

(ELŐ HEND, NEM DEGELENT ESET)

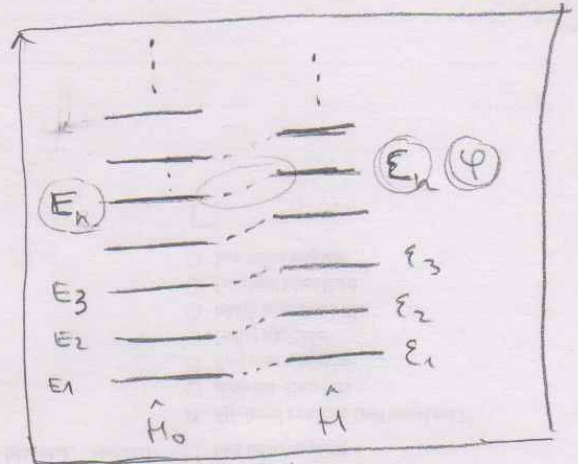
OROSZ LÁSZLÓ
BME Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu

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

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

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

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



KERDÉS $\hat{H} \psi = E \psi$

RE: $\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$

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

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

Legyen $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$ ($0 \leq \lambda \leq 1$ paraméter)

Ekkor írható, hogy:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}') \left(\psi_n + \lambda \psi^{(1)} + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda^k \psi^{(k)} \right) =$$

$$= \left(E_n + \lambda E^{(1)} + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda^k E^{(k)} \right) \left(\psi_n + \lambda \psi^{(1)} + \sum_{k=2}^{\infty} \lambda^k \psi^{(k)} \right)$$

λ^k ment rendezve

$$(\dots) + (\dots) \lambda + (\dots) \lambda^2 + \dots = 0 \quad \forall \lambda$$

$$\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$$

$$\hat{H}_0 \psi^{(1)} + \hat{H}' \psi_n = E_n \psi^{(1)} + E^{(1)} \psi_n \rightarrow \psi^{(1)}, E^{(1)}$$

...

A $\psi^{(0)}$ vektorhoz a $\hat{H}$ bázisban sorbajelöltük:

(2)

$$\psi^{(0)} = \sum_k c_k \cdot \psi_k$$

Beírva a perturbált sajátérték egyenletbe, adódik

$$\hat{H}_0 \left(\sum_k c_k \psi_k \right) + \hat{H}' \psi_n = E_n \sum_k c_k \psi_k + \varepsilon^{(1)} \psi_n \quad | \cdot \psi_n$$

de tudjuk, hogy

$$\sum_k c_k \hat{H}_0 \psi_k = \sum_k c_k E_k \psi_k$$

Skalárisan beszorozva mind a két oldalt ψ_n -rel az

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

kihagyva $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ az arányosságot

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

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

Teljes $(\lambda=1)$

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

$$E_n^{\approx} = E_n + \langle \psi_n | \hat{H}' | \psi_n \rangle$$

de írható, hogy

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

ezért

$$E_n^{\approx} = \langle \psi_n | (\hat{H}_0 + \hat{H}') | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle$$

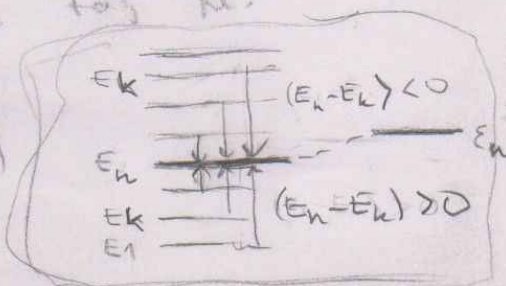
$$\boxed{E_n^{\approx} = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle}$$

Elsőrendű közelítésben

számított a fűbbi

keresés minden ψ_k állapotára az

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



Elsőrendű (időfüggetlen) degenerált
ért.

(3)

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

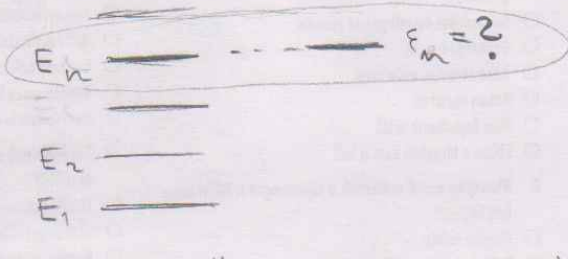
$$\hat{H}_0 \psi_k = E_k \psi_k$$

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

$$\hat{H} \psi_n = \varepsilon_n \psi_n$$

kerest

$E_{\text{m}} \uparrow$



legyen E_n "degenerált energiaszint"; azaz

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

E_n -hez "d" db ψ_{nr} állapotfüggvény tartozik
 Láttuk, hogy nem degenerált esetben
 az elsőrendű közelítés eredménye

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

Mi legyen most ψ_n ?

$$\hat{H} \psi_n \approx \varepsilon_n \psi_n$$

A degeneráció miatt legyen (lehet!)

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

Legyen (ha nem mindig ilyenkor transzfor-
 máltakozó! Lérid: független vektorelemek
 ortogonalitása)

$$\langle \psi_{nr} | \psi_{n\ell} \rangle = \delta_{r\ell} \quad r, \ell = 1, 2, \dots, d$$

Ekkor írható, hogy

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

$$\sum_r a_r \hat{H} \psi_{nr} = \varepsilon_n \sum_r a_r \psi_{nr} \quad | \cdot \psi_{n\ell}$$

Tehát minden "l" esetén

$$\sum_r a_r \cdot \langle \psi_{nl} | \hat{H} | \psi_{nr} \rangle = \epsilon_n \sum_r a_r \underbrace{\langle \psi_{nl} | \psi_{nr} \rangle}_{\delta_{er}} \quad (4)$$

$$= \epsilon_n \cdot \sum_r a_r \delta_{er}$$

Legegyszerűbben

$$\langle \psi_{nl} | \hat{H} | \psi_{nr} \rangle = H_{er}$$

(neve: mátrixelem)

$$\sum_r H_{er} \cdot a_r = \epsilon_n \cdot \sum_r \delta_{er} \cdot a_r$$

Atár minden "l"-va adódik

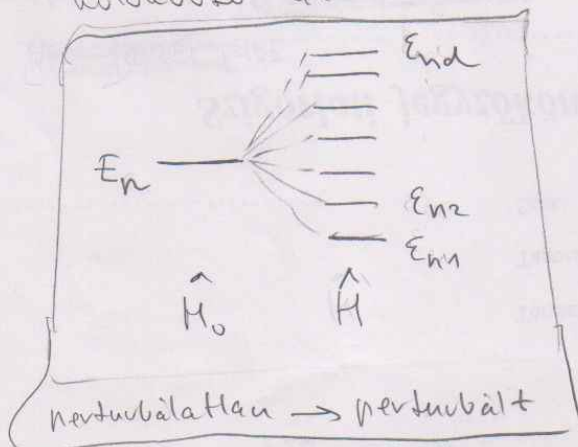
$$\sum_r (H_{er} - \epsilon_n \delta_{er}) a_r = 0 \quad l = 1, 2, 3, \dots$$

kétszeresen

$$\begin{bmatrix} H_{11} - \epsilon_n & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1d} \\ H_{21} & H_{22} - \epsilon_n & H_{23} & \dots & H_{2d} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - \epsilon_n & \dots & H_{3d} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{d1} & \dots & \dots & \dots & H_{dd} - \epsilon_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ \vdots \\ a_d \end{bmatrix} = 0$$

$$\det || = 0$$

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



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

↓ Atár

A perturbáció a degenerációt csökkenti, köztük az is lehetséges!

szimmetria!

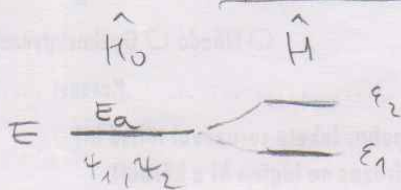
OROSZ LÁSZLÓ

BME, Fizika Tanszék

F. ép., 3. lépcső 2. emelet

tel.: (463) 29-25

email: orosz@phy.bme.hu



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

Ahol, mint az már definiáltuk:

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

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

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

A $[]$ együttható determináns zérus, tehát

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

Így:

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

Ezt:

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

A "D" diszkrimináns tehát:

$$\begin{aligned} D &\equiv (H_{11} + H_{22})^2 - 4[H_{11}H_{22} - |H_{12}|^2] = (H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2 \\ &= \underbrace{H_{11}^2 + H_{22}^2 + 2H_{11}H_{22} - 4H_{11}H_{22} + 4|H_{12}|^2}_{(H_{11} - H_{22})^2} \end{aligned}$$

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

Gyakori speciális eset, ha

$$H_{11} = H_{22}$$

Azaz

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

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

Tehát

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

Ekkor kapjuk, hogy:

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

$$\mathcal{E} = E_a \pm |H_{12}|$$

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

$$\mathcal{E} \approx E_a \pm |\langle \psi_1 | \hat{H}' | \psi_2 \rangle|$$

↑
"keverbázis"

(K)

oldőfőgyő neutrobőrő nāmīkī.

