

Kvantummechanika gyorsalpaló

2017. december 14.

1. Bevezetés

A kvantummechanika formalizmusának az alapja a \mathcal{H} komplex Hilbert tér. A kvantummechanikai állapotok a \mathcal{H} Hilbert tér elemei, vektorai.

1.1. Dirac-jelölés

A \mathcal{H} Hilbert tér elemei a $|\psi\rangle$ vektorok. A \mathcal{H}^* duális térben a vektorokat $\langle\phi|$ -vel jelöljük. A vektorok skalárszorzására a következő igaz:

- $\langle\phi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$
- $\langle\phi|\psi\rangle = \langle\psi|\phi\rangle^*$
- $\|\psi\|^2 = \langle\psi|\psi\rangle \geq 0$

További azonosságok:

- $(c|\psi\rangle)^* = c^* \langle\psi|$

Ortonormált bázisról beszélünk, ha $\langle e_i | e_j \rangle = \delta_{ij}$

1.1.1. Reprezentáció

Számolások során a Hilbert-tér általában az \mathcal{L}^2 -tér.

$$\psi : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C} \in \mathcal{L}^2 \iff \|\psi\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx < \infty$$

1.2. Kvantumállapot és Born-féle értelmezés

A kvantummechanikában minden állapothoz rendelhető egy $|\psi\rangle$ vektor. Az ilyen állapotok 1-re normált állapotok kell hogy legyenek, vagyis $\|\psi\| = \langle\psi|\psi\rangle = 1$. Abban az esetben ha adott egy $|k\rangle$ bázis, és $|\psi\rangle$ felírható ezen a bázison:

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^n c_k |k\rangle$$

ahol $c_k = \langle k | \psi \rangle$ és ez alapján

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^n \langle k | \psi \rangle |k\rangle$$

Ekkor a normálásból következik, hogy

$$\langle\psi|\psi\rangle = \sum_{k=0}^n c_k^* \sum_{j=0}^n c_j \langle k | j \rangle = \sum_{k=0}^n |c_k|^2 = 1$$

továbbá

$$\sum_{k=0}^n |k\rangle \langle k| = \hat{1}$$

Fent $|c_k|^2$ annak a valószínűsége, hogy a $|\psi\rangle$ állapotban levő rendszer éppen $|k\rangle$ állapotban található. Ez a valószínűség nem feltétlenül 0, mert a $|\psi\rangle$ egy szuperponált állapot. Tehát ha egy rendszer a $|a\rangle$ állapotban van preparálva és arra vagyok kíváncsi, hogy mi a valószínűsége annak, hogy $|b\rangle$ állapotban találom, akkor a $p = |\langle b|a\rangle|^2$ értéket kell kiszámolni.

1.3. Fiziaki mennyiségek és operátorok

A \mathcal{H} Hilbert téren értelmezhető az $\hat{A} : \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ típusú operátorok. Értelmezhető az \hat{A} operátor hermitikus adjungáltja a következő képpen :

$$\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A}^\dagger | \phi \rangle$$

Itt \hat{A}^\dagger -ot az \hat{A} hermitikus adjungáltjának nevezzük és igaz, hogy ha

$$|w\rangle = \hat{A} |v\rangle \implies \langle w| = \langle v| \hat{A}^\dagger$$

Definíció. A \hat{H} operátort hermitikusnak nevezzük ha $\hat{H}^\dagger = \hat{H}$.

Tétel. A kvantummechanikában minden fizikai állapothoz rendelhető egy hermitikus operátor.

Példa. Az impulzus operátora $\hat{p} = -i\hbar\nabla$, az energia operátora $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$.

Definíció. Egy \hat{U} operátort unitérnek nevezünk, ha $\hat{U}^{-1} = \hat{U}^\dagger$.

Példa. Az időfejlődés operátora $\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}$ unitér operátor.

A hermitikus operátorok sajátértékei mindig valósak. Ha egy operátor sajátvektorai ortonormált bázist alkotnak, akkor:

$$\hat{A} = \sum_n a_n |n\rangle \langle n|, \text{ ahol } \hat{A} |n\rangle = a_n |n\rangle$$

Tétel. Egy hermitikus operátor sajátvektorai mindig ortogonálisak.

Illetve, ha egy \hat{A} operátor sajátvektorai ortonormált bázist alkotnak, akkor egy tetszőleges $|\psi\rangle$ vektor kifejezhető ezen a bázison:

$$\hat{A} |n\rangle = a_n |n\rangle, \text{ és } \langle n|m\rangle = \delta_{mn} \implies |\psi\rangle = \sum_n \langle n|\psi\rangle |n\rangle \equiv \sum_n c_n |n\rangle$$

Legyen most \hat{A} hermitikus, $|\psi\rangle$ egy állapot, úgy, hogy $\hat{A} |n\rangle = a_n |n\rangle$ és $|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$. Ekkor az $\hat{A} |\psi\rangle$ vektor b_m együtthatói az $|n\rangle$ bázison:

$$b_m = \langle m | \hat{A} \psi \rangle = \sum_n \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n A_{mn} c_n$$

Ezért

$$A_{mn} = \langle m | \hat{A} | n \rangle$$

$|\langle \phi | \hat{A} | \psi \rangle|^2$ az minek a valószínűsége?

