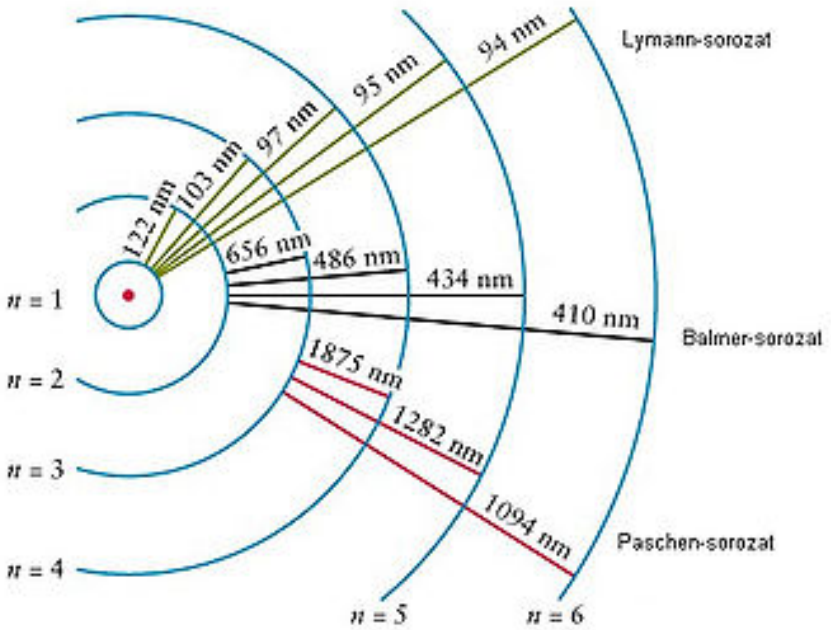
Kézirat a „Bevezetés a modern fizika fejezeteibe” c. tárgyhoz
írta: Márkus Ferenc
(BME Fizika Tanszék)
(utolsó módosítás: 2013. november 9.)
4. szakasz

Kvantummechanika

<u>Kísérleti előzmények:</u>

Az atomok színképe

A hidrogén atom emissziós színképe (Balmer-sorozat):

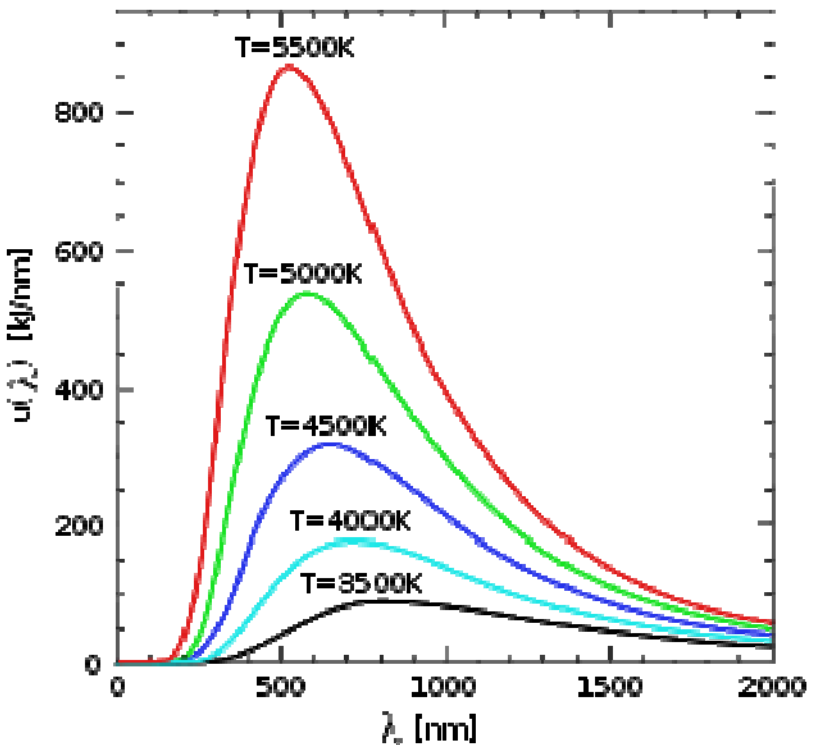


Lyman-sorozat (m=1) és (n=2,3,4,…); Balmer-sorozat (m=2) és (n=3,4,5,…); Paschen-sorozat (m=3) és (n=4,5,6,…); Brackett-sorozat (m=4) és (n=5,6,7,…); Pfund-sorozat (m=5) és (n=6,7,8,…):

$$E = chR_H\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

A Franck-Hertz-kísérlet

A hőmérsékleti sugárzás



A fényelektromosság

Bohr-modell

A kvantumosság kérdése

Mind az mechanikában, mind az elektrodinamikában láttunk olyan példákat, amelyekben bizonyos fizikai mennyiségek nem csak nem vehettek fel tetszőleges értékeket, hanem a felvehető értékek a problémára jellemző módon matematikai rendet követtek. Éppen ezért állíthatjuk, hogy a diszkrét értékek megjelenése nem a kvantumelméletek kizárólagos sajátsága. Ezzel együtt a fenti kísérleti előzmények leírására új elgondolások szükségesek.

