \quad (2.10)$$

képlettel származtatjuk, csak most \mathbf{p} háromkomponensű vektor, így

$$\hat{T} = \frac{1}{2m} \sum_{\mu=1}^3 p_\mu p_\mu = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_\mu^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta$$

Ennek megfelelően a Hamilton-operátor térbeli mozgás esetén a

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \hat{V}(x) \quad (2.11)$$

parciális differenciáloperátor.

Más, klasszikusan értelmezett származtatott fizikai mennyiség operátorát is a impulzusmomentum klasszikus képlet megtartásával képezzük. Az impulzusmomentum

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$$

képlete alapján például az impulzusmomentum kvantummechanikai operátora:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}},$$

azaz, komponensenként:

$$\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (2.12)$$

valamint ennek ciklikus permutációi⁴. Tanulságos az impulzusmomentum-operátor komponenseinek egymásközi kommutációs szabályát megvizsgálni. Az x és y komponensek esetében például:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_x \\ &= (\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y)(\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z) - (\hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z)(\hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y) \\ &= \hat{y}\hat{p}_z \hat{z}\hat{p}_x - \hat{z}\hat{p}_y \hat{z}\hat{p}_x - \hat{y}\hat{p}_z \hat{x}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_y \hat{x}\hat{p}_z \\ &\quad - \hat{z}\hat{p}_x \hat{y}\hat{p}_z + \hat{x}\hat{p}_z \hat{y}\hat{p}_z + \hat{z}\hat{p}_x \hat{z}\hat{p}_y - \hat{x}\hat{p}_z \hat{z}\hat{p}_y \\ &= \hat{p}_z \hat{z} \underbrace{(\hat{y}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_y)}_{-\hat{L}_z} - \hat{z}\hat{p}_z \underbrace{(\hat{p}_x \hat{y} - \hat{p}_y \hat{x})}_{-\hat{L}_z} \\ &= \hat{L}_z \underbrace{(\hat{z}\hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{z})}_{-\frac{\hbar}{i}} \\ &= i\hbar \hat{L}_z. \end{aligned}$$

A 3. és 4. sor aláhúzott tagjai kiejtik egymást a különböző impulzus - és koordinátakomponensek felcserélhetősége miatt. Az xyz indexek ciklikus permutálásával kapjuk a másik két kommutációs szabályt:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_y, \hat{L}_z] &= i\hbar \hat{L}_x \\ [\hat{L}_z, \hat{L}_x] &= i\hbar \hat{L}_y. \end{aligned}$$

Ez az impulzusmomentum operátorok komponenseinek algebrája. Minhárom ciklikus permutáció összefoglalható a tömör, klasszikus szemlélet számára szokatlan⁵

$$\underline{\hat{\mathbf{L}}} \times \underline{\hat{\mathbf{L}}} = i\hbar \underline{\hat{\mathbf{L}}}$$

alakban.

⁴Az $(1\ 2\ 3\ 4\ \dots\ n)$ elemek ciklikus permutációi: $(n\ 1\ 2\ 3\ \dots\ n-1)$, $(n-1\ n\ 1\ 2\ \dots\ n-2)$, stb. Az (xyz) elemek esetében például (yzx) és (zxy) .

⁵Egy nem operátor-komponensű vektor önmagával vett vektoriális szorzata zérus. Operátor-komponensek esetén épp a kommutativitás sérülése miatt kapunk nemzérus vektort.

2.4.3 Több részecskés rendszerek operátorai

Ha a rendszerünk N részecskéből áll, definiáljuk a teljes impulzus

$$\hat{\mathbf{p}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{p}}_j$$

és a teljes koordináta

$$\hat{\mathbf{r}} = \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{r}}_j$$

operátorát. Ezek cserelációja behelyettesítés után, azonos (x, y , vagy z) komponensek esetén

$$[\hat{\mathbf{p}}, \hat{\mathbf{r}}] = \sum_{j,k=1}^N [\hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{r}}_k] = \sum_{j=1}^N \underbrace{[\hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{r}}_j]}_{\frac{\hbar}{i}} = N \frac{\hbar}{i}. \quad (2.13)$$

Itt kihasználtuk, hogy a különböző ($j \neq k$) részecskék koordináta- és impulzusoperátorai kommutálnak egymással. A kommutátor (2.9) miatt zérus, ha $\hat{\mathbf{p}}$ és $\hat{\mathbf{r}}$ különböző komponenseit nézzük. Az N részecskés rendszer kinetikus energiája a részecskék kinetikus energiájának összege, tehát a \hat{T} operátor

$$\hat{T} = \sum_{j=1}^N \hat{T}_j = \sum_{j=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_j^2}{2m_j} = -\hbar^2 \sum_{j=1}^N \frac{\Delta_j}{2m_j}, \quad (2.14)$$

ahol m_j a j -edik részecske tömege, Δ_j pedig a j -edik részecske koordinátái szerint ható differenciáloperátor⁶:

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}. \quad (2.15)$$

Azonos $m = m_j$ tömegű részecskék esetén

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \Delta_j. \quad (2.16)$$

⁶A Laplace-operátor ezen alakja természetesen csak Descartes-koordinátákban érvényes. Ferde- és görbevonalú koordinátákban a koordináta-rendszerek elméletében tanultak szerint kell az alakját transzformálni.

Továbbra is Descartes-koordinátákban maradva, N részecskés rendszer esetén gondolkodhatunk a konfigurációs térben is. Ekkor, a tér l -edik komponensét az $l = \{j\mu\}$ hiperindexszel jelölve ($j = 1, 2, \dots, N$, $\mu = 1, 2, 3$) a kinetikus energia operátor az alábbi kompakt alakot ölti:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^{3N} \Delta_l = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \quad (2.17)$$

ahol Δ a teljes, $3N$ dimenziós konfigurációs tér Laplace-operátora.

Egy többrészecskés rendszer Hamilton-operátorának általános alakja a

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \sum_{j=1}^N \hat{U}_j + \sum_{i<j}^N \hat{V}_{ij}$$

alakkal adható meg, ahol az első kinetikus tag mellett a középső tag az egyes részecskékre ható külső potenciál összegét jelenti, a harmadik tag pedig az részecskék egymásközi (belső) kölcsönhatása.

2.5 Fizikai mennyiségek számértéke

Mivel a mérőműszerek mindig számokat mutatnak és nem operátorokat, a kvantummechanikában is szükségünk van arra, hogy a mérési eredmények predikciója céljából az operátorainkból számokat csiholjunk ki.

Az operátorok esetében a rájuk jellemző számok a sajátértékeik. A kvantummechanikában a fizikai mennyiségek mérhető értékei a fizikai mennyiség operátorának sajátértékei lehetnek:

$$\hat{F}\psi_k = f_k \psi_k. \quad (2.18)$$

Ha az F fizikai mennyiség \hat{F} operátorának f_k ($k = 1, 2, \dots$) sajátértékei diszkrét számok, a mennyiség kvantált, míg (egy intervallumban) folytonos sajátértékek esetén a fizikai mennyiség tetszőleges értékeket felvehet (az adott intervallumban).

diszkrét és
folytonos spek-
trum

A fizikai mennyiségek operátorait mindig úgy alkotjuk meg, hogy hermitikusak legyenek. Ezzel garantáljuk a sajátértékek valós voltát.

Egy kvantumrendszer energiájának lehetséges E_k értékei a rendszer Hamilton-operátorának sajátértékei:

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k. \quad (2.19)$$

Ezt az egyenletet időfüggetlen Schrödinger-egyenletnek hívjuk. A Hamilton-operátor (2.8) alakja miatt ez egy másodrendű, homogén, lineáris differenciálegyenlet, amely – a konstans potenciál speciális esetétől eltekintve – függvényegyütthetős, és csak nagyon egyszerű potenciálok esetén oldható meg papíron ceruzával.

2.6 A fizikai állapot leírása

2.6.1 Sajátfüggvények és állapotfüggvény

A kvantummechanikában egy fizikai rendszer állapotát az operátorok értelmezési tartományát alkotó függvények határozzák meg. Ha ugyanis elfogadjuk, hogy a fizikai mennyiségek számértékei a megfelelő operátor sajátértékei lehetnek, azonnal felmerül a kérdés, hogy melyik sajátérték a sok közül? Erre a 2.6.4 pontban még visszatérünk, most nézzük a k -adik sajátérték esetét. A (2.19) sajátérték-egyenletből pl., 1-re normált (*vide infra*) sajátfüggvény esetében az

$$E_k = \langle \Psi_k | \hat{H} | \Psi_k \rangle \quad (2.20)$$

eredmény adódik. Szavakkal: a rendszer energiáját a Hamilton-operátor Ψ_k sajátfüggvényével vett mátrixeleme határozza meg. Ez kézenfekvővé teszi azt a gondolatot, hogy a fizikai rendszer állapotát nemcsak sajátállapotban, hanem általában is egy Ψ függvény jellemezze, ami az időnek és (koordinátatérbeli reprezentációban) a térnek a függvénye, és vagy megfelel \hat{H} valamelyik sajátfüggvényének, vagy nem. A rendszert jellemző függvényt állapotfüggvénynek, vagy – tradicionális okokból – hullámfüggvénynek szokás nevezni, és leggyakrabban Ψ vagy Φ betűvel jelölik. Ezért ez a két betű (főleg a Ψ) a kvantummechanika szimbólumává vált.

állapotfüggvény

2.6.2 Valószínűségi interpretáció

A kvantummechanikában a Ψ hullámfüggvény fizikai jelentését a következőképpen értelmezzük. Egy részecske megtalálási valószínűségét az

x hely kicsiny dx nagyságú környezetében a $\rho(x)$ ún. valószínűség-sűrűség adja meg. Ez azt jelenti, hogy $\rho(x)dx$ annak valószínűsége, hogy a részecske egy adott pillanatban az x és az $x + dx$ koordinátájú pontok között tartózkodik. A hullámfüggvény valószínűségi interpretációja szerint

valószínűség-
sűrűség

$$\rho(x) = \Psi^*(x)\Psi(x) = |\Psi(x)|^2, \quad (2.21)$$

tehát a valószínűség-sűrűség a hullámfüggvény abszolútérték négyzete. Szakkifejezéssel élve: a hullámfüggvény a megtalálási valószínűség amplitúdója. Egy véges $[a, b]$ intervallumban való találhatóság valószínűsége:

valószínűségi
amplitúdó

$$P(a, b) = \int_a^b \rho(x)dx = \int_a^b \Psi^*(x)\Psi(x)dx. \quad (2.22)$$

Mivel a részecske valahol csak van, az egész térre vett integrál 1-gyel kell egyenlő legyen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)dx = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x)\Psi(x)dx = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (2.23)$$

Azt mondjuk, hogy a hullámfüggvény 1-re normált.

Ha két elektronunk van, a hullámfüggvény, így annak abszolút négyzete is, mindkét elektron koordinátáinak függvénye:

$$\rho(x_1, x_2) = \Psi^*(x_1, x_2)\Psi(x_1, x_2).$$

Ez annak a valószínűségrűsége, hogy az első elektront az x_1 pont dx_1 környezetében, és a második elektront az x_2 koordináta dx_2 környezetében találjuk. A teljes integrál, mivel mindkét részecske valahol csak van a térben, most is 1 kell legyen:

normálási
feltétel

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x_1, x_2)dx_1dx_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x_1, x_2)\Psi(x_1, x_2)dx_1dx_2 = \langle \Psi | \Psi \rangle = 1,$$

tehát a kételektronos hullámfüggvény is normált. A normálást azonban itt a teljes konfigurációs térben kell végezni.

2.6.3 Kötött és szabad állapotok

A fenti normálási feltétel csak akkor teljesülhet, ha az elektron megtalálási valószínűsége csak véges térrészben különbözik jelentősen 0-tól – ellenkező esetben Ψ nem lehetne négyzetesen integrálható. Ilyenkor, fizikai szóhasználatlálálva, az elektron kötött állapotban van. Ez a helyzet pl. egy atomban vagy molekulában lévő elektronnal.

Az ellenkező eset az, amikor az elektron szabad állapotban van: bárhol előfordulhat az egész térben, nemzérus valószínűséggel. Erre példa az impulzus-sajátállapot esete. Oldjuk meg az impulzus-operátor

$$\hat{p}\psi(x) = \lambda\psi(x) \quad (2.24)$$

Az impulzus-operátor spektruma

sajátértékproblémáját! Behelyettesítve \hat{p} alakját:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{d\psi(x)}{dx} = \lambda\psi(x). \quad (2.25)$$

A $\psi(x)$ hullámfüggvényre tehát egy elsőrendű differenciálegyenlet kaptunk, aminek partikuláris megoldása tetszőleges λ esetén a $k = \lambda/\hbar$ jelöléssel

$$\psi(x) = e^{ikx}. \quad (2.26)$$

Az általános megoldás (homogén egyenletről lévén szó) ennek konstansszorozosa. A spektrum tehát folytonos: az impulzus-spektrum nem kvantált. Egy szabad elektron elvben bármekkora impulzussal repülhet a térben. Ez a hullámfüggvény nincs 1-re normálva, sőt, nem is lehet, hiszen abszolút négyzete

$$\rho(x) = \psi^*(x)\psi(x) = e^{-ikx}e^{ikx} = 1 \quad (2.27)$$

szabad állapot

az egész térben konstans. A határozott impulzusú elektron nincs kötött állapotban, a térben bármikor bárhol azonos valószínűséggel megtalálható. A hullámfüggvénye egy k hullámszámmal jellemzett síkhullám.

Az elektron akkor van szabad állapotban, ha konstans V_0 potenciálban mozog⁷. Ennek megfelelően a szabad elektron Hamilton-operátora

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_0,$$

kinetikus
energia spektru-

és – az egyszerűség kedvéért egydimenziós mozgást vizsgálva – a Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2}\psi(x) + V_0\psi(x) = E\psi(x).$$

Átrendezve:

$$-\frac{d^2\psi}{dx^2}\psi(x) = (E - V_0)\psi(x).$$

Közvetlen behelyettesítéssel adódik, hogy a (2.26) síkhullámok ennek az egyenletnek is megoldásai, ha

$$E = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = V_0 + \frac{\lambda^2}{2m}$$

A szabad elektron energiája tehát a V_0 konstanstól eltekintve $\frac{\lambda^2}{2m}$, teljes egyezésben a klasszikus $p^2/2m$ képlettel. Az impulzus és a kinetikus energia operátorainak sajátvektorai pedig ebben az esetben megegyeznek. Ez az eredmény triviális, hiszen a (2.7) képlet miatt a mozgási energia operátora az impulzus-operátor négyzetével arányos, sajátvektorai tehát szükségképpen azonosak, és sajátértékeik is azonnal átszámolhatók egymásba⁸. A konstans potenciál pedig szintén nem változtatja meg a sajátvektorokat, kizárólag a sajátértékeket tolja el⁹.

Ha a potenciál olyan, hogy kötött állapotot hoz létre, és a részecske mozgása (kvantummechanikában: megtalálási valószínűsége) véges térrészre korlátozódik, diszkrét spektrumot kaphatunk. Erre több példát látunk majd a későbbi fejezetekben.

Kötött állapot –
diszkrét spek-
trum

2.6.4 Várható értékek

A kvantummechanikának azonban nemcsak a részecskék megtalálási valószínűségét kell megadnia, hanem a különböző fizikai mennyiségek mérések során tapasztalható értékét is. A fentebb mondottakkal összhangban, ha a hullámfüggvény megegyezik egy fizikai mennyiség valamelyik sajátfüggvényével, akkor a mérés a megfelelő sajátértéket szolgáltatja, vö.

⁷Ez a konstans az energiaskála origójának eltolásával mindig nullává tehető.

⁸Ha $\hat{A}\psi = a\psi$, akkor $\hat{A}^2\psi = a\hat{A}\psi = a^2\psi$.

⁹Ha $\hat{A} = a\psi$, akkor $(\hat{A} + V_0\hat{I})\psi = \hat{A}\psi + V_0\hat{I}\psi = (a + V_0)\psi$.

(2.20). Általában pedig kimondjuk, hogy az F fizikai mennyiség (valószínűségi értelemben vett) várható értéke a Ψ hullámfüggvénnyel jellemzett állapotban

$$\langle F \rangle = \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle \quad (2.28)$$

Ez azt jelenti, hogy a mérést azonos állapotban sokszor megismételve¹⁰, vagy sok azonos állapotban lévő rendszeren elvégezve¹¹ az $\langle F \rangle$ eredményt kell kapjunk.

Egy-egy mérés során csak valamelyik sajátérték jöhet ki.

tiszta állapot

Nézzük először azt az esetet, amikor Ψ megegyezik az \hat{F} operátor k -adik sajátfüggvényével. Ekkor nyilván

$$\langle F \rangle = \langle \Psi_k | \hat{F} | \Psi_k \rangle = f_k, \quad (2.29)$$

tehát a várható érték megegyezik az illető sajátértékkel.

kevert állapot

Mi a helyzet akkor, ha Ψ nem egyezik meg \hat{F} egyik sajátfüggvényével sem? Ilyenkor a rendszer (F szempontjából) kevert állapotban van. Fejtsük sorba az állapotfüggvényt az \hat{F} operátor sajátfüggvényei szerint:

$$\Psi = \sum_k C_k |\Psi_k\rangle, \quad (2.30)$$

és helyettesítsünk be a várható érték (2.28) alatti definíciójába! Kapjuk:

$$\langle F \rangle = \sum_{lk} C_l^* C_k \langle \Psi_l | \hat{F} | \Psi_k \rangle = \sum_k |C_k|^2 f_k, \quad (2.31)$$

ahol az utolsó átalakításkor kihasználtuk, hogy Ψ_k \hat{F} sajátfüggvénye f_k sajátértékkel, és \hat{F} hermitikus lévén, sajátvektorai ortogonális rendszerként vehetők fel.

Ha a (2.31) eredményt összevetjük az elemi valószínűségszámítás

$$\bar{F} = \sum_k p_k f_k \quad (2.32)$$

várható érték képletével, leolvashatjuk, hogy az f_k érték mérésének valószínűsége $|C_k|^2$. Ha tehát a rendszer hullámfüggvénye nem egyezik meg a mért fizikai

¹⁰ "időátlag"

¹¹ "sokaságra vett átlag"

mennyiség egyik sajátfüggvényével sem, ismételt, azonos körülmények között végrehajtott mérés eredményeként hol ez, hol az a sajátérték adódik, a fenti valószínűséggel. A kvantummechanika nem is mond erről sokkal többet; a nem sajátállapotban lévő rendszerben a fizikai mennyiség eloszlásának szórásáról az 5.1. fejezetben lesz szó.

2.6.5 Időfejlődés

Jóllehet a fentiekben nem írtuk ki explicite, egy kvantumrendszer hullámfüggvénye függhet az időtől. Ha elfogadjuk, hogy a $\Psi(x, t)$ hullámfüggvény a fenti valószínűségi értelemben jellemzi a rendszer állapotát, szükségünk van egy, a mechanika mozgásegyenletének megfelelő állapotegyenletre, ami $\Psi(x, t)$ időfejlődését írja le. Bizonyos, a későbbi fejezetekben részletezett okokból ez – a másodrendű Newton-egyenlettel eltérően – időben elsőrendű differenciálegyenlet:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (2.33)$$

Ez az időfüggő Schrödinger-egyenlet, amely – a Hamilton-operátor kinetikus részében szereplő második koordinátaderivált miatt – parciális differenciálegyenlet. Segítségével egy adott pillanatban ismert hullámfüggvény időfejlődése nyomkövethető. Ezzel a fizikai rendszerről adott leírásunk kvantummechanikai értelemben teljes. A hullámfüggvény ismeretében bármilyen fizikai mennyiségre vonatkozó mérés átlagértékét és eloszlását ki tudjuk számítani.

Az időfüggő Schrödinger-egyenlet az időderivált definíciója alapján a

$$\Psi(t + dt) = \Psi(t) + \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi dt \quad (2.34)$$

alakban is írható. Ennek az a szemléletes jelentése, hogy ha egy t időpillanatban ismerjük a hullámfüggvényt, akkor egy kicsiny dt idő múlva a fenti képletből ki tudjuk számítani¹².

¹²Míthogy a Schrödinger-egyenlet (szemben pl. a klasszikus mechanika $F = m\ddot{x}$ mozgásegyenletével) időben elsőrendű, egy kezdeti feltétel kell az időfejlődés generálásához.

2.6.6 A szuperpozíció elve

Tekintsünk most két tetszőleges hullámfüggvényt, amelyek külön-külön mindketten kielégítik a Schrödinger egyenletet:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = \hat{H} \Psi_1$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = \hat{H} \Psi_2$$

Vegyünk fel egy hullámfüggvényt, ami egy adott t időpillanatban lineárkombinációja (szuperpozíciója) Ψ_1 -nek és Ψ_2 -nek:

$$\Psi(t) = \alpha \Psi_1(t) + \beta \Psi_2(t) \quad (2.35)$$

A (2.34) egyenletbe helyettesítve azonnal adódik, hogy

$$\Psi(t + dt) = \alpha \Psi_1(t + dt) + \beta \Psi_2(t + dt),$$

tehát a lineárkombináció az időben megőrződik. Ez a fontos tulajdonság a szuperpozíció elve, ami lényegében a Schrödinger-egyenlet linearitásának következménye. Ez a linearitás két dologon múlik: (a) a Hamilton-operátor lineáris operátor, (b) maga az egyenlet, mint differenciálegyenlet, a hullámfüggvényben lineáris.