1.4. Kommutátorok

Tétel. Az \hat{A} és \hat{B} kommutátora $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

- $[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0$
- $[\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$
- $[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{ij}\mathbf{1}$
- $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{L}_k$
- $[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{S}_k$
- $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_k$
- $[\hat{J}^2, \hat{J}_i] = [\hat{S}^2, \hat{S}_i] = [\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$
- $[\hat{L}_i, \hat{S}_j] = 0$
- $[\hat{x}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{x}_k$
- $[\hat{p}_i, \hat{L}_j] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{p}_k$
- Ha \hat{A} hermitikus $\implies \hat{A}^\dagger = \hat{A} \implies [\hat{A}^\dagger, \hat{A}] = 0$

2. Harmonikus oszcillátor

A harmonikus oszcillátor esetén a Hamilton-operátor ugyanaz, mint a klasszikus Hamilton-függvény:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2$$

3D esetben:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(\hat{x}^2 + \hat{y}^2 + \hat{z}^2)$$

Az energiasajátértékekhez meg kell oldani a $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ egyenletet. Ennek a megoldása 1D-ben folytonos bázison:

$$|n\rangle = \psi(x)_n = \frac{1}{\sqrt{(2^n n!)}} \cdot \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}} \cdot H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)$$

ahol H_n -ek a Hermite-polinomok:

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}$$

Ezekből

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

Az állapotok léptető operátorait a következő képpen definiáljuk:

- $\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} + \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$
- $\hat{a}^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(\hat{x} - \frac{i}{m\omega} \hat{p} \right)$
- $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{1}$
- $\hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$
- $\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$
- $|n\rangle = \frac{(\hat{a}^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle$ folytonos bázison $|0\rangle = C e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$

3. Impulzusmomentumok

3.1. Pálya-impulzusmomentum

A kvantummechanikai impulzusmomentum operátora $\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = -i\hbar(\vec{r} \times \nabla)$.
Gömbi koordinátarendszerben felírva:

- $\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$
- $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$
- $\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$
- $\hat{L}_+ = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial\theta} - i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$
- $\hat{L}_- = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial\theta} - i \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$
- $[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar \hat{L}_z$
- $\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z$

Az \hat{L} operátor sajátállapotait két kvantumszám határozza meg, l és m_l , a sajátvektorokat ezért $|l, m_l\rangle$ jelöli. A sajátértékek a következők lehetnek: $l \in \{0, 1, 2, \dots\}$, $m_l \in \{-l, \dots, 0, \dots, l\}$.

Ezzel a jelöléssel igazak a következő azonosságok:

- $\hat{L}^2 |l, m_l\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m_l\rangle$
- $\hat{L}_z |l, m_l\rangle = \hbar m_l |l, m_l\rangle$
- $\hat{L}_\pm |l, m_l\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)} |l, m_l \pm 1\rangle$
- $\hat{L}_+ |l, m_l = l\rangle = 0$ és $\hat{L}_- |l, m_l = -l\rangle = 0$

Ha $|l, m_l\rangle$ -eket az \mathcal{L}^2 téren akarjuk ábrázolni, akkor:

$$\langle \theta, \varphi | l, m_l \rangle = Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$$

$$\langle l', m'_l | l, m_l \rangle = \int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi (Y_{l'}^{m'_l})^* Y_l^{m_l} = \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l}$$

Az $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$ függvények a gömbi harmonikusok

3.2. Spin

A spin-operátort \hat{S} jelöli, sajátállapotait két kvantumszám adja meg, s és m_s , úgy, hogy $s \in \{0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots\}$ és $m_s \in \{-s, -s+1, \dots, s-1, s\}$

3.2.1. Az $s = \frac{1}{2}$ spin és a Pauli-mátrixok

Feles spin esetén $s = \frac{1}{2}$, ezért $m_s \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$. Az állapotokat a következő rövidítéssel jelöljük:

$$|+\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$|-\rangle \equiv \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Ez egy kétállapotú rendszert határoz meg, egy tetszőleges állapotvektor:

$$|\psi\rangle = \alpha |+\rangle + \beta |-\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

Ebben az esetben a spin operátora $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$, ahol

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

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

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

A σ_k -ra vonatkozó azonosságok:

- $\sigma_z |+\rangle = \frac{\hbar}{2} |+\rangle$
- $\sigma_z |-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |-\rangle$
- $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\varepsilon_{ijk}\sigma_k$
- $\sigma_k\sigma_l = \delta_{kl}\mathbf{1} + i\varepsilon_{klj}\sigma_j$
- $(\vec{u}\vec{\sigma})(\vec{v}\vec{\sigma}) = (\vec{u} \cdot \vec{v})\mathbf{1} + i(\vec{u} \times \vec{v})\vec{\sigma}$
- $\sigma_+ = \sigma_x + i\sigma_y$
- $\sigma_- = \sigma_x - i\sigma_y$