A felvetődő problémákra az a megoldás (Heisenberg-Dirac) kínálkozik, hogy a klasszikus fizikában szokásos folytonos függvények helyett diszkrét értékekkel is rendelkező operátorok bevezetése szükséges. Így tehát az alapgondolat az, hogy a fizikai mennyiségekhez operátorokat rendelünk, és ezeknek az operátoroknak a

sajátértékeit feleltetjük meg a mérhető fizikai mennyiségeknek. Éppen ez okból csak olyan operátorok jöhetnek szóba, amelyek sajátértékei valósak. Az ilyen tulajdonságú operátorokat hermitikus operátoroknak nevezik.

A mozgás pályája a klasszikus mechanikában: a Hamilton-elv, kanonikus mennyiségek

Mielőtt az operátorok definiálását megtennénk, egy korábban kifejlesztett elmélethez kell visszatérnünk, hogy megértsük, mely fizikai mennyiségekhez rendeljünk operátorokat, és mi legyen ezek között a kapcsolat. A klasszikus mechanikai mozgáspályák meghatározása megfogalmazható az ún. legkisebb hatás elve (Lagrange), a Hamilton-elv segítségével is. A mozgás pályáját a $q_i(\mathrm{t})$ helykoordináták megadása jelenti. A legkisebb hatás elve a következőt mondja ki: Létezik egy L – a $q_i(\mathrm{t})$ helytől, a $\dot{q}_i(\mathrm{t})$ a sebességtől és a *t* időtől – függő függvény, amelynek a mozgás idejére való integrálja extremális, azaz bármely pályát választva a ténylegesen megvalósulóra lesz szélsőértéke (általában minimuma):

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t)\ dt = extremum.$$

Az *S* neve: hatás. A fizikailag megvalósuló pályától eltérő azonos kezdeti és végpontú pályán képezve a hatás variációját kereshetjük meg a szélsőértékhez tartozó megoldást

$$\delta S = \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} \delta q_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta \dot{q}_i \right) dt$$

$$= \left[\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \delta q_i \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta q_i dt = 0.$$

A δq_i és $\delta \dot{q}_i$ a variált pályához tartozó mennyiségekre utalnak. A jobboldalon az első tag zérus, mert rögzített végpontok vannak (a határokon nem variálunk), míg az integrál akkor lehet zérus, ha a zárójelben álló integrandus zérus. E kifejezés adja a fizikai probléma mozgásegyenletét (Euler-Lagrange-egyenlet):

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = 0.$$

Az általános impulzus:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

Ennek a kifejezésnek a jobb oldalát az Euler-Lagrange-egyenletbe helyettesítve végül is az impulzus idő szerinti deriváltját is megkapjuk:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}.$$

Képezzük a Lagrange-függvény teljes differenciálját:

$$dL = \frac{\partial L}{\partial t}dt + \frac{\partial L}{\partial q_i}dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}d\dot{q}_i = \frac{\partial L}{\partial t}dt + (\dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i).$$

A jobboldalon álló második tagot érdemes átalakítani

$$p_i d\dot{q}_i = d(p_i \dot{q}_i) - \dot{q}_i dp_i\ ,$$

majd az egyenlet két oldalát átcsoportosítani:

$$d(p_i \dot{q}_i - L) = -\frac{\partial L}{\partial t}dt - (\dot{p}_i dq_i - \dot{q}_i dp_i).$$

Az összefüggés segítségével definiálható a Hamilton-függvény $H(q_i,p_i,t)$, amely már csak a q_i általánosított hely és p_i impulzuskoordináták függvénye

$$H = p_i \dot{q}_i - L.$$

Képezve a Hamilton-függvény teljes differenciáját

$$dH = \frac{\partial H}{\partial t}dt + \frac{\partial H}{\partial q_i}dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i}dp_i$$

Ezt az egyenletet összevetve a fentivel kapjuk a kanonikus egyenleteket:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}.$$

Látható, hogy a hely és az impulzus milyen szoros kapcsolatban vannak egymással. Ennek a ténynek a későbbiekben nagyon fontos szerepe lesz. A (p_i,q_i) változópárokat kanonikusan konjugált mennyiségeknek nevezik.

