Atom- és molekulaszerkezet

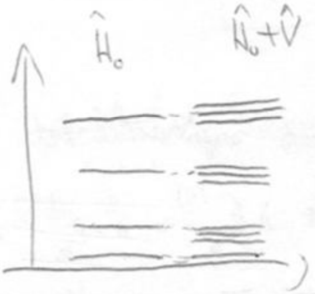
II) Perturbációszámítás

1) Időfüggetlen perturb. szám:

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{V}$ ahol $\hat{H}_0$ az egzaktul megoldható probléma $\hat{H}$-a

$E_{0n} = E_n$

(, $\varphi^{(0)}_{0n} = \varphi_n$ ismertek), $\hat{V}$ op. sajátértékei kicsik.



λ a rendeket jelöli, számolás végén $\lambda = 1$.

$(\lambda \cdot\ldots \cdot \lambda\cdot\ldots = \lambda^2\cdot\ldots \to$ másodrendű$)$

a) Nemfelfajult eset: $(\varphi_k, \varphi_m$ s. fv.-ek ortonormáltak$)$

$$\hat{H}\Psi = \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right)\Psi = E\Psi$$

$$\Psi = \sum_k c_k \cdot \varphi^{(0)}_k$$

Ψ-t a nulladrendű megoldás ($\hat{H}_0$ s. fv.-ei) szerint fejtjük sorba, mert így egyszerűbb a számolás ($\hat{H}$ egy részének sfv.-ei).

$$\sum_k \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right) c_k |\varphi_k\rangle = E \sum_k c_k |\varphi_k\rangle \quad /\cdot\ \varphi^*_m = \langle\varphi_m|$$

$$\sum_k \langle\varphi^*_m| \left(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V}\right) c_k |\varphi_k\rangle = E \sum_k c_k \underbrace{\langle\varphi^*_m|\varphi_k\rangle}_{\delta_{km}}$$

$$\sum_k c_k \langle\varphi_m | \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} | \varphi_k\rangle = E \cdot c_m \quad \to \quad \underset{H_{mk}}{\boxed{\begin{matrix}\langle\varphi_m|\hat{H}|\varphi_k\rangle \\ \|\end{matrix}}} \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = E \cdot \begin{bmatrix} c_0 \\ c_1 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

mátrixos alak

Mivel $\hat{H}_0 \varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$:

$$\sum_k c_k \underbrace{\langle \varphi_m|\varphi_k\rangle}_{\delta_{mk}} \cdot \varepsilon_k + \lambda \cdot \sum_k c_k \langle \varphi_m|\hat{V}|\varphi_k\rangle = E c_m$$

$$\boxed{c_m (E - \varepsilon_m) = \sum_k c_k \lambda \langle \varphi_m |\hat{V}|\varphi_k\rangle}$$

$c_k := c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 \cdot c_k^{(2)} + \dots$

a perturbált sajátértékeket indexeli

~~$(E_k := E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_k^{(2)})$~~ $E_{\bar{n}} := E_{\bar{n}}^{(0)} + \lambda E_{\bar{n}}^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_{\bar{n}}^{(2)} + \dots$

~~sajátállapotot és sajátértékeket (E_k) keressük:~~ $\bar{n}$. sajátállapotot ($\Psi_{\bar{n}}$) és sajátértéket ($E_{\bar{n}}$) keressük

- $\lambda^{(0)}$: $c_m^{(0)} \cdot E_{\bar{n}}^{(0)} - \varepsilon_m = 0$

$\varepsilon_m = c_m^{(0)} \cdot E_{\bar{n}}^{(0)}$

$c_m^{(0)} = \delta_{m\bar{n}}$, $E_{\bar{n}}^{(0)} = \varepsilon_{\bar{n}}$

- $\lambda^{(1)}$: $c_m^{(0)} \cdot E_{\bar{n}}^{(1)} + c_m^{(1)} \cdot \left(E_{\bar{n}}^{(0)} - \varepsilon_m\right) = \sum_k c_k^{(0)} \cdot \langle \varphi_m|\hat{V}|\varphi_k\rangle$

Mivel $c_m^{(0)} = \delta_{m\bar{n}}$, $E_{\bar{n}}^{(0)} = \varepsilon_{\bar{n}}$

$\delta_{m\bar{n}} \cdot E_{\bar{n}}^{(1)} + c_m^{(1)} \cdot \left(E_{\bar{n}}^{(0)} - \varepsilon_m\right) = \langle \varphi_m|\hat{V}|\varphi_{\bar{n}}\rangle$

ha $m = \bar{n}$

$E_{\bar{n}}^{(1)} = \langle \varphi_{\bar{n}}|\hat{V}|\varphi_{\bar{n}}\rangle$

ha $m \neq \bar{n}$

$$c_m^{(1)} = \frac{\langle \varphi_m|\hat{V}|\varphi_{\bar{n}}\rangle}{E_{\bar{n}}^{(0)} - \varepsilon_m} = \frac{\langle \varphi_m|\hat{V}|\varphi_{\bar{n}}\rangle}{\varepsilon_{\bar{n}} - \varepsilon_m}$$

- $\lambda^{(2)}$: ...