1
7

Pēlda: kēfāllawōkī rēndesē, ēqētēlē rēnēkēbōl āll.

$$E_2 \text{ --- } \psi_2$$

$$E_1 \text{ --- } \psi_1$$

$$\hat{H}_0 \psi_i = E_i \psi_i \quad i = 1, 2, 3, 4, \dots$$

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



$$\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \hat{W}(r, t) \quad \text{az az} \quad \hat{H} \equiv \hat{W}(r, t)$$

↑ zavar = neutrobőrő

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

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

$$\Phi = \sum_k c_k(t) \psi_k(r, t) \quad (K)$$

neutrobőrő
jölőse!
szupērpozīcīō

$$\rightarrow c_1 \psi_1 e^{-j \frac{E_1}{\hbar} t} + c_2 \psi_2 e^{-j \frac{E_2}{\hbar} t} + \dots \quad \text{elnyegzőlő}$$

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

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

$$c_k [\hat{H}_0 \psi_k - E_k \psi_k] e^{-j \frac{E_k}{\hbar} t}$$

$$\sum_k \left(\frac{\hbar}{j} \dot{c}_k + \hat{W} c_k \right) \psi_k e^{-j \frac{E_k}{\hbar} t} = 0$$

$$\sum_k \left(\frac{\hbar}{j} \dot{c}_k \underbrace{\langle \psi_l | \psi_k \rangle}_{=\delta_{lk}} + c_k \underbrace{\langle \psi_l | \hat{W} | \psi_k \rangle}_{=\omega_{lk}} \right) e^{j \frac{E_l - E_k}{\hbar} t} = 0$$

$\omega_{lk} \equiv \omega_{lk}$

$$\frac{\hbar}{j} \dot{c}_l + \sum_k \omega_{lk} e^{j \omega_{lk} t} c_k = 0$$

$$-\frac{\hbar}{j} \dot{c}_l = \sum_k \omega_{lk} e^{j \omega_{lk} t} c_k$$

$$\forall l \quad (l=1, 2)$$

Ataz : (%)

8

2

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

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

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

Legyen a példa: Elektromágneses hullám és atom kölcsönhatása,

$$W(F,t) = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -(-ex) E_0 \cos \omega t = ex E_0 \cos \omega t$$



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

$$\left. \begin{matrix} x_{11} = 0 \\ x_{22} = 0 \end{matrix} \right\}$$

vagyis

$$\langle \psi_1 | x | \psi_1 \rangle = 0$$

$$\langle \psi_2 | x | \psi_2 \rangle = 0$$

8/a oldal

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

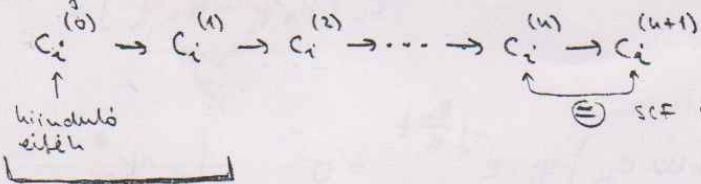
pe: 1D oszcillátor
Hidrogén mérője

$$-\frac{\hbar}{j} \dot{c}_1 = e E_0 x_{12} \cos \omega t \cdot e^{-j\omega_{12}t} \cdot c_2$$

$$-\frac{\hbar}{j} \dot{c}_2 = e E_0 x_{21} \cos \omega t e^{+j\omega_{21}t} \cdot c_1$$

megoldása elég bonyolult.

közelítőleg: iterációval



legjobbát az az előzőleg közelítő értéke.

Legyen:

$$\left. \begin{matrix} c_1^{(0)} = 1 \\ c_2^{(0)} = 0 \end{matrix} \right\} \Rightarrow \begin{matrix} c_1 \approx c_1^{(1)} \\ c_2 \approx c_2^{(1)} \end{matrix}$$

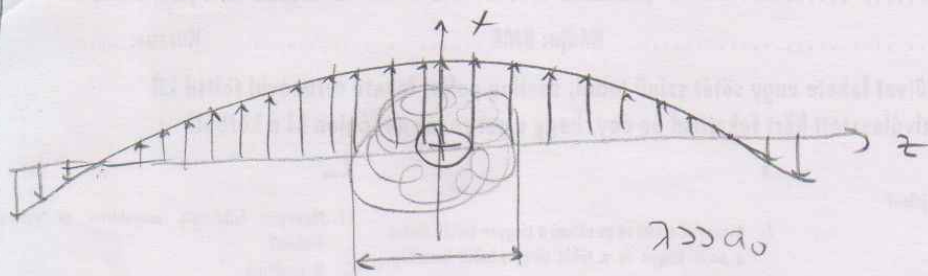
$$-\frac{\hbar}{j} \dot{c}_1 = 0 \Rightarrow c_1(t) = c_1^{(0)} = 1$$

$$-\frac{\hbar}{j} \dot{c}_2 = e E_0 x_{21} e^{j\omega_{21}t} \cos \omega t \cdot 1 \Rightarrow c_2(t) \text{ számítható}$$

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

Elektromágneses hullám és atomi kölcsönhatás

8/a



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

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

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

ábra

Az X_{nn} számítás (n=1,2,...)

Hydrogen nívó ion állapotai

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

$$l = n-1, n-2, \dots, 0$$

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

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

Részekre bontva:

$$X_{nn} = \int r \cdot \sin \vartheta \cdot \cos \varphi |R_{n,l}(r)|^2 |P_l^{m_l}(\cos \vartheta)|^2 |e^{jm_l \varphi}|^2 dV$$

Ahol

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

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

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

$$c_2(t) = -\frac{j}{t} \int_0^t e^{j\omega_1 t'} \cos \omega t' \cdot e^{j\omega_2 t'} dt'$$

$$c_2(t) = -\frac{j}{t} e^{j\omega_1 t} \cdot \int_0^t \cos \omega t' e^{j\omega_2 t'} dt'$$

$$\frac{1}{2} \int_0^t \left[e^{j(\omega_1 + \omega)t'} + e^{j(\omega_1 - \omega)t'} \right] dt'$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{e^{j(\omega_1 + \omega)t}}{j(\omega_1 + \omega)} + \frac{e^{j(\omega_1 - \omega)t}}{j(\omega_1 - \omega)} \right]_0^t =$$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{e^{j(\omega_1 + \omega)t} - 1}{j(\omega_1 + \omega)} + \frac{e^{j(\omega_1 - \omega)t} - 1}{j(\omega_1 - \omega)} \right]$$

legyen $(\omega_1 - \omega) \approx 0$ azaz $\omega \approx \omega_1$
 Ekkor a második tag értéke:

$$\frac{e^{j(\omega_1 - \omega)t} - 1}{j(\omega_1 - \omega)} \approx \frac{j(\omega_1 - \omega) \cdot t}{j(\omega_1 - \omega)} = t$$

Érték
 $t \gg 1$ esetén
 az első tag
 elhanyagolható!

Tehát:

$$c_2(t) = -\frac{j}{t} e^{j\omega_1 t} \cdot \frac{1}{2} \frac{e^{j(\omega_1 - \omega)t} - 1}{j(\omega_1 - \omega)}$$

$$c_2(t) = \frac{e E_0 x_{21}}{2t} \frac{1 - e^{j(\omega_1 - \omega)t}}{\omega_1 - \omega} \quad (\omega \rightarrow \omega_1)$$

átalakítás valószínűsége

10

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

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

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

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

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

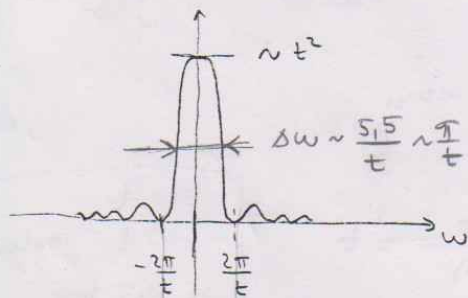
$$2 \cdot \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{21} - \omega)t}{2}}{2} t$$

MATEMATIKA:

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

azaz

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



$t \gg 1$ a maximális átmeneti valószínűség

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

azaz

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

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

Néve: ABORACIO



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

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

$$t \Delta \omega = \pi$$

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

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

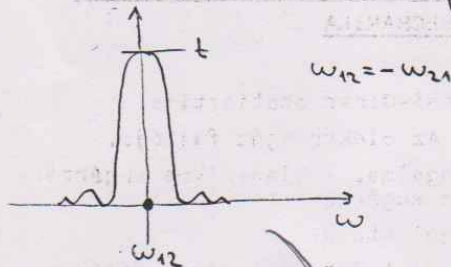
"Energia-idő" határolat-
látsági reláció teljesül!

A másik lehetséges

$$\omega_2 + \omega \approx 0$$

Ekkor (hasznos módon)

$$|C_2|^2 = \left(\frac{eE}{2\hbar}\right)^2 |X_{21}|^2 \left(\frac{\sin^2 \frac{\omega_2 + \omega}{2} t}{\frac{\omega_2 + \omega}{2} t} \right)^2 \cdot t^2$$



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

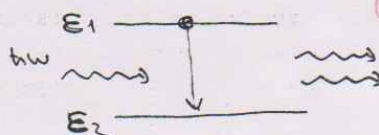
$$\omega \approx \omega_{12}$$

$$\hbar\omega \approx \hbar\omega_{12}$$

$$\hbar\omega \approx E_1 - E_2$$

$$E_2 = E_1 - \hbar\omega$$

+ ENERGIA
PEGYELŐSÉGE



Neve: INDUKÁLT EMISSZIÓ
(lásd LASER működés!)