A szuperpozíció elvének jelentősége azonnal megmutatkozik, ha kiszámítjuk a (2.35) szuperponált állapothoz tartozó megtalálási valószínűséget:

$$\begin{aligned} \rho(t) &= \Psi(t)^* \Psi(t) \\ &= |\alpha|^2 |\Psi_1(t)|^2 + |\beta|^2 |\Psi_2(t)|^2 + \alpha^* \beta \Psi_1^*(t) \Psi_2(t) + \alpha \beta^* \Psi_1(t) \Psi_2^*(t) \\ &= |\alpha|^2 \rho_1(t) + |\beta|^2 \rho_2(t) + \delta\rho, \end{aligned}$$

ahol ρ_1 ill. ρ_2 a Ψ_1 ill. Ψ_2 állapotokhoz tartozó valószínűség-sűrűség, míg

$$\delta\rho = \alpha^* \beta \Psi_1(t)^* \Psi_2(t) + \alpha \beta^* \Psi_1(t) \Psi_2(t)^*$$

a két állapot interferenciája. A kvantummechanikában nem a valószínűségek adódnak össze, hanem az amplitúdók.

2.6.7 Stacionárius állapotok

Ha a Hamilton-operátor nem függ az időtől, az időfüggő Schrödinger-egyenlet az idő- és térkoordináták szempontjából szeparálható, azaz van szorzat alakú megoldása. Valóban, a

$$\Psi(x, t) = \Phi(x)\Xi(t)$$

Ansatz-ot a (2.33) egyenletbe helyettesítve, a tényezőkkel való szimbolikus osztás után

$$i\hbar \frac{\dot{\Xi}(t)}{\Xi(t)} = \frac{\hat{H}\Phi(x)}{\Phi(x)}$$

ahol a jobb oldal kizárólag a térkoordináta, a bal oldal csak az idő függvénye, így mindkét oldal állandó. Ezt a konstans E -vel jelölve, a két szeparált egyenlet:

$$i\hbar \dot{\Xi}(t) = E \Xi(t)$$

és

$$\hat{H}\Phi(x) = E\Phi(x)$$

Az utóbbi nem más, mint az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet, az előbbi pedig könnyen integrálható, és az időfüggő részre az $E = \hbar\omega$ helyettesítéssel a

$$\Xi(t) = e^{-i\omega t}$$

megoldást adja. A teljes szeparált megoldás tehát:

$$\Psi(x, t) = e^{-i\omega t}\Phi(x),$$

ahol Φ a Hamilton-operátor valamelyik sajátfüggvénye. A megtalálási valószínűség időben állandó, hiszen

$$\rho(x, t) = \Psi^*(x, t)\Psi(x, t) = e^{i\omega t}e^{-i\omega t}\Phi^*(x)\Phi(x) = \Phi^*(x)\Phi(x).$$

Az ilyen megoldásokat ezért stacionárius megoldásnak hívjuk. Könnyen látható, hogy stacionárius hullámfüggvény esetén nemcsak a megtalálási valószínűség, hanem minden időfüggetlen operátor várható értéke is állandó, így az energia is.

Fontos kijelenteni, hogy az időfüggő Schrödinger-egyenlet szeparált megoldása csak partikuláris megoldás, és az egyenletnek vannak nem szorzat

nem szeparált
megoldások

alakú megoldásai is, amik az időben változhatnak. Később látni fogjuk, hogy ha a Hamilton-operátor nem függ az időtől, akkor a Schrödinger-egyenlet általános megoldása előáll a stacionárius megoldások

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n e^{-i\omega_n t} \Phi_n(x)$$

lineáris kombinációjaként, ahol ω_n és Φ_n az $\hat{H}\Phi_n = \hbar\omega_n\Phi_n$ időfüggetlen Schrödinger-egyenlet n -edik megoldása.

2.7 Fizikai mennyiségek időfüggése

2.7.1 Kvantummechanikai időderivált

Tekintsünk egy F fizikai mennyiséget leíró \hat{F} operátort, és tegyük fel, hogy a vizsgált kvantummechanikai rendszer az adott t időpillanatban a $\Psi(x, t)$ hullámfüggvénnyel leírt állapotban van. Ekkor az F fizikai mennyiség várható értéke:

$$\langle F \rangle = \langle \Phi | \hat{F} | \Phi \rangle$$

Vizsgáljuk meg, hogyan változik ez a várható érték az időben! Ehhez számítsuk ki az idő szerinti deriváltját:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} | \hat{F} | \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{F} | \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle$$

A jobboldalon szereplő hullámfüggvény-deriváltakat meghatározza a (2.33) időfüggő Schrödinger egyenlet. Kapjuk:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{F} \hat{H} | \Psi \rangle$$

Ez a Hamilton-operátor hermiticitása révén a

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \left(\langle \Psi | \hat{H} \hat{F} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{F} \hat{H} | \Psi \rangle \right)$$

eredményt adja. Végül:

$$\frac{d}{dt} \langle F \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} | \Psi \rangle + \frac{i}{\hbar} \left(\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{F}] | \Psi \rangle \right) \quad (2.36)$$

Egy F fizikai mennyiség várható értékének időderiváltja tehát két részből tevődik össze: a mennyiség operátorának deriváltjából számított várható értékből, és az $[\hat{F}, \hat{H}]$ kommutátor várható értékéből. Ez az ún. kvantummechanikai időderivált. Jegyezzük meg, hogy ha a vizsgált fizikai mennyiség maga nem is függ explicit az időtől, az időderivált akkor sem feltétlenül nulla. Például,

$$\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = 0$$

miatt a koordináta operátor várható értékének időderiváltja:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{\hbar} \left(\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{x}] | \Psi \rangle \right)$$

ami nem nulla, hiszen x nem kommutál a Hamilton-operátorral. Ennek az eredménynek a jelentésére még visszatérünk.

2.7.2 A Heisenberg-féle mozgásegyenlet

A (2.36) egyenlet azt mutatja, hogy egy tetszőleges F fizikai mennyiség középértékének időderiváltja megegyezik a

$$\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{F}] \quad (2.37)$$

operátor várható értékével. Ezért az így definiált $\frac{d\hat{F}}{dt}$ operátort tekintjük \hat{F} időderiváltjának, és a (2.37) képletet az \hat{F} operátor mozgásegyenletének nevezzük. Ha egy kvantummechanikai \hat{O} operátor nem függ explicit az időtől, akkor mozgásegyenlete nyilván a

$$\frac{d\hat{O}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{O}]$$

alakot ölti. A koordináta operátor mozgásegyenlete például a $p = mv = m \frac{\partial x}{\partial t}$ klasszikus definíció miatt a

$$\hat{p} = m \frac{d\hat{x}}{dt} = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}]$$

alakot ölti. Ez koordináta reprezentációban a $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla$ kapcsolat miatt a

$$\hat{\nabla} = -\frac{m}{\hbar^2} [\hat{H}, \hat{x}] = \frac{m}{\hbar^2} [\hat{x}, \hat{H}]$$

érdekes összefüggésre vezet. Ennek jelentőségére később még visszatérünk.

2.8 A Pauli-elv

2.8.1 Az elektronspin

Az eddigiekben kétféle fizikai mennyiséget különböztettünk meg: a dinamikai alammennyiségeket és származékaikat – ezeket kvantáltuk, tehát operátorosítottuk őket –, és a paraméterként kezelt mennyiségeket. A két családban közös, hogy mindkét esetben ismerjük a mennyiségek klasszikus megfelelőjét.

Az a helyzet azonban, hogy a kvantummechanikában dolgozunk olyan fizikai mennyiségekkel is, amelyeknek nincs klasszikus megfelelője. Ezek közül számunkra legfontosabb az elektron spinje. A spin az elektron belső tulajdonsága (belső szabadsági foka). Azt mondhatjuk, hogy töltésén és tömegén kívül az elektronnak belső impulzuszusmomentuma, spinje is van, csak hogy amíg a töltés és a tömeg rögzített érték (ún. univerzális állandó), addig a spin minden egyes elektron esetében – kísérleti szempontból – kétféle értéket¹³ is felvehet: $\pm\hbar/2$. Jóllehet a "spin" szó valamifajta forgásra, pörgésre utal, minden olyan próbálkozás megbukott, ami az elektronok spinjét klasszikus modellből próbálta származtatni.

A spin kvantummechanikai leírásához Pauli nyomán a következőképpen juthatunk. Először is komolyan vesszük, hogy a spin impulzusnyomaték jellegű mennyiség. Ez egyrészt azt jelenti, hogy egy elektron teljes $\hat{\mathbf{J}}$ impulzusnyomatéka az $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ pályamomentum¹⁴ és a most bevezetendő $\hat{\mathbf{S}}$ spinmomentumának összege:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}.$$

Másrészt, az $\hat{\mathbf{S}}$ spinoperátor három komponensére ugyanazokat a felcserélési relációkat kötjük ki, mint a pályamomentumra:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar\hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar\hat{S}_y. \end{aligned} \tag{2.38}$$

¹³Látni fogjuk, hogy ez a két érték a spinvektor egyik komponensének kétféle lehetséges beállításából származik.

¹⁴A pálya (orbitál) kifejezésnek tudománytörténeti eredete van: abból az időből származik, amikor azt gondolták, hogy az elektronok úgy keringenek az atomokban, mint a bolygók a Nap körül.

A különbség a pályamomentumhoz képest¹⁵ az a kísérleti tapasztalat, hogy a spinkomponensek mérhető értékei (elektronok esetében) csak $\pm\hbar/2$. Ezt úgy vihetjük bele az elméletbe, hogy a spinoperátorokat egy kétdimenziós tér fölött ható 2×2 -es mátrixokkal reprezentáljuk.

A spinoperátor három komponense nem kommutál egymással, így egyszerre nem diagonalizálható. Mondjuk, hogy a z komponenst mérjük éppen, akkor az S_z mátrix lesz diagonális, és a sajátértékei a spinvetület két megengedett értéke:

Pauli-féle
spinmátrixok

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

A két másik komponens mátrixa nem diagonális, és behelyettesítéssel ellenőrizhető, hogy az alábbi mátrixok kielégítik a (2.38) felcserélési törvényeket:

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

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

Ezek a Pauli-féle spinmátrixok. Mind a három mátrix hermitikus, és mindhármuk sajátértékei $\pm\hbar/2$. Ha nem a z komponenst mérjük, akkor a spinmátrixok a fenti három mátrix unitér transzformáltjai lesznek.

Mik a bázisállapotok? Az \hat{S}_z mátrix sajátvektorai választhatók ennek, és ezek nyilván az

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

és a

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

vektorok lesznek. Az $|\alpha\rangle$ vektor tartozik a $\hbar/2$ sajátértékhez, a $|\beta\rangle$ a $-\hbar/2$ -höz. Ennek alapján beszélhetünk α ill. β spinű (spinállapotú) elektronról, amelyeket szemléletesen felfelé (\uparrow) ill. lefelé (\downarrow) mutató nyilakkal is szoktak jelölni. Nyilvánvaló, hogy

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \langle\beta|\beta\rangle = 1$$

¹⁵A pályamomentum-komponensek, mint később látni fogjuk, elvben végtelen sok értéket vehetnek fel.

míg

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0.$$

spinorok

A korábbi fejezetekben az elektronok hullámfüggvényét a koordináta reprezentáció konvenciójának megfelelően egy $\psi(x, t)$ függvénnyel ábráztuk. Most a spinállapotot egy kétkomponensű vektorral adtuk meg. A kétféle ábrázolás összegyűrését a következőképpen tehetjük meg. Egy általános spinállapotú elektron hullámfüggvényét sorbafejthetjük az α, β bázisállapotokon:

$$|\psi\rangle = \psi_\alpha |\alpha\rangle + \psi_\beta |\beta\rangle$$

Ezt néha az alábbi jelöléssel kódoljuk:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_\alpha \\ \psi_\beta \end{pmatrix}$$

ha ket vektorról van szó, illetve bra vektor esetén sorvektorként:

$$\langle \psi| = (\psi_\alpha \ \psi_\beta)$$

Másszóval, a spinnel rendelkező elektron hullámfüggvénye egy kétkomponensű vektor, amit találón spinornak is szoktak nevezni. A ψ_α ill. ψ_β együtthatók adják az α ill. β spinállapotban való tartózkodás amplitúdóját, azaz négyzeteik a megfelelő valószínűséggel egyenlők. Ezért

$$|\psi_\alpha|^2 + |\psi_\beta|^2 = 1.$$

Emiatt a spinor is normált, azaz $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Ha ezt a feltételt részletesen kibontjuk, észre kell venni, hogy a ψ_α, ψ_β "komponensek" nem számok, hanem függvények; kötött állapotok esetén az L_2 tér elemei. Ezért a jelölt skalárszorzás egyszerre tartalmazza a spinkomponensek szerinti összegzést (a 2×2 térben), és a négyzetesen integrálható ψ_α, ψ_β függvények terében az integrálást:

$$\langle \psi | \psi \rangle = \langle \psi_\alpha | \psi_\alpha \rangle \langle \alpha | \alpha \rangle + \langle \psi_\beta | \psi_\beta \rangle \langle \beta | \beta \rangle = 1.$$

Tiszta spinállapotban lévő elektronok esetén a ψ_α ill. ψ_β együtthatók egyike 0.

2.8.2 Többelektronos rendszerek spinállapotai

Ennek a problémának a részletesebb tárgyalására később még visszatérünk; itt csak az alap gondolat ismertetésére szorítkozunk.

Ha két elektronunk van, bármelyikük lehet α vagy β spinű. A kételektronos rendszer spinállapota ezért az egy elektron spinjét leíró kétdimenziós terek direkt-szorzatában, tehát egy négydimenziós térben van, amelynek bázisállapotai

direktszorzat

$$\begin{pmatrix} |\alpha\alpha\rangle \\ |\alpha\beta\rangle \\ |\beta\alpha\rangle \\ |\beta\beta\rangle \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Ezt a jelölést úgy kell érteni, hogy az első oszlop az első elektronra vonatkozik, a második adat a második elektron spinjét adja meg.

Ha három, vagy több elektronunk van, akkor a direktszorzat-tér a spin szempontjából 8, stb. (N elektron esetén 2^N) dimenziós. Az egyszerű direktszorzással kapott spintérbeli bázisfüggvényeket általában nem tisztán alkalmazzák, hanem – később ismertetett okokból – olyan lineárkombinációkat keresik meg, amik sajátvektorai az \hat{S}^2 operátornak.

2.8.3 Azonos részecskék

A tapasztalat szerint bármely két, azonos kvantumállapotban lévő elektron teljesen egyforma: az elektronok megkülönböztethetetlenek. Ezt matematikailag úgy fejezhetjük ki, hogy ha pl. két elektronunk van,

$$\rho(x_1, x_2) = \rho(x_2, x_1),$$

ahol x_1, x_2 rendre az első, ill. második elektron koordinátáit jelöli. Szavakban: az elektronok átcímkezése (átsorszámozása) nem változtatja meg a megtalálási valószínűségeket. A hullámfüggvény szintjére visszabontva:

$$\Psi(x_1, x_2) = \pm \Psi(x_2, x_1).$$

Ez hihetetlenül fontos eredmény: az azonos részecskékből álló rendszer hullámfüggvénye vagy szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus a részecskék felcserélésével, azaz a koordináták átindexelésével szemben¹⁶.

¹⁶ $\rho = \Psi^* \Psi$ miatt $\Psi(x_2, x_1) = e^{i\kappa} \Psi(x_1, x_2)$ kell legyen, ám a kétszeres felcserélés (=identitás) miatt $e^{2i\kappa} = 1$ -ből $e^{i\kappa} = \pm 1$ következik.

2.8.4 A Pauli-elv

Az eddig mondottakból nem következik ugyan, de a tapasztalat azt mutatja, hogy a kétféle lehetőség (a hullámfüggvény szimmetriája ill. antiszimmetriája) nem választható tetszőlegesen. Konkrétan, az elemi részecskéket két csoportba tudjuk osztani: a felcserélésre szimmetrikusan ill. antiszimmetrikusan viselkedő részecskék csoportjára.

Bozonok

A Pauli-elv azt mondja ki, hogy azok a részecskék, akiknek spinje, azaz belső impulzusmomentuma \hbar egész számú többszöröse, a felcserélésre nézve szimmetrikus hullámfüggvénnyel írhatók le (ezeket bozonoknak nevezzük¹⁷), míg az ún. feles spinű részecskéket, amelyek belső impulzusmomentuma $\hbar/2$ páratlan számú többszöröse, antiszimmetrikus hullámfüggvénnyel kell rendelkezzenek. Ez utóbbi részecskéket fermionoknak¹⁸ nevezzük, a mondottaknak megfelelően közéjük tartozik az elektron is.

Fermionok

A részecskéknek a Pauli-elv által megkövetelt besorolása a fermionok vagy bozonok családjába kísérleti úton spinjük bármelyik komponensének megméréseivel megtehető. A kémiában fontos elemi részek közül a fermionokhoz tartoznak még a protonok és a neutronok, míg a foton bozonnak bizonyul. Az összetett részecskék (például az atommagok) aszerint minősülnek fermionnak vagy bozonnak, hogy páratlan vagy páros darab fermiont tartalmaznak-e.

A spin kémiai jelentősége

A Hamilton-operátor a nemrelativisztikus kvantumelméletben spinfüggetlen. Ha a Pauli-elv nem létezne, a spint a Schrödinger-egyenlet tárgyalása és megoldása során teljesen figyelmen kívül hagyhatnók. A spin a kémiában mégis egészen alapvető szerepet játszik – nélkülözhetetlen a kémiai elemek periódusos rendszerének magyarázatában is. Matematikai szempontból ennek az az oka, hogy az elektronok fermionok, így hullámfüggvényeik a Schrödinger-egyenlet olyan megoldásai kell legyenek, amelyek antiszimmetrikusak az elektronok felcserélésére nézve.

¹⁷Bose indiai fizikus neve alapján

¹⁸Fermi olasz fizikus után

Antiszimmetrizálás

A Pauli-elvet úgy tudjuk biztosítani, ha a hullámfüggvényeket mindig projícionáljuk az antiszimmetrikus függvények alterére. Ezt N elektron esetén az alábbi projekciós operátorral¹⁹ tehetjük meg:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p \hat{P}, \quad (2.40)$$

ahol P az N elektronkoordináta egy permutációját indexeli, \hat{P} a megfelelő permutációs operátor, p pedig a permutáció paritása²⁰. Két elem esetében ($N = 2$) pl. az antiszimmetrizáló operátor az egyszerű

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I} - \hat{P}_{12}) \quad (2.41)$$

alakot ölti, ahol \hat{I} az egységoperátor (nincs permutáció), \hat{P}_{12} pedig a felcserélés. Ha ez az operátor egy tetszőleges $\Phi(1, 2)$ kételektron hullámfüggvényre²¹ hat, az eredményül előálló

$$\Psi = \hat{A}\Phi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi(1, 2) - \Phi(2, 1))$$

hullámfüggvény nyilvánvalóan antiszimmetrikus az elektronok felcserélésre nézve.

Független elektronok – kvantumrendszerek egyesítése

Tekintsünk két nem-kölcsönható (=független) rendszert, mindegyikben egy-egy elektronnal. Legyenek a Hamilton-operátoraik rendre \hat{H}_1 és \hat{H}_2 , ezek egy-egy sajátfüggvénye ψ_1 és ψ_2 , rendre E_1 és E_2 sajátértékekkel. Ha a két rendszert együtt

¹⁹Az így definiált operátor csak egy normálótényezőből eltekintve egyezik meg a saját négyzetével: a szigorú értelemben vett idempotens projektor felírásához nem $1/\sqrt{N!}$ -sal, hanem $1/N!$ -sal kellene normálni, hiszen N elem permutációinak száma $N!$. Az itt bevezetett normálást azért választjuk, hogy a projícionált hullámfüggvény normája maradjon egységnyi.

²⁰Minden permutáció felcserélések szorzatára bontható. Ezen felcserélések száma, p , lehet páros vagy páratlan, ez a paritás.