($\bar n$ és m ugyanazokon az indexeken fut (perturbálatlan eset))

$\Rightarrow$

$$\boxed{E_{\bar n} = \underset{\left(\varepsilon_{\bar n}\right)}{\overset{}{E^{(0)}_{\bar n}}} + \langle \varphi_{\bar n} | \hat V | \varphi_{\bar n}\rangle + \sum_{m\neq \bar n} \frac{\langle \varphi_{\bar n} | \hat V | \varphi_m\rangle \langle \varphi_m | \hat V | \varphi_{\bar n}\rangle}{E^{(0)}_{\bar n} - E^{(0)}_m}} + \dots$$

$$\boxed{\Psi_{\bar n} = \sum_m c_m |\varphi_m\rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ c^{(0)}_m = \delta_{m\bar n}}}{|\varphi_{\bar n}\rangle} + \sum_{m\neq \bar n} \frac{\langle \varphi_m | \hat V | \varphi_{\bar n}\rangle}{E^{(0)}_{\bar n} - E^{(0)}_m} \cdot |\varphi_m\rangle}$$

$$c^{(1)}_m = \frac{\langle \varphi_m | \hat V | \varphi_{\bar n}\rangle}{\varepsilon_{\bar n} - \varepsilon_m}$$

$c^{(1)}_{\bar n} = ?$

A módszer alk. feltétele:

$$\frac{E^{(k+1)}_{\bar n}}{E^{(k)}_{\bar n}} << 1$$

$c^{(1)}_{\bar n} \cdot |\varphi_{\bar n}\rangle$ tag

elhagyható, mert $c^{(1)}_{\bar n}$ választható 0-nak

b) Elfajult eset:

adott $E_{\bar n}$-hez ($=E^{(0)}_{\bar n}$) több $\varphi_{\bar n s}$ tartozik $(s = 1, 2, \dots f)$

(baj: $E^{(0)}_{\bar n} - E^{(0)}_m$ akkor is lehetne 0, ha $\bar n \neq m$)

$$\Psi_{\bar n} = \underbrace{\sum_{s=1}^{f} a_s |\varphi_{\bar n s}\rangle}_{} + \sum_{m\neq \bar n} c_m |\varphi_m\rangle$$

a $\Psi_{\bar n}$ helyett most $\varphi_{\bar n s}$-ek lin. kombinációja lesz

ezeket feltesszük a nem elfajult eset alapján

$$E^{(0)}_{\bar n} := \varepsilon_{\bar n}$$
$$c^{(0)}_m := \delta_{m\bar n}$$

$$(\hat H_0 + \lambda \hat V) \cdot |\Psi_{\bar n}\rangle = E_{\bar n} |\Psi_{\bar n}\rangle \quad / \langle \varphi_{\bar n t}|$$

$$\sum_s \langle \varphi_{\bar n t} | \underbrace{\hat H_0 | \varphi_{\bar n s}\rangle}_{\varepsilon_{\bar n} \cdot |\varphi_{\bar n s}\rangle} \cdot a_s + \sum_s \lambda a_s \langle \varphi_{\bar n t} | \hat V | \varphi_{\bar n s}\rangle + \sum_{m\neq \bar n} \lambda c_m \cdot \langle \varphi_{\bar n t} | \hat V | \varphi_m\rangle =$$

legyenek $\varphi_{\bar n s}$-ek (és φ_m-ek) ortonormáltak!

$$= \sum_s E_{\bar n} a_s \overbrace{\langle \varphi_{\bar n t} | \varphi_{\bar n s}\rangle}^{\delta_{ts}} +$$

$$+ \cancel{\sum_{m\neq \bar n} E_{\bar n} \cdot c_m \overbrace{\langle \varphi_{\bar n t} | \varphi_m\rangle}^{\delta_{\bar n m}}}$$

$$a_t \cdot \left(\mathcal{E}_{\bar{n}} - E_{\bar{n}}\right) + \sum_s a_s \lambda \langle \varphi_{\bar{n}t} | \hat{V} | \varphi_{\bar{n}s} \rangle + \sum_{m \neq \bar{n}} c_m \langle \varphi_{\bar{n}t} | \lambda \hat{V} | \varphi_m \rangle = 0$$

$$c_m^{(0)} = \delta_{m\bar{n}}$$

$$c_m = + c_m^{(1)} + \dots$$

$$E = E_{\bar{n}}^{(0)} + \lambda \cdot E_{\bar{n}}^{(1)} + \dots$$

$$\overset{\parallel}{\mathcal{E}_{\bar{n}}}$$

$$a_s = a_s^{(0)} + \lambda \cdot a_s^{(1)}$$

- λ^0:

$$\left(a_t^{(0)} \cdot \left(\mathcal{E}_{\bar{n}} - E_{\bar{n}}^{(0)}\right) = 0\right.$$

$$\left. \Rightarrow \mathcal{E}_{\bar{n}} = E_{\bar{n}}^{(0)} \right)$$

- λ^1:

$$\overset{c_m^{(0)} = \delta_{m\bar{n}}}{} \downarrow$$

$$-a_t^{(0)} E_{\bar{n}}^{(1)} + a_t^{(1)} \cdot \cancel{\left(E_{\bar{n}}^{(0)} - E_{\bar{n}}^{(0)}\right)} + \sum_s a_s^{(0)} \cdot \langle \varphi_{\bar{n}t} | \hat{V} | \varphi_{\bar{n}s} \rangle + 0 = 0$$

$$\sum_s \langle \varphi_{\bar{n}t} | \hat{V} | \varphi_{\bar{n}s}) \, a_s^{(0)} = E_{\bar{n}}^{(1)} \cdot a_t^{(0)}$$

$$V_{ts} \cdot a_s^{(0)} = E_{\bar{n}}^{(1)} \cdot a_t^{(0)}$$

$\Rightarrow$ $E_{\bar{n}p}^{(1)}$-k a $\langle \varphi_{\bar{n}t} | \hat{V} | \varphi_{\bar{n}s} \rangle$ mátrix s.értékei, $a_s^{(0)}$ ehdvektor pedig a s.vektora $\left(\sum_s a_s^{(0)p} \cdot |\varphi_{\bar{n}p}\rangle := \Psi_{np} \right)$

$\Rightarrow$ ha a p. sajátérték $(E_{\bar{n}p}^{(1)})$ és s.vektor $\underline{a}^{p}$!

$$\psi^{(0)}_{\bar{n}p} = \sum_s a_s^{(0)p} |\varphi_{\bar{n}s}\rangle$$

$$\Downarrow$$

Ha több s.vektora van $\hat{V}_{ss}$-nek, a degeneráció ~~fel~~ megszűnik;

a hullámfv. <u>0. rendben</u> is megváltozik!

(Úgy, hogy diagonalizálja $\hat{V}$-t)

$$\Rightarrow \psi_{\bar{n}p} = \overbrace{\sum_s a_s^{(0)p} |\varphi_{\bar{n}s}\rangle}^{:= \Psi_{\bar{n}p} \text{ (a } \hat{V} \text{ mátrix s.vektora)}} + \left(\sum_{m \neq \bar{n}} \frac{\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_{\bar{n}} \rangle}{E_{\bar{n}}^{(0)} - E_m^{(0)}} |\varphi_m\rangle \right) + \dots$$

$$E_{\bar{n}p} = \underset{\varepsilon_{\bar{n}}}{\overset{\|}{E_{\bar{n}}^{(0)}}} + \underbrace{\langle \Psi_{\bar{n}p} | \hat{V} | \Psi_{\bar{n}p} \rangle}_{\text{a } \hat{V} \text{ mátrix s.értéke}} + \dots$$

$$\left(\hat{V} |\Psi_{\bar{n}p}\rangle = E^{(1)}_{\bar{n}p} |\Psi_{\bar{n}p}\rangle \right)$$

~~(2) Időfüggő pert. számít.~~

c) Példa: Stark-effektus:

H-atom homogén el. térben $\vec{E} = (0, 0, \mathcal{E})$, $\mathcal{E}$ kicsi

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r}}_{\hat{H}_0} \underbrace{- e \mathcal{E} z}_{\hat{V}}$$

$\hat{H}_0$ sfv.-ei

$$\varphi_{nlm} = \frac{1}{r} \chi_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$E^{(0)}_{nlm} = E_n^{(0)} = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

- $\bar{n} = 1$ → nem degenerált eset.

$$E_1^{(1)} = \langle \psi_{100} | -e \mathcal{E} \underset{r \cdot \cos\vartheta}{\underbrace{z}} | \psi_{100} \rangle = \dots \int \cos\vartheta \cdot \overbrace{\sin\vartheta}^{dV\text{-ből}} \, d\vartheta = 0$$

$n=2 \quad l=1 \quad m=1,0,-1$

$\quad\quad\;\; l=0 \quad m=0$

$\varphi_{200} := \varphi_1$

$\varphi_{210} := \varphi_2$

$\varphi_{211} := \varphi_3$

$\varphi_{21-1} := \varphi_4$

$$V_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \cdot (-e \mathcal{E} \overset{\uparrow}{z}) \varphi_j \, dV \qquad r\cos\vartheta \sim Y_{10} \cdot r$$