↓
"EINSTEIN Relatívái"

abszorpció $|C_2|^2 \equiv B_{12}$

emisszió $\left\{ \begin{array}{l} |C_2|^2 \equiv B_{21} \text{ indukált emisszió} \\ \boxed{?} \equiv A_{21} \text{ spontán emisszió} \end{array} \right.$

↑
"kvantum elektrodinamika"

kiválasztási szabályok:

$$X_{12} = \langle \psi_1 | x | \psi_2 \rangle \rightarrow \text{Hidrogén helyén ion állapotok}$$

$$1 = n, l, m_l$$

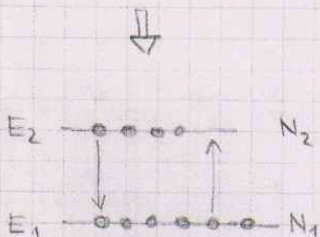
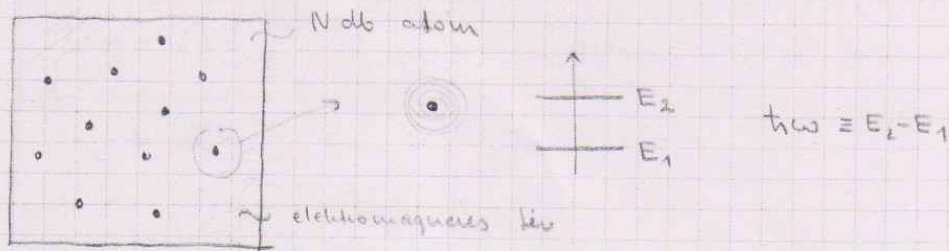
$$2 = n', l', m_l'$$

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

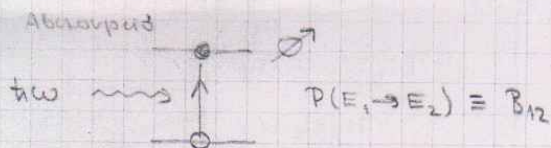
minden más átmenetnél 0

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

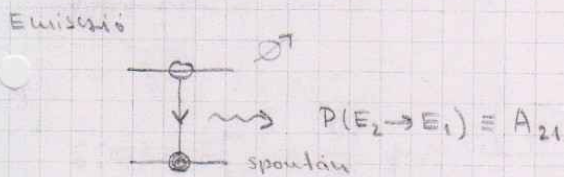
LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)



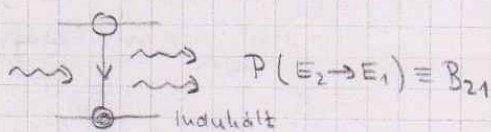
OROSZ LÁSZLÓ
BME, Fizika Tanszék
F. ép., 3. lépcső 2. emelet
tel.: (463) 29-25
email: orosz@phy.bme.hu



$$N_1 E(\nu) B_{12} \equiv n_a$$



$$N_2 \cdot A_{21} \equiv n_{se}$$



$$N_2 E(\nu) B_{21} \equiv n_{ie}$$

n_e

Termikus egyensúly esetén

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

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

hívvel meglig termikus egyensúly ellen

13

$$N_1 = \text{all } e^{-\frac{E_1}{kT}} \rightarrow \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

asat

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

egyensúly ellen asomban

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

asat

$$\begin{aligned} B_{21} &= B_{12} \\ \frac{A_{21}}{B_{12}} &= \frac{8\pi}{c^3} h\nu^3 \end{aligned}$$

→ as elöök alapján meghatározható
 $P(E_1 \rightarrow E_2) \sim B_{12}$

termikus kénytorvasok: (pl He)



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

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

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

$$N_2 \ll N_1$$

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

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

$$N_2 \ll N_1$$

$$\frac{\text{indukált emisszió}}{\text{spontán emisszió}} = \frac{N_2 \varepsilon(\nu) B_{21}}{N_1 A_{21}} = \frac{\varepsilon(\nu) B_{21}}{A_{21}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \approx$$

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

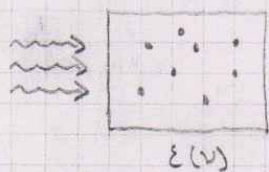
$$x = e^{-\frac{h\nu}{kT}} = e^{-780} \ll 1$$

14

azaz a hőmérsékleti sugárzókul

- A gerjesztett szint kicsit van betöltve
- Spontán emissióval sugároznak.

Az emissió és az abszorpció aránya



$$P_e = n_e \cdot h\nu$$

$$P_a = n_a \cdot h\nu$$

innen egyenlő



$$P_a - P_e$$

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

$$= \underbrace{[(N_1 - N_2) \varepsilon B_{12}]}_{N_1 > N_2} - \underbrace{N_2 A_{21}}_{\text{spontán emissió stésugározódik.}}$$

$$P_a - P_e(a) = (N_1 - N_2) \varepsilon \cdot B_{12} h\nu$$

↓
az beeső
sugárzás irányában
döntendő emissió

Hagyományos esetben: $N_1 > N_2$

Küvetkezős történik.

$$N_1 < N_2$$

Küvetkösítés történik
azaz **LASER** !

↓
inverz populáció

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

$$A_{31} \approx 0$$

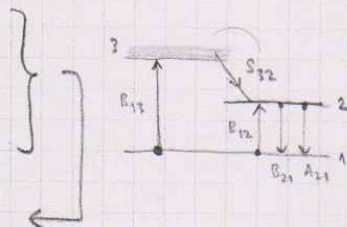
$$S_{32} \gg B_{31}^* \quad \text{gyors a sugárzás nélküli átmenet.}$$

194 lehet stationer esetben

$$\frac{dN_3}{dt} = B_{13}^* N_1 - S_{32} N_3 = 0$$

$$\frac{dN_2}{dt} = B_{12}^* N_1 + S_{32} N_3 - (B_{21}^* + A_{21}) N_2 = 0$$

$$(B_{13}^* + B_{12}^*) N_1 = (B_{21}^* + A_{21}) N_2$$



azaz

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{13}^* + B_{12}^*}{B_{21}^* + A_{21}} \equiv k > 1 \quad B_{13}^* > A_{21}$$

valamint.

$$N_3 = \underbrace{\frac{B_{13}^*}{S_{32}}}_{\ll 1} \cdot N_1 \ll N_1 < N_2 \quad N_0 \approx N_1 + N_2$$

ekkor lehet

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

azaz

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

$$N_2 > N_1 \rightarrow \boxed{B_{13}^* > A_{21}}$$

$$\downarrow$$

$$\varepsilon(\nu_{13}) \cdot B_{13}$$

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

↑
pumpálási teljesítmény

Az elektronspini PAULI elmelete

(19)

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

$$\hat{S} \times \hat{S} = -\frac{\hbar^2}{4} \hat{S}$$

$$\frac{\hbar}{2} \times \frac{\hbar}{2} = 2i \hat{S}$$

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

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i \sigma_z$$

$$[\sigma_y, \sigma_z] = 2i \sigma_x$$

$$[\sigma_z, \sigma_x] = 2i \sigma_y$$

cserevelési

Mátrix

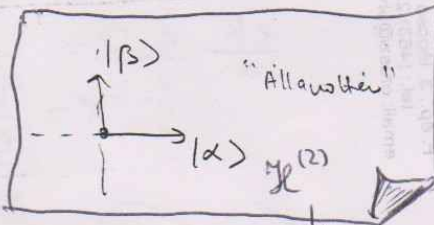
$$\mathcal{B} : \{ \alpha, \beta \}$$

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

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

$$\hat{\sigma}_z \alpha = + \alpha$$

$$\hat{\sigma}_z \beta = - \beta$$



2D HILBERT TÉR
(KV. Axióma)

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

NEVE: Pauli mátrixok

	α	β
σ_x	β	α
σ_y	$i\beta$	$-i\alpha$
σ_z	α	$-\beta$

Állapot

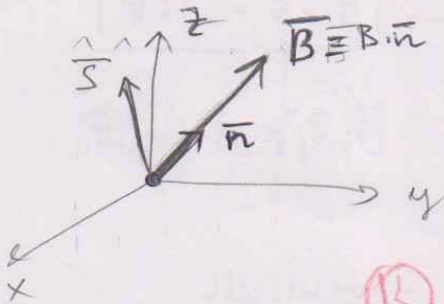
$$\sigma_x \alpha = \beta$$

$$\sigma_y \alpha = i\beta$$

$$\sigma_z \alpha = \alpha$$

stb...

Motiváció



$$H = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad \text{pot energia}$$

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m} \vec{S}$$

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

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

$$\hat{H} = \frac{eB}{m} \hat{S}_n$$

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

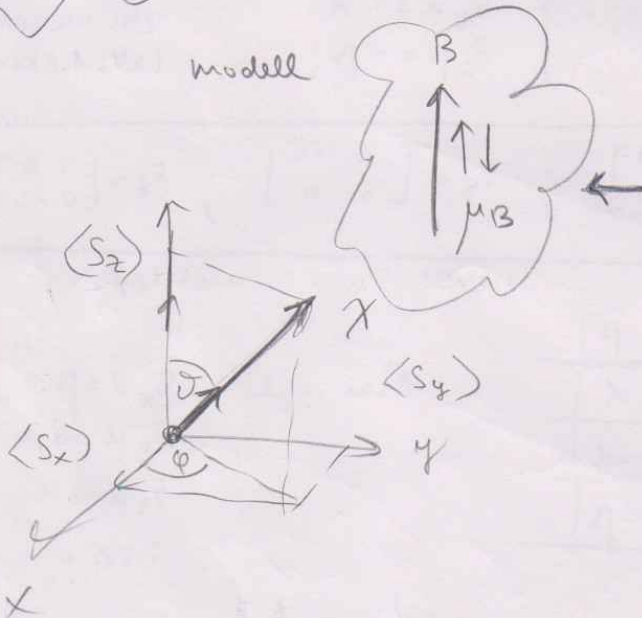
$$\frac{eB}{m} \hat{S}_n \chi = E \cdot \chi$$

$$\hat{S}_n \chi = \left[\frac{mE}{eB} \right] \cdot \chi$$

$$\equiv S_n$$

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

modell



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

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

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

$$E = \pm \mu_B B$$

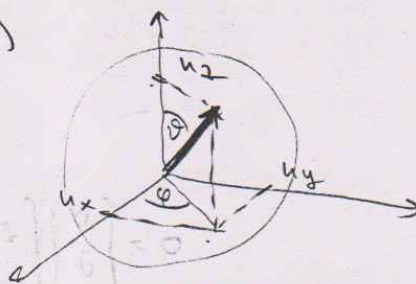
$$E = \pm \frac{eB}{2m} \cdot \hbar$$

$$\omega_L$$

Tetrahedronos irányba vett vetület

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

$$\begin{cases} \hat{n} = (n_x, n_y, n_z) \\ |\hat{n}| = 1 \\ n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1 \end{cases}$$