²¹A tömör $\Phi(1, 2)$ jelölés azt fejezi ki, hogy a kételektron hullámfüggvény mind az 1., mind a 2. elektron összes koordinátájának függvénye. Az egyes koordinátákat (x_1, x_2 , stb.) nem írjuk ki.

akarjuk tárgyalni, az összetett rendszer Hamilton-operátora nyilván²²

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2.$$

Mivel a H_1 operátor nem hat a ψ_2 koordinátáira, H_2 pedig a ψ_1 koordinátáira, látszik, hogy

$$\hat{H}\psi_1(1)\psi_2(2) = (\hat{H}_1 + \hat{H}_2)\psi_1(1)\psi_2(2) = \underbrace{\hat{H}_1\psi_1(1)}_{E_1\psi_1}\psi_2(2) + \psi_1(1)\underbrace{\hat{H}_2\psi_2(2)}_{E_2\psi_2}$$

tehát

$$\hat{H}\psi_1(1)\psi_2(2) = (E_1 + E_2)\psi_1(1)\psi_2(2),$$

additivitás

azaz a szorzat-hullámfüggvény sajátfüggvénye a teljes Hamilton-operátornak, és a megfelelő sajátérték a részrendszerek energiájának összege.

szorzat
hullámfüggvény

Ha perczében akarunk fogalmazni, akkor vigyázni kell arra, hogy ψ_1 és ψ_2 voltaképpen nem ugyanabban a Hilbert-térben lakik, hiszen a két elektron koordinátái a konfigurációs tér más-más szektorának felelnek meg. Az összetett rendszer állapotfüggvényei a részrendszerek Hilbert-tereinek direkt szorzatával adódó tér vektorai. A rövideg kedvéért gyakran ilyen egyszerűen jelölt $\psi_1\psi_2$ szorzat tehát voltaképpen a két tényező direktszorzata ($\psi_1 \otimes \psi_2$).

Független részrendszerek egyesítésekor az összetett rendszer hullámfüggvényét tehát a részrendszerek hullámfüggvényeinek (direkt) szorzatával állíthatjuk elő. Ezt az elvet mostantól sokszor alkalmazzuk majd, de voltaképpen ezt használtuk már a 2.8.2 pontban is.

Korreláció:
összefonódott
állapotok

A fordított folyamat, tehát egy összetett rendszer részekre bontása általában nem ilyen egyszerű. Ennek az az oka, hogy egy valódi összetett rendszerben (például egy molekulában) az elektronállapotok "összefonódottak", más szóval kvantumosan korreláltak; a rendszer hullámfüggvénye nem szorzat alakú.

Antiszimmetrizált spinor

Most vizsgáljuk meg, hogyan kell általában antiszimmetrikus spinor hullámfüggvényeket szerkeszteni, az egyszerűség kedvéért két független elektron

²²Ezt a tényt, ami összhangban van az energia extenzivitásával, voltaképpen már impliciten kihasználtuk a többielektronos Hamilton-operátor felírásakor 2.4.3 a fejezetben is.

példáján. Legyen a két spinor ψ és ϕ , ekkor a primitív (antiszimetrizálatlan) hullámfüggvény ezek direkt szorzata. Az (2.41) egyenletet alkalmazva:

$$\begin{aligned}
\Psi(1,2) &= \hat{A} \psi(1) \otimes \phi(2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{I} - \hat{P}_{12}) \psi(1) \otimes \phi(2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1) \otimes \phi(2) - \psi(2) \otimes \phi(1)] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} \psi_\alpha(1) \\ \psi_\beta(1) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \phi_\alpha(2) \\ \phi_\beta(2) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \psi_\alpha(2) \\ \psi_\beta(2) \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} \phi_\alpha(1) \\ \phi_\beta(1) \end{pmatrix} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \psi_\alpha(1)\phi_\alpha(2) - \psi_\alpha(2)\phi_\alpha(1) \\ \psi_\alpha(1)\phi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\phi_\beta(1) \\ \psi_\beta(1)\phi_\alpha(2) - \psi_\beta(2)\phi_\alpha(1) \\ \psi_\beta(1)\phi_\beta(2) - \psi_\beta(2)\phi_\beta(1) \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

ahol a spintérbeli direktszorzás elvégzésekor a (2.39) séma szerint jártunk el. Ez az eredmény a két független elektront leíró spinor hullámfüggvény legáltalánosabb alakja.

Igen fontos az a speciális eset, amelyben a két független elektron tiszta spinállapotban van. Legyen pl. az egyik elektron α , a másik β spinű. A megfelelő spinorok ekkor a

$$\begin{pmatrix} \psi_\alpha \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_\beta \end{pmatrix}$$

alakra egyszerűsödnek, az antiszimetrizálás eredménye pedig:

$$\begin{aligned}
\Psi(1,2) &= \hat{A} \psi(1) \otimes \phi(2) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} \psi_\alpha(1) \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_\beta(2) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \psi_\alpha(2) \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ \phi_\beta(1) \end{pmatrix} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_\alpha(1)\phi_\beta(2) - \psi_\alpha(2)\phi_\beta(1) \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Ebben a speciális esetben tehát fölösleges kiírni a direktszorzat-spinor három

komponensét, hiszen azok úgyis nullák. Maradhatunk a második komponensnél:

$$\Psi_{\alpha\beta}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{\alpha}(1)\phi_{\beta}(2) - \psi_{\alpha}(2)\phi_{\beta}(1))$$

ahol $\Psi_{\alpha\beta}$ a négykomponensű Ψ direktszorzat-spinor egyetlen nemzérus kompone-nse.

A spinfüggvény leválasztása

Ha csak a $\Psi_{\alpha\beta}$ komponens érdekel bennünket, azt is megtehetjük, hogy egyáltalán nem használjuk a spinoros jelölésrendszert – ekkor azonban a spinfüggvényeket explicite ki kell írni. Továbbá meg kell állapodunk abban, hogy a permutációs operátor az elektron minden jellemzőjét permutálja, tehát az L_2 térbeli hullámfüggvények tekintetében átírja az elektronkoordinátákat, ezzel egyidejűleg a spinfüggvényeket pedig felcseréli. Tehát például:

$$\hat{P}_{12} [\psi(1)\phi(2)] |\alpha\beta\rangle = \psi(2)\phi(1)|\beta\alpha\rangle$$

lesz. Ennek megfelelően, ha egy α spinű elektron a ψ_1 állapotban van és egy másik, ettől teljesen független β spinű elektron a ψ_2 állapotban, akkor a Pauli-elvnek megfelelő, antiszimmetrikus kételektronos hullámfüggvény általános alakja:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I} - \hat{P}_{12})[\psi_1(1)\psi_2(2)|\alpha\beta\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_1(1)\psi_2(2)|\alpha\beta\rangle - \psi_1(2)\psi_2(1)|\beta\alpha\rangle\right) \end{aligned} \quad (2.42)$$

A későbbiekben látni fogjuk, hogy az antiszimmetria által megvalósított csatolástól eltekintve ez a hullámfüggvény csakugyan két független (=korrelálatlan) elektront ír le.

Zárt héjú elektronszerkezet

A gyakorlatban érdekes az a speciális eset, amelyben a hullámfüggvények térbeli része megegyezik. Legyen

$$\psi = \psi_1 = \psi_2.$$

Ez esetben (2.42) jobboldalán a térbeli rész kiemelhető:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi(1)\psi(2)\left(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle\right),$$

amiből látszik, hogy ilyenkor a térbeli rész szimmetrikus, a spinrész pedig antiszimmetrikus a felcserélésre nézve. A Pauli-elv antiszimmetriája itt tehát a spinfüggvény révén teljesül. Két elektron esetén ekkor beszélünk zárt héjú elektronszerkezetről, és szemléletesen azt mondjuk, hogy a két elektron azonos térbeli pályát tölt be ellentétes spinnel. Ezt az elektronszerkezetet szokás a 2.1. ábrán látható módon illusztrálni.

Egy több mint két elektrontól álló rendszert akkor nevezünk zárt héjúnak, ha csupa, a fenti egyenlettel leírható elektronpárra bontható fel.

Figure 2.1: Két elektron zárt héjú konfigurációjának sematikus rajza



Elektronpár azonos spinnel

Egy másik érdekes speciális eset, amikor két elektron spinfüggvénye egyforma – legyen pl. mindkettő α spinű. A fentiekből azonnal adódik, hogy a térbeli rész most nem lehet azonos, hiszen ekkor a hullámfüggvény eltűnne. Ezt szokták a Pauli-elv szemléletes megfogalmazásának nevezni: két elektron összes kvantumszáma²³ nem egyezhet meg. Vagy a térbeli rész azonos, akkor a spinnek kell különböznie, vagy, azonos spin esetében a térbeli részek kell eltérőek legyenek.

Legyen mindkét vizsgált elektron spinje α , térbeli hullámfüggvényeik pedig rendre ψ és ϕ . Ekkor az antiszimmetrizált szorzat-hullámfüggvény:

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{I} - \hat{P}_{12})[\psi(1)\phi(2)|\alpha\alpha\rangle] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi(1)\phi(2) - \psi(2)\phi(1)\right)|\alpha\alpha\rangle$$

²³A "kvantumszám" diszkrét spektrum esetén a hullámfüggvényt azonosító index.

Most tehát a térbeli rész antiszimmetriája egy szimmetrikus spinrésszel szorzódva biztosítja a Pauli-elvet. Az általános (2.42) esetben sem a térbeli rész, sem a spinrész nem rendelkezik határozott szimmetriával, csak a teljes hullámfüggvény lesz antiszimmetrikus.

Spinpályák

A fentiekben kétféle formalizmust is alkalmaztunk arra, hogy az elektronok spinjét beépítsük a hullámfüggvénybe: a spinoros jelölést, ahol a spint a spinor komponense azonosítja, és a spinfüggvény részletes kiírását. Most, először tiszta S_z spinállapotú elektronok esetére korlátozódva megismerkedünk az egyelektron spinpálya fogalmával. Ennek akkor van nagy jelentősége, ha egy sokelektronos hullámfüggvényt az egyes elektronok hullámfüggvényeiből kívánunk összetenni.

Valójában egyszerű dologról van szó: ha egy elektron térbeli hullámfüggvénye $\phi(x)$ és a spinje pl. α , akkor a

$$\psi(1) = \phi(1)\alpha$$

”szorzatot” nevezzük spinpályának. A spinpálya tehát egyaránt kódolja az elektron térbeli hullámfüggvényét és a spinjét.

Két független elektron esetében az eddigi jelölésrendszerünk annyiban módosul, hogy nem a hullámfüggvény térbeli része után gyűjtjük össze a spinfüggvényeket, hanem minden egyes elektron térbeli hullámfüggvénye után megmondjuk, hogy az illető elektron milyen spinű. Másszóval, minden egyes elektron spinfüggvényét ”hozzáragasztjuk” a térbeli függvényhez. Például:

$$\Psi(1, 2) = \underbrace{\phi_1(1)\alpha}_{\psi_1} \underbrace{\phi_2(1)\beta}_{\psi_2} = \psi_1(1)\psi_2(2)$$

Ez hasonlóan megy három vagy több független elektronra is. Ha nem akarjuk megmondani, hogy α vagy β spinű elektronra gondolunk, szokás a

$$\psi(1) = \phi(1)\sigma$$

jelölést alkalmazni, ahol a $\psi(1)$ spinpálya vagy egy $\sigma = \alpha$ vagy egy $\sigma = \beta$ spinű elektront ír le. Előfordul, hogy a σ indexre összegzünk is; ekkor a kéttagú összegben σ rendre felveszi az α és β értékeket.

Megemlítjük, hogy nem minden sokelektron-hullámfüggvény fejezhető ki egyelektron spinpályák segítségével. A kvantummechanika kémiai alkalmazásainak jelentős hányadában azonban olyan hullámfüggvényekkel találkozunk majd, amelyek megadhatók spinpályákkal, és szemléletes képet alkotnak a kémiai rendszerek elektronszerkezetéről.

Spinkoordináta

Ha a térbeli hullámfüggvények egy ortonormált rendszer elemei, a spinfüggvények ortonormáltsága folyán azt várjuk, hogy a spinpályák is ortonormáltak lesznek. Kérdés, hogy milyen térben?

Vizsgáljuk a $\psi_1 = \phi_1\sigma_1$ és $\psi_2 = \phi_2\sigma_2$ spinpályák skalárszorzatát. Ha a spinpályát valóban függvénynek fogjuk fel, akkor a skalárszorzat egy integrál:

$$\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int \psi_1^* \psi_2$$

A ϕ térbeli függvények tekintetében tudjuk, hogy mi szerint kell integrálnunk: a geometriai tér x, y, z koordinátái szerint. De mi szerint integráljuk a σ spinfüggvényeket? Az eredményt persze tudjuk: a

$$\langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle = \delta_{\sigma_1\sigma_2}$$

relációt akarjuk beépíteni a képletbe. Ezt úgy tehetjük meg, ha pusztán formális okokból bevezetjük a spinkoordináta fogalmát. Ez egy szimbolikus változó, amittől a σ spinfüggvény függ:

$$\sigma(\xi).$$

Mivel a spinfüggvény értékészlete diszkrét (α vagy β), a spinkordinátának sem kell folytonos változónak lennie, de ez az integrálás szimbolikus elvégzését nem zavarja. Azt írhatjuk tehát, hogy

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \int \phi_1^*(x) \sigma_1(\xi) \phi_2(x) \sigma_2(\xi) dx d\xi = \int \phi_1^*(x) \phi_2(x) dx \int \sigma_1(\xi) \sigma_2(\xi) d\xi \\ &= \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \langle \sigma_1 | \sigma_2 \rangle \end{aligned}$$

hiszen az integrál faktorizálódott. A ξ spinkoordinátának tehát nincs közvetlen fizikai jelentése, pusztán formalitás, ami az spinpályák integrálásának jelölését

egységesíti. Használata azzal az előnnyel is jár, hogy a spinpályák spinrészének kiírásakor lehetővé teszi az elektronok indexelését, két elektronra pl.:

$$\psi_1(1)\psi_2(2) = \phi_1(x_1)\alpha(\xi_1)\phi_2(x_2)\beta(\xi_2).$$

Másszóval, a spinkoordináta kiírása mentesít attól a kötelezettségtől, hogy a spinfüggvényeket az elektronok azonosítása céljából rendezett oszlopokban adjuk meg.

A ψ spinpályák tehát végeredményben olyan négyváltozós függvények, amelyek egyszerre függnak a három folytonosan változó térkoordinátától, és a diszkrét értékű spinkoordinátától. Ha a spinfüggvény faktorizálódását nem tételezzük fel, általános alakjuk:

$$\psi(x, y, z, \xi)$$

Kapcsolat a spinkoordináta és a spinor között

Minthogy a spinkoordináta fogalma mögött nincs fizikai realitás, ezt a jelölést nem kell nagyon komolyan venni: az elektronok nem mozognak valamiféle titokzatos négydimenziós térben. Ezt az is mutatja, hogy a ξ koordináta értéke tetszőlegesen választható, pl. lehet 1 és 2, csak az a fontos, hogy két értéket vegyünk. Nem igazi koordináta tehát, inkább index. A $\xi=1,2$ konvenciót választva az általános $\psi(x, y, z, \xi)$ spinpálya $\psi(x, y, z, 1)$ "metszete" a spinor α -komponensének, a $\psi(x, y, z, 2)$ "metszet" pedig a β -komponensnek felel meg. Egy kételektronos spinor ebben a jelölésben az

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \xi_1, \xi_2)$$

alakban írható, ahol a $\xi_1, \xi_2 = 1, 2$ indexegyüttes 4 lehetséges értéke felel meg a direktszorzat spinor 4 komponensének. A jelölés tehát más, de ugyanazt a fizikai lényegét fejezi ki.

Slater-determinánsok

A többielektronos hullámfüggvények antiszimmetriájával kapcsolatban érdemes megismernedni a Slater-determináns fogalmával. Az antiszimmetrizáló operátor (2.40) definíciójára nézve, és felismerve a determinánsokról tanultakat, a szorzat alakú hullámfüggvények és a determinánsok kapcsolata nem meglepő. Valóban,

egy $\psi_1(1)\psi_2(2)$ szorzat²⁴ normált antiszimmetrikus komponensét a

$$\Psi = \hat{\mathcal{A}}\psi_1(1)\psi_2(2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{vmatrix}$$

determináns alakjába lehet írni²⁵. Ezeket hívjuk Slater-determinánsoknak. A Slater-determinánsok felírásakor vigyázni kell arra, hogy az egyelektron hullámfüggvények térbeli és spin részét mindig együttesen kezeljük – *vide supra* a permutáló operátor hatásáról mondottakat. Másszóval: a Slater-determinánsokban a spinpályák szerepelnek. Ez is aláhúzza a spin jelentőségét a többelektronos rendszerek tárgyalásakor.

Érdeemes ugyanakkor hangsúlyozni, hogy míg az antiszimmetrizáló operátor alkalmazása fundamentális jelentőségű, a Slater-determináns rendkívül hasznos, de nem alapvető kvantummechanikai fogalom. Ennek az az oka, hogy egy nagyon speciális hullámfüggvény Ansatz, a spinpályák Hartree-szorzatának antiszimmetrizálásával állítható elő, ezért nem alkalmazható olyankor, ha ettől formailag jelentősen különböző²⁶ Ansatzból indulunk ki.

2.9 Variációs tétel – variációs elv

2.9.1 Közelítő hullámfüggvények energiája

Tegyük föl, hogy a Hamilton-operátor alulról korlátos, azaz van legkisebb sajátértéke. Ebben az esetben bizonyítható, hogy egy tetszőlegesen választott Φ próbafüggvényből számolt E energia nem lehet kisebb, mint a Hamilton-operátor legkisebb (ún. alapállapotú) energiája.

A bizonyításhoz tekintsük a

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

²⁴Az egyelektron hullámfüggvények egyszerű, antiszimmetrizálatlan szorzatát Hartree alkalmazta először atomok elektronszerkezetének közelítő tárgyalására, ezért Hartree-szorzatnak nevezik. Ma már a Pauli-elvet sértő tulajdonsága miatt ritka kivételtől eltekintve nem használjuk a kémiában.

²⁵Ez az állítás több elektron esetére is könnyen általánosítható.

²⁶Nem lehet Slater-determinánsról beszélni pl. akkor, ha a hullámfüggvény két elektron távolságától is függ.

sajátértékproblémát, valamint egy tetszőleges 1-re normált Φ próbafüggvényt. A sajátértékeket és sajátvektorokat rendezzük energia szerint növekvő sorrendbe, úgy, hogy a $k = 0$ eset az alapállapothoz tartozzon. Az egzakt Ψ_k sajátvektorokat is normáljuk 1-re, és fejtjük sorba a próbafüggvényt a Ψ_k bázison:

$$\Phi = \sum_k C_k \Psi_k.$$

Ezt a sort a próbafüggvényből kapható energiaképletbe téve:

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \sum_{k,l} C_k^* C_l \langle \Psi_k | \underbrace{\hat{H} | \Psi_l \rangle}_{E_l \Psi_l} \rangle = \sum_l C_l^* C_l E_l$$

hiszen a hermitikus Hamilton-operátor sajátfüggvényei mindig vehetőek ortogonálisnak. Ha most az eredményül kapott szummában az összes energiát kicseréljük az E_0 alapállapotú energiával, alsó becslést kapunk:

$$E = \sum_l E_l C_l^* C_l \geq E_0 \underbrace{\sum_l |C_l|^2}_1 = E_0,$$

azaz $E \geq E_0$, ami bizonyítandó volt. Bármilyen próbafüggvény energiája felső korlátja az alapállapotú energiának. Az $E = E_0$ egyenlőség akkor áll fenn, ha $C_l = 0$ minden $l > 0$ esetén, tehát ha $\Phi = \Psi_0$, azaz a "próbafüggvény" eleve egzakt. Ez az ún. variációs tétel.

A kémiai modellekben alkalmazott (Coulomb típusú) Hamilton operátorok a nemrelativisztikus elméletben alulról korlátosak, így ezekre a fenti tétel érvényes.

2.9.2 A variációs (Ritz) módszer

A variációs tétel tálcán kínálja elénk az egyik leggyakrabban alkalmazott módszert a Hamilton-operátor legkisebb sajátértékének közelítő megtalálására. Vegyünk egy Φ próba hullámfüggvényt, pontosabban egy hullámfüggvény Ansatz-ot. Ez egy olyan függvényalak, amelyben egy vagy több határozatlan paraméter szerepel:

$$\Phi(\eta_1, \eta_2, \dots).$$

Ha ebből a hullámfüggvényből energiát számolunk, az is függeni fog az η paraméterektől:

$$E(\eta_1, \eta_2, \dots) = \frac{\langle \Phi(\eta_1, \eta_2, \dots) | \hat{H} | \Phi(\eta_1, \eta_2, \dots) \rangle}{\langle \Phi(\eta_1, \eta_2, \dots) | \Phi(\eta_1, \eta_2, \dots) \rangle}$$

Ezt a kifejezést szokás Rayleigh-hányadosnak nevezni. A fent mondottakból nyilvánvaló, hogy a lehető legjobb energiabecslést akkor kapjuk, ha a Rayleigh-hányadost minimalizáljuk az η paraméterek szerint:

Rayleigh-hányados

$$\frac{\partial}{\partial \eta_i} E(\eta_1, \eta_2, \dots) = 0, \quad i = 1, 2, \dots \quad (2.43)$$

Ez annyi ismeretlenes egyenletrendszer ad a határozatlan paraméterekre, ahány paraméterünk van. Az egyenletrendszer megoldásait a hullámfüggvény-Ansatzba helyettesítve a közelítő sajátfüggvényt, ennek várhatóértékét kiszámítva pedig a közelítő energiát kapjuk. Az utóbbi a variációs tétel miatt felső korlátja az igazi energiának. A közelítés pontosságát az Ansatz ügyes választása és a felvett paraméterek száma szabja meg.