A klasszikus mechanikában a Lagrange-függvény „jól bevált" alakja

$$L = T - V,$$

ahol T a kinetikus, V a potenciális energia. Ennek megfelelően a Hamilton-függvény, amely a mechanikai energiát fejezi ki,

$$H = T + V.$$

Eltérés a klasszikus pályától. A Heisenberg-féle felcserélési relációk

A Lagrange-függvény tehát felírható úgy is, hogy

$$L = p_i \dot{q}_i - H.$$

Ha most ezzel végrehajtjuk a variációs eljárást, akkor természetesen arra az eredményre jutunk, hogy a hatás variációja zérus, hiszen eredetileg ez volt az alapgondolat. A számolás során azonban a $p_i q_i$ és $q_i p_i$ szorzatok különbségei jelennek meg. Ha a szorzás művelete kommutatív, akkor ez a különbség zérus. Ha azonban azt mondjuk, hogy ne legyen a szorzás művelete kommutatív, hanem $\hbar$ mértékben sértsük meg azt, akkor valójában a hatás variációja sem zérus lesz. A hatás $\hbar$ rendben el fog térni az extremálistól, ennek következtében a klasszikus mozgáspálya is! (Innen ered a hatáskvantum elnevezés, és így jutunk a mozgások kvantumos leírásához → kvantummechanika.)
Így, az egymáshoz kanonikusan konjugált mennyiségek között értelmezni fogjuk az alábbi nem-kommutatív szorzási műveletet

$$[p_k, q_l] = p_k q_l - q_l p_k = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \,,$$

ahol a rövidítés kedvéért szokás a [,] szögletes zárójel bevezetése. Az egymáshoz nem konjugált mennyiségek egymással felcserélhetők:

$$[p_k, p_l] = p_k p_l - p_l p_k = 0$$

$$[q_k, q_l] = q_k q_l - q_l q_k = 0.$$

Ha az általánosított koordinátának a

$$q = x$$

helykoordináta operátorát, az általánosított impulzusnak a

$$p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

$\hbar$/i-vel szorzott koordináta szerinti differenciálás operátorát választjuk. Ezekkel a felcserélési reláció úgy értelmezhető, hogy ezek egy differenciálható függvényre hatnak. Ekkor a lépésenkénti számolás:

$$(p_x x - x p_x)\Psi = \frac{\hbar}{i}\left[\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi) - x\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right] = \frac{\hbar}{i}\left[\Psi + x\frac{\partial \Psi}{\partial x} - x\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right] = \frac{\hbar}{i}\Psi$$

De pl. a az impulzus x és y komponensei

$$p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

és

$$p_y = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$$

esetén

$$[p_x, p_y]\Psi = -\hbar^2\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y \partial x}\right) = 0.$$

Tehát a két impulzus-komponens operátora egymással felcserélhető.

A Hamilton-operátor

Konzervatív erőtérben mozgó tömegpont esetén fennáll a mechanikai energia megmaradása

$$H(= E) = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z),$$

ahol az impulzus komponensek helyére a fenti differenciáloperátorokat, a potenciál helyére a hellyel való szorzás operátorát írjuk. Így az energia operátora:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(x, y, z).$$

Az energiaoperátorral felírható energia sajátérték egyenlet

$$H\Psi = E\Psi.$$

A differenciáloperátor konkrét alakját beírva a

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\Psi = E\Psi$$

Schrödinger-egyenletet kapjuk.

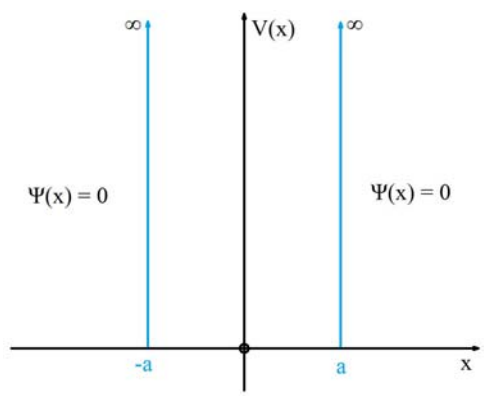
Általában, ha egy fizikai mennyiséghez az *O* operátor tartozik, akkor az

$$O\Psi = \lambda\Psi$$

sajátérték egyenlet reguláris megoldásait keressük → sajátértékek, sajátfüggvények. Ennek megfelelően lehetnek pl. impulzus, impulzusmomentum, energia, részecskeszám (!) operátorok, stb.

Végtelen egydimenziós potenciálgödör

Legyen a potenciál $V(x)$=0 a (–a < x < a) intervallumban, míg V(x)=∞ azon kívül. A külső tartományban Ψ(x)≡0, az x=-a és x=a helyen lévő potenciálugrásnál a hullámfüggvény deriváltja határozatlan.



A Schrödinger-egyenlet a a (–*a* < *x* < *a*) intervallumra:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi.$$

A

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

helyettesítéssel kapjuk a

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -k^2\Psi.$$

Ennek az egyenletnek lehet egy *sin*(*kx*) megoldása a

$$k = n\frac{\pi}{a}$$

a határfeltételt teljesítő megkötés mellett. Míg létezik egy *cos*(*kx*) megoldása a

$$k = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{a}$$

feltétellel. A sajátérték sorozat összevonható a

$$k = n\frac{\pi}{2a}$$

kifejezéssel, de emlékezni kell, hogy vagy csak szinuszos vagy koszinuszos hullámfüggvények lehetnek a megoldások! Ezt behelyettesítve és átrendezve az energia sajátértékek

$$E_n = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}$$

lesznek. (Nem szabad elfelejtenünk, hogy a potenciálgödör 2*a* széles!) Az eredmény egyszerűen átírható az *a* szélességű potenciálgödörre a $2a \to a$ helyettesítéssel

$$E_n = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} = n^2\frac{h^2}{8ma^2}.$$

Ezek éppen azok az energiaértékek, mint amelyeket a dobozba zárt – de Broglie-féle állóhullámokként leírt – részecskékre kaptunk.