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

A sajátérték egyenlet:

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

$$\chi = \begin{bmatrix} a \\ 0 \end{bmatrix}$$

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

$$\equiv \sigma_n$$

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

$$\begin{bmatrix} n_z - \lambda & n_x - i n_y \\ n_x + i n_y & -n_z - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

$$\det || = 0$$

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

$$\lambda^2 - \underbrace{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_1 = 0$$

$$\lambda^2 = 1$$

$$\lambda = \pm 1$$

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

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

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

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

$$\begin{bmatrix} u_z \mp 1 & u_x - i u_y \\ u_x + i u_y & u_z \mp 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 0$$

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

$$\begin{aligned} a e_{11} + b e_{12} &= 0 \rightarrow \frac{a}{b} = -\frac{e_{12}}{e_{11}} \\ a e_{21} + b e_{22} &= 0 \rightarrow \frac{a}{b} = -\frac{e_{22}}{e_{21}} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} a e_{11} + b e_{12} &= 0 \\ a e_{21} + b e_{22} &= 0 \end{aligned}} \right\} \rightarrow \det 11 = 0 \quad (\text{adódik})$$

$a, b \in \mathbb{C}$ (4 db skalar)

$$a = |a| e^{j\sigma_a}$$

$$b = |b| e^{j\sigma_b}$$

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

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \rightarrow c \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

$$|c| = 1$$

$$\downarrow \\ c = e^{i\sigma}$$

nincs megoldás!

logika

$$\sigma_a \equiv \sigma$$

$$\sigma_b \equiv \sigma + \varphi$$

azaz

$$a = |a| e^{i\sigma}$$

$$b = |b| e^{i(\sigma + \varphi)}$$

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

σ tetszőleges!

két db függően ismeretlen adódik van:

$$|a|, \varphi$$

azaz

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

megoldható!

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

Szűrőfüggvények feladat:

$$\frac{a}{b} = -\frac{e_{12}}{e_{11}} = -\frac{u_x - i u_y}{u_x + 1} = -\frac{\sin\theta \cos\varphi - i \sin\theta \sin\varphi}{\cos\theta + 1} =$$

$$= -\frac{\sin\theta}{\cos\theta + 1} (\cos\varphi - i \sin\varphi) = e^{-i\varphi}$$

Algebra

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

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

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

és így:

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

azaz PL:

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

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

$$X = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (\text{állalékban})$$



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

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

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

Kegyeztetés:

$$\{a, b\} \leftrightarrow \{\theta, \sigma, \varphi\}$$

$$\mathbb{C} \leftrightarrow \mathbb{R}$$

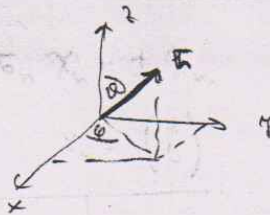
A megkezdés
mindig megkezdő,
azaz azaz

X állapotban
mindig megkezdő
az az π irány
amely az
($\hat{S}_n$) szűrőfüggvénye

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

alkalmazható is!

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



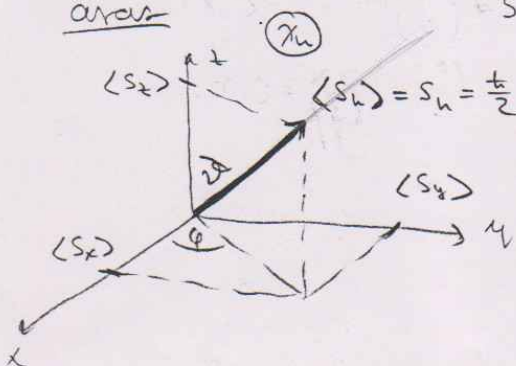
$$\langle \sigma_x \rangle = \langle \chi_n | \sigma_x | \chi_n \rangle = \sin \theta \cos \varphi \leq 1$$

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

$$\langle \sigma_z \rangle = \langle \chi_n | \sigma_z | \chi_n \rangle = \cos \theta \leq 1$$

avagy

$$\hat{S}_n \equiv \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_n \quad \text{mért!}$$



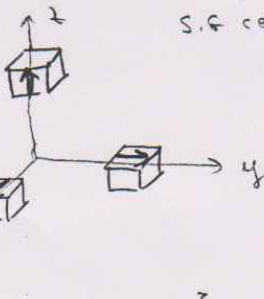
most segítőállapot!

"EHRENFEST" kék
(kommandóval elv!)

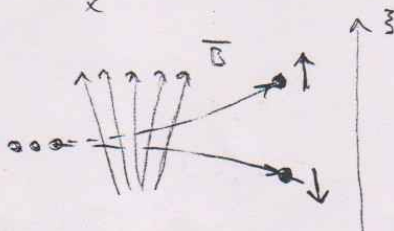
Ereklenször



S.G. cellák



S.G.
mérés



$$(\mathbf{z} = x, y, z)$$

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

LIEGÉNTE'S (gyakorlat)

5/a
25

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

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

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

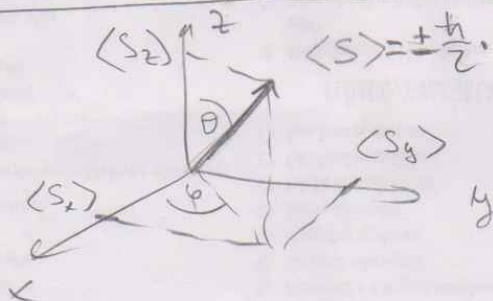
$$\lambda=+1) a^* b = \cos \frac{\vartheta}{2} \sin \frac{\vartheta}{2} e^{i\varphi} = \frac{1}{2} \sin \vartheta \cdot (\cos \varphi + i \sin \varphi)$$

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

$$\rightarrow 2 \operatorname{Re}(a^* b) = \pm \sin \vartheta \cos \varphi$$

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

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



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

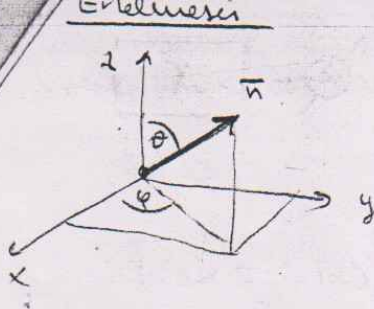
$v \cdot \vec{O}$
"Ehrenfest
tétel"

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

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

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

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



$$\sigma_n \chi_n = \pm \chi_n$$

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

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

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

Itt az:

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

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

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



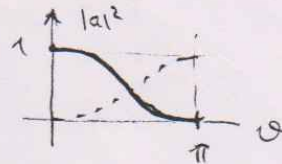
$$|a|^2 = P(\chi_n \rightarrow \alpha) = P(S_z = +\frac{\hbar}{2} | S_n = +\frac{\hbar}{2})$$

$$|b|^2 = P(\chi_n \rightarrow \beta) = P(S_z = -\frac{\hbar}{2} | S_n = +\frac{\hbar}{2})$$

(K)



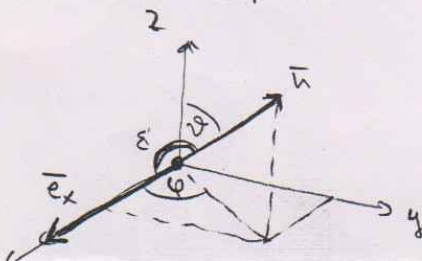
$$\begin{aligned} |a|^2 &= \cos^2 \frac{\theta}{2} \\ |b|^2 &= \sin^2 \frac{\theta}{2} \end{aligned}$$



Feladat (gyakorlat) (HF)



$$P(S_x = +\frac{\hbar}{2} | S_n = \frac{\hbar}{2}) = ?$$



$$\vec{n} \cdot \vec{e}_z = \cos \theta \rightarrow |a|^2 = \cos^2 \frac{\theta}{2}$$

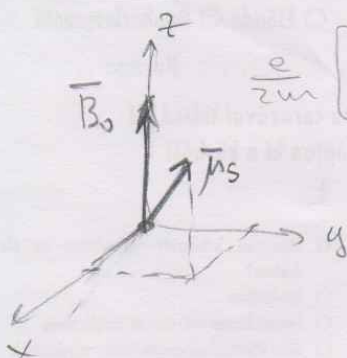
$$\vec{n} \cdot \vec{e}_x = n_x \rightarrow \cos^2 \frac{\theta}{2} \text{ kellene adódna!}$$

PL:

Leqyen

29

X



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

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

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

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

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

A megoldás:

$$-i \frac{\omega_0}{2} t$$

$$a = a_0 e$$

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

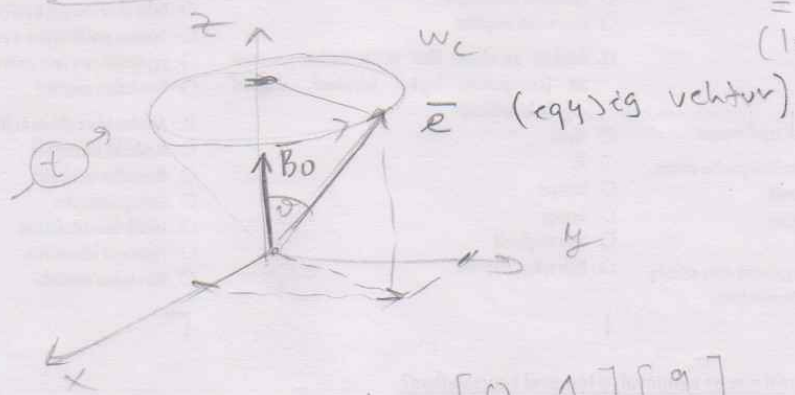
$$|a|^2 + |b|^2 = |a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$$

kezdeti feltételek

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

$$\langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} (2|a|^2 - 1) = \frac{\hbar}{2} (2|a_0|^2 - 1) = \hbar \cos \theta \quad (\text{K.F.})$$

(leqyen!)