2.9.3 A Schrödinger-egyenlet származtatása variációs elvből

A Ritz módszer alapján kísértést érzünk, hogy lássuk el "végtelen sok paraméterrel" a próbafüggvényt, azaz a minimalizálás során ne csak egy Ansatz-on belül keresgéljünk, hanem próbáljuk magát az egzakt függvényt a Rayleigh-hányados minimalizálásával meghatározni. Jóllehet ez numerikusan bajos dolog, a gondolatmenet végigkövetése egy rendkívül fontos, elvi jelentőségű tételre vezet.

A Rayleigh-hányados voltaképpen egy funkcionál, $E[\Phi]$, az energia funkcionálja a hullámfüggvényről. Ennek minimumát a variációs számítás segítségével kereshetjük meg. A számítás kissé egyszerűbb, ha nem magát a Rayleigh-hányadost minimalizáljuk, csak a számlálóját, és a hullámfüggvény normáltságát mellékfeltételként vesszük figyelembe:

$$\delta[\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \lambda(\langle \Phi | \Phi \rangle - 1)] = 0$$

ahol λ a Lagrange-multiplikátor. A variációt elvégezve:

$$\langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \lambda \langle \delta\Phi | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H} | \delta\Phi \rangle - \lambda \langle \Phi | \delta\Phi \rangle = 0$$

Vegyük észre, hogy a két utolsó tag az első kettő komplex konjugáltja:

$$[\langle \delta\Phi | \hat{H} | \Phi \rangle - \lambda \langle \delta\Phi | \Phi \rangle] + c.c. = 0$$

Itt a szögletes zárójelben lévő kifejezés és ennek komplex konjugáltja külön-külön is nulla²⁷. A $\langle \delta\Phi |$ bra vektort kiemelve kapjuk :

$$\langle \delta\Phi | \hat{H} - \lambda | \Phi \rangle = 0$$

Ez tetszőleges $\delta\Phi$ esetén csak akkor teljesülhet, ha

$$(\hat{H} - \lambda) | \Phi \rangle = 0,$$

azaz

$$\hat{H} | \Phi \rangle = \lambda | \Phi \rangle.$$

A variációsan optimális hullámfüggvény tehát sajátfüggvénye a Hamilton-operátornak, és a Lagrange-multiplikátor játssza az energiasajátérték szerepét. Ezt a fundamentális eredményt úgy szokták megfogalmazni, hogy az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet – a fizika sok más törvényéhez hasonlóan – variációs elvből származtatható. A jelen esetben a variációs elv nem más, mint az energia stacionaritása:

$$\delta E = 0,$$

természetesen a kvantummechanikának megfelelő energiaképlet és a szükséges mellékfeltételek figyelembevételével. Másképpen szólva, az energia variációs problémája szempontjából a kvantummechanikában az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet játssza az Euler-Lagrange egyenlet szerepét.

²⁷Erről könnyen meggyőződhetünk, ha a $\delta\Phi \rightarrow i\delta\Phi$ helyettesítéssel élünk (a variáció tetszőleges!), és az így kapott egyenletet i -vel szorozva hozzáadjuk az eredetihez.

Chapter 3

Absztrakt kvantummechanika és reprezentációi

3.1 Absztrakt kvantummechanika

3.1.1 Reprezentációfüggetlen állítások

Ha az előző fejezetből felidézzük a fizikai mennyiségek várható értékére vonatkozó (2.28) $\langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle$ képletet, valamint a kvantummechanika operátorokra és sajátfüggvényeire vonatkozó kulcsképleteit, észrevehetjük, hogy ezek akkor is értelmes rendszerré állnak össze, ha nem adunk semmilyen receptet (számolási utasítást) a $\langle \dots | \dots \rangle$ absztrakt skaláris szorzat elvégzésére. Valóban, a kvantummechanika formalizmusának alapjai elviekben megfogalmazhatók anélkül is, hogy konkretizálnánk az állapottér vektorait. Más szóval, azt mondjuk, hogy a fizikai állapotokat az absztrakt Hilbert-tér vektorai írják le. A kvantummechanika valamelyik reprezentációját úgy kapjuk, hogy a Hilbert-tér elemeit kézzelfogható matematikai objektumokkal ábrázoljuk. Ez utóbbi lépés azonban csak akkor szükséges, amikor egy konkrét számítás elvégzésekor numerikus végeredményeket akarunk kapni a mátrixelemek kiszámítása révén. Ekkor kell konkretizálni az absztrakt vektorokat, és receptet adni a skalárszorzatra az adott reprezentáló vektorok körében. A kvantummechanika struktúrális alapjai azonban – Dirac és Neumann János munkássága nyomán – jól megfogalmazhatók az absztrakt elmélet szintjén is.

absztrakt
elmélet

Ha össze akarjuk foglalni az absztrakt kvantummechanika formalizmusát, nem

kell mást tennünk, mint átfutni a 2. fejezetben tanultakat, és kihagyni belőlük minden konkrét reprezentációra történő hivatkozást. Ekkor az az alábbi elmélet bontakozik ki szemünk előtt:

1. Bármely kvantumrendszer fizikai állapotának az absztrakt Hilbert-tér egy vektora felel meg.
2. Összetett rendszerek matematikai modelljét a részrendszerek Hilbert tereinek direkt szorzatából kell felépíteni.
3. Megengedjük, hogy az állapotvektorok függjenek az időtől is. Megköveteljük azonban, hogy a rendszer állapota dt idő elteltével is eleme legyen a Hilbert-térnek, azaz az állapottér az időfejlődésre nézve zárt legyen.
4. A fizikai mennyiségeknek a Hilbert-tér (vagy annak egy részhalmaza) fölött értelmezett lineáris operátorokat feleltetünk meg. A fizikai mennyiségek mérhető számértékeként ezen operátorok valamelyik sajátértéke jön szóba. A sajátértékek valós voltának biztosítása érdekében a mérhető fizikai mennyiségek operátoraitól megköveteljük, hogy hermitikusak legyenek¹.
5. A koordinátának és az impulzusnak olyan operátorokat kell megfeleltetni, amelyek kielégítik a Heisenberg-féle (2.3)-(2.9)-(2.13) felcserélési törvényeket. A belőlük származtatott fizikai mennyiségek operátorait a klasszikus fizikai képletnek megegyezően kell származtatni a koordináta és az impulzus operátorából².

¹Ez nem matematikai kényszerűség, hiszen sok nemhermitikus operátor létezik, amelyeknek minden sajátértéke valós. Az fizikai mennyiségek korlátozását a Hermitikus operátorokra ezért fizikai törvénynek kell tekintenünk.

²Ennek során vigyázni kell arra, hogy ha egy összetett fizikai mennyiség klasszikus képletében két olyan mennyiség szorzata szerepel, amelyek operátorai nem kommutálnak, akkor a szorzat kvantummechanikai megfelelője az operátorok szorzatának hermitikus része kell legyen. Pl. az $x \cdot p$ klasszikus fizikai mennyiségnek az $\frac{1}{2}(\hat{x}\hat{p} + \hat{p}\hat{x})$ szimmetrizált operátorszorzatot kell megfeleltetni. Számos egyéb hallgatólágos megkötés is létezik. Ilyen, hogy kizárólag Descartes-koordinátákban szabad kvantálni, vagy hogy a klasszikusan ekvivalens képletek közül mindig a "legegyszerűbbet" kell tekinteni (x helyett nem jó pl. az $p^{-1}xp$)

6. Az így felépített operátorok spektruma lehet diszkrét, folytonos, vagy vegyes. A folytonos spektrum lehetősége miatt az állapottér dimenziója kontinuum számosságú.
7. Ha olyan fizikai mennyiséghez keresünk operátort, amelyeknek nincs klasszikus megfelelője, akkor mérésekre vagyunk utalva: kísérleti úton meg kell keresnünk az illető fizikai mennyiség összes lehetséges mérhető értékét, és olyan operátort kell keresnünk, amely pontosan ezekkel a sajátértékekkel rendelkezik.
8. Egy általános $|\Psi\rangle$ állapotban lévő rendszer esetén bármely F fizikai mennyiség mérésekor a mérés várható értéke az (2.28) egyenlettel adható meg. Ha $|\Psi\rangle$ éppen sajátállapota \hat{F} -nek, akkor a mérés szükségképpen ehhez a sajátállapothoz tartozó sajátértéket szolgáltatja (tiszta állapot).
9. Ha $|\Psi\rangle$ nem sajátállapota \hat{F} -nek, tehát F szempontjából kevert állapotunk van, akkor a k -adik sajátérték mérésének valószínűsége $|\langle\psi_k|\Psi\rangle|^2$, ahol ψ_k \hat{F} k -adik sajátvektora. Hogy a valószínűségek összegszabálya teljesüljön, az állapotfüggvényeket és a sajátfüggvényeket célszerű 1-re normálni³.
10. Ha az F fizikai mennyiség mérése során az $f_k = \langle\psi_k|\hat{F}|\psi_k\rangle$ sajátértéket találjuk, akkor a mérés pillanatában a rendszer állapotfüggvénye $\Psi = \psi_k$, azaz megegyezik \hat{F} kérdéses sajátfüggvényével, akármilyen is volt annakelőtte. Ezt nevezik a "hullámcsomag redukciójának".
11. Mivel az egymással kommutáló operátorok sajátvektorrendszere közös, más szóval ezek egyszerre diagonalizálhatók, az ilyen operátoroknak megfelelő fizikai mennyiségek egyszerre mérhetőek. Ezt úgy is fogalmazhatjuk, hogy a két, kommutáló operátorral bíró fizikai mennyiség egyszerre lehet "élesen" meghatározott. Ha azonban két mennyiség operátora nem kommutál egymással, akkor nincs közös sajátvektorrendszerük, nem lehetnek egyszerre diagonálisok. Az ilyen fizikai mennyiségek nem mérhetőek egyszerre: az egyik mérésekor a hullámfüggvény az $\hat{\sigma}$ sajátállapotába re-

A
hullámcsomag
redukciója

egyszerre
mérhető men-
nyiségek

³Látni fogjuk, hogy ez nem mindig tehető meg; érdekes módon épp a két dinamikai alapmennyiség, a kordináta és az impulzus esetében pl. nem lehetséges.

dukálódik, így a másik, nem kommutáló mennyiség szempontjából kevert állapotban van.

12. Több azonos részecskéből álló rendszer hullámfüggvénye fermionok esetén antiszimmetrikus, bozonok esetén szimmetrikus a részecskék felcserélésére nézve.
13. Az állapotfüggvények időfejlődését az $i\hbar\dot{\Psi} = \hat{H}\Psi$ időfüggő Schrödinger-egyenlet írja le. Ez az egyenlet lineáris, így biztosítja a szuperpozíció elvét, amely szerint egy adott lineárkombinációban felírt állapotfüggvény időfejlődése során a lineárkombináció megőrződik.
14. A Schrödinger-egyenlet stacionárius megoldásai az egységnyi abszolút értékű $e^{iEt/\hbar}$ fázisfaktoron keresztül függenek az időtől; a hullámfüggvény időfüggetlen részét ilyenkor a $\hat{H}\Phi = E\Phi$ energia-sajátértékegyenlet határozza meg.
15. Az energia-sajátértékegyenlet a $\delta E = 0$ variációs elvből is származtatható.
16. Az operátorok kvantummechanikai időderiváltjára a $\frac{d\hat{F}}{dt} = \frac{\partial\hat{F}}{\partial t} + \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{F}]$ eredmény adódik.

A fenti pontok összegyűjtésével nem sok újat mondtunk az előző fejezethez képest, de valóban látjuk, hogy mindezek megbeszéléséhez nincs szükség az állapotvektorok specifikálására és a skalárszorzat definíciójára. Ha az eredményeket a tapasztalati adatokkal számszerűen akarjuk összehasonlítani, természetesen ki kell számolnunk a skalárszorzatokat.

3.1.2 Unitér transzformációk

Tapasztalati adatokkal mindig a kvantummechanika várható érték ill. mátrixelem (skalárszorzat) képletei vethetők össze. Ebből azonban rögtön következik, hogy a kvantummechanika invariáns a Hilbert-tér unitér transzformációira, melynek során az állapotok

vektorok
transzformálása

$$\Psi'_i = \hat{U} \Psi_i \quad (3.1)$$

operátorok tran-
szformálása

szerint, az operátorok pedig a

$$\hat{F}' = \hat{U} \hat{F} \hat{U}^\dagger$$

képlettel transzformálódnak, ahol az unitér tranfszormációt az \hat{U} operátor valósítja meg, és a vesszővel a transzformált mennyiségeket azonosítottuk. Valóban, bármely skalárszorzatra

$$\langle \Psi'_i | \Psi'_k \rangle = \langle \hat{U} \Psi_i | \hat{U} \Psi_k \rangle = \langle \Psi_i | \underbrace{\hat{U}^\dagger \hat{U}}_1 \Psi_k \rangle = \langle \Psi_i | \Psi_k \rangle.$$

skalárszorzatok
invarianciája

Nemcsak a skalárszorzatok, hanem a fizika törvényei is invariánsak az unitér transzformációkra. Írjuk fel a koordináta és az impulzus operátorának transzformáltját:

$$\hat{p}' = \hat{U} \hat{p} \hat{U}^\dagger \quad \hat{x}' = \hat{U} \hat{x} \hat{U}^\dagger,$$

a felcserélési
törvény
invarianciája

és számítsuk ki a transzformált operátorok felcserélési törvényét:

$$[\hat{p}', \hat{x}'] = \hat{p}' \hat{x}' - \hat{x}' \hat{p}' = \hat{U} \hat{p} \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{x} \hat{U}^\dagger - \hat{U} \hat{x} \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{p} \hat{U}^\dagger = \hat{U} \underbrace{(\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p})}_{\hbar/i} \hat{U}^\dagger = \hbar/i.$$

A transzformált operátorok tehát ugyanazt a felcserélési törvényt elégítik ki, mint az eredetiek. Másik példaként nézzük az időfüggő Schrödinger-egyenletet. A (3.1) állapotfüggvény deriváltja (konstans \hat{U} esetén):

$$\dot{\Psi}'_i = \hat{U} \dot{\Psi}_i.$$

a Schrödinger
egyenlet
invarianciája

Ennek inverze:

$$\dot{\Psi}_i = \hat{U}^\dagger \dot{\Psi}'_i.$$

amivel

$$i\hbar \dot{\Psi}'_i = i\hbar \hat{U} \dot{\Psi}_i = \hat{U} \underbrace{i\hbar \dot{\Psi}_i}_{\hat{H} \Psi_i} = \underbrace{\hat{U} \hat{H} \hat{U}^\dagger}_{\hat{H}'} \Psi_i = \hat{H}' \Psi_i.$$

A transzformált állapotvektor tehát ugyanazt a Schrödinger-egyenletet elégíti ki, mint az eredeti, ha a Hamilton operátort is megfelelően transzformáljuk.

A fentebb mondottakból nyilvánvaló, hogy a $|C_k|^2 = |\langle \psi_k | \Psi \rangle|^2$ típusú mátrixelemek, tehát a mérési eredmények valószínűségei, is invariánsak.

Az absztrakt kvantummechanika megengedi tehát, hogy az operátoraink alapteréül szolgáló Hilbert-térben tetszőleges unitér transzformációt vezessünk be

anélkül, hogy ezzel akár a fizika törvényeit, akár az elmélet számszerű predikcióit megváltoztatnánk.

A kvantummechanika unitér-invarianciája emlékeztet arra, hogy a fizikai törvények invariánsak a 3-dimenziós tér forgatásaira. A

$$\boldsymbol{\mu} = \underline{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{E}$$

kapcsolat a $\boldsymbol{\mu}$ dipólmomentum és az \mathbf{E} elektromos térerősségvektor között ($\underline{\boldsymbol{\alpha}}$ a polarizálhatósági tenzor) is invariáns pl. a koordinátarendszer elforgatására, holott a fenti mennyiségek komponensei a forgatáskor megváltoznak. Ez egy "passzív" koordinátatranszformáció. Ugyancsak megváltoznak a komponensek, ha az összes vektort egyszerre, ugyanazzal a forgatási operátorral elforgatjuk⁴ ("aktív" koordinátatranszformáció). Ahogyan a változó komponensek ellenére a vektorok közti kifejezés objektív módon, változatlan formában fennáll, azaz maguk a vektorok invariánsak a geometriai tér forgatására, úgy a kvantummechanikai "objektív" állapotfüggvények is invariánsak az állapotter unitér transzformációira. A geometriai tér forgásinvarianciája szemléletes, hiszen bárki könnyen maga elé tudja képzelni a térben határozott irányba mutató vektorokat ("nyilakat") – a Hilbert tér vektorai esetén ez sokkal kevésbé plauzibilis. Az absztrakt kvantummechanika alapjait mégis ez az invariancia szolgáltatja.

Az alábbiakban megismerkedünk még néhány fontos fogalommal, amelyek függetlenek a kvantummechanika konkrét reprezentációjától.

3.1.3 A sűrűségoperátor

Tekintsünk egy rendszert a normált Ψ vektorral jellemzett állapotban. Ekkor a

$$\hat{\Gamma} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$$

projekciós operátort a rendszer (redukálatlan⁵) sűrűségoperátorának nevezzük. Nyilvánvaló, hogy ez az operátor hermitikus és idempotens. Azt is könnyű belátni, hogy a spúrja 1, tehát $\hat{\Gamma}$ voltaképpen egy egydimenziós projektor. A Hilbert tér

⁴Könnyű belátni, hogy az azonos szögű aktív és passzív forgatás mátrixai egymás inverzei (adjungáltjai).

⁵Az ún. redukált sűrűségoperátorokról az elméleti kémiában fogunk tanulni.

unitér transzformálása esetén éppen úgy transzformálódik, mint a fizikai mennyiségek operátorai:

$$\hat{\Gamma}' = |\Psi'\rangle\langle\Psi'| = |\hat{U}\Psi\rangle\langle\hat{U}\Psi| = \hat{U}|\Psi\rangle\langle\Psi|\hat{U}^\dagger = \hat{U}\hat{\Gamma}U^\dagger$$

A sűrűségoperátor fizikai jelentésének megértéséhez végezzük el az alábbi számítást:

$$\begin{aligned}\text{Tr } \hat{F}\hat{\Gamma} &= \sum_i \langle\Phi_i|\hat{F}|\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi_i\rangle \\ &= \langle\Psi|\underbrace{\sum_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}_{1}|\hat{F}|\Psi\rangle \\ &= \langle\Psi|\hat{F}|\Psi\rangle.\end{aligned}$$

Itt $\{\Phi_i\}$ egy tetszőleges ortonormált bázis. Egy operátor várható értéke úgy fejezhető ki, mint az operátor és az állapot sűrűségoperátora szorzatának spúrja.

A sűrűségoperátor másik fontos tulajdonsága előtűnik, ha az \hat{F} operátor k -adik sajátértékének mérési valószínűségét megadó képletben felismerjük $\hat{\Gamma}$ -t:

$$p_k = |C_k|^2 = |\langle\psi_k|\Psi\rangle|^2 = \langle\psi_k|\Psi\rangle\langle\Psi|\psi_k\rangle = \langle\psi_k|\hat{\Gamma}|\psi_k\rangle$$

Szavakban: az \hat{F} operátor sajátvektorainak bázisán a $\hat{\Gamma}$ sűrűségoperátor diagonális mátrixeleme megadja a k -adik sajátérték mérésének valószínűségét.

Gyakran tekintjük a sűrűségoperátor mátrixreprezentációját. Ehhez a szokásos definícióval juthatunk:

$$\Gamma_{ji} = \langle\Phi_i|\hat{\Gamma}|\Phi_j\rangle = \langle\Phi_i|\Psi\rangle\langle\Psi|\Phi_j\rangle = C_i^* C_j$$

ahol a C_i együtthatók a

$$\Psi = \sum_i C_i \Phi_i$$

sorfejtésben szerepelnek. A Γ_{ji} mátrixot hívjuk (redukálatlan) sűrűségmátrixnak⁶ Az F mennyiség átlagértéke természetesen a mátrixreprezentációban is kiszámítható a szokásos mátrix spúr segítségével:

$$\text{tr } \underline{\underline{F}} \underline{\underline{\Gamma}} = \sum_{ij} F_{ij} \Gamma_{ji} = \sum_{ij} \langle\Phi_i|\hat{F}|\Phi_j\rangle C_i^* C_j = \langle\sum_i C_i \Phi_i|\hat{F}|\sum_j C_j \Phi_j\rangle = \langle\Psi|\hat{F}|\Psi\rangle.$$

⁶Gyakran, kissé pongyolán, a sűrűségoperátort is sűrűségmátrixnak csúfolják.

várható érték
sűrűségoperátorral

sűrűségoperátor
és mérési
valószínűség

sűrűségmátrix

3.1.4 A sűrűségoperátor mozgásegyenlete

Számítsuk ki a $\hat{\Gamma}$ sűrűségoperátor időderiváltját!