Véges potenciálgödör

Egy érdekes jelenség alakul ki 1D-ben, amelynek neve Anderson-lokalizáció: a hullámfüggvény nem a gödörben, hanem a gödörhöz lokalizálódik. Akár a legkisebb

potenciálgödör esetén is létrejöhet egyetlen kötött állapot. Ennek hullámfüggvénye sokkal kilóg a gödörből.

A harmonikus oszcillátor

A rugalmas erő potenciálja a *k* direkciós erővel kifejezve

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2,$$

amellyel a tömegpont mechanikai energiája

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2.$$

A *k* helyett az $m\omega^2$ kifejezést írva, továbbá a már bevezetett operátorformalizmust

$$x \to x \qquad p \to \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

alkalmazva a harmonikus oszcillátorra vonatkozó Schrödinger-egyenlet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2}x^2\Psi = E\Psi.$$

Az egyenletet célszerű átrendezni a

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

alakra. A megoldás az ún. Sommerfeld-féle polinom-módszerrel történik. Az első lépés az aszimptotikus – nagy *x* értékekre érvényes – megoldás megkeresése. A második lépésben a imént kapott aszimptotikus eredményt egy véges fokszámú polinommal szorozzuk és úgy állítjuk elő a probléma teljes megoldását. Ehhez az eljáráshoz érdemes új változókat bevezetni:

$$K = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x.$$

Ezek behelyettesítésével a fenti egyenlet átírható a

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} + (K - \xi^2)\Psi = 0$$

alakra. Amennyiben nagy a ξ értéke (azaz nagy az x értéke is $\rightarrow$ aszimptotikus megoldás), úgy az egyenlet leegyszerűsödik a

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} - \xi^2\Psi = 0$$

alakra. Az egyenlet megoldása nagy ξ értékekre

$$\Psi_a \sim e^{-\frac{\xi^2}{2}}.$$

A teljes megoldást a

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

formában keresessük tovább. Behelyettesítve a nem-aszimptotikus egyenletbe a következő egyenlet adódik:

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} - 2\xi\frac{d\varphi}{d\xi} + (K - 1)\varphi = 0$$

Az egyenlet $\varphi(\xi)$ megoldását polinom alakban keressük:

$$\varphi(\xi) = \sum_{r=0}^{n} c_r \xi^r,$$

ahol a c_r együtthatók konstans értékűek. Képezzük a polinom ξ-szerinti deriváltjait:

$$\frac{d\varphi(\xi)}{d\xi} = \sum_{r=0}^{n} r c_r \xi^{r-1}$$

$$\frac{d^2\varphi(\xi)}{d\xi^2} = \sum_{r=0}^{n} r(r-1) c_r \xi^{r-2}.$$

Ezek behelyettesítése és az „átindexelések” után kapjuk:

$$\sum_{r=0}^{n}[(r+2)(r+1)c_{r+2}-(2r+1-K)c_r]\,\xi^r=0.$$

Ez csak akkor lehet érvényes, ha a ξ^r összes együtthatója eltűnik bármely r értékre. Ez viszont egy kapcsolatot jelent az együtthatók között

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

Ha ez az r=n-től teljesül, akkor a $2n$+1=K összefüggés áll fenn. Tehát az E és K közötti

$$K=\frac{2E}{\hbar\omega}$$

kapcsolat alapján:

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right).$$

Az n=0 esetben az oszcillátor zérusponti energiájáról beszélünk:

$$E_n=\frac{1}{2}\hbar\omega.$$

Megjegyzés: a $\varphi_n(\xi)$ polinomot n-ed fokú $H_n(\xi)$ Hermite-polinomnak nevezzük a

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n}{d\xi}+2nH_n=0$$

differenciálegyenlet alapján. Ezt követően az oszcillátor sajátfüggvényei a ξ-vel kifejezve

$$\Psi_n(\xi)=e^{-\frac{\xi^2}{2}}H_n(\xi).$$

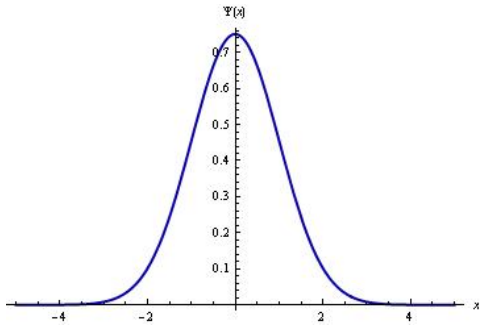
Az első néhány Hermite-polinom:

$H_0(\xi)=1$
$H_1(\xi)=2\xi$
$H_2(\xi)=4\xi^2-2$

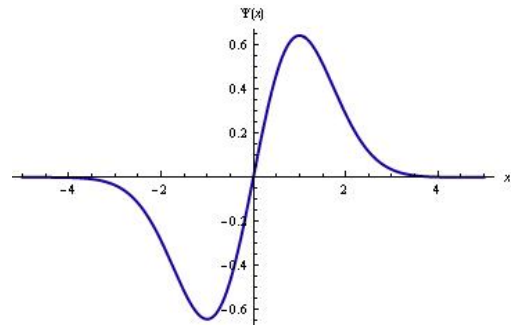
$$H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

A tömeg m=1, a körfrekvenciát $\boldsymbol{\omega}$=1 és a $\hbar$=1 választással, valamint a normálási tényezőt (!) is figyelembe véve az oszcillátor hullámfüggvényei négy különböző *n* értékre:

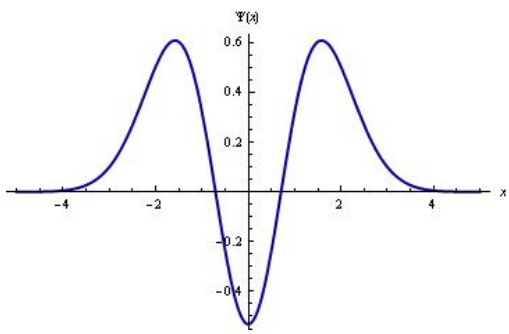
n=0



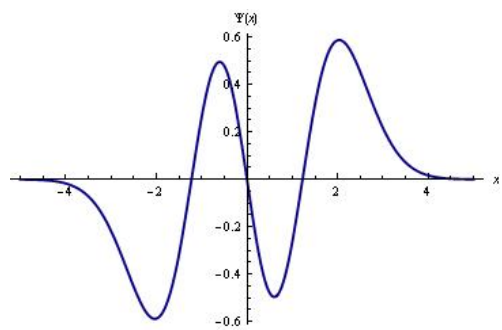
n=1



n=2



n=3



Fononok

$$E = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

$$m\frac{d^2x_n}{dt^2} = -k(x_n - x_{n+1}) - k(x_n - x_{n-1})$$
$$= k(x_{n-1} + x_{n+1} - 2x_n)$$

$$V = \frac{1}{2}k\sum_n 2(x_n^2 - x_{n-1}x_n - x_n x_{n+1})$$

$$x_n = A\ sin(nqa) sin\,(\omega_q t)$$

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{k}{m}} sin\frac{qa}{2}$$

$$V = \frac{1}{2} mA^2\omega_q^2 \left(\sum_n sin^2\,(nqa)\right) sin^2(\omega_q t)$$

$$x = A\sqrt{\sum_n sin^2\,(nqa) sin\,(\omega_q t)}$$

$$T = \frac{1}{2} mA^2\omega_q^2 \left(\sum_n sin^2\,(nqa)\right) cos^2(\omega_q t)$$

$$E = \frac{1}{2} mA^2\omega_q^2 \left(\sum_n sin^2\,(nqa)\right)$$

$$E_n = \hbar\omega_q(n_q + \frac{1}{2})$$

Az impulzusmomentum

A mechanikában az impulzusmomentumot a hely és impulzus vektoriális szorzataként definiáljuk, azaz

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{r} \times \boldsymbol{p},$$

és ezt a továbbiakban is meg kívánjuk őrizni. Az impulzusmomentum vektor komponensei rendre

$$L_x = yp_z - zp_y,\ \ L_y = zp_x - xp_z,\ \ \ L_z = xp_y - yp_x.$$

Az impulzusmomentum-komponensekhez rendelhető operátorok a helykoordinátákhoz és impulzuskomponensekhez tartozó operátorok segítségével az

$$L_x = \frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right), \quad L_y = \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right).$$

Az impulzuskomponensek között érdekes relációk állapíthatók meg:

$$L_x L_y - L_y L_x = i\hbar L_z, \qquad L_y L_z - L_z L_y = i\hbar L_x,$$

$$L_z L_x - L_x L_z = i\hbar L_y.$$

Az első összefüggés bizonyítása:

$$\begin{aligned}
(L_x L_y - L_y L_x)\Psi \\
&= \left\{\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\right. \\
&\left. - \frac{\hbar}{i}\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\frac{\hbar}{i}\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\right\}\Psi \\
&= -\hbar^2\left\{\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial\Psi}{\partial x} - x\frac{\partial\Psi}{\partial z}\right)\right. \\
&\left. - \left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left(y\frac{\partial\Psi}{\partial z} - z\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right)\right\} \\
&= -\hbar^2\left\{y\frac{\partial\Psi}{\partial x} + yz\frac{\partial^2\Psi}{\partial z\partial x} - yx\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial y\partial x} + zx\frac{\partial^2\Psi}{\partial y\partial z}\right. \\
&\left. - zy\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial z} + z^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial x\partial y} + xy\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} - x\frac{\partial\Psi}{\partial y} - xz\frac{\partial^2\Psi}{\partial z\partial y}\right\} \\
&= -\hbar^2\left\{y\frac{\partial\Psi}{\partial x} - x\frac{\partial\Psi}{\partial y}\right\} = i\hbar L_z\Psi.
\end{aligned}$$