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

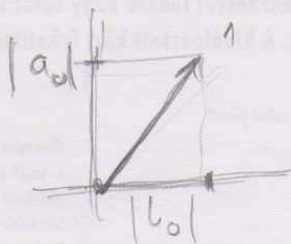
$$= 2 \operatorname{Re}(a^* b) = 2 \operatorname{Re} [a_0^* b_0 e^{i \omega_0 t}]$$

$$a_0^* b_0 = |a_0| |b_0| \cdot e^{i\vartheta} = |a_0| \sqrt{1-|a_0|^2} \cdot e^{i\vartheta} \quad (30)$$

(forrás)

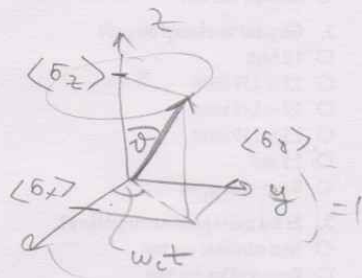
$$|a_0|^2 + |b_0|^2 = 1$$

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



$$\langle \sigma_x \rangle = 2 |a_0| |b_0| \cdot \cos \left(\frac{2\omega_c t}{\omega_c} \right)$$

$$\langle \sigma_z \rangle = (2|a_0|^2 - 1) \equiv \cos \vartheta$$



eset ! $|a_0| = \sqrt{\frac{1 + \cos \vartheta}{2}} = \cos \frac{\vartheta}{2}$

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

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

Ezért most

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

Amikor

$$\begin{aligned} \langle \sigma_x \rangle &= 2 \cdot \text{Re} (a^* b) = 2 \text{Re} [a_0^* b_0 e^{i\omega_c t}] = \\ &= 2 \text{Re} \left\{ \sin \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} e^{i(\omega_c t + \vartheta)} \right\} = \end{aligned}$$

$$\langle \sigma_x \rangle = \sin \vartheta \cdot \cos (\omega_c t + \vartheta)$$

vevén ki, hogy:

$$\langle \sigma_x \rangle = \sin \vartheta \cdot \cos \omega_c t$$

$\equiv 0$ (k.f.)

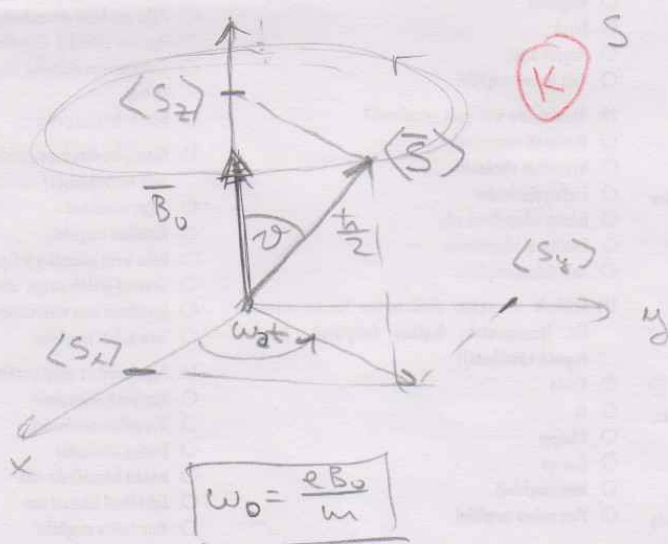
OROSZ LÁSZLÓ
 BME Fizika Tanszék
 F. ép., 3. lépcső 2. emelet
 tel.: (463) 29-25
 email: orosz@phy.bme.hu

31

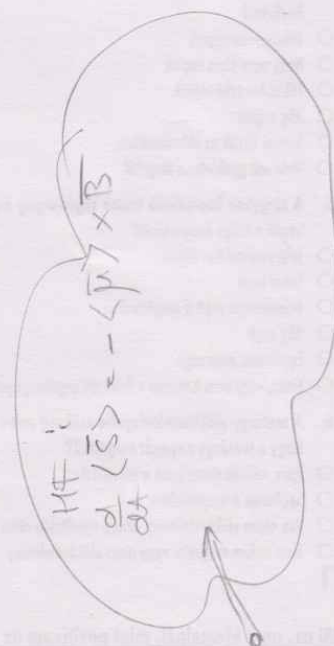
$$\begin{aligned}
 \langle S_y \rangle &= (a^*, b^*) \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = (a^*, b^*) \begin{bmatrix} -ib \\ ia \end{bmatrix} \\
 &= -i a^* b + i a b^* = -i (a^* b - a b^*) = \\
 &= 2 \operatorname{Im} \{ a^* b \} = \\
 &= 2 \operatorname{Im} \{ a_0^* b_0 e^{i \omega_0 t} \} = (\text{u.a. mint az előbb}) \\
 &= 2 \operatorname{Im} \left\{ \cos \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} e^{i(\omega_0 t + \vartheta)} \right\} \\
 &= 2 \cos \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} \cdot \sin(\omega_0 t)
 \end{aligned}$$

$\boxed{k \neq 0 \Rightarrow \vartheta = 0}$

$$\langle S_y \rangle = \sin \vartheta \cdot \sin(\omega_0 t)$$



alt. EKKENFEST kékel felvétel



Speciális eset:

$$\begin{aligned}
 |a_0|^2 &= \frac{1}{2} \\
 |b_0|^2 &= \frac{1}{2}
 \end{aligned}$$

$$\rightarrow \langle S_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \left(2 \cdot \frac{1}{2} - 1 \right) = 0$$

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

(Ez volt az előadásban) !!

$$E_0 \text{ ————— } \boxed{} \psi_0$$

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

Perturbáció számítás első rendű közelítésben az állapotok nem változnak meg
Most

$$\hat{H}(1,2) \psi(1,2) = E \cdot \psi(1,2)$$

$$\psi(1,2) \approx \underbrace{\psi(1,2)}_{\psi_{sz}(1,2)} \cdot \underbrace{\chi(1,2)}_{\chi_{asz}(1,2)}$$

Tehát:

$$\psi(1,2) = \psi_{sz}(1,2) = \psi_a(1) \cdot \psi_a(2)$$

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

ez most nem ad energiát

$$E = \langle \psi(1,2) | \hat{H}(1,2) | \psi(1,2) \rangle$$

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

Tehát

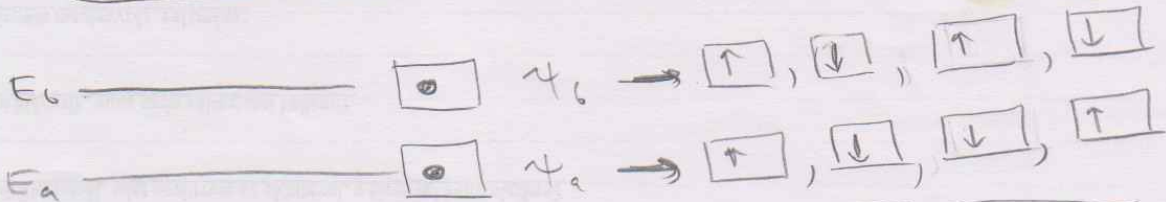
$$\begin{aligned} E \approx & \langle \psi_a(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_a(1) \rangle \underbrace{\langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle}_1 + \\ & + \langle \psi_a(2) | \hat{H}_0(2) | \psi_a(2) \rangle \underbrace{\langle \psi_a(1) | \psi_a(1) \rangle}_1 + \\ & + \langle \psi_a(1) \psi_a(2) | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \psi_a(1) \psi_a(2) \rangle = \end{aligned}$$

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

$$E_c \equiv \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(-e) |\psi_a(1)|^2 \cdot (-e) |\psi_a(2)|^2}{r_{12} |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dV_1 dV_2$$

(Itt átvitt töltéshűs Coulomb kölcsönhatás)

A He atom (első) FENYESTETETT ÁLLAPOTA 42



a lehetséges spin állapothoz

$$\psi(1,2) = \begin{cases} \psi_{ASZ}(1,2) \chi_{SZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1) \psi_b(2) - \psi_a(2) \psi_b(1)] \chi_{12} \\ \psi_{SZ}(1,2) \chi_{ASZ}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_a(2) \psi_b(1)] \chi_{ASZ} \end{cases}$$