→ V nem függ φ-től ⇒ V_{ij}-re $\Delta m = 0$

(φ-re $\int$)

$$\Rightarrow \left.\begin{matrix} V_{13}, V_{14} \\ V_{23}, V_{24} \\ V_{34} \end{matrix}\right\} = 0$$

→ $V \sim Y_{10} \Rightarrow \Delta l_i \in \{ |l_i+1|, l_i, l_i-1 \}$ ✓

→ V_{ij} hermitikus és φ_1, φ_2 való ⇒ $V_{12} = V_{21}$

→ $V_{11}, V_{22}, V_{33}, V_{44} = 0$, mert $\Delta l = 0$ a paritásmegm. miatt

$$\begin{pmatrix} 0 & V_{12} & 0 & 0 \\ V_{21} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad V_{12} = V_{21} = \int d\underline{r} \, \varphi_1 (-e \mathcal{E} z) \varphi_2 = \ldots = 3e\mathcal{E}\varrho_0$$

$\varphi_1 = e^{-\frac{r}{2\varrho_0}} \ldots$

$$\det \begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & 3e\mathcal{E}\varrho_0 & 0 & 0 \\ 3e\mathcal{E}\varrho_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix}$$

s.ért.	s.fv.

$3e\mathcal{E}\varrho_0 \quad \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \; \frac{1}{\sqrt{2}} \; 0 \; 0\right) \Rightarrow \Psi_{21}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2)$

$-3e\mathcal{E}\varrho_0 \quad \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \; -\frac{1}{\sqrt{2}} \; 0 \; 0\right) \quad \Psi_{22}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2)$

$0 \quad (0 \; 0 \; 1 \; 0) \quad \Psi_{23}^{(0)} = \varphi_3$

$0 \quad (0 \; 0 \; 0 \; 1) \quad \Psi_{24}^{(0)} = \varphi_4$

⇒ első rendben $\Delta E \sim \mathcal{E}$ → lin. Stark-eff.   csak H atomnál

$\Delta E = -\vec{P}\vec{E}$ ⇒ H-nál $\vec{P}$ = áll (áll. dipólmom.)

többi atomnál $E_{n\boxed{\ell}}$ ⇒ $\Delta E^{(1)} = 0$

$\Delta E^{(2)} \sim \mathcal{E}^2$ ⇒ $\vec{P} \sim \mathcal{E}\ (\vec{E})$

szokásos dipólmom.

I) H-atom: ~~atomi~~

rendszám

$V = -\frac{e^2}{r}\cdot Z$ $\psi = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)$ $\left(e^2 = \frac{e_{el}^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)$

radiális Schr.-egy.: $\frac{d^2\chi}{dr^2} + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]\chi = 0$

H atom: $Z = 1$ $\mu = \frac{m_{p^+}\cdot m_{e^-}}{m_{p^+}+m_{e^-}}$ (redukált tömeg)

$\boxed{E<0}$ (kötött áll.) ~~atomi egységekben~~

új dimenziótlan változók: $r_0 := \frac{\hbar}{\sqrt{2\mu|E|}}$

~~ebben van a pot.~~ → $\varepsilon := \frac{\mu \boxed{e^2} r_0}{\hbar^2} = \frac{\mu\cdot e^2 \cancel{\hbar}}{\hbar^{\cancel{2}}\sqrt{2\mu|E|}} = \frac{\mu e^2}{\hbar\sqrt{2\mu|E|}}$

$\xi = \frac{\boxed{2r}}{r_0}$ $d\xi = \frac{2\,dr}{r_0}$

energia $E = -|E|$

$$\frac{d^2\chi}{d\xi^2} - \left(\frac{1}{4} - \frac{\varepsilon}{\xi} + \frac{\ell(\ell+1)}{\xi^2}\right)\chi = 0$$

„centrifugálgát" $\sim \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}$

ebben van a pot. $\frac{\varepsilon}{\xi} \sim \frac{e^2}{r}$

polinom módszer:

aszimpt. mo.: ξ szerinti ''

- $\xi \to \infty$: $\chi'' - \frac{1}{4}\chi = 0$ $\qquad \chi \xrightarrow[\infty]{\xi} e^{\overset{+}{\ominus}\frac{\xi}{2}}$

- $\xi \to 0$: $\chi'' - \frac{l(l+1)}{\xi^2}\chi = 0$

$$\chi'' = \frac{l(l+1)}{\xi^2}\chi \qquad \chi \xrightarrow[0]{\xi} \xi^{l+1}$$

- $\chi = \xi^{l+1} \cdot e^{-\frac{\xi}{2}} \cdot w(\xi)$

↓ behelyett.