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle\langle\Psi| = |\dot{\Psi}\rangle\langle\Psi| + |\Psi\rangle\langle\dot{\Psi}|$$

Fejezzük ki az állapotvektor időderiváltját az időfüggő Schrödinger-egyenletből:

$$|\dot{\Psi}\rangle = \hat{H}|\Psi\rangle/i\hbar$$

és

$$\langle\dot{\Psi}| = -\langle\Psi|\hat{H}/i\hbar$$

amivel

$$\frac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial t} = \hat{H}|\Psi\rangle\langle\Psi|/i\hbar - |\Psi\rangle\langle\Psi|\hat{H}/i\hbar$$

azaz

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\Gamma}}{\partial t} = \hat{H}\hat{\Gamma} - \hat{\Gamma}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\Gamma}]$$

Ez a sűrűségoperátor mozgásegyenlete; nevezik von Neumann egyenletnek vagy Liouville egyenletnek is. A levezetésből látszik, hogy fizikai tartalma analóg az operátorok Heisenberg-féle mozgásegyenletével.

3.1.5 Kevert állapot sűrűségoperátora

Egy rövid kitekintés erejéig foglalkozzunk egy olyan problémával, ami igazából a statisztikus kvantumelmélet tárgykörébe tartozik. Tegyük fel, hogy az általunk vizsgált rendszer nem egy molekulából áll, hanem nagyon sokból. Ehelyett azt is gondolhatjuk, hogy egy molekulánk van, de azon nagyon sokszor ismételt méréseket hajtunk végre⁷. Most a sok-molekulás terminológiát fogjuk alkalmazni.

Ha az összes molekula mind ugyanabban a Ψ állapotban van, tiszta állapotról beszélünk⁸. Ekkor a rendszer sűrűségoperátora megfelel annak, amit az előző pontban egyetlen kvantumrendszer kapcsán mondtunk; most azt érdemes kiemelni, hogy $\hat{\Gamma}$ idempotens operátor.

⁷Azt hogy ez két dolog, tehát az időátlag meg a sokaságra vett átlag azonos, ergodikus hipotézisnek hívják.

⁸Ennek a sokaság szempontjából vett tiszta állapotnak semmi köze sincs a 2.6.4 pontban említett sajátállapothoz.

Ha azonban a molekulák p_i valószínűséggel találhatók a Ψ_i állapotban, ahol persze $\sum p_i = 1$, akkor a teljes rendszer sűrűségoperátora:

$$\hat{\Gamma} = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$$

Ez a sűrűségoperátor is hermitikus, és a spúrja is 1 marad:

$$\text{Tr } \hat{\Gamma} = \sum_{ij} p_i \langle\Psi_j|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \sum_i p_i = 1.$$

A sűrűségoperátor mozgásegyenletének linearitásából azonnal adódik, hogy a kevert állapot sűrűségoperátora ugyanazt a mozgásegyenletet követi, mint a j -edik állapot $\hat{\Gamma}_j = |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|$ sűrűségoperátora:

$$i\hbar\dot{\hat{\Gamma}} = i\hbar \sum_j p_j \dot{\hat{\Gamma}}_j = \sum_j p_j [\hat{H}, \hat{\Gamma}_j] = [\hat{H}, \sum_j p_j \hat{\Gamma}_j] = [\hat{H}, \hat{\Gamma}]$$

Fontos különbség azonban, hogy a sűrűségoperátor most nem idempotens:

$$\hat{\Gamma}^2 = \sum_{ij} p_i p_j |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j| = \sum_i p_i^2 |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \neq \hat{\Gamma}$$

Az is látszik, hogy az egyenlőség csak $p_i^2 = p_i$ esetén állna fenn (minden i -re), ami $p_i = 0, 1$, azaz tiszta állapot esetén teljesülhet. A sűrűségoperátor idempotenciától való eltérése tehát a sokaság állapotának kevertségét méri.

Közvetlen behelyettesítéssel meggyőződhetünk, róla, hogy kevert sokaság esetén is érvényes az $\langle A \rangle = \text{Tr} \hat{A} \hat{\Gamma}$ formula. Valóban,

$$\langle A \rangle = \sum_j p_j \langle \hat{A} \rangle_j = \sum_j p_j \text{Tr}(\hat{A} \hat{\Gamma}_j) = \text{Tr}(\hat{A} \underbrace{\sum_j p_j \hat{\Gamma}_j}_{\hat{\Gamma}}) = \text{Tr} \hat{A} \hat{\Gamma}.$$

3.1.6 Spektrálfelbontás sűrűségoperátorokkal

Matematikából tanultuk, hogy egy hermitikus operátort elő tudunk állítani a sajátvektoraiból felépített projektorok sajátértékekkel vett lineárkombinációi segítségével. Ha $\hat{A}\Psi_i = a_i\Psi_i$, akkor

$$\hat{A} = \sum_i a_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|.$$

diszkrét
spektrálfelbontás

Ezt neveztük spektrálfelbontásnak. A $|\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$ sajátprojektort az előző pontban az i -edik állapothoz tartozó sűrűségoperátornak hívtuk, és $\hat{\Gamma}_i$ -vel jelöltük:

$$\hat{A} = \sum_i a_i \hat{\Gamma}_i.$$

Folytonos spektrum esetén írjuk a sajátértékegyenletet⁹

$$\hat{A} \Psi(k) = a(k) \Psi(k)$$

folytonos
spektrálfelbontás

alakba. A spektrálfelbontásban szereplő szummából most integrál lesz:

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) |\Psi(k)\rangle\langle\Psi(k)| dk$$

Vezessük be a k állapothoz tartozó sűrűségoperátort:

$$\hat{\Gamma}(k) = \Psi(k)\Psi^*(k)$$

amivel a folytonos spektrálfelbontás a

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{\infty} a(k) \hat{\Gamma}(k) dk \quad (3.2)$$

tömör alakot ölti.

3.1.7 A Schrödinger-egyenletről

Az idő, mint operátor

Ha eljátszunk azzal a gondolattal, hogy az időt, mint fizikai mennyiséget, a korábban mondottakkal ellentétben mégiscsak operátorral akarnánk leírni a kvantummechanikában, nyilván folytonos spektrumú operátorra lenne szükségünk. A koordináta-operátor mintájára kézenfekvőnek tűnik a

$$\hat{t}\Psi = t\Psi$$

⁹Vigyázat, itt az absztrakt Hilbert térben vagyunk; a k argumentum most nem a sajátvektor változója, hanem a sajátérték folytonosan változó indexe!

választás. Ha még ezen kívül azt is feltesszük, hogy az idő és az energia operátora között a

$$[\hat{t}, \hat{H}] = \hbar/i$$

kommutációs (kvantálási) szabály is érvényes¹⁰, akkor (2.6) mintájára a \hat{H} operátorra $\hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ adódik, azaz

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi \quad (3.3)$$

ami éppen az időfüggő Schrödinger-egyenlet. Ez az intuitív gondolatmenet Novobátsky Károlytól származik; érdekessége ellenére semmiképpen sem tekinthető a Schrödinger egyenlet "levezetésének" – ezt az egyenletet továbbra is a kvantummechanika egyik, klasszikus megfontolásból nem származtatható alapfeltevésének kell tekintenünk.

A Schrödinger-egyenlet alakjáról

A Schrödinger-egyenlet

$$\dot{\Psi} = \hat{M}\Psi$$

alakja voltaképpen trivialis: azt fejezi ki, hogy az idő szerinti deriválás nem visz ki a Hilbert térből¹¹. Ha tehát mind Ψ , mind $\dot{\Psi}$ eleme a Hilbert térnek, nyilván létezik egy operátor, ami összekapcsolja őket. A szuperpozíció elve miatt ez az operátor ráadásul lineáris kell legyen. Ami nem triviális, az az, hogy ez az operátor épp az energia operátorával áll kapcsolatban: $\hat{M} = \hat{H}/i\hbar$. Ez a tény mutatja a Hamilton-operátor kiemelt szerepét a kvantummechanikában.

Az energia-
operátor kiemelt
szerepe

Normaórzés

Az időfüggő Schrödinger-egyenlet érdekes tulajdonsága, hogy egy állapotvektor időfejlődése során a vektor normája nem változhat meg. Valóban, $\hbar = 1$ egységekben:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi | \Psi \rangle &= \langle \dot{\Psi} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \dot{\Psi} \rangle \\ &= i \langle \hat{H} \Psi | \Psi \rangle - i \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle = 0. \end{aligned}$$

¹⁰Ez értelmes feltevés, mert a klasszikus mechanikában p és x ugyanúgy kanonikusan konjugált párt képez, mint t és $-H$, ami köztük felírható Poisson-zárójelben is megnyilvánul.

¹¹Ezt mondtuk korábban úgy, hogy a Hilbert tér az időfejlődésre nézve zárt.

A Schrödinger-egyenlet formális megoldása

Időfüggetlen Hamilton-operátor esetén formálisan fel tudjuk írni a Schrödinger-egyenlet általános megoldását. A (3.3) formális integrálásával ugyanis:

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t}\Psi(0) \quad (3.4)$$

ahol a $\Psi(0)$ a $t = 0$ pillanatban érvényes megoldás játssza a homogén differenciál-egyenlet szempontjából a határozatlan állandó szerepét, amit a kezdeti feltétel rögzít. Ez az eredmény úgy is interpretálható, hogy ha a rendszer állapotfüggvénye kezdetben (azaz a $t = 0$ időpillanatban) $\Psi(0)$ volt, akkor az

$$\hat{U} = e^{-i\hat{H}t}$$

propagátor

unitér operátor ezt a kezdeti hullámfüggvényt időben fejleszti. Az \hat{U} operátort éppen ezért szokták időfejlesztő operátornak vagy propagátornak is nevezni.

Hangsúlyozzuk, hogy a Schrödinger-egyenlet (3.4) formális megoldása nemcsak a stacionárius állapotfüggvényeket szolgáltatja (vö. a 2.6.7 pont végén mondottakkal). Erről legkönnyebben akkor győződhetünk meg, ha bevezetjük a Hamilton-operátor spektrális felbontását. Diszkrét spektrumot feltételezve:

$$\hat{H} = \sum_n E_n |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|$$

tehát

$$e^{-i\hat{H}t} = \sum_n e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|$$

amit a (3.4) megoldásba téve a

$$\Psi(t) = \sum_n e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle\langle\Phi_n|\Psi_0\rangle = \sum_n C_n e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle$$

lineáris kombinációt kapjuk, ahol a $C_n = \langle\Phi_n|\Psi_0\rangle$ jelölést vezettük be. Felismerve a

$$|\Psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle$$

stacionárius megoldásokat, eredményünk a

$$\Psi(t) = \sum_n C_n |\Psi_n(t)\rangle$$

a Schrödinger-egyenlet általános megoldása

képlettel foglalható össze. Azt látjuk tehát, hogy – időfüggetlen Hamilton-operátor esetén – a Schrödinger-egyenlet általános megoldása a különböző stacionárius megoldások lineáris kombinációjának alakjában írható fel.

A képzetes egység szerepe a Schrödinger-egyenletben

A Schrödinger-egyenletben szereplő i imaginárius egység következtében az időfüggő hullámfüggvények komplexek. Ennek jelentőségét a szeparált, stationárius megoldások példáján érthetjük meg legkönnyebben. Az időfüggő fázisfaktor

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$$

ugyanis soha, semmilyen t időpillanatban nem válik nullává. Van olyan pillanat, amikor a valós, coszinuszos tag éppen zérus, de ekkor a képzetes rész éppen nem az, és fordítva. Ha ez nem így lenne, és előfordulhatna, hogy egy bizonyos t_0 időpillanatban $\Psi(t_0)$ éppen 0 lenne, akkor a (3.4) egyenlet alapján minden további $t > t_0$ esetén a hullámfüggvény 0 maradna, azaz a rendszer megszűnne létezni.

A Schrödinger-egyenlet és az időtükrözés

A mechanika törvényei invariánsak a $t \rightarrow -t$ időtükrözésre. Ez azt jelenti, hogy egy mechanikai mozgás oda-vissza egyaránt megtörténhet. A Newton-féle mozgásegyenletekben, ha azokat $F = m\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2}$ alakban írjuk, ez az idő szerinti második derivált megjelenésében látszik: az egyenlet az idő előjelének váltására nyilvánvalóan invariáns. A Schrödinger egyenlet azonban időben elsőrendű differenciálegyenlet, így felmerül a kérdés, hogy igaz-e az időtükrözés (=reverzibilitás) elve a kvantummechanikában is.

A választ azonnal megkapjuk, ha a (3.3) időfüggő Schrödinger-egyenletbe bevezetjük a $t \rightarrow -t$ helyettesítést:

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

Ennek az egyenletnek vegyük a komplex konjugáltját:

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

Ebből látjuk, hogy a hullámfüggvény komplex konjugáltja ugyanazt a Schrödinger-egyenletet elégíti ki, mint az eredeti hullámfüggvény, ha az idő előjelét megfordítjuk. Mivel azonban a várható értékek invariánsak maradnak Ψ és Ψ^* felcserélésére, azt mondhatjuk, hogy az időtükrözés elve a kvantummechanikában is érvényes.

3.2 Reprezentációk

3.2.1 Mátrixreprezentációk – diszkrét spektrum

A 3.1.2 fejezetben meggyőződünk arról, hogy a kvantummechanika invariáns az állapottér unitér transzformációira. Ezért joggal merül föl a kérdés: mikor milyen unitér transzformációt célszerű választani?

Ha az A fizikai mennyiségre figyelünk, nyilván jól járunk, ha a Hilbert térben az \hat{A} operátor ψ_k sajátvektorait választjuk bázisul, hiszen ekkor \hat{A} mátrixa diagonális lesz. Ez a választás rögzíti az unitér transzformációs szabadsági fokot. Egy másik, mondjuk B fizikai mennyiség mátrixelemei

$$B_{kl} = \langle \psi_k | \hat{B} | \psi_l \rangle$$

csak akkor alkothatnak diagonális mátrixot, ha $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Megtehetjük azonban, hogy ha inkább B -re vagyunk kíváncsiak, \hat{B} sajátfüggvényeit választjuk bázisul. Jelöljük ezeket ϕ_j -vel. Ezen a bázison a

$$B_{jk} = \langle \phi_j | \hat{B} | \phi_k \rangle = b_j \delta_{jk}$$

mátrix lesz diagonális, \underline{A} csak akkor, ha $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Ezen a ponton bevezetjük az alábbi szóhasználatot: ha \hat{A} sajátvektorainak bázisán vagyunk, A-reprezentációról, ha a \hat{B} sajátvektoraién, B-reprezentációról beszélünk.

Mi a kapcsolat a két bázis (a két reprezentáció) között? Nyilván egy unitér transzformáció, hiszen mindkét bázis ortonormált. Ez explicite is belátható, hiszen ha az \hat{A} és \hat{B} sajátfüggvényei közötti kapcsolatot

$$\psi_j = \sum_k U_{jk} \phi_k$$

alakba írjuk (másképp fogalmazva: \hat{A} sajátfüggvényeit sorbafejtjük \hat{B} sajátfüggvényei szerint), akkor az \hat{A} és \hat{B} sajátfüggvények ortonormáltsága miatt az U_{jk} együtthatókra nézve látjuk, hogy

$$\delta_{jk} = \langle \psi_j | \psi_k \rangle = \sum_{lm} U_{jl}^* U_{km} \underbrace{\langle \phi_l | \phi_m \rangle}_{\delta_{lm}} = \sum_l U_{jl}^* U_{kl} = (UU^\dagger)_{kj} = \delta_{kj}$$

Tehát az \underline{U} mátrix valóban unitér.

Egy kiválasztott reprezentációban az operátorokat (végtelen dimenziós) mátrixok ábrázolják. Egy tetszőleges Ψ állapotvektor reprezentációját, a fenti \hat{A} sajátbázisán történő

$$|\Psi\rangle = \sum_k C_k |\psi_k\rangle$$

sorfejtés alapján pedig a C_k együtthatókból, mint komponensekből álló (ugyancsak végtelen dimenziós) vektor valósítja meg. Táblázatosan összefoglalva, A -reprezentáció esetén:

$$\begin{aligned} \hat{A} &\longrightarrow A_{jk} = \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_k \rangle \\ \Psi &\longrightarrow \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \end{aligned}$$

A fenti reprezentációt (az operátorok mátrixaira utalva) szokás mátrix reprezentációnak nevezni. Mátrix reprezentációban a hullámfüggvényeket számokból álló vektor ábrázolja, így kézenfekvő, hogy a skaláris szorzatokat az Euklidészi-térben szokásos

mátrix
reprezentáció

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \sum_j C_j^* D_j$$

kifejezéssel valósítsuk meg (itt C_j a Ψ , D_j a Φ állapotvektor kifejtési együtthatója). Ez egyébként formálisan is adódik, ha a Ψ , Φ ortonormált bázison való kifejtését a skalárszorzatba helyettesítjük. A skalárszorzat szokásos konvenciójának életbentartása végett a ket állapotnak oszlopvektort, a bra állapotnak sorvektort feleltetünk meg.

3.2.2 Mátrixreprezentációk – folytonos spektrum

Az előző pontban mondottak egy-az-egyben akkor érvényesek, ha a reprezentáció alapját képező függvényrendszer, azaz a kiválasztott \hat{A} operátor spektruma, diszkrét. Ezt matematikai szempontból jól mutatják a \sum_k típusú diszkrét összegzések. A kvantummechanikában azonban gyakran találkozunk folytonos

spektrumú operátorokkal – erre példaként már láttuk az impulzus operátort. Ezekben az esetekben az összegzéseket nyilván integrálással kell helyettesíteni, és szükségképpen megváltoznak a hullámfüggvények normálási feltételei is.

Legyen az \hat{A} operátor spektruma folytonos, és az egyszerűség kedvéért terjedjen ki az egész térre. Sajátértékegyenlete ekkor az

$$\hat{A} |\psi(k)\rangle = a(k) |\psi(k)\rangle$$

alakban írható, ahol a sajátállapotok k indexét most, folytonos változóhoz illően, zárójelben tüntettük fel.

Az állapotvektorok reprezentánsai most, a $\psi(k)$ bázison kifejtve folytonos indexű vektorok, azaz tulajdonképpen függvények lesznek; a kifejtési összegzőindex helyett integrált¹² írva:

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} C(k)\psi(k)dk$$

ahol a $C(k)$ együtthatókat $C_k = \langle\psi_k|\Psi\rangle$ mintájára a

$$C(k) = \langle\psi(k)|\Psi\rangle \quad (3.5)$$

Hilbert-térbeli skalárszorzat azonosítja. A folytonos indexű $C(k)$, $D(k)$ vektorok (függvények) skalárszorzatát a $\sum_k C_k^* D_k$ euklidészi skalárszorzat általánosításaképpen az

$$\int_{-\infty}^{\infty} C^*(k)D(k)dk$$

integrállal kell értelmezni¹³.

Egy \hat{B} operátor reprezentációja az \hat{A} operátor sajátvektorainak bázisán az

$$B_{kl} = B(k, l) = \langle\psi(k)|\hat{B}|\psi(l)\rangle$$

¹²Az egyszerűség kedvéért feltettük, hogy a folytonos spektrum kiterjed az egész számegyenesre. Korlátos spektrum esetén az integrál értelemszerűen a szóba jövő intervallumra terjesztendő ki. Ugyanez a helyzet kevert spektrum esetén is: ekkor csak a spektrum folytonos részére vagy részeire integrálunk, a diszkrét állapotokra pedig összegezzük.

¹³Ez érdekes magyarázatot ad arra, hogy voltaképpen miért is értelmeztük a függvények közti skalárszorzatot integrállal!

folytonos indexű mátrix lesz, ami voltaképpen kétváltozós függvénynek tekinthető. Két ilyen folytonos indexű mátrix $\underline{C} = \underline{A} \underline{B}$ szorzatát a $C_{jk} = \sum_l A_{jl} B_{lk}$ szabály mintájára értelemszerűen a

$$C(j, k) = \int_{-\infty}^{\infty} A(j, l) B(l, k) dl$$

integrállal számíthatjuk ki.

A folytonos spektrumhoz tartozó sajátvektorok normálására alább még visszatérünk.

3.2.3 Függvénytérbeli reprezentációk

A kvantummechanika reprezentáció-fogalma a fentiekben tárgyaltnál valamivel gazdagabb. Az állapotvektorok ugyanis ábrázolhatók függvényekkel is. Ez annak felel meg, hogy az absztrakt Hilbert-teret a függvénytérrel (kötött állapotok esetén az L_2 térrel) ábrázoljuk. A függvények független változóinak megvalasztásában bizonyos szabadságunk van: a dinamikai alapmennyiségek közül választhatjuk a koordinátát vagy az impulzust. Látni fogjuk azonban, hogy ez a kibővített reprezentáció-fogalom jól illeszkedik az eddig tárgyalt keretbe, hiszen a folytonos spektrumu operátorok által megvalósított reprezentációkban az állapotvektorok kifejtési együtthatói, mint láttuk, függvények.

A bevezető fejezetben alkalmaztuk azt a reprezentációt, amelyben az állapotvektorokat a részecskék koordinátáitól függő függvények ábrázolták. Ennek a reprezentációnak a megértéséhez foglalkozunk az alapvető dinamikai mennyiségek, az impulzus és a koordináta sajátértékproblémájával.