↑
a spin állapothoz nem aduak (HST)
energia járulékot

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

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

Az első tag

$$\begin{aligned} &\langle \psi(1,2) | \hat{H}_0(1) | \psi(1,2) \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \langle (\psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1)) | \hat{H}_0(1) | (\psi_a(1) \psi_b(2) \pm \psi_a(2) \psi_b(1)) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_a(1) \rangle \langle \psi_b(2) | \psi_b(2) \rangle + \\ &\pm \frac{1}{2} \langle \psi_a(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_b(1) \rangle \underbrace{\langle \psi_b(2) | \psi_a(2) \rangle}_{=0} \pm \\ &\pm \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_a(1) \rangle \underbrace{\langle \psi_a(2) | \psi_b(2) \rangle}_{=0} + \\ &+ \frac{1}{2} \langle \psi_b(1) | \hat{H}_0(1) | \psi_b(1) \rangle \langle \psi_a(2) | \psi_a(2) \rangle = \frac{1}{2} (E_a + E_b) \end{aligned}$$

A második tag

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

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi(1,2) | \hat{H}'(1,2) | \psi(1,2) \rangle = \\
 & = \frac{1}{2} \langle (\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)) | \hat{H}'(1,2) | (\psi_a(1)\psi_b(2) \pm \psi_a(2)\psi_b(1)) \rangle = \\
 & = \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle + \\
 & + \frac{1}{2} \langle \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle + \\
 & \pm \frac{1}{2} \langle \psi_a(2)\psi_b(1) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(1)\psi_b(2) \rangle \pm \\
 & \pm \frac{1}{2} \langle \psi_a(1)\psi_b(2) | \hat{H}'(1,2) | \psi_a(2)\psi_b(1) \rangle
 \end{aligned}$$

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

Tehát az első két tag egyenlő ei a második két tag is egyenlő egymással

Jelölési

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

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

Az E_c u.a. mint az alapállapotban volt.

$$E_c = \int \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(-e)|\psi_a(1)|^2 \cdot (-e)|\psi_b(2)|^2}{|r_1 - r_2|} dV_1 dV_2$$

két különböző elektron közötti Coulomb kölcsönhatási energiája

Az E_x neve: "híresztelődési kölcsönhatás"

$$E_x \equiv \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\psi_a(1)\psi_b(1) \cdot \psi_b(2)\psi_a(2)}{r_1 - r_2} dV_1 dV_2$$

Nemcsak szimmetrikus jelölés: kvantummechanika effektus

As eredmény tehát :
(He atom GÉRTÉKTETT ALLAPOT)

44

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

(látható) vagy

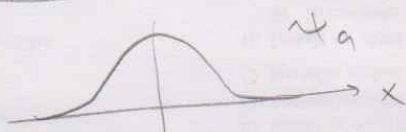
$$E_c > 0$$

(mindig !)

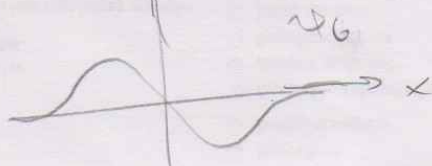
$$E_x > 0$$

(általában !)

↓
kvalitatív magyarázat: (1D)



ψ_a

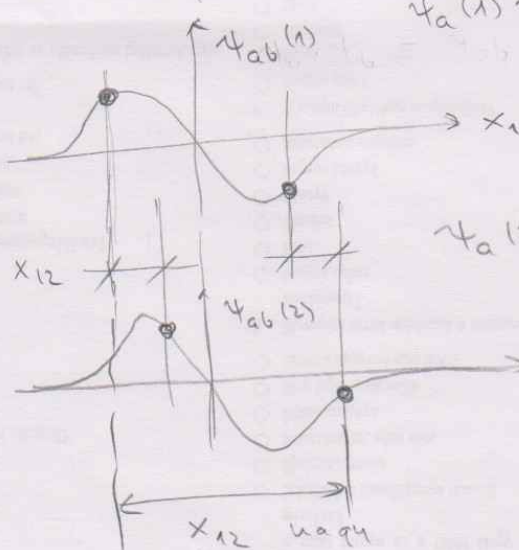


ψ_b

Levegő:

ψ_a és ψ_b valós

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



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

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

Ha x_{12} kicsi akkor

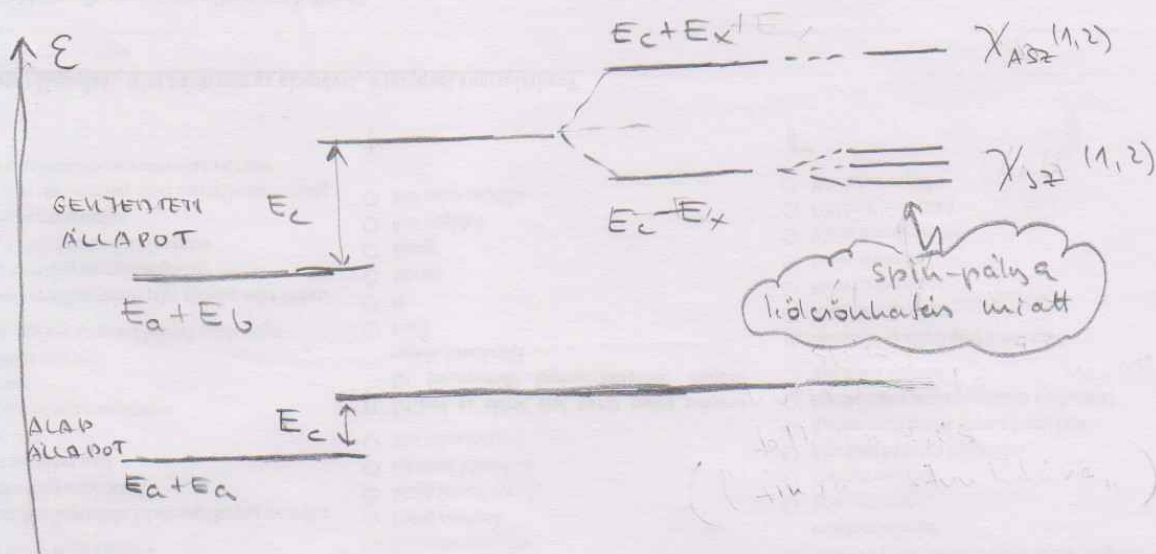
$$\frac{\psi_{ab}(1) \cdot \psi_{ab}(2)}{x_{12}} > 0 \text{ és nagy}$$

Ha x_{12} nagy akkor

$$\frac{\psi_{ab}(1) \cdot \psi_{ab}(2)}{x_{12}} < 0 \text{ és kicsi}$$

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

A He atom GEHTESTEFTT állapotaiban az energiák



$$\begin{aligned} \epsilon_+ &= E_a + E_b + E_c + E_x \\ \epsilon_- &= E_a + E_b + E_c - E_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{sz}(1,2) \chi_{Asz}(1,2) \\ \psi_{Asz}(1,2) \chi_{sz}(1,2) \end{aligned}$$

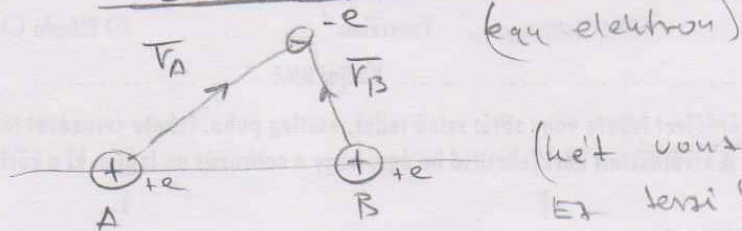
$$\chi_{Asz}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad 1 \text{ db}$$

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

a spinek miatti degeneráció

H_2^+ molekula ion

46



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B}$$

(K)

$$\hat{H}\psi = \epsilon \cdot \psi$$

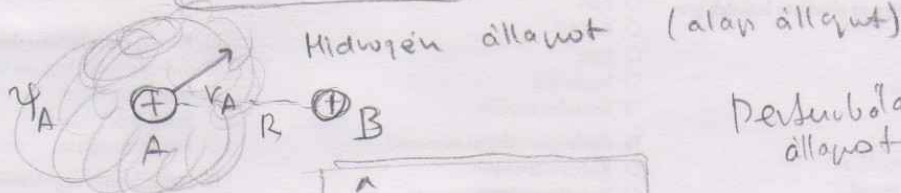
$$\psi \approx c_A \psi_A + c_B \psi_B$$

(K)

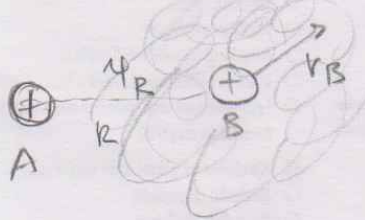
Legegn

$$\hat{H}_A = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A}$$

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



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



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

$$\hat{H}\psi \approx \epsilon \cdot \psi$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} \right) (c_A \psi_A + c_B \psi_B) = \epsilon c_A \psi_A + \epsilon c_B \psi_B$$

$$c_A \left[\hat{H}_A \psi_A - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} \psi_A \right] + c_B \left[\hat{H}_B \psi_B - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} \psi_B \right] = \epsilon c_A \psi_A + \epsilon c_B \psi_B$$

$$c_A \left(E_A - \epsilon - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_B} \right) \psi_A + c_B \left(E_B - \epsilon - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_A} \right) \psi_B = 0$$