$$\xi \cdot w'' + (2l+2-\xi)w' + (\varepsilon - l - 1)w = 0$$

$$w := \sum_\nu a_\nu \cdot \xi^\nu \Big\downarrow :$$

$$a_{\nu+1} = -a_\nu \cdot \frac{\varepsilon - l - 1 - \nu}{(\nu+1)(\nu+2l+2)} \qquad (\varepsilon, l \text{ rögzített})$$

ha $\nu \gg 1$ $\quad a_{\nu+1} \approx +\frac{a_\nu}{\nu} \Rightarrow a_\nu = \frac{1}{\nu!} \quad w(\xi) = \sum_\nu \frac{\xi^\nu}{\nu!} = e^{\xi}$

$\Downarrow$ $\qquad \Rightarrow \chi = \xi^{l+1} \cdot e^{\frac{\xi}{2}} \to$ nem normálható

a polinomnak valahol vége van

$$\Rightarrow \exists\, \nu_{max}: \quad -a_{\nu_{max}} \cdot \frac{\varepsilon - l - 1 - \nu_{max}}{(\nu_{max}+1)(\nu_{max}+2l+2)} = 0$$

$$\varepsilon - l - 1 - \nu_{max} = 0$$

$$\varepsilon = l + 1 + \nu_{max} := n$$

Többféle $\nu_{max} \Rightarrow n$ létezik. Adott n-re $\quad \varepsilon = \frac{\mu e^2 Z}{\hbar\sqrt{2\mu|E|}} = n \quad (7)$

$$\frac{\hbar n}{\mu e^2 \cdot Z} = \frac{1}{\sqrt{2\mu|E|}} \quad / ^{-2}$$

$n=1, l=0 \quad \psi_{100} = \frac{2}{\rho^{3/2}} e^{-\frac{r}{\rho}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}^{Y_{00}}$

$$2\mu|E| = \frac{\mu^2 \cdot e^4 \cdot Z^2}{\hbar^2 n^2}$$

ahol $\rho = \frac{\hbar^2}{me^2}$

$(E<0)$

$$\boxed{E = -\frac{\mu e^4 \cdot Z^2}{2\hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}}$$

$n=2, l=0 \quad m=0 \quad \psi_{200} = \frac{1}{\rho^{3/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1-\frac{r}{2\rho}\right) e^{-\frac{r}{2\rho}} \cdot Y_{00}$

⋮

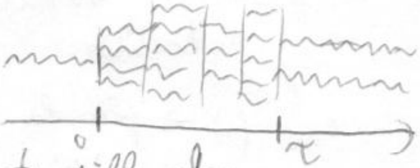
(hasonlóan megadhatóak az $E>0$ (szórási)állapotok is)

I) (folyt.)

2) Időfüggő pert. szám.:

a) $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t)\right) \cdot \psi$ ahol $V(t) = \begin{cases} \hat{W}(t) & 0 \le t \le \tau \\ 0 & t<0,\ t>\tau \end{cases}$

H_0 sfv.-e φ_n^0, $\overset{\text{s.érték-e}}{E_n^{(0)}}$, sajátjai:



$\psi(t) = \sum_k c_k(t)\, \varphi_k \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t}$ ← ∀ t pill.-ban

Kezdőfeltétellel: $\overset{t\le 0}{c_k(t)} = \delta_{ki}$: i. állapotból indulunk

$\rightarrow c_k(t) = c_{ki}(t)$

$t \ge \tau \quad c_{ki}(t) = \text{konst}$

ha f a végállapot:

$$\Rightarrow \psi_f(t>\tau) = \sum_k \underset{\substack{\uparrow \\ \text{i. áll.-ból indulva}}}{c_{ki}}(t>\tau) \cdot \varphi_k\, e^{-\frac{i}{\hbar} \cdot E_k^{(0)} t}$$

átmeneti val.-e:

$$w_{i\to k} : \underbrace{|\langle \varphi_k | \psi_f \rangle|^2}_{\uparrow\ (\varphi_k\text{-ban vagyunk } t>\tau\text{-ban})} = |c_{ki}(t>\tau)|^2 = |c_{ki}(\infty)|^2$$

(mekkora eséllyel fog szerepelni a φ_k állapot a végállapotban) a Schr.-egyenletbe beírva a sorfejtést:

$$\sum_k \left\{ i\hbar \frac{d}{dt}\left(c_{ki}(t)\right) + \cancel{E_k^{(0)} c_{ki}(t)} \right\} \varphi_k \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} \cdot t} = \sum_k \left(\cancel{E_k^{(0)}} + \hat{V}(t)\right) \cdot c_{ki}(t) \cdot \varphi_k \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_k^{(0)} t}$$

$$\Big/ \cdot \varphi_m^* e^{\frac{i}{\hbar} E_m^{(0)} t}$$

$$\sum_k i\hbar \frac{d}{dt}\left(c_{ki}(t)\right) \cdot \underbrace{\langle \varphi_m | \varphi_k \rangle}_{\delta_{mk}} \cdot e^{\overbrace{\frac{i}{\hbar}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)t}^{}} = \sum_k c_{ki}(t) \cdot \langle \varphi_m | \hat{V}(t) | \varphi_k \rangle \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)t}$$