A fenti relációk egyetlen zárt formulába írhatók az

$$\boldsymbol{L} \times \boldsymbol{L} = i\hbar\boldsymbol{L}$$

alakban. (Nem szabad elfelejteni, hogy az $\boldsymbol{L}$ impulzusmomentum operátor. Megtévesztő ugyanis, hogy míg a szokásos gondolkodásban egy vektor önmagával vett vektoriális szorzata 0, addig itt a komponensek nem-kommutativitása vezet erre az eredményre.) Az impulzusmomentum négyzet operátor

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

alakban adható meg. Az érdekes az, hogy ez az operátor az L_x, L_y, L_z operátorok mindegyikével felcserélhető, azaz

$$L^2 L_x - L_x L^2 = 0, \qquad L^2 L_y - L_y L^2 = 0, \qquad L^2 L_z - L_z L^2 = 0.$$

A kérdés most az, hogy egy egyszerű esetben milyen sajátértékek állnak elő. Ezért számoljuk ki az impulzusmomentum *z*-komponensét. Tekintsük az

$$L_z \Psi = k\Psi$$

sajátérték egyenletet, amely az impulzusmomentum operátor komponensének behelyettesítésével a

$$\frac{\hbar}{i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi = k\Psi$$

alakba írható. Célszerű áttérni gömbi polárkoordinátákra a szokásos

$$x = r\,sin\theta\,cos\varphi, \qquad y = r\,sin\theta\,sin\varphi, \qquad z = r\,cos\theta$$

transzformációval, ahol r a sugár, a θ a polárszög és φ az azimut szög. Egyszerűen ellenőrizhető, hogy a Ψ hullámfüggvény φ azimut szög szerinti deriváltja

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi} = \frac{\partial\Psi}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial\varphi} + \frac{\partial\Psi}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial\varphi} + \frac{\partial\Psi}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial\varphi} = x\frac{\partial\Psi}{\partial y} - y\frac{\partial\Psi}{\partial x}$$

éppen az impulzusmomentum *z*-komponensét szolgáltatja. Ezért kényelmesebb, ha az operátort

$$L_z \equiv \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\varphi}$$

alakban vesszük, s ezzel írjuk fel a sajátérték egyenletet

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial\varphi} = k\Psi.$$

Ennek az egyenletnek a megoldása

$$\Psi = Ae^{i\frac{k}{\hbar}\varphi}.$$

A szög szerinti periodikusság az jelenti, hogy a

$$\Psi(\varphi + 2\pi) = Ae^{i\frac{k}{\hbar}(\varphi+2\pi)} = Ae^{i\frac{k}{\hbar}\varphi}e^{i\frac{k}{\hbar}2\pi} = \Psi(\varphi)$$

összefüggés akkor teljesül, ha

$$m = \frac{k}{\hbar} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

Azaz az impulzus momentum *z*-komponense csak a $\hbar$ egészszámú többszöröse lehet, azaz

$$k = m\hbar.$$

Az impulzusmomentum négyzete sajátérték-problémája az

$$L^2\Psi = K\Psi$$

egyenlettel fogalmazható meg. Gömbi koordinátákra célszerű áttérni, amellyel

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

Érdekes megállapítani, hogy *r*-től független. Hosszú számolás után:

$$K = \hbar^2 l(l+1) \;\; (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots).$$

A megfelelő sajátfüggvény:

$$Y_l^m(\Theta, \varphi) = sin^{|m|}\Theta \; P_l^m(cos\Theta)e^{im\varphi},$$

ahol $|m \leq l|$ és a P_l^m függvények $n - |m|$-ed fokú polinomok.

A hidrogénatom

A protonból és elektronból álló rendszeren belül a Coulomb-kölcsönhatás működik, így ez kerül a Hamilton-operátorba

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{r}.$$

A Laplace-operátort gömbi koordinátákban írva a

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial\Psi}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial\Theta^2}+ctg\Theta\frac{\partial\Psi}{\partial\Theta}+\frac{1}{sin^2\Theta}\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right)$$
$$+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(r))\Psi=0$$

Schrödinger-egyenletet kapjuk. A sajátérték egyenlet megoldása szolgáltatja a hidrogénatom lehetséges energiaszintjeit, a sajátfüggvényeknek az elektronok megtalálási valószínűségéhez van közük. A megoldás szétválasztható egy csak *r*-től függő $F(r)$ és a Θ,φ szögektől függő $Y(\Theta,\varphi)$ függvények szorzatára, azaz

$$\Psi(r,\Theta,\varphi)=F(r)Y(\Theta,\varphi).$$

Bevezetve az $R(r)=rF(r)$ függvényt a

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left[\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{2mV(r)}{\hbar^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R=0$$

differenciálegyenlet adja a radiális megoldást. A fenti egyenletekben szereplő *n*, *l*, *m* számok rendre az *n*: főkvantumszám, *l*: mellékkvantumszám, *m*: mágneses kvantumszám.