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

$$C_A \left[(E_A - \varepsilon) \langle \psi_A | \psi_A \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_A | \frac{1}{r_B} | \psi_A \rangle \right]$$

$$+ C_B \left[(E_B - \varepsilon) \langle \psi_A | \psi_B \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_A | \frac{1}{r_A} | \psi_B \rangle \right] = 0$$

$$C_A \left[(E_A - \varepsilon) \langle \psi_B | \psi_A \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_B | \frac{1}{r_B} | \psi_A \rangle \right] +$$

$$+ C_B \left[(E_B - \varepsilon) \langle \psi_B | \psi_B \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_B | \frac{1}{r_A} | \psi_B \rangle \right] = 0$$

$$E_A = E_B = E_a \quad (\text{atomai energia szint})$$

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

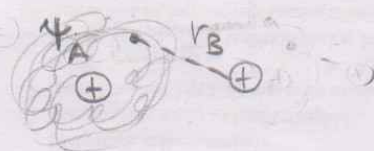
$$\langle \psi_A | \psi_A \rangle = \langle \psi_B | \psi_B \rangle = 1 \quad (\text{normált})$$

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

COLLOMB ENERGIA

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_A | \frac{1}{r_B} | \psi_A \rangle \equiv E_C$$

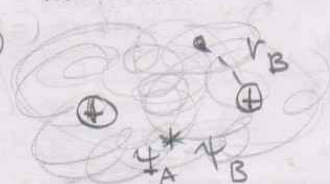
$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_B | \frac{1}{r_A} | \psi_B \rangle \equiv E_C$$



$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_A | \frac{1}{r_A} | \psi_B \rangle \equiv E_X$$

$$-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_B | \frac{1}{r_B} | \psi_A \rangle \equiv E_X$$

KISZEHŐDÉSI ENERGIA



A fenti lineáris egyenletrendszer röviden így írható.

$$\begin{bmatrix} \Delta\varepsilon + E_C & \Delta\varepsilon S_{AB} + E_X \\ \Delta\varepsilon S_{AB} + E_X & \Delta\varepsilon + E_C \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \end{bmatrix} = 0$$

Tehát

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

$$\Delta\varepsilon + E_C = \pm (\Delta\varepsilon S_{AB} + E_X)$$

$$\Delta\varepsilon (1 \mp S_{AB}) = -E_C \pm E_X$$

$$\Delta \varepsilon = \frac{-E_c \mp E_x}{1 \mp S_{AB}}$$

$$\Delta \varepsilon = E_a - \varepsilon \rightarrow \varepsilon = E_a - \Delta \varepsilon$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_+ &= E_a + \frac{E_c - E_x}{1 - S_{AB}} \\ \varepsilon_- &= E_a + \frac{E_c + E_x}{1 + S_{AB}} \end{aligned}$$

(K)

$$\rightarrow \psi_+ \quad (A\sigma^+)$$

$$\rightarrow \psi_- \quad (S\sigma^-)$$

Visszaírva a normálisértékbe:

$$\begin{aligned} (\Delta \varepsilon + E_c) C_A + (\Delta \varepsilon S_{AB} + E_x) C_B &= 0 \\ \pm (\Delta \varepsilon S_{AB} + E_x) \end{aligned}$$

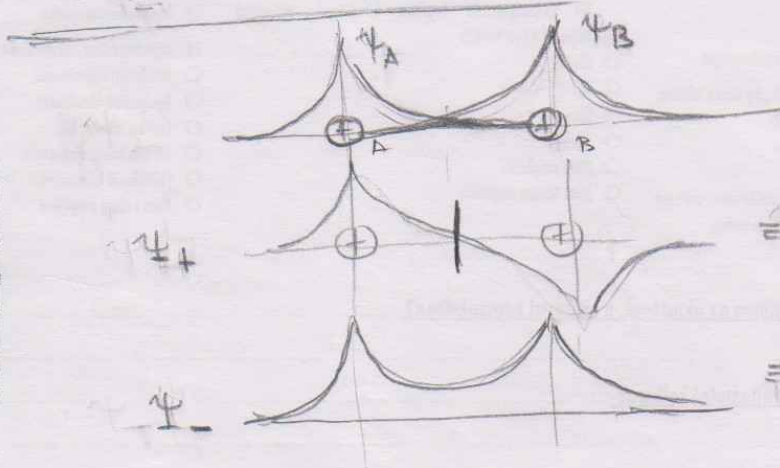
$$(+) \text{ esetén: } C_A + C_B = 0$$

$$C_B = -C_A$$

$$(-) \text{ esetén: } -C_A + C_B = 0$$

$$C_B = C_A$$

$$\psi \approx \begin{cases} \psi_+ = C(\psi_A - \psi_B) & (A\sigma^+) \\ \psi_- = C(\psi_A + \psi_B) & (S\sigma^-) \end{cases} \quad \left. \begin{matrix} (A\sigma^+) \\ (S\sigma^-) \end{matrix} \right\} \text{ (LCAO-MO)}$$



$$\equiv \psi_{A\sigma^+} \quad (H_0)$$

$$\equiv \psi_{S\sigma^-} \quad (H_0)$$

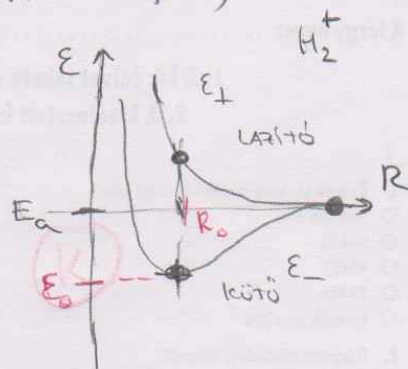
$$E_x, E_c < 0$$

$$0 < S_{AB} \leq 1$$

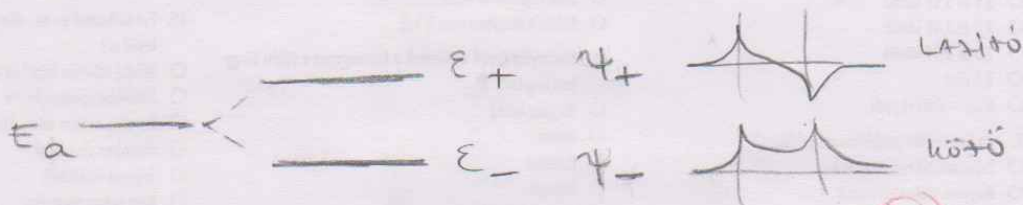
("átfedési integrál")

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

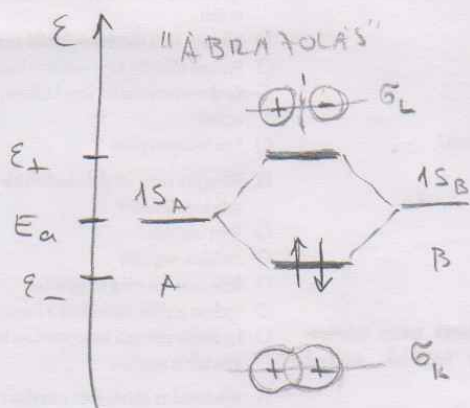
$$E_- = E_a - \frac{|E_x| + |E_c|}{1 + S_{AB}}$$



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



"Molekula pályák"

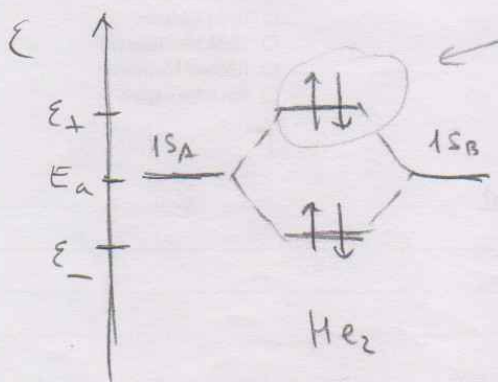


$$\begin{aligned} \psi_A &\equiv 1s_A \\ \psi_B &\equiv 1s_B \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \psi_A &\equiv 1s_A \\ \psi_B &\equiv 1s_B \end{aligned}} \right\} \text{elválasztva}$$

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

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

H₂

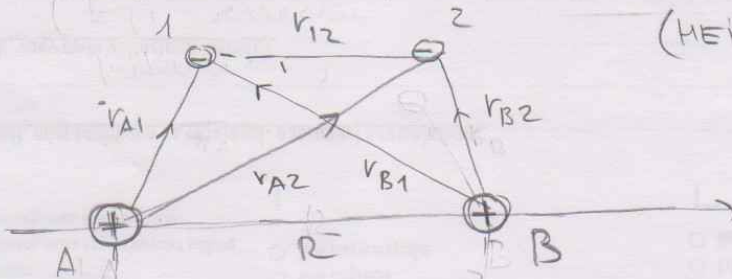


lasító állapot

Neu stabil kötés!

két elektron, két közös centrum.