Impulzus sajátfüggvények

Az impulzus operátorról a 2.6.3 pontban már láttuk, hogy a $p = \hbar k$ impulzusértékhez tartozó sajátfüggvényei az ún. koordinátatérbeli reprezentációban síkhullámok:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}. \quad (3.6)$$

A korábbiakhoz képest az egyetlen újdonság a $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ normálótényező bevezetése. ennek célszerűsége hamarosan kiviláglik.

Koordináta sajátfüggvények

A koordináta operátor sajátértékegyenlete, ha a keresett sajátértéket x' -vel jelöljük:

$$\hat{x}\psi(x) = x'\psi(x).$$

Koordináta reprezentációban azonban, mint a 2.4 fejezetben megbeszéltük, \hat{x} egyszerű szorzóoperátor, tehát:

$$x\psi(x) = x'\psi(x). \quad (3.7)$$

Átrendezve:

$$(x - x')\psi(x) = 0.$$

Ebből látszik, hogy a $\psi(x)$ azonosan 0 minden $x \neq x'$ esetben, $x = x'$ esetén viszont tetszőleges. Ez a tetszőlegesség természetes: a sajátértékegyenlet homogenitásának következménye. Hamarosan látjuk, hogy a koordináta operátor sajátfüggvényét első pillanatra szokatlan módon úgy érdemes normálni, hogy az $x = x'$ pontban szinguláris legyen, mégpedig:

$$\psi(x) = \delta(x - x'). \quad (3.8)$$

A sajátérték-
egyenlet, mint
Stieltjes-integrál

A koordináta operátor sajátértékegyenletét megfogalmazhatjuk Stieltjes-integrál segítségével is. Írjuk le még egyszer a (3.7) sajátértékegyenletet, feltüntetve, hogy $\psi(x)$ épp az x' sajátértékhez tartozik:

$$x\psi(x, x') = x'\psi(x, x').$$

Integráljunk x' szerint

$$x \int \psi(x, x') dx' = \int x' \psi(x, x') dx',$$

és definiáljuk az $F(x, x')$ függvényt a következőképpen:

$$\frac{dF}{dx'} = \psi(x, x').$$

Ekkor a fenti sajátértékegyenlet az

$$x \int dF = \int x' dF$$

Stieltjes integrál alakjában jelenik meg, ahol a dF szimbólum az x' koordináta szerinti differenciált jelöli. Ez utóbbi egyenlet megoldása:

$$F = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{ha } x' < x \\ 1 & \text{ha } x' > x \end{array} \right\} = \Theta(x' - x).$$

A koordináta sajátfüggvény pedig:

$$\psi(x, x') = \frac{d\Theta(x' - x)}{dx'} = \delta(x' - x),$$

természetesen a korábbi eredmény.

Kapcsolat \hat{p} és \hat{x} sajátfüggvényei között

Vizsgáljuk a koordináta sajátfüggvények Fourier-transzformációját! A Dirac-delta alaptulajdonsága miatt:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx'} \delta(x - x') = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}.$$

A transzformáció inverze:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx'} \right) dk = \delta(x - x')$$

ahol a Dirac-delta függvény

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ikx'} dk = 2\pi \delta(x - x')$$

integráلهőállításának ismert formuláját alkalmaztuk.

A koordináta és az impulzus operátorok sajátfüggvényei tehát Fourier-transzformált párban állnak egymással.

Impulzustérbeli reprezentáció

Az absztrakt kvantummechanika ekvivalens ábrázolását megvalósíthatjuk úgy is, ha az állapottér vektorainak nem a koordinátától, hanem az impulzustól függő $\phi(p)$ függvényeket feleltetünk meg. Ekkor a 2.3 Heisenberg-féle felcserélési törvény a

$$\hat{p}\phi(p) = p \cdot \phi(p) \quad (3.9)$$

\hat{p} szorzóoperátor és az

$$\hat{x}\phi(p) = i\hbar \frac{\partial \phi(p)}{\partial p} \quad (3.10)$$

\hat{x} differenciál-
operátor operátorokkal elégíthető ki, hiszen

$$(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\phi(p) = p \cdot i\hbar\phi' - \underbrace{i\hbar \frac{\partial}{\partial p}(\phi \cdot p)}_{i\hbar\phi' \cdot p + i\hbar\phi} = -i\hbar\phi(p) = \frac{\hbar}{i}\phi(p).$$

Ebben a reprezentációban tehát a koordináta és az impulzus operátorai mintegy szerepet cseréltek.

Az impulzus operátor sajátfüggvényei az impulzus térben most a

$$p\phi(p) = p'\phi(p)$$

egyenletből adódnak, hiszen \hat{p} most egyszerű szorzóoperátor. Ez az egyenlet teljesen analóg (3.7)-vel. Megoldása tehát

$$\phi(p) = \delta(p - p'). \quad (3.11)$$

Ha a koordináta-operátor sajátértékegyenletét akarjuk impulzus térben felírni, a (3.10) alak miatt az

$$i\hbar \frac{\partial \phi}{\partial p} = x\phi(p)$$

differenciálegyenletet nyerjük, melynek megoldása:

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ixp} \quad (3.12)$$

Látjuk, hogy a koordinátatérbeli reprezentációhoz hasonlóan sem a koordináta, sem az impulzus sajátfüggvénye nem eleme az L_2 térnek. Kettejük között azonban

itt is a Fourier-transzformáció teremti meg a kapcsolatot:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixp} \delta(p - p') dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ixp'}$$

ill. az inverz transzformáció:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ixp'} \frac{e^{-ixp}}{\sqrt{2\pi}} dx = \delta(p - p').$$

Az is nyilvánvaló, hogy a koordináta- és impulzussajátfüggvények impulzus-representációban sem elemei a négyzetesen integrálható függvények terének.

A koordináta- és impulzus-sajátfüggvények teljessége

Könnyen meg tudjuk mutatni, hogy a \hat{p} és az \hat{x} operátorok sajátfüggvényei teljes rendszert alkotnak. Ehhez csak a matematikában tanult

$$\sum_k \varphi_k^*(x) \varphi_k(x') = \delta(x - x')$$

teljességi relációt kell adaptálnunk a folytonos spektrum esetére, a szummázást megint integrálással cserélve fel:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi^*(x, k) \varphi(x', k) dk = \delta(x - x')$$

Ha ezt most a (3.8) koordináta sajátfüggvényekre alkalmazzuk, látjuk, hogy a reláció triviálisan kielégül:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x, k) \delta(x', k) dk = \delta(x - x') \quad (3.13)$$

Hasonlóképpen, ha a (3.6) képletben megadott impulzus sajátfüggvényekre próbáljuk ki

A koordináta
sajátfüggvények
teljessége

Az impulzus
sajátfüggvények
teljessége

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikx} e^{ikx'} dk}_{2\pi \delta(x-x')} = \delta(x-x'), \quad (3.14)$$

látjuk, hogy a síkhullámok is teljes (és ortogonális) rendszert alkotnak a függvényterben.

delta-normálás

Még egyszer hangsúlyozzuk, hogy sem a koordináta, sem az impulzus operátorának sajátfüggvényei nem négyzetesen integrálható függvények. Mégis, a (3.13)–(3.14) képletek úgy tekinthetők, mint a négyzetesen integrálható függvények esetében érvényes $\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle = 1$ normálási feltétel folytonos spektrumra történő általánosításai. Ebben az értelemben mondhatjuk, hogy a koordináta- és az impulzus-sajátfüggvények ortonormált rendszer alkotnak.

3.2.4 Koordináta- és impulzus-reprezentáció

\hat{x} -reprezentáció

Válasszuk most az \hat{x} operátor sajátfüggvényeit reprezentációnk bázisául, és keressük meg a (3.5) formula alapján a hullámfüggvény C együtthatóit. Kapjuk:

$$|\Psi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} C(x') \delta(x-x') dx'$$

ahol

$$C(x') = \langle \delta(x-x') | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x') \Psi(x) dx = \Psi(x')$$

Azt találtuk, hogy a $C(x)$ reprezentáció maga a $\Psi(x)$ hullámfüggvény.

\hat{p} -reprezentáció

Hasonlóképpen szerkeszthetjük meg a Ψ hullámfüggvény reprezentációját a \hat{p} operátor (3.6) sajátfüggvényei szerint. Válasszunk olyan egységrendszert, amelyben $\hbar = 1$. Megint a (3.5) formulát alkalmazva:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{ipx} dp$$

ahol

$$C(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \langle e^{ipx} | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx} \Psi(x) dx = \Phi(p),$$

amit azért jelöltünk $\Phi(p)$ -vel, mert ez maga a p -térbeli hullámfüggvény.

Azt a fontos eredményt kaptuk tehát, hogy bármely absztrakt Hilbert-térbeli Ψ hullámfüggvény koordináta- és impulzustérbeli reprezentációi Fourier-transzformált párokat alkotnak:

$$\begin{aligned}\Phi(p) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx} \Psi(x) dx \\ \Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} \Phi(p) dp\end{aligned}\quad (3.15)$$

Kapcsolat
 $\Psi(x)$ és $\Phi(p)$
közt

amit a tömör

$$\Psi(x) = \hat{\mathcal{F}}\Phi(p) \quad \Phi(p) = \hat{\mathcal{F}}^{-1}\Psi(x)$$

operátoros jelöléssel is memorizálhatunk.

A koordináta- és impulzusreprezentáció fenti szerkesztése során a sajátfüggvények koordináta-térben érvényes alakjából indultunk ki. Ez, természetesen, nem kötelező: tekinthetjük az impulzus-térben érvényes (3.11)–(3.12) sajátfüggvény-képleteket is. Ekkor, a koordináta operátor sajátfüggvényei szerint történő fenti levezetés pl. így módosul:

$$|\Phi\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} C(x) \left| \frac{e^{-ipx}}{\sqrt{2\pi}} \right\rangle dx,$$

amiből

$$C(x) = \left\langle \frac{e^{-ipx}}{\sqrt{2\pi}} \middle| \Phi \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ipx} \Phi(p) dp = \Psi(x),$$

Tehát a $\Phi(p)$ és $\Psi(x)$ kapcsolatára vonatkozó eredmény ugyanaz.

3.2.5 Valószínűségi interpretáció impulzustérben

A koordinátatérben megtanultuk, hogy diszkrét eloszlás esetén a k -adik sajátérték mérésének valószínűsége, ha a hullámfüggvény a $\Psi = \sum_k C_k |k\rangle$ kevert állapotban van, $p_k = |C_k|^2$. Ha ezt az x koordináta mérésére alkalmazzuk, az

egyetlen különbség abból adódik, hogy a spektrum folytonos. Az x hely dx környezetében tartózkodás valószínűsége tehát:

$$p(x) = |C(x)|^2 = |\Psi(x)|^2 = \rho(x),$$

szintén a korábban mondottaknak megfelelően.

Mit látunk impulzustérbeli reprezentációban? A Φ hullámfüggvényt az impulzussajátfüggvények szerint kifejtve:

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p) e^{ipx} dp.$$

Itt $C(p)$ a p impulzus mérésének amplitúdója, ami az előző pontban mondottak miatt megegyezik a $\Phi(p)$ impulzustérbeli hullámfüggvénnyel. Ezért a

$$\rho(p) = \Phi^*(p)\Phi(p) = |\Phi(p)|^2$$

függvény az *impulzussűrűség*: $\rho(p)dp$ adja meg annak a valószínűségét, hogy a részecske impulzusa a p körüli dp intervallumba esik. Más, hasonló elnevezések: impulzuseloszlás, impulzusspektrum.

impulzussűrűség

3.2.6 Operátorok értelmezési tartománya

A bevezető részben említettük, hogy a fizikai mennyiségek operátorai nem feltétlenül vannak az egész Hilbert tér fölött értelmezve. Vizsgáljuk most a dinamikai alammennyiségek operátorainak értelmezési tartományát a koordináta-térbeli reprezentációban. Ha kötött állapotokkal foglalkozunk, azt kell tanulmányoznunk, hogy az L_2 függvényter elemei közül melyekre hathatnak az operátorok.

A \hat{p} operátor értelmezési tartománya

Mivel

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx},$$

Az impulzus operátor csak differenciálható függvények fölött van értelmezve. Sőt, ha meg akarjuk követelni, hogy \hat{p} ne csak egyszer hathasson a függvényre, hanem

$$\hat{p}^n \psi(x)$$

is értelmes legyen, akkor elvben csak n -szer (akár végtelen sokszor) differenciálható függvények tartozhatnak az impulzus operátor értelmezési tartományába. Ez meglehetősen szigorú követelmény, hiszen az L_2 térben végtelen sok nem deriválható függvény létezik – a deriválhatóság elromlása ugyanis nem rontja el az integrálhatóságot. Meg is szoktuk követelni, hogy a hullámfüggvényeink folytonosak és folytonosan deriválhatóak legyenek, még akkor is, ha egyes fizikai mennyiségeknek, pl. a potenciálnak, szakadása van.

Ugyanakkor ebből a szigorú követelményből a kémiában kicsit engednünk kell. Az a helyzet ugyanis, hogy a molekulák hullámfüggvényei soha nem deriválhatóak az atommagok helyén (ez az ún. cusp-tétel, ld. a későbbi elméleti kémiai tanulmányokat). Ez a Hamilton-operátor Coulomb ($1/r$) típusú singularitásának következménye, és 3 dimenzióban nem okoz komolyabb matematikai problémát. Mégis, helyesebb azt mondani, hogy a hullámfüggvények egy nullmértékű halmaztól eltekintve legyenek deriválhatóak.

A
hullámfüggvény
majdnem min-
denütt
folytonosan
deriválható

Az \hat{x} operátor értelmezési tartománya

A koordináta operátor értelmezési tartományának vizsgálatakor egészen más szempontot kell figyelembe venni. Itt az okozhat problémát, hogy ha egy $\psi(x)$ hullámfüggvény négyzetesen integrálható, abból nem következik, hogy a

$$\phi = \hat{x}\psi(x) = x\psi(x)$$

függvény is az. Ez az ugyancsak komoly matematikai probléma azért nem okoz bajt a gyakorlatban, mert a kötött állapotok hullámfüggvényei exponenciálisan vagy annál gyorsabban csengenek le nagy x értékek esetében. Az e^{-x} exponenciális lecsengést pedig egy x^n szorzó szerencsére nem tudja elrontani: az $x^n e^{-x}$ függvény is négyzetesen integrálható pl. a $(0, \infty)$ intervallumon.

A felcserélési törvény érvényességéről

A fentiekből nyilvánvaló, hogy a

$$\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p} = \frac{\hbar}{i}$$

Heisenberg-féle felcserélési törvénynek csak a \hat{p} és a \hat{x} operátorok közös értelmezési tartománya fölött van értelme. E megszorítás figyelmen kívül hagyása

matematikai képtelenségre vezet. Vegyük pl. a felcserélési törvény spúrját! Ha az értelmezési tartomány a teljes tér lenne, $\text{Tr}(\hat{p}\hat{x}) = \text{Tr}(\hat{x}\hat{p})$ volna, ami azt eredményezné hogy $0 = \text{Tr}\frac{\hbar}{i} = \infty$, ami ellentmondás¹⁴.

Azok a fizikai mennyiségeket leíró operátorok, amelyek p -ből és x -ből épülnek föl, mint pl. a Hamilton-operátor, szintén csak a koordináta és impulzusoperátorok közös értelmezési tartományán vannak definiálva.

Szerencsére a \hat{p} és az \hat{x} operátorok közös tartománya mindenütt sűrű az L_2 térben; számos olyan végtelen függvényrendszer létezik, amely beleesik ebbe a közös tartományba, és segítségükkel más függvényeket elő tudunk állítani. Ezért az x -szel való szorzás és az x szerinti deriválás operátorainak alkalmazása nem okoz gyakorlati problémát a kvantummechanikában. Ugyanakkor matematikai szempontból nyilván megnyugtatóbb, ha ezt a törvényt átírjuk olyan alakba, amely az egész tér fölött érvényes. Ezt a 3.2.8 fejezetben fogjuk megtenni, ám előbb még meg kell ismerkednünk az impulzus operátor egy fontos tulajdonságával.

3.2.7 Az impulzus operátor szerepe koordinátatérben

Tekintsünk egy $\psi(x)$ hullámfüggvényt, és annak egy kis ε -nal való eltolását, a $\psi(x + \varepsilon)$ függvényt. A Taylor sorfejtés segítségével $\hbar = 1$ egységekben a következőt találjuk:

$$\begin{aligned} \psi(x + \varepsilon) &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\varepsilon^k}{k!} \frac{\partial^k}{\partial x^k} \psi(x) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\varepsilon)^k}{k!} \underbrace{\frac{1}{i^k} \frac{\partial^k}{\partial x^k}}_{\hat{p}^k} \psi(x) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(i\varepsilon\hat{p})^k}{k!} \psi(x) \\ &= e^{i\varepsilon\hat{p}} \psi(x) = \hat{U} \psi(x) \end{aligned}$$

¹⁴Ez a paradoxon melleleg azt is bizonyítja, hogy a Heisenberg-féle felcserélési törvények nem elégíthetők ki véges mátrixokkal, hiszen a spúrképzés érzéketlen a véges mátrixok szorzatának sorrendjére. Külön tudománytörténeti érdekesség, hogy Heisenberg mégis mátrixokat nézegetve fedezte fel ezt a természettörvényt, ám ezek végtelen dimenziós mátrixok voltak.

ahol bevezettük az $\hat{U} = e^{i\varepsilon\hat{p}}$ unitér eltolási operátort. Azt látjuk tehát, hogy az x térbeli eltolást megvalósító \hat{U} operátor exponenciális alakjában megjelenik az impulzus operátora. Ha most infinitézimálisan kicsiny ε eltolásra gondolunk, az exponenciális sorfejtésében megállhatunk az első tagnál:

$$\psi(x + \varepsilon) = e^{i\varepsilon\hat{p}} \psi(x) = (1 + i\varepsilon\hat{p} + \dots)\psi(x) = \psi(x) + i\varepsilon\hat{p}\psi(x) + \dots,$$

tehát az infinitézimális eltolást az $i\hat{p}$ operátor segítségével tudjuk megvalósítani. Azt mondjuk, hogy az impulzus operátor az eltolás infinitézimális generátora.

eltolási
operátor

3.2.8 A felcserélési törvények exponenciális alakja

Tudjuk, hogy az L_2 térben a $(\hat{p}\hat{x} - \hat{x}\hat{p})\phi = -i\phi$ Heisenberg-féle felcserélési törvény nem állhat fenn minden ϕ -re. Mint láttuk, ennek egyik oka az, hogy a $\hat{p}\phi \notin L_2$ eset előfordulhat $\phi \in L_2$ esetén is. Az előző pontban ugyanakkor a \hat{p} operátort kapcsolatba hoztuk az

$$\hat{U} = e^{i\alpha\hat{p}}$$

eltolási operátorral, amely viszont az egész L_2 tér fölött értelmezve van¹⁵. Hasonlóképpen a koordináta operátor unitér exponenciálisának is értelmesnek kell lennie az egész tér fölött. Ezért természetes ötlet megvizsgálni, hogy milyen felcserélési törvénynek tesznek eleget az exponenciális operátorok.

Ennek érdekében induljunk ki a koordináta operátor spektrálfelbontásából. A (3.2) képlet alapján, mivel az \hat{x} operátor sajátértékei megegyeznek a koordináta értékekkel:

$$\hat{x} = \int_{-\infty}^{\infty} x' \hat{\Gamma}(x') dx'$$

A spektrálfelbontás tulajdonságai alapján az exponenciális unitér operátor:

$$e^{i\beta\hat{x}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\beta x'} \hat{\Gamma}(x') dx'$$

¹⁵Ennek elfogadásához gondolhatunk arra, hogy $\hat{U}^\dagger\hat{U}$ az egységoperátor, vagy egyszerűen arra, hogy bármely függvényt el lehet tolni ε -nal, anélkül, hogy négyzetes integrálhatóságát megváltoztatnánk.

bármely β -ra. Tekintsünk most egy α -val történő eltolást, és transzformáljuk ezt az operátort az $\hat{U} = e^{i\alpha\hat{p}}$ unitér operátorral:

$$\hat{U}e^{i\beta\hat{x}}\hat{U}^\dagger = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\beta x'} \hat{U}\hat{\Gamma}(x')\hat{U}^\dagger dx'$$

A sűrűségoperátor a sajátfüggvényekből épül fel, így az eltolás hatására a

$$\hat{U}\hat{\Gamma}(x')\hat{U}^\dagger = \Gamma(x' - \alpha)$$

képlettel transzformálódik. Ezt az előző képletbe téve és az integrálban elvégezve a $t = x' - \alpha$ helyettesítést, a

$$\hat{U}e^{i\beta\hat{x}}\hat{U}^\dagger = e^{i\alpha\beta} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\beta t} \hat{\Gamma}(t) dt}_{e^{i\beta\hat{x}}}$$

eredményre jutunk, ahol felismertük $e^{i\beta\hat{x}}$ t -vel kifejezett spektrálfelbontását. Végül az egyenletet jobbról \hat{U} -val szorozva az

$$e^{i\alpha\hat{p}}e^{i\beta\hat{x}} = e^{i\alpha\beta} e^{i\beta\hat{x}} e^{i\alpha\hat{p}}$$

Weyl-féle
felcserélési
törvény

eredményt nyerjük, ami a két exponenciális operátor keresett felcserélési szabálya¹⁶. Ezt az egész L_2 tér fölött értelmes képletet Weyl-féle felcserélési szabályként szokták emlegetni. A most bemutatott levezetést koordináta-representációban végeztük, de másképpen is végrehajtható: a gyakorlaton pl. a Baker-Campbell-Hausdorff (BCH) sorfejtéssel kaptuk meg. Abból a levezetésből jól látszik, hogy a Weyl-féle felcserélési törvény bármely representációban érvényes, így a Heisenberg-féle alak általánosításának tekinthető. Ha az exponenciálisokat Taylor-sorba fejtjük, az $\mathcal{O}(\alpha\beta)$ tag együtthatói éppen a Heisenberg-féle felcserélési relációt adják vissza.