Az állapotegyenlet

A hamiltoni kanonikus formalizmus alapján az energia és az idő között hasonló kapcsolat áll fenn, mint a koordináta és az impulzus között. Ez alapján a

$$t\ \rightarrow t\quad E\ \rightarrow\ -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}$$

operátorok közötti megfeleltetéseket tesszük. Ekkor a Heisenberg-féle felcserélési törvény:

$$[-E,t]=(-E)t-t(-E)=\frac{\hbar}{i}.$$

Az időfüggő Schrödinger-egyenletet (állapotegyenlet) úgy kapjuk, hogy az *E* helyére a fenti operátort helyettesítjük, azaz

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

vagy

$$-\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi+V(x,y,z)\Psi.$$

Ennek az egyenletnek a megoldása nem feltétlenül szolgál valós megoldással, így közvetlen fizikai jelentése nincs. Ugyanakkor, mivel egy fizikai rendszer megoldásával kapcsolatban áll elő, azt gondoljuk, lennie kell valamilyen egy mögöttes fizikai tartalomnak. Az értelmezéshez vizsgáljuk meg, milyen összefüggés áll fenn a hullámfüggvényre.

A kontinuitási egyenlet

Tekintsük az állapotegyenlet

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

alakját, valamint ennek az egyenletnek a komplex konjugáltját

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

Az első egyenletet Ψ^*-gal, a másodikat Ψ-vel szorozva, majd az első egyenletből a másodikat kivonva:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+div\boldsymbol{j}=0,$$

amely egyenlet egy kontinuitási egyenlet. Itt

$$\rho=\Psi^*\Psi$$

a valószínűségi sűrűség, amelynek – értelemszerűen – a teljes térre vett integrálja 1. A

$$\boldsymbol{j}=\frac{i\hbar}{2m}(\Psi grad\Psi^*-\Psi^* grad\Psi)$$

a valószínűségi áramsűrűség.

Az Ehrenfest-tétel

A kvantummechanika és a klasszikus mechanika kapcsolatát tükrözi, és egyben rávilágít a klasszikus mechanika érvényességi határaira is.

A klasszikus mechanika szerint a pontszerűnek tekintett részecske mozgása, mint pl. egy elhajított test mozgása gravitációs térben, egy rúgón rezgő test vagy akár egy elektron mozgása elektroncsőben, katódsugárcsőben kiválóan leírható, azaz a

kinematikai mennyiségek, a pálya adatai pontosan kiszámolhatók. Más kísérletek tanulsága szerint azonban a részecske pályája és adott pillanatbeli helyzete már csak valószínűségek nyelvén fogalmazható meg. (Lásd a részecske-hullám kettős viselkedéssel kapcsolatos kétréses kísérlet.) Szokás azt mondani, hogy az „elkent" elektron nem lokalizálható egy pontra (csak a tartózkodási valószínűség adható meg), tehát kvantummechanikai leírás szükséges. Mit mondhatunk a két megközelítés egymáshoz való viszonyáról? Ez utóbbi esetben a gyorsulás kiszámolható, majd a Schrödinger-egyenlet használatával belátható, az elektron (vagy más részecske) úgy mozog, hogy gyorsulásának a részecske tömegével való szorzata a részecskére hatóerő középértékével egyenlő, azaz a kvantummechanikai leírás határeseteként, a $\hbar \to 0$ feltétel mellett, a klasszikus mozgás leírásához jutunk.

A Heisenberg-féle határozatlansági reláció

Olyan állapotok nem léteznek, amelyekben egyidejűleg minden (az összes) mennyiség pontos értéket vesz fel. A matematikai ok: közös sajátfüggvényeik csak felcserélhető operátoroknak vannak, ahogy ezt rögtön ellenőrizhetjük is. Legyen *A* és *B* két operátor ugyanazzal a sajátfüggvény-rendszerrel:

$$A\Psi = a\Psi \quad B\Psi = b\Psi.$$

Ekkor

$$AB\Psi = Ab\Psi = bA\Psi = ba\Psi = ab\Psi = aB\Psi = Ba\Psi = BA\Psi,$$

azaz

$$(AB - BA)\Psi = 0.$$

Ha a Ψ állapotfüggvény az *A* operátornak nem sajátfüggvénye, akkor az *A* által leírt fizikai mennyiség méréssel meghatározott lehetséges értékére közül bármelyiket megkaphatjuk. Minél távolabb van a rendszer sajátállapottól, annál határozatlanabb kérdéses fizikai mennyiség értéke. A közepes eltérést a

$$\Delta A = (\Psi, [A - \bar{A}]^2\Psi)^{1/2}$$

fejezi ki, míg az *A*-val nem felcserélhető *B* operátorra ugyancsak fenn áll

$$\Delta B = (\Psi, [B - \bar{B}]^2\Psi)^{1/2}.$$

Mivel most a két operátor egymással nem felcserélhető, így

$$AB - BA = C \neq 0,$$

amelyből a

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{\hbar}{2}$$

határozatlansági reláció következik.