(HEITLER-LONDON)
(1927)



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

$$\hat{H}_0(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{A1}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{B1}}$$

$$\hat{H}_0(2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{A2}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{B2}}$$

$$\hat{H}'(1,2) = + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{12}}$$

$$W_{AB} = + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R}$$

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

Limit:

$$\left. \begin{aligned} R &\rightarrow 0 \\ r_{A1} &\rightarrow r_{B1} \rightarrow r_1 \\ r_{A2} &\rightarrow r_{B2} \rightarrow r_2 \end{aligned} \right\}$$

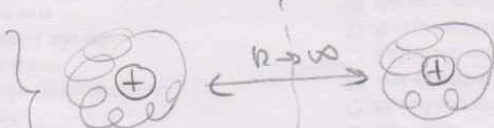
$$\boxed{H_2 \rightarrow He}$$

$R \rightarrow 0$

Limit:

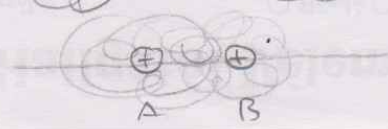
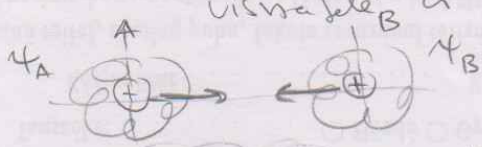
$$R \rightarrow \infty$$

$$\left. \begin{aligned} r_{A1} &\rightarrow r_1 \\ r_{B2} &\rightarrow r_2 \\ r_{B1} &\rightarrow \infty \\ r_{A2} &\rightarrow \infty \\ r_{12} &\rightarrow \infty \end{aligned} \right\}$$



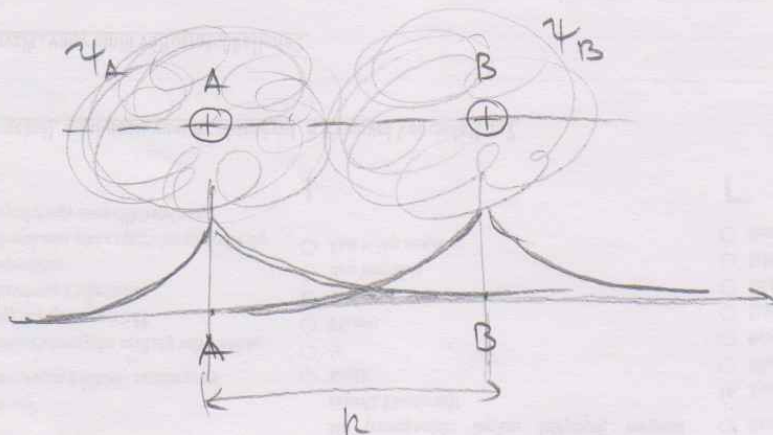
2 db független
hidrogén atom

viszafelé B és igaz



H₂ molekula

$\psi_A(r)$
 $\psi_B(r)$ } atomi állapotok (jelölés AC) (51)



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

megoldandó feladat

$$\hat{H}(1,2) \psi(1,2) = E \cdot \psi(1,2)$$

Elsőrendű perturbációs számítás

$$\psi(1,2) \approx \begin{cases} \psi_{S2}(1,2) \cdot \chi_{AA}(1,2) \rightarrow d=1 \text{ spin degeneráció} \\ \psi_{AS2}(1,2) \cdot \chi_{S2}(1,2) \rightarrow d=3 \text{ spin degeneráció} \end{cases}$$

↓
 Nem adnak energia járulékot, (LS szabályt elhanyagoljuk)

$$\psi_{S2}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)]$$

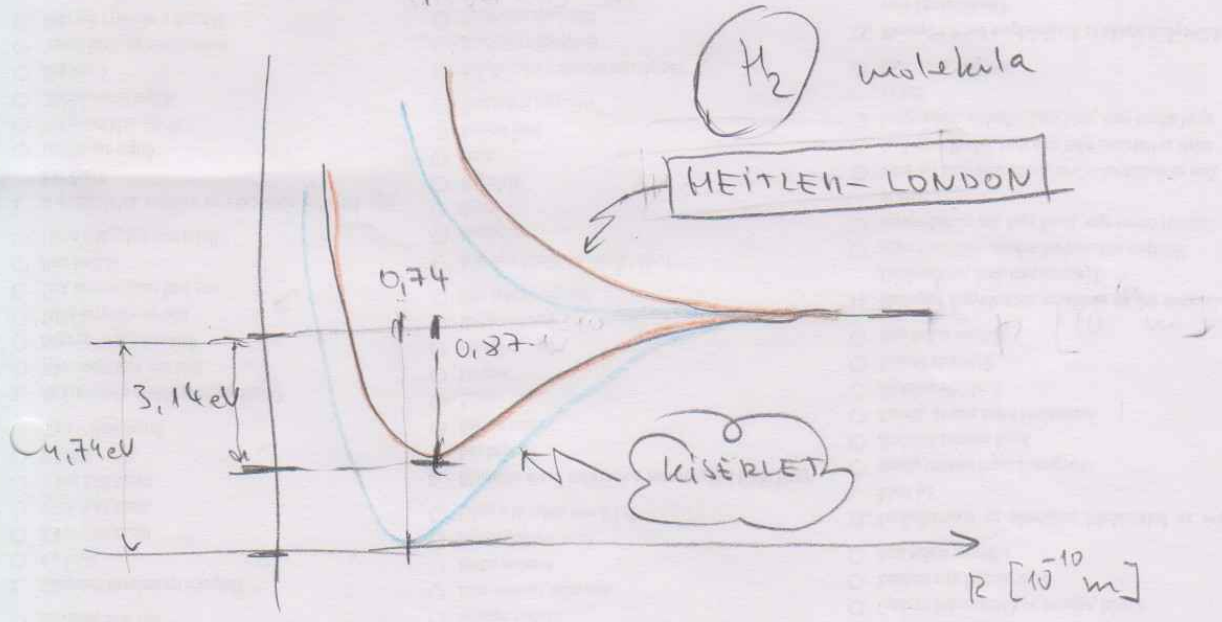
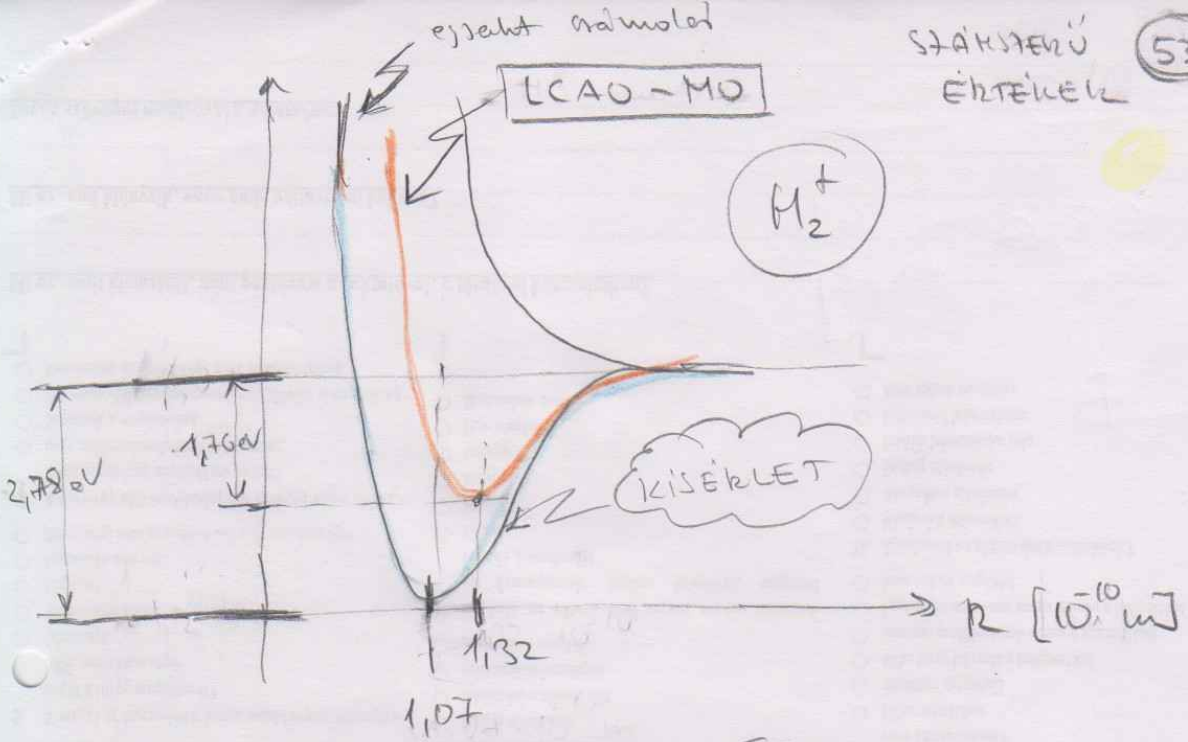
$$\psi_{AS2}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1) \psi_B(2) - \psi_A(2) \psi_B(1)]$$

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

$$\approx \langle \psi(1,2) | \hat{H}(1,2) | \psi(1,2) \rangle = 2E_a + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 h} + \frac{E_c \pm E_x}{S_{AA} \pm S_{AB}}$$

↑
 S_{S2}
 S_{AS2}

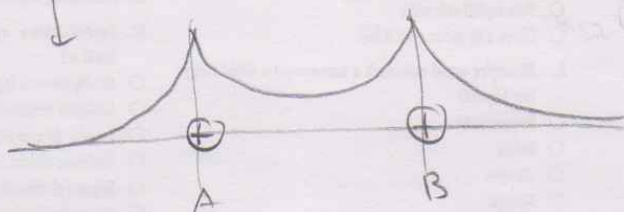
összeállítás: gyakorlat



Molekula pályák atompályákból

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

ψ_{asz} Latító molekula pályák (MO)
 ψ_{sz} köté molekula pályák (MO)



$$\psi_{asz}(1,2) = \psi_{sz}(1,2) \cdot \chi_A(1,2)$$

csak köté állapot lehet

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

azaz

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

A rendszer energiája (perturbáció első rend)

$$\varepsilon \approx \frac{\langle \psi_{sz}(1,2) | \hat{H}(1,2) | \psi_{sz}(1,2) \rangle}{\langle \psi_{sz}(1,2) | \psi_{sz}(1,2) \rangle}$$

H_2 molekula

LCAO módszer

A $\psi_{sz}(1,2)$ állapot rendelkezzen kötéssűrűséggel

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

És éppen a Heitler-London

$\psi_{sz}(1,2)$ állapota