A felcserélési törvény egész Hilbert tér fölött érvényes Weyl-féle alakját matematikailag precízebbnek értezhetjük, mint a Heisenberg-félét, amely csak

¹⁶Ez a "felcserélés" az α, β értékektől függően hol kommutálás (ha $e^{i\alpha\beta} = -1$), hol antikommutálás (ha éppen $e^{i\alpha\beta} = 1$), hol valamilyen "általánosított kommutátornak" tekinthető, ami nemcsak felcserél, hanem még szoroz is egy fázisfaktorial.

egy altéren érvényes. Ugyanakkor jól látszik, hogy közvetlenül ebből az exponenciális alakból bizony nehéz lenne olyan reprezentáló operátorokat vagy mátrixokat találni, amelyekre a kvantummechanika praktikus verzióját alapozhatnánk. A \hat{p} és az \hat{x} operátorokkal dolgozva viszont szerencsénk volt, mert könnyen be tudtuk vezetni a Heisenberg-képletet reprezentáló szorzó- és differenciáloperátorokat. Tanulságos lehet elgondolkozni azon, hogy a természettudományok fejlődésekor milyen viszonyban van egymással az innováció és a matematikai precizitás.

3.2.9 Az időfüggő Schrödinger-egyenlet reprezentációi

A 2. fejezetben az időfüggő Schrödinger-egyenletet kimondottan a koordináta-térben vizsgáltuk, holott magát az egyenletet először a (2.33) reprezentáció-független alakban írtuk fel. Most a szabad részecske példáján vizsgáljuk meg a koordináta- és az impulzustérbeli leírás különbözőségét.

Reprezentáció koordinátatérben

A Hamilton-operátor (2.11) alakját figyelembe véve, a koordináta-térbeli reprezentációban a Schrödinger-egyenlet a

$$i\hbar\dot{\Psi}(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + \hat{V}\Psi(x, t)$$

alakot ölti. Szabad részecske esetén egy dimezióban ez a

$$i\hbar\dot{\Psi} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$$

parciális differenciálegyenletre egyszerűsödik. Ennek szeparált (szorzat alakú), stationárius megoldása:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-i\omega t}e^{ikx} \quad (3.16)$$

ahol k tetszőleges valós szám, $\omega = \hbar k^2/2m$ és a síkhullámot a szokásos módon normáltuk. A szabad részecske impulzusa $p = \hbar k$, energiája $E = \hbar\omega = p^2/2m$.

Reprezentáció impulzustérben

Ha a (2.33) Schrödinger-egyenletet az operátorok (3.9-3.10) alakjának segítségével reprezentáljuk, az alábbi alakot nyerjük:

$$i\hbar\dot{\Phi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \Phi(p, t) + \hat{V}(\hat{x})\Phi(p, t),$$

ami szabad részecske esetén

$$i\hbar\dot{\Phi}(p, t) = \frac{p^2}{2m} \Phi(p, t).$$

Mivel most p egyszerű szorzó operátor, vegyük észre, hogy ez az egyenlet közönséges, nem parciális differenciálegyenlet. Megoldását azonnal fel tudjuk írni:

$$\Phi(p, t) = \Phi(p, 0)e^{-ip^2t/2m\hbar} = \Phi(p, 0)e^{-i\omega t} \quad (3.17)$$

ahol a homogén egyenlet által megengedett határozatlan együtthatót a $t = 0$ pillanatban érvényes kezdeti feltétel segítségével rögzítettük. A szabad részecske hullámfüggvényének ez az alakja általánosabb (3.16)-nál, mert ebben a levezetésben nem tételeztük föl a hullámfüggvény stacionaritását. A különbséget jól tudjuk érzékeltetni, ha meggondoljuk, hogy az impulzustérbeli hullámfüggvényt a koordinátatérbeliből Fourier-transzformációval is megkaphatjuk. A (3.15) transzformációs képlet alapján:

$$\Phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ipx} \Psi(x, t) dx = \frac{1}{2\pi} e^{-i\omega t} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(k-p)x} dx}_{2\pi\delta(k-p)} = \delta(k-p)e^{-i\omega t}.$$

Ez az eredmény megfelel (3.17)-nek, ha az utóbbiban a

$$\Phi(p, 0) = \delta(k-p)$$

megszorítással élünk, azaz a kezdeti állapot éppen impulzus-sajátfüggvény. Ez a megszorítás pontosan azt jelenti, hogy partikuláris megoldásként a stacionárius hullámfüggvényt tekintjük, hiszen a szabad részecske esetében az impulzus-sajátfüggvény egyben energiasajátfüggvény is.

A Schrödinger-egyenlet rendűségéről

Az időfüggő Schrödinger egyenlet időben elsőrendű, térben – koordináta-reprezentációt alkalmazva – másodrendű differenciálegyenlet. Erre a tényre a fizikai háttér ismeretében szemléletes magyarázat adható.

Idézzük fel a Planck-féle $E = h\nu = \hbar\omega$ összefüggést, valamint a $\hbar k = p$ relációt, és tekintsünk egy szabad elektront. Ezt leírja a

$$\psi \sim e^{i(kx - \omega t)}$$

alakú hullámfüggvény, amely térben és időben is periodikus. A tér és idő szerinti deriváltakat felírva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= ik\psi \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -i\omega\psi \end{aligned}$$

Mínt hogy $\omega = E/\hbar$ és $k = p/\hbar$,

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} &= p\psi \\ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -E\psi \end{aligned} \quad (3.18)$$

Az első egyenletben szereplő differenciál-operátort kétszer alkalmazva írhatjuk, hogy

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = p^2 \psi,$$

és mivel $p^2 = 2mE$,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi,$$

ezt összevetve az (3.18) egyenlettel kapjuk, hogy

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

ami éppen a szabad részecske időfüggő Schrödinger egyenlete.

Chapter 4

A kvantumozscillátor

4.1 A harmonikus oszcillátor

4.1.1 A Hamilton-operátor koordináta- és impulzustérben

4.1.2 Az oszcillátor differenciálegyenletének megoldása

4.1.3 Abszorpció- és emisszióoperátorok

4.2 Anharmonikus oszcillátor

4.2.1 Anharmonikus sorfejtés

4.2.2 A Morse-oszcillátor

Chapter 5

Nemklasszikus viselkedés

5.1 Határozatlansági reláció

5.1.1 Fizikai mennyiségek szórása

Valószínűségszámítási alapok

Tekintsünk egy valószínűségeloszlást, amelyben p_k valószínűséggel következnek be az a_k események. Ennek az eloszlásnak az i -edik momentumát az

$$m_i = \sum_k p_k a_k^i$$

képlettel definiáljuk. Ebből látszik, hogy a nulladik momentum egyszerűen a valószínűségek normája:

$$m_0 = \sum_k p_k = 1,$$

az első momentum pedig a várható érték:

$$m_1 = \sum_k p_k a_k = \langle a \rangle.$$

Az alábbiakban különös figyelmet fogunk az

$$m_2 = \sum_k p_k a_k^2$$

második momentumra fordítani.

Definiáljuk az ún. centrális momentumokat, mint a valószínűségi változó várható értékétől való eltérés momentumait:

$$M_i = \sum_k p_k (a_k - \langle a \rangle)^i$$

Látszik, hogy az első centrális momentum mindig nulla:

$$M_1 = \sum_k p_k (a_k - \langle a \rangle) = \sum_k p_k a_k - \langle a \rangle \sum_k p_k = 0$$

A második centrális momentum viszont

$$M_2 = \sum_k p_k (a_k - \langle a \rangle)^2 = \sum_k p_k a_k^2 - 2\langle a \rangle \sum_k p_k a_k + \langle a \rangle^2 \sum_k p_k = m_k - \langle a \rangle^2$$

Más jelöléssel:

$$M_2 = \langle (a - \langle a \rangle)^2 \rangle = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$$

A második centrális momentum az átlagértéktől való eltérések négyzetének átlaga, így azt méri, mennyire szórnak az adatok az átlag körül. Találón szórásnégyzetnek is nevezik. A szórás értelemszerűen ennek a mennyiségnek a négyzetgyöke:

$$\sigma^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \quad \sigma = \sqrt{\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2}$$

Kvantummechanikai vonatkozások

Legyen A egy fizikai mennyiség. A megfelelő operátor sajátértékegyenlete

$$\hat{A}\psi_k = a_k\psi_k.$$

Tekintsünk egy fizikai rendszert a Ψ hullámfüggvénnyel leírt állapotban, és írjuk fel a A fizikai mennyiség várható értékeit ebben az állapotban. A korábban tanultak szerint

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_k p_k a_k$$

ahol $p_k = |\langle \psi_k | \Psi \rangle|^2$. Az A fizikai mennyiség szórásnégyzetének felírásakor csak annyi teendőnk van, hogy az átlagolást kvantummechanikai értelemben végezzük:

$$\sigma_A^2 = \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^2$$

Ha a Ψ állapot az A fizikai mennyiség szempontjából tiszta, azaz Ψ megegyezik A valamelyik ψ_k sajátfüggvényével, akkor a szórásnégyzet nulla:

$$\sigma_A^2 = \langle \Psi | \hat{A}^2 | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle^2$$

Az is könnyen belátható, hogy σ_A^2 akkor és csak akkor 0, ha Ψ sajátállapota \hat{A} -nak. Ebből a célból helyettesítsük $\hat{A} = \sum_i a_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$ spektrálfelbontását a szórásnégyzet kifejezésébe:

$$\begin{aligned} \sigma_A^2 &= \sum_i a_i^2 \langle \Psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \Psi \rangle - \left(\sum_i a_i \langle \Psi | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \Psi \rangle \right)^2 \\ &= \sum_i a_i |C_i|^2 \left(a_i - \sum_j a_j |C_j|^2 \right), \end{aligned}$$

ahol bevezettük a

$$C_i = \langle \Psi | \phi_i \rangle$$

jelölést. Látjuk, hogy az előző kifejezés *tetszőleges* a_i sajátértékek esetén csak akkor 0, ha $C_i = \delta_{il}$, azaz a Ψ hullámfüggvény, amivel a várható értéket képeztük, megegyezik az \hat{A} operátor valamelyik ϕ_l sajátfüggvényével.

A fentiek alapján tehát a Ψ állapotban valamely fizikai mennyiség értékének határozottságát a fizikai mennyiség operátorának szórásnégyzete szabja meg: sajátállapotban éles, kevert állapotban elkent eloszlás adódik.

Fontos, hogy a konstans eltolás nem változtatja meg a szórásnégyzeteket, tehát egy \hat{A} operátor szórásnégyzete megegyezik az

$$\hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$$

operátor szórásnégyzetével. Ezért az első momentumok explicit kiírásától a gyakorlatban kényelmi okokból sokszor eltekintünk.

5.1.2 A koordináta és az impulzus bizonytalansága

A koordináta és az impulzus operátorok szórásnégyzetére Weyl vezetett le egyszerű összefüggést. Válasszunk két valós, egyébként tetszőleges paramétert,

Weyl-féle bizonytalansági reláció

α -t és β -t, és induljunk ki az alábbi triviális azonosságból:

$$\|\alpha x\psi + \beta\psi'\|^2 \geq 0,$$

ahol ψ' ψ deriváltját jelöli. A normanégyzetet kifejtve:

$$\langle \alpha x\psi + \beta\psi' | \alpha x\psi + \beta\psi' \rangle \geq 0,$$

azaz

$$\alpha^2 \underbrace{\langle \psi | x^2 | \psi \rangle}_A + \beta^2 \underbrace{\langle \psi' | \psi' \rangle}_C + \alpha\beta \underbrace{\left(\langle \psi | x | \psi' \rangle + \langle \psi' | x\psi \rangle \right)}_{-B} \geq 0$$

alakot kapjuk, ami alakilag:

$$A\alpha^2 - B\alpha\beta + C\beta^2 \geq 0,$$

ami tetszőleges α és β értékekre csak akkor teljesülhet, ha

$$4AC \geq B^2. \quad (5.1)$$

Itt azonban A nem más, mint az \hat{x} koordinátaoperátor második momentuma, C pedig az impulzusoperátoré:

$$C = \langle \psi' | \psi' \rangle = \left\langle \frac{i}{\hbar} \hat{p}\psi \left| \frac{i}{\hbar} \hat{p}\psi \right. \right\rangle = \frac{1}{\hbar^2} \langle \psi | \hat{p}^2 | \psi \rangle = \frac{\sigma_p^2}{\hbar^2}.$$

Ami a B paramétert illeti, könnyen belátható, hogy értéke mindig 1:

$$B = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi' dx - \int_{-\infty}^{\infty} \psi'^* x \psi dx = - \int_{-\infty}^{\infty} x (\psi^* \psi)' dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1,$$

ahol vesszővel ($'$) a deriválást jelöltük, és az utolsó lépésben parciális integrálást hajtottunk végre. Az (5.1) egyenlet tehát arra vezet, hogy

$$\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2},$$

Ennek az eredménynek a diszkussziójára az általánosabb Heisenberg-féle gondolatmenet ismertetése után még visszatérünk.

5.1.3 A Heisenberg-féle bizonytalansági reláció

5.2 A hullámcsomag szétfolyása

5.2.1 A lokalizált elektron sorsa

Tekintsünk egy, adott pillanatban az x_0 helyen tartózkodó elektront. Tudjuk, hogy ez azt jelenti, hogy koordináta-mérést hajtottunk végre és az x_0 értéket találtuk. Ilyenkor a hullámfüggvény redukciója következtében az elektron hullámfüggvénye a koordináta operátor sajátfüggvénye:

$$\psi(x) = \delta(x - x_0)$$

A bizonytalansági reláció ebben az esetben, mint megbeszéltük, úgy teljesül, hogy

$$\Delta x = 0 \quad \longrightarrow \quad \Delta p = \infty.$$

Az elektron impulzusa (sebessége) teljesen határozatlan, a részecskének nincs nyugta.

Az adott pillanatban nyugvó elektron sorsát a tanultak alapján nyomon tudjuk követni. Nem kell más hozzá, mint felidézni az időfejlesztő propagátort (ld. a (3.4) egyenletet az 56. oldalon):

$$\Psi(x, t) = e^{-i\hat{H}t} \delta(x - x_0)$$

amit az időfüggő Schrödinger-egyenlet formális integrálásából a

$$\Psi(x, 0) = \delta(x - x_0)$$

választással kaptunk. A Hamilton-operátor spektrális felbontását véve:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \sum_k e^{-iE_k t} |\Phi_k\rangle \underbrace{\langle \Phi_k | \delta(x' - x_0) \rangle}_{\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_k^*(x') \delta(x' - x_0) dx' = \Phi_k^*(x_0)} \\ &= \sum_k \Phi_k^*(x_0) \underbrace{e^{-iE_k t} |\Phi_k\rangle}_{\Psi_k(x, t)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

ahol $\Psi_k(x, t)$ -vel a k -adik stacionárius állapotot jelöltük. Látjuk, hogy az evolváló $\Psi(x, t)$ függvény nem stacionárius állapota a rendszernek.

Kifejtés a szabad részecske állapotai szerint

Legyen a Hamilton-operátor a szabad részecske operátora. Ekkor a spektrálfelbontásában szereplő sajátállapotok

$$\Phi_k = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx},$$

a sajátértékek pedig atomi egységrendszerben ($\hbar = m = 1$)

$$E_k = k^2/2 \quad (5.3)$$

Ezzel a (5.2) hullámfüggvény

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_k \underbrace{e^{-ikx_0}}_{\Phi_k^*(x_0)} \underbrace{e^{-ik^2t/2}}_{e^{-iE_k t}} \underbrace{\frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}}_{\Phi_k(x)} \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_k e^{ik(x-x_0)} e^{-ik^2t/2} \end{aligned}$$

Folytonos spektrumról lévén szó, helyesebb, ha a szummázásról integrálásra térünk át:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(x-x_0)} e^{-ik^2t/2} dk$$

Nyilvánvaló, hogy ez a hullámfüggvény nem normálható (nem integrálható négyzetesen). Ez onnan is látszik, hogy a kiindulásként használt δ függvény nem az, a propagátor pedig, unitér operátor lévén, nem befolyásolja a normát:

$$\langle e^{-i\hat{H}t}\Phi(0) | e^{-i\hat{H}t}\Phi(0) \rangle = \langle \Phi(0) | \Phi(0) \rangle.$$

Noha $\Psi(x, t)$ nem integrálható, a belőle felépíthető sűrűségfüggvényt felírhatjuk:

$$\Psi(x, t)^* \Psi(x, t) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k-k')(x-x_0)} e^{-it(k^2-k'^2)/2} dk dk'$$

Az integrál elvégzése érdekében az

$$y = k - k'$$

helyettesítéssel élünk, amiből

$$k^2 - k'^2 = y^2 + 2k'y$$

is adódik. Kapjuk:

$$\begin{aligned} \Psi(x, t)^* \Psi(x, t) &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)y} e^{-ity^2/2} e^{-itk'y} dy dk' \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(x-x_0)y} e^{-ity^2/2} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-itk'y} dk'}_{2\pi\delta(ty)=2\pi\delta(y)/|t|} dy \\ &= \frac{1}{2\pi t} \end{aligned}$$

($t > 0$). Ez az eredmény nem teljesen korrekt abban az értelemben, hogy egy nem normálható hullámfüggvényből számolt sűrűséget jelenít meg – ennek a következménye a furcsa időfüggés¹ is. Számunkra azonban most csak az a fontos, hogy a $\Psi(x, t)^* \Psi(x, t)$ elektronsűrűség x -től függetlennek adódott: a térben mindenütt egyforma érték. A $t = 0$ időpillanatban δ -függvény szerint élesen lokalizált elektron $t > 0$ esetén azonnal szétszlott az egész térben.

5.2.2 A hullámcsomag szétfolyása

A normálás problémáját úgy tudjuk kikerülni, ha a δ -függvény helyett egy véges, Gauss-függvény alakú hullámcsomagot tekintünk kiindulásnak. Egy ilyen "reális" hullámcsomag lehet például:

$$\Psi(x, t) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{a + i\frac{4t}{a}}} e^{-\frac{2x^2}{a^2 + i4t}} \quad (5.4)$$

Behelyettesítéssel ellenőrizhető, hogy ez a normált függvény minden a érték mellett kielégíti a $i\dot{\Psi} = -\Psi''/2$ potenciálmentes időfüggő Schrödinger egyenletet, tehát annak (nem stacionárius) partikuláris megoldásának tekinthető. Az

¹Az $1/t$ időfüggés úgy mutatja, hogy $\Psi(x, t)^* \Psi(x, t)$ 0-hoz tart az idő múlásával. Ez azonban nem azt jelenti, hogy a megtalálási valószínűségek tartanak a 0-hoz, hiszen a sűrűséget x szerint integrálva ∞ adódna. Itt tehát egy ∞/∞ típusú, rosszul definiált határértékről van szó, ami a kiindulási hullámfüggvény normálhatatlanságának közvetkezménye.

a paraméter a Gauss-függvény exponensét befolyásolja: kis a érték gyorsan lecsengő függvényt, azaz erősen lokalizált részecskét ír le, nagy a érték pedig lassan lecsengő függvényt, azaz elkenet eloszlást jelent.

Számítsuk megint ki a $\Psi(x, t)^* \Psi(x, t)$ elektronsűrűséget:

$$\begin{aligned} \rho(x, t) = \Psi(x, t)^* \Psi(x, t) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{a^2 + \frac{16t^2}{a^2}}} e^{-\frac{2x^2}{a^2 - i4t}} e^{-\frac{2x^2}{a^2 + i4t}} \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{a^2 + \frac{16t^2}{a^2}}} e^{-\frac{2x^2}{a^2 - i4t} - \frac{2x^2}{a^2 + i4t}} \end{aligned}$$

Ha most az exponensben szereplő törteket közös nevezőre hozzuk, és bevezetjük az

$$A(t) = \sqrt{a^2 + \frac{16t^2}{a^2}}$$

jelölést, az alábbi végeredmény adódik:

$$\rho(x, t) = \Psi(x, t)^* \Psi(x, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{A(t)} e^{-\frac{4x^2}{A^2(t)}}.$$

A hullámcsomag szétfolyása

Mivel $A(0) = a$, a $t = 0$ pillanatban az exponens az a paraméter határozza meg, később azonban a megtalálási valószínűség eloszlását az $A(t)$ függvény. A fenti képlet mutatja, hogy akármeekkora a értékből indulunk is ki, ahogy t nő, $A(t)$ egyre nagyobb lesz. Így a magára hagyott részecske az idő múlásával egyre jobban elkenődik (szétfolyik) a térben.