3.3. Teljes impulzusmomentum

3.4. Impulzusmomentumok összeadása és Clebsch–Gordan együtthatók

Az pálya-impulzusmomentum és a spin különböző Hilbert-tér elemei, ezért ha össze akarom adni őket, akkor a Hilbert-terek direkt szorzatát kell képezni. Legyen egy rendszer (pl. H-atom elektronja) ami spinnel és pálya-impulzusmomentummal is rendelkezik. Legyenek a spin sajátállapotok $|s, m_s\rangle$ illetve a pálya-impulzusmomentum sajátállapotok $|l, m_l\rangle$. Ekkor a teljes impulzusmomentum sajátállapotai a két tér elemeinek direkt szorzata:

$$|j, m\rangle = |l, m_l\rangle \otimes |s, m_s\rangle \equiv |l, m_l\rangle |s, m_s\rangle \equiv |l, m_l, s, m_s\rangle$$

Ezen a szorzattéren hat a $\hat{\vec{J}}$ operátor, amit így definiálunk:

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

Ez a jelölés pongyola, mert a $\hat{\vec{J}}$ -nek a szorzattéren vagyis $\mathcal{H}_L \otimes \mathcal{H}_S$ -en kell hatnia, ezért korrektül:

$$\hat{J}_k = \hat{L}_k \otimes \hat{1} + \hat{1} \otimes \hat{S}_k$$

Ez a következő képpen hat a sajátállapotokra:

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

$$\hat{J}_z |j, m\rangle = \hbar m |j, m\rangle$$

Szintén be lehet vezetni a léptető operátorokat:

- $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$
- $\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z$
- $\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z$
- $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hbar \hat{J}_z$
- $[\hat{J}_z, \hat{J}_\pm] = \pm \hbar \hat{J}_\pm$
- $\hat{J}_\pm |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle$

4. Hidrogén-atom

Megjegyzés. Ha a főkvantumszám n , akkor $l_{max} = n - 1$ vagyis $l \in \{0, 1, \dots, n - 1\}$

5. Perturbációszámítás

5.1. Időfüggetlen perturbációszámítás

5.1.1. Nemdegenerált eset

Adott egy \hat{H} operátor ami úgy néz ki, hogy $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}$, ahol λ kicsi, $\lambda \hat{W}$ a perturbáció, $\hat{H}^{(0)}$ -nak pedig ismerjük a sajátállapotait:

$$\hat{H}^{(0)} |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle, \quad n = 1, 2, \dots$$

A \hat{H} sajátérték-problémájának megoldása így fog kinézni sorfejtett alakban:

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

$$|n\rangle = \lambda^0 |n^{(0)}\rangle + \lambda^1 |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots$$

Az elsőrendű korrekciók a fentiek alapján:

$$E_n^{(1)} = \langle n^{(0)} | \hat{W} | n^{(0)} \rangle$$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} \frac{\langle k^{(0)} | \hat{W} | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle$$

Másodrendű energia-korrekció:

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k^{(0)} | \hat{W} | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Figyelem! A fenti korrekciók csak nemdegenerált energiaspektrum esetében igazak.

5.1.2. Degenerált eset

Akkor kell alkalmazni, amikor két vagy több energiaszint egybeesik, vagyis létezik egy degenerált sajátaltér. Ekkor a következő szerint járunk el:

- Vegyük a degenerált altérbe tartozó **perturbálatlan sajátvektorokat**.
- Ezután ezekkel a vektorokkal számítsuk ki a $W_{mn} = \langle m | \hat{W} | n \rangle$ mátrixelemeket.
- Az így kiszámolt mátrix sajátérték-problémájának megoldásai lesznek a perturbált energiaszintek.

5.2. Időfüggő perturbációszámítás

Most megengedjük, hogy a perturbáció függjön expliciten az időtől:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{W}(t)$$

A következő lépésben be kell vezetni az $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$ mennyiséget, és a perturbálatlan $\hat{H}^{(0)}$ operátor $|m\rangle$ illetve $|n\rangle$ sajátvektoraiból kiszámítjuk a $W_{mn}(t) = \langle m | \hat{W}(t) | n \rangle$ mátrixelemeket. Legyen most $|i\rangle$ a kezdeti (initial) $|f\rangle$ pedig a végső (final) állapot. Ekkor annak a valószínűsége, hogy $|i\rangle$ állapotból indulva t idő elteltével a rendszer $|f\rangle$ állapotban található:

$$P(i \rightarrow f) = P_{fi} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t W_{fi}(\tau) e^{i\omega_{fi}\tau} d\tau \right|^2$$