$= 0$, ha $m \neq k$

$$i\hbar \cdot \dot{c}_{mi}(t) = \sum_k \langle \varphi_m | \hat{V}(t) | \varphi_k \rangle \cdot e^{\frac{i}{\hbar}\left(E_m^{(0)} - E_k^{(0)}\right)t} \cdot c_{ki}(t)$$

Megoldás: iteráció ~~(önkonzisztens eljárás)~~

~~$: c_{ki}^{(n)}(t)$ ← n. közelítés $\to$ jobb oldal $\to \dot{c}_{mi}^{(n)}(t) \to c_{ki}(t+dt) = c_{ki}(t) + \dot{c}_{ki}(t)\,dt$~~

~~$\Downarrow$~~

~~$c_{ki}^{(n+1)}(t) = c_{ki}(0) + \int \dot{c}_{ki}^{(n)}(t)\,dt$~~

~~↑ mintha végig ezzel fejlődött volna~~

n. közelítés

$c_{ki}^{(n)}(t) \to$ jobb old. $\to \dot{c}_{mi}^{(n)}(t) \to c_{ki}^{(n+1)}(t) =$

$$= c_{ki}(0) + \int_0^t \dot{c}_{ki}^{(n)}(t')\,dt'$$

↑ a $c_{ki}^{(n)}$-ből kijött időfejlődéssel fejlődik

~~$c_{ki}^{(0)} = \delta_{ki}$~~

~~$c_{ki}^{(n+1)}(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar}$~~

$\Downarrow$

$$c_{ki}^{(n+1)}(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar} \sum_l \int_0^t \langle k | \hat{V}(t') | l \rangle \cdot c_{li}^{(n)}(t') \cdot e^{i\omega_{kl} t'}\,dt'$$

ahol $\boxed{\omega_{kl} = \frac{1}{\hbar}\, E_k^{(0)} - E_l^{(0)}}$

~~↑ ez a hullámfv. (nem az első időfejlődése)~~

0. közelítés : $c_{ki}^{(0)} = \delta_{ki}$

1. közelítés :
$$c_{ki}^{(1)}(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t dt' \, \langle k|\hat V(t')|i\rangle \cdot e^{i\omega_{ki}t'}$$

$$\boxed{c_{ki}^{(2)}(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar}\sum_l \int_0^t \langle k|\hat V|l\rangle \left(\delta_{li} - \frac{i}{\hbar}\int_0^{t'} dt' \langle l|\hat V|i\rangle e^{i\omega_{li}t'}\right) \cdot e^{i\omega_{kl}} = \underline{\underline{\delta_{ki} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \langle k|\hat V(t')|i\rangle e^{i\omega_{ki}t'} dt'}} + \underline{\underline{\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \cdot \langle k|\hat V(t')|l\rangle e^{i\omega_{kl}t'} \langle l|\hat V(t'')|i\rangle \cdot e^{i\omega_{ki}t''}}}}$$

nemléltetes jelentés
$(i \to k)$:

⋮

$$\langle k|\hat V(t)|l\rangle e^{i\omega_{kl}t} = \hat V_K(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}\, \hat V(t) \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}\hat H_0 t}$$

↑
kölcsönh. térbeli
op.

$$c_{ki}(t) = \delta_{ki} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \cdot \int_0^t \int_0^{t_1} \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_1 \ldots dt_{n-1} \cdot \langle k|\hat V_K(t_1) \cdot \hat V_K(t_2) \ldots \hat V_K(t_{n-1})|i\rangle =$$

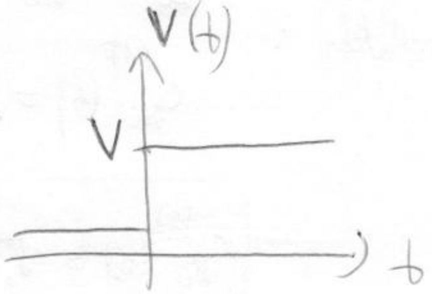
ahol $t > t_1 \geq t_2 \geq t_3 \geq \ldots \geq t_{n-1}$

$$= \delta_{ki} + \sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{i}{\hbar}\right)^n \cdot \frac{1}{n!} \int_0^t \int_0^t \int_0^t \cdots \int_0^t \langle k|\, T\left[\hat V_K(t_1) \ldots \hat V_K(t_{n-1})\right]|i\rangle \, dt\, dt \ldots =$$

$$= \langle k|\, T\left(e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \hat V_K(t')dt'}\right)|i\rangle$$

ahol T időrendezett szorzat $T(\hat A_1(t_1)\, \hat A_2(t_2)) = \Theta(t_1 - t_2) \cdot \hat A_1(t_1)\, \hat A_2(t_2) +$
$+ \Theta(t_2 - t_1)\, \hat A_2(t_2) \hat A_1(t_1)$

b) Példa: Fermi-féle aranyszabály:



$$\hat{V}(t) = \begin{cases} V=\text{konst} & \text{ha } t>0 \\ 0 & \text{ha } t<0 \end{cases}$$