5.2.3 A minimáló hullámcsomag

A Heisenberg-féle bizonytalansági reláció levezetésekor láttuk, hogy a $\Delta p \Delta x$ szorzat legkisebb lehetséges értéke $\hbar/2$. Minél közelebb vagyunk ehhez az elvi korláthoz, annál "klasszikusabb" a részecske viselkedése.

A levezetés során két ponton végeztünk felső becslést. Az egyik a

$$\|f\| \cdot \|g\| \geq | \langle f|g \rangle |$$

Cauchy-Schwartz egyenlőtlenség volt, amely akkor megy át egyenlőségbe, ha

$$f = c g, \tag{5.5}$$

ahol c (általában komplex) konstans. A másik a két vizsgált operátor szimmetrizált szorzata várható értékének elhanyagolása, azaz a

$$\langle \psi | \hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p} | \psi \rangle = 0 \quad (5.6)$$

feltevés volt. A két becslés közti összefüggést az $f = \hat{p}\psi$ és a $g = \hat{x}\psi$ képletek teremtik meg. Ragaszkodjunk a (5.5) összefüggéshez, és vizsgáljuk meg, mi szükséges a második feltétel teljesüléséhez? A (5.6) képletet átalakítva:

$$\begin{aligned} & \underbrace{\langle \hat{p}\psi |}_{f=cg} \underbrace{|\hat{x}\psi\rangle}_g + \underbrace{\langle \hat{x}\psi |}_{g} \underbrace{|\hat{p}\psi\rangle}_{f=cg} = 0 \\ & = (c^* + c)\langle g | g \rangle = 0, \end{aligned}$$

ami akkor teljesül, ha c tisztán képzetes: $c = i\beta$, $\beta \in \mathbb{R}$. Ennek megfelelően a Cauchy-Schwartz egyenlőtlenséget egyenlőséggé kényszerítő (5.5) összefüggést

$$f = i\beta g$$

alakban fogalmazhatjuk. Ez a jelen esetben:

$$\hat{p}\psi = i\beta\hat{x}\psi,$$

ami a \hat{p} , \hat{x} operátorok koordináta-reprezentációban érvényes alakja miatt ($\hbar = 1$ egységekben) a

$$-i\psi'(x) = i\beta x\psi(x)$$

közönséges, elsőrendű, homogén lineáris differenciálegyenletre vezet. A változókat szétválasztva:

$$\frac{d\psi}{\psi(x)} = -\beta x$$

Integrálva:

$$\ln\psi(x) = -\beta x^2/2 + C,$$

azaz

$$\psi(x) = \mathcal{N}e^{-\beta x^2/2},$$

tehát egy alkalmasan normált Gauss-függvény. Az ilyen alakú hullámfüggvény írja le tehát azt a részecskét, amelynek a tulajdonságai annyira klasszikusak, amennyire csak ezt a kvantummechanika egyáltalán lehetővé teszi: az impulzus és a koordináta bizonytalanságának szorzata a lehető legkisebb. Ezt a hullámfüggvényt nevezik "minimáló hullámcsomagnak."

minimális
bizonytalanság

5.3 Anyag–hullám dualitás**5.4 Alagút effektus****5.5 Zérusponeti energia**

Chapter 6

Szimmetriák a kvantummechanikában

Chapter 7

Impulzusmomentum-operátorok

7.1 Az impulzusmomentum algebrája

A korábbiakban láttuk, hogy a térbeli impulzusmomentum, $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$, az $\hat{\mathbf{S}}$ spinmomentum komponensei az alábbi felcserélési relációkat elégítik ki:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hat{L}_z \quad (7.1)$$

és

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hat{L}_z \quad (7.2)$$

valamint ezek ciklikus permutációi. Mivel

$$[\hat{L}_i, \hat{S}_k] = 0, \quad (i, k = x, y, z),$$

a kommutátor linearitásából azonnal következik, hogy a

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

teljes impulzusmomentum is ugyanilyen csererelációt elégít ki:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z \quad (7.3)$$

és ezek ciklikus permutációi. Ezért, amikor az impulzusmomentum operátorok felcserélési törvényéből következő algebrai tulajdonságaival foglalkozunk, egyaránt gondolhatunk a térbeli vagy a spinmomentumra, vagy akár a teljes impulzusmomentumra is. A továbbiakban a $\hat{\mathbf{J}}$ teljes impulzusmomentumról lesz szó.

Mindenekelőtt szögezzük le, hogy mivel $\hat{\mathbf{J}}$ egyes komponensei egymással nem kommutálnak, ezek nem egyszerre mérhető fizikai mennyiségek. Az egyik komponens mindenesetre mérhető, a szokásnak megfelelően válasszuk a z komponenst.

Ez után megmutatjuk, hogy a

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$$

impulzusmomentum-négyzet operátor felcserélhető $\hat{\mathbf{J}}$ bármelyik komponensével, így egyszerre mérhető vele. A z komponens példáján:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_z] &= [\hat{J}_x^2, \hat{J}_z] + [\hat{J}_y^2, \hat{J}_z] + \underbrace{[\hat{J}_z^2, \hat{J}_z]}_0 \\ &= \hat{J}_x \hat{J}_x \hat{J}_z - \underbrace{\hat{J}_z \hat{J}_x}_{\hat{J}_x \hat{J}_z - i \hat{J}_y} \hat{J}_x + \hat{J}_y \underbrace{\hat{J}_y \hat{J}_z}_{\hat{J}_z \hat{J}_y - i \hat{J}_x} - \hat{J}_z \hat{J}_y \hat{J}_y \\ &= \hat{J}_x^2 \hat{J}_z - \hat{J}_x \underbrace{\hat{J}_z \hat{J}_x}_{\hat{J}_x \hat{J}_z - i \hat{J}_y} + i \hat{J}_y \hat{J}_x + \underbrace{\hat{J}_y \hat{J}_z}_{\hat{J}_z \hat{J}_y - i \hat{J}_x} \hat{J}_y - i \hat{J}_y \hat{J}_x - \hat{J}_z \hat{J}_y^2 \\ &= i \hat{J}_x \hat{J}_y + i \hat{J}_y \hat{J}_x - i \hat{J}_x \hat{J}_y - i \hat{J}_y \hat{J}_x = 0 \end{aligned}$$

Ebből viszont az következik, hogy J^2 és J_z egyszerre diagonalizálható. A közös, 1-re normált sajátfüggvényt $|\varphi\rangle$ -vel jelölve írhatjuk, hogy

$$\hat{J}_z |\varphi\rangle = m |\varphi\rangle \quad (7.4)$$

$$\hat{J}^2 |\varphi\rangle = k^2 |\varphi\rangle. \quad (7.5)$$

Az impulzusmomentum-négyzet sajátértékét azért jelöltük k^2 -tel, mert nyilvánvalóan pozitív szám¹. Mivel (7.4) alapján

$$\hat{J}_z^2 |\varphi\rangle = m^2 |\varphi\rangle,$$

írhatjuk, hogy

$$\hat{J}^2 |\varphi\rangle = J_x^2 |\varphi\rangle + J_y^2 |\varphi\rangle + m^2 |\varphi\rangle = k^2 |\varphi\rangle.$$

¹ $k^2 = \langle \varphi | \hat{J}^2 | \varphi \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle \hat{J}_i \varphi | \hat{J}_i \varphi \rangle \geq 0$

amiből rendezve és balról skalárisan szorozva a $\langle \varphi |$ sajátfüggvénnyel:

$$k^2 - m^2 = \langle \varphi | J_x^2 + J_y^2 | \varphi \rangle \geq 0,$$

amit a

$$k^2 \geq m^2$$

vagy a

$$-k \leq m \leq k \quad (7.6)$$

alakban is megfogalmazhatunk. Látszik, hogy ez a sajátértékekre vonatkozó megszorítás közvetlenül adódik az impulzusmomentum operátorok definíciójából. Be fogjuk látni, hogy a k szám nem egész, hanem fenáll a $k^2 = l(l + 1)$ összefüggés, ahol l egész szám.

Vezessük be a

$$\hat{J}^+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$$

és a

$$\hat{J}^- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

operátorokat, amelyek nem Hermitikusak, de egymás adjungáltjai². Minthogy

$$\begin{aligned} \hat{J}^+ \hat{J}^- &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + i\hat{J}_y \hat{J}_x - i\hat{J}_x \hat{J}_y \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 - i \underbrace{[\hat{J}_x, \hat{J}_y]}_{i\hat{J}_z} \\ &= \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z, \end{aligned}$$

ahol a kapcsos zárójelnél a (7.3) felcserélési törvényt alkalmaztuk, a J^2 operátor a következőképpen fejezhető ki a \hat{J}^\pm operátorokkal:

$$J^2 = \hat{J}^+ \hat{J}^- - \hat{J}_z + \hat{J}_z^2. \quad (7.7)$$

Hasonló számolással adódik, hogy

²Ez a definíció és az alábbiakban tárgyalandó tulajdonságok formai rokonságot mutatnak a harmonikus oszillátor reprezentációmentes tárgyalásakor bevezetett abszorpció- és emisszió-operátorokkal (4.1.3 fejezet, 77 o.)

$$J^2 = \hat{J}^- \hat{J}^+ + \hat{J}_z + \hat{J}_z^2. \quad (7.8)$$

Szükségünk lesz még a \hat{J}_z és a \hat{J}^\pm operátorok kommutátorára. Közvetlen behelyettesítéssel és a (7.3) csererelációk alkalmazásával kapjuk:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{J}^+] &= \underbrace{[\hat{J}_z, \hat{J}_x]}_{i\hat{J}_y} + i \underbrace{[\hat{J}_z, \hat{J}_y]}_{-i\hat{J}_x} \\ &= \hat{J}_x + i\hat{J}_y = \hat{J}^+ \end{aligned} \quad (7.9)$$

és hasonlóképpen

$$[\hat{J}_z, \hat{J}^-] = -\hat{J}^-. \quad (7.10)$$

Foglalkozzunk most megint a \hat{J}_z operátor sajátértékproblémájával, amit a

$$\hat{J}_z |m\rangle = m |m\rangle$$

alakba írunk, ahol a tömör $|m\rangle$ szimbólum az m -edik, korábban φ -vel jelölt sajátállapotot jelöli. Ha ezt az egyenletet rendre beszorozzuk a \hat{J}^+ és \hat{J}^- operátorokkal, és felhasználjuk a (7.9) és a (7.10) kommutátorokat, kapjuk:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_z \hat{J}^+ |m\rangle &= m \hat{J}^+ |m\rangle \\ \hat{J}_z \hat{J}^- |m\rangle &= m \hat{J}^- |m\rangle \end{aligned} \right\}$$

azaz, rendezve:

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_z \hat{J}^+ |m\rangle &= m \hat{J}^+ |m\rangle + \hat{J}^+ |m\rangle \\ \hat{J}_z \hat{J}^- |m\rangle &= m \hat{J}^- |m\rangle - \hat{J}^- |m\rangle \end{aligned} \right\}$$

ami a szuggesztív

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}_z (\hat{J}^+ |m\rangle) &= (m+1) (\hat{J}^+ |m\rangle) \\ \hat{J}_z (\hat{J}^- |m\rangle) &= (m-1) (\hat{J}^- |m\rangle) \end{aligned} \right\}$$

sajátértékegyenlet alakban is írható. Ezek az eredmények mutatják, hogy a \hat{J}^\pm operátorok egyvel emelik illetve egyvel csökkentik a \hat{J}_z operátor sajátértékét –

ezért nevezzük őket "léptető" operátoroknak.

Mivel az m sajátértékek korlátosak, azaz a (7.6) eredményünk miatt a $-k$ és a k értékek közé esnek, kell lennie egy olyan m_{\min} és m_{\max} értékpárnak, hogy a

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}^+ |m_{\max}\rangle &= 0 \\ \hat{J}^- |m_{\min}\rangle &= 0 \end{aligned} \right\}$$

összefüggések fennálljanak³. Ezeket a határeseteket rendre \hat{J}^\pm -szal szorozva:

$$\hat{J}^+ \hat{J}^- |m_{\min}\rangle = 0$$

$$\hat{J}^- \hat{J}^+ |m_{\max}\rangle = 0$$

Ide a (7.7) és (7.8) összefüggéseket behelyettesítve:

$$\hat{J}^2 + \hat{J}_z - \hat{J}_z^2 |m_{\min}\rangle = 0$$

$$\hat{J}^2 - \hat{J}_z - \hat{J}_z^2 |m_{\max}\rangle = 0$$

Ezt az átalakítást azért végeztük, mert a ket-vektorunk most minden tagnak sajátvektora:

$$k^2 + m_{\min} - m_{\min}^2 |m_{\min}\rangle = 0$$

$$k^2 - m_{\max} - m_{\max}^2 |m_{\max}\rangle = 0$$

Ezt a két egyenletet egymásból kivonva a

$$m_{\min} + m_{\max} - m_{\min}^2 + m_{\max}^2 = 0$$

összefüggést kapjuk. Ha ezt másodfokú egyenletként fogjuk fel, az egyik megoldás ($m_{\min} = m_{\max} + 1$) hamis, hiszen m_{\max} értelemszerűen nagyobb, mint m_{\min} . Így csak a

$$m_{\min} = -m_{\max}$$

megoldás jöhet szóba. Jelöljük a pozitív m_{\max} értéket j -vel, ekkor $m_{\min} = -j$, és a fenti egyenletből

$$k^2 = m_{\min}^2 - m_{\min} = j^2 + j = j(j+1)$$

³Ez megint analóg az emisszió-operátorok esetével (4.1.3 fejezet, 77 o.)

adódik. Ennek alapján az impulzusmomentum-négyzet operátor sajátértékegyenlete

$$\hat{J}^2|j\rangle = j(j+1)|j\rangle$$

alakban írható, és sajátértékek a $j(j+1)$ alakú számok közül kerülhetnek ki. Vigyázzunk azonban arra, hogy j nem feltétlenül egész szám. Mivel azonban az m_{\min} értéktől az m_{\max} értékig a \hat{J}^+ operátor egyesével emeli az m sajátértékeket, az $m_{\max} - m_{\min} = 2j$ különbség egész szám. Ezért j lehetséges értékei a félegész és az egész számok. Adott j értékhez $2j+1$ darab lehetséges m érték tartozik:

$$-j \leq m \leq j$$

Ha a \hat{J}^2 operátor sajátértékegyenletében a \hat{J}_z -vel közös sajátvektorok m indexét is feltüntetjük:

$$\hat{J}^2|j, m\rangle = j(j+1)|j, m\rangle$$

látjuk, hogy a $j(j+1)$ sajátértékek m -től függetlenek lévén – *degeneráltak*. A degeneráció foka m lehetséges értékeinek száma, azaz $2j+1$.

A $|j, m\rangle$ állapotok nemcsak a \hat{J}_z és a \hat{J}^2 operátorok sajátvektorai, hanem figyelembevételével a belőlük felépített $\hat{J}^-\hat{J}^+$ és a $\hat{J}^+\hat{J}^-$ operátoroknak is:

$$\begin{aligned} \hat{J}^+\hat{J}^-|j, m\rangle &= \hat{J}^2 + \hat{J}_z - \hat{J}_z^2|j, m\rangle \\ &= (j(j+1) + m - m^2)|j, m\rangle \\ &= (j(j+1) + m(m-1))|j, m\rangle, \end{aligned} \quad (7.11)$$

és

$$\begin{aligned} \hat{J}^-\hat{J}^+|j, m\rangle &= \hat{J}^2 - \hat{J}_z - \hat{J}_z^2|j, m\rangle \\ &= (j(j+1) - m - m^2)|j, m\rangle \\ &= (j(j+1) - m(m+1))|j, m\rangle. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Ebből már ki tudjuk találni azt is, hogy hogyan hatnak a \hat{J}^\pm operátorok a $|j, m\rangle$ állapotokra:

$$\hat{J}^+|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}|j, m+1\rangle$$

illetve

$$\hat{J}^-|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|j, m-1\rangle,$$

hiszen az utóbbi egyenletre hatva a \hat{J}^+ , az előbbire a \hat{J}^- operátorokkal visszkapjuk a (7.11)-(7.12) sajátérték-egyenleteket.

Még egyszer hangsúlyozzuk, hogy a fenti megfontolások során nem használtuk a \hat{J} operátorok semmilyen reprezentációját, csak az algebrai tulajdonságaikat. Ezért az eredmények egyaránt vonatkoznak a térbeli, a spin, és a teljes impulzusmomentum esetére.

7.1.1 Clebsh-Gordan együtthatók

7.2 Térbeli impulzusmomentum

7.2.1 Az L_z operátor

Az impulzusoperátor z -komponensének sajátértékproblámáját könnyen megoldhatjuk, ha a 15. oldalon a (2.12) egyenlettel bevezetett koordináta-térbeli definíció ciklikus permutációját vesszük:

$$\hat{L}_z = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (7.13)$$

és áttérünk gömbi polárkoordinátákra.

7.2.2 Az L^2 operátor

7.3 Spinfüggvények szerkesztése

Index

- A hullámcsomag redukciója, 47, 81
állapotfüggvény, 18
antiszimmetrizáns, 33
- bázis
 spintérben, 29, 30
Baker-Cambel-Hausdorff (BCH) sor-
 fejtés, 72
bozonok, 31, 47
- Cauchy-Schwartz egyenlőtlenség, 85
cusp-tétel, 69
- Dirac, 10, 45
direktszorzat
 elektronpályáké, 34
 spinfüggvényé, 30, 34
diszkrét spektrum, 10
- elektronpár
 azonos spinnel, 36
 ellentett spinnel, 36
eltolás, 71
 térbeli, 70
értelmezési tartomány
 \hat{H} operátoré, 70
 \hat{p} operátoré, 68
 \hat{x} operátoré, 69
független elektronok, 33
- felcserélés, 33
felcserélési törvény
 Heisenberg-féle, 12, 69
 Weyl-féle, 72
fermionok, 31, 47
Fourier-transzformáció, 63, 65, 67
Gauss-függvény, 83, 86
Hamilton-függvény, 11
Hamilton-operátor, 13
Hartree-szorzat, 40
Heavyside (Θ) függvény, 63
Heisenberg, 10, 12–14, 27, 46, 52, 64,
 70
hullámcsomag
 minimáló, 85
- időderivált, kvantummechanikai, 25
időfüggés, 25
impulzuseloszlás, 68
impulzusmomentum, 14
impulzussűrűség, 68
impulzusspektrum, 68
infinitézimális generátor, 71
- kevert állapot
 fizikai mennyiség szempontjából,
 47

- sokaság szempontjából, 53
- korreláció, 34
- korrespondencia-elv, 11
- kvantálás, 12
- kvantummechanikai időderivált, 25
- kvantumrendszerek egyesítése, 33
- Lagrange-multiplikátor, 43
- mozgásegyenlet
 - \hat{x} operátoré, 27
 - Heisenberg, 27
 - sűrűségoperátoré, 52
- nem-kölcsönható rendszer, 33
- Neumann János, 45
- normálás, 19, 47
 - delta-, 66
 - mellékfeltétel, 43
- operátor
 - alulról korlátos, 41
 - antiszimmetrizáló, 33
 - eltolásé, 71
 - Hamilton, 55
 - Hamilton-, 13
 - idő-, 54
 - időfejlesztő, 56
 - impulzus-, 13
 - impulzusmomentum-, 14
 - koordináta-, 13
- összefonódott állapot, 34
- pályamomentum, 28
- permutáció, 33
- Planck-állandó, 9
- propagátor, 56
- Rayleigh-hányados, 42
- Ritz módszer, 42
- sűrűségmátrix, 51
- sajátfüggvény
 - impulzus operátoré, 61
 - koordináta operátoré, 62
- Schrödinger, 10, 17, 20, 23–25
- Schrödinger-egyenlet
 - időfüggő, 23, 48, 49, 52, 55, 73, 75
 - általános megoldás, 25, 56
 - stacionárius megoldás, 25, 48
 - időfüggetlen, 17, 43
- Slater-determináns, 40
- spektrum
 - diszkrét, 17, 21
 - folytonos, 17, 61
 - kevert, 60
- spinkoordináta, 38
- spinmomentum, 28
- spinor, 29, 34
 - antiszimmetrizált, 34
- spinpályák, 37, 40
- spinpálya, 37
- Stieltjes-integrál, 62
- szórás, 80
- szorzat-hullámfüggvény, 33
- szuperpozíció elve, 24, 48, 55
- teljesség
 - impulzus sajátfüggvényeké, 65
 - koordináta sajátfüggvényeké, 65
- teljességi reláció, 65

- tiszta állapot
 - fizikai mennyiség szempontjából,
21, 47
 - sokaság szempontjából, 52
 - spinállapot, 35, 37
- valószínűség
 - fizikai mennyiségé, 22
- valószínűség-sűrűség, 18
- valószínűségi amplitúdó, 18
- variáció, 43
- variációs elv, 43
- zárt héj, 36