Az alagúteffektus

Érkezzen egy E mozgási energiájú részecske a d szélességű V_0 egyenletes magasságú akadályhoz. A klasszikus mechanika szerint, ha $E < V_0$, akkor a részecske visszapattan. Mit mond erről a kvantummechanika?
A potenciál alakja:

$$V(x) = V_0, \quad 0 \leq x \leq d$$

egyébként zérus. A tartományokra felírható Schrödinger-egyenletek sorra:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad x \leq 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_0\Psi = E\Psi \quad 0 \leq x \leq d$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad d \leq x$$

Az egyenletek megoldásából a hullámfüggvények a három tartományban:

$$\Psi(x) = e^{ikx} + re^{-ikx} \quad x \leq 0$$

$$\Psi(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x} \quad 0 \leq x \leq d$$

$$\Psi(x) = te^{ikx} \quad d \leq x,$$

ahol r a reflexióhoz (visszaverődéshez), t a transzmisszióhoz (áthaladáshoz) tartozó együttható, továbbá

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

és

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

A hullámfüggvény és deriváltjának határokon történő folytonossága miatt:

$$1 + r = A + B$$

$$te^{ikd} = Ae^{-\kappa d} + Be^{\kappa d}$$

$$ik(1 - r) = \kappa(-A + B)$$

$$ikte^{ikd} = \kappa(-Ae^{-\kappa d} + Be^{\kappa d})$$

Innen az áthaladás valószínűsége:

$$t^2 = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} sh^2(\kappa d)},$$

amely nem zérus a $E < V_0$ esetben sem!

Relativisztikus kvantumelméletek

A Klein-Gordon egyenlet

A relativisztikus dinamikából a tömegnövekedésre és impulzusra vonatkozó

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \qquad p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

összefüggésekkel az

$$E = mc^2$$

tömeg-energia ekvivalenciát kifejező egyenlet az

$$E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$$

alakra írható. Az impulzus és az energia kifejezéseit a

$$p \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla \qquad E \rightarrow -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathrm{t}}$$

operátorokkal helyettesítve a

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi}{\partial t^2} - \Delta\Psi + \frac{m_0^2c^2}{\hbar^2}\Psi = 0$$

Klein-Gordon egyenlet. Ez egy skalár tér mozgásegyenlete, amely spin nélküli részecskék leírására érvényes.

A Dirac-egyenlet

Az eredeti ötlet, hogy az $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$ energiában és impulzus kifejezéseiben kvadratikus egyenlet helyett olyan egyenletet előállítani, amelyben e kifejezések lineárisak, azaz valahogy így:

$$E \sim c_1 p + c_2 m_0 c^2,$$

abból a célból csak első deriváltak szerepeljenek a relativisztikus mozgást leíró téregyenletben. A c_1 és c_2 konstans paraméterek. Könnyű belátni, hogy ez egy „sima gyökvonással" nem érhető el. Ha azonban a két együttható mátrix is lehet, akkor az

$$E \sim \sum_{k=1}^{3} \alpha_k p_k c + \beta m_0 c^2$$

ahol az α_k és β 4*4-es mátrixok. Négyzetre emelés és a Klein-Gordon egyenlettel való összehasonlításból adódik, hogy az együtthatómátrixokra fenn állnak az alábbiak:

$$\alpha_k^2 = \beta^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

továbbá az

$$\alpha_i\alpha_j = -\alpha_j\alpha_i$$

és

$$\alpha_i\beta = -\beta\alpha_i\ .$$

Megkeresve a fenti feltételeket kielégítő mátrixokat kapjuk:

$$\alpha_k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix} \qquad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}.$$

Itt a σ_k Pauli-mátrixok rendre

$$\sigma_1 = \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_2 = \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Továbbá az

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

2*2-es egységmátrix. Könnyű belátni, hogy a σ mátrixok mindegyikének sajátértéke $\lambda_{1,2} = \pm 1$. A sajátvektorok pl. a $\sigma_3 = \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ esetében a

$$\Psi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \Psi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

spinorok. Ezekkel a Dirac-egyenlet a Pauli-mátrixokkal a

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 & c\sigma p \\ c\sigma p & -m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$$

alakban írható fel. Az α_k és β mátrixokkal:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar c}{i} \alpha \nabla \Psi + \beta m_0 c^2 \Psi.$$

Tekintsük a zérus impulzusú állapotot. Ekkor

$$\begin{pmatrix} m_0 c^2 & 0 \\ 0 & -m_0 c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$$

az egyenletből látható módon a spinorok szétcsatolódnak, és a „fel” és „le” spinorok sajátfüggvényei az egyenletnek a pozitív és negatív sajátenergia értékekkel. A negatív energiaértékek megjelenése látható módon összhangban van a relativitás elméletével. Antirészecskék megjelenése: elektron → pozitron.

A Pauli-mátrixok és a spin kapcsolata egyszerűen kifejezhető:

$$S_k = \frac{\hbar}{2} \sigma_k \,,$$

azaz a Dirac-egyenlet természetes módon tartalmazza az elektron spinjét.