1. közelítés:

$$c_{ki}^{(1)}(t) = \delta_{ki} - \frac{i}{\hbar}\int_0^t \underbrace{\langle k|\hat{V}|i\rangle}_{\text{konst (idő szerinti integrál)}} e^{i\omega_{ki}t'}\,dt' = \delta_{ki} - \left[\frac{e^{i\omega_{ki}t'}}{\cancel{i}\omega_{ki}}\right]_0^t \frac{\cancel{i}}{\hbar}\cdot$$

$$\cdot\langle k|\hat{V}|i\rangle = \delta_{ki} - \frac{e^{i\omega_{ki}t}-1}{\omega_{ki}\hbar}\langle k|V|i\rangle$$

$\|$

- Akkor nagy, ha $\omega_{ki}=0$ $\left(E_k^{(0)}=E_i^{(0)}\right)$:

$$\left(\frac{e^{i\omega_{ki}t}-1}{\omega_{ki}} \approx \frac{\cancel{1}+i\omega_{ki}t-\cancel{1}}{\omega_{ki}} = it\right)$$ → nem túl jó közelítés, mert az ehők t-vel nőnek

$$\left|\frac{e^{i\omega t}-1}{\omega}\right| = \frac{\sqrt{(\cos\omega t-1)^2+(\sin\omega t)^2}}{\omega} = \frac{\sqrt{2-2\cos\omega t}}{\omega} = \frac{\sqrt{2(1-\cos\omega t)}}{\omega} =$$

$$\cos\omega t = \cos^2\frac{\omega t}{2} - \sin^2\frac{\omega t}{2} = 1-2\sin^2\frac{\omega t}{2}$$

$$= \frac{2\left|\sin\frac{\omega t}{2}\right|}{\omega} < \frac{2}{\omega}$$

$$\int_0^t \left(e^{i\omega_{kl}t'}\cdot\left(\frac{e^{i\omega_{li}t'}-1}{\omega_{li}}\right)\right)dt'$$

$$\swarrow\ \omega_{kl}+\omega_{li}=\omega_{ki}$$

- ha $\langle k|\hat{V}|i\rangle=0$, az 2. közelítés kell $\left(\frac{0}{0}\right)$

$$c_{ki}^{(2)}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{\hbar^2}\sum_{l\neq i}\frac{\overset{\text{konst (t-ben)}}{\langle k|\hat{V}|l\rangle\langle l|\hat{V}|i\rangle}}{\omega_{ki}}\cdot\left(\frac{e^{i\omega_{ki}t}-1}{\omega_{ki}} - \frac{e^{i\omega_{kl}t}-1}{\omega_{kl}}\right)$$

ha $\omega_{ki}\approx 0$ → elhagyható

$$c_{ki}(t) = \delta_{ki} + \frac{1}{\hbar^2} \sum_{l \neq i} \frac{\langle k|\hat{V}|l\rangle\langle l|\hat{V}|i\rangle}{\omega_{ki}^2} \cdot \left(e^{i\omega_{ki}t} - 1\right)$$

Ha a spektrum folytonos:

$$\Psi_t = \int d\nu \cdot c_{\nu i}(t) \cdot \varphi_\nu \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}E_\nu^{(0)}t} \cdot \underbrace{\rho(\nu)}_{\text{állapotsűrűség!!!}}$$

$dw_{i\to(\nu,\nu+d\nu)} = |c_{\nu i}(t)|^2 \cdot \rho(\nu)\, d\nu$ a val.-e a $(\nu, \nu+d\nu)$ intervallumba történő átmenetnek

$$dw_{i\to(\nu,\nu+d\nu)} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{e^{i\omega_{\nu i}t}-1}{\omega_{\nu i}}\right|^2 \xrightarrow[\omega_{\nu i}\to 0]{} \frac{1}{\hbar^2}\, 4\, \frac{\sin^2\frac{\omega t}{2}}{\omega_{\nu i}^2}\, \rho\, d\nu \cdot |\langle\nu|\hat{V}|i\rangle|^2 =$$

$$= |\langle\nu|\hat{V}|i\rangle|^2 \cdot \frac{\pi t}{\hbar^2} \cdot \underbrace{\frac{\sin^2\left(\frac{\omega_{\nu i}t}{2}\right)}{\pi t\left(\frac{\omega_{\nu i}}{2}\right)^2}}_{\to\delta\left(\frac{\omega_{\nu i}}{2}\right) \text{ ha } t\to\infty} \rho\, d\nu$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\nu|\hat{V}|i\rangle|^2 \cdot \delta(E_\nu - E_i) \cdot \rho(\nu) \cdot d\nu$$

c) Alkalmazás: indukált emisszió és abszorpció (kl. EM térrel)

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\left(\hat{p} + \frac{e}{c}\hat{\underline{A}}\right)^2 - e\hat{\Phi} \qquad \hat{\Phi} = \phi. \qquad \hat{\underline{A}} = \underline{A}.$$

$\hat{p}\underline{A} + \underline{A}\hat{p} = ?$ ~~$(\nabla(\underline{A}\psi) - (\nabla\underline{A}) + A$~~

$$\nabla(\underline{A}\Psi) = \nabla(\underline{A}\Psi) = \underbrace{(\nabla\underline{A})}_{}\Psi + \underline{A}(\nabla\Psi) = \underline{A}(\nabla\Psi)$$

div A = 0 választható (mértékfelt.)

$$\Rightarrow \hat{\underline{p}}(\hat{\underline{A}}\Psi) = \hat{\underline{A}}(\hat{\underline{p}}\Psi)$$

$$\nabla\times\underline{A} = \underline{B}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc}\underline{A}\hat{\underline{p}} + \cancel{\frac{e^2}{2mc^2}\underline{A}^2} - e\Phi}$$

$\left(\frac{e}{mc}\right)^2$ kicsi, elhagyjuk

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad \text{ahol } \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V_{Coulomb}$$

$$\hat{V} = \frac{e}{mc}\underline{A}\hat{\underline{p}}$$

m lehet m_e vagy μ (redukált tömeg)

$\underline{A} := \underline{e}A_0\cos(\underline{k}\underline{r} - \omega t)$ alakú

ha div $\underline{A} = 0 \Rightarrow \underline{e}\cdot\underline{k} = 0 \quad \underline{e}\perp\underline{k}$

$$\underline{A} = \frac{\underline{e}}{2}A_0\, e^{i\underline{k}\underline{r}}e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}e^{-i\underline{k}\underline{r}}$$

$\hat{V} = \hat{K}e^{i\omega t} + \hat{K}^{*}\cdot e^{-i\omega t}$ alakú, ahol $\hat{K} = +\frac{eA_0}{2mc}\cdot e^{-i\underline{k}\underline{r}}\cdot\underline{e}\cdot\hat{\underline{p}}$

↓
leválasztottuk az időfüggő részt

$$w_{ni} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau \langle n|\hat{V}|i\rangle e^{i\omega_{ni}t}\,dt\right|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau dt\left(K_{ni}e^{i(\omega+\omega_{ni})t} + K_{ni}^{*}e^{i(\omega_{ni}-\omega)t}\right)\right|^2 =$$

$$= \frac{1}{\hbar^2}\left|K_{ni}\frac{e^{i(\omega+\omega_{ni})\tau}-1}{i(\omega+\omega_{ni})} + K_{in}\frac{e^{i(-\omega+\omega_{ni})\tau}-1}{i(-\omega+\omega_{ni})}\right|^2$$

2 tagra a Fermi-féle aranyszabály alkalmazható:

~~nevező~~ nagy a valószínűség, ha a nevező 0

$$\swarrow \qquad\qquad\qquad \searrow$$

$$\omega + \omega_{ni} = 0 \qquad\qquad -\omega + \omega_{ni} = 0$$

$$\hbar\omega + E_n^{(0)} - E_i^{(0)} = 0 \qquad\qquad -\hbar\omega + E_n^{(0)} - E_i^{(0)} = 0$$

$$\cancel{E_i^{(0)} = \hbar\omega + E_n^{(0)}} \quad E_i^{(0)} - \hbar\omega = E_n^{(0)} \qquad\qquad E_i^{(0)} + \hbar\omega = E_n^{(0)}$$

~~fényke~~ (indukált) emisszió — (indukált) abszorpció

$$\frac{d\, w_{ni}}{\cancel{dt}} = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{ni}|^2 \rho(E_n) \Big|_{E_n = E_i - \hbar\omega} \quad \text{emisszió}$$

$$= \left(\frac{w_{ni}}{\tau}\right)$$

$$d\, w_{li} = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{mi}|^2 \rho(E_m) \Big|_{E_m = E_i + \hbar\omega} \quad \text{absz.}$$

ahol $K_{ni} = \frac{e A_0}{2mc} \langle n | e^{-i\underline{k}\underline{r}}\, \underline{e}\, \hat{\underline{p}} | i \rangle$

ha $|\underline{k}\underline{r}| \ll 1$ (a hullámfv.-ek az atomra vannak koncentrálódva)

$$e^{i\underline{k}\underline{r}} \approx 1 \qquad\qquad \hat{\underline{p}} = \frac{i}{\hbar} m [\hat{H}_0, \hat{\underline{r}}] = \frac{i}{\hbar} m (\hat{H}_0 \hat{\underline{r}} - \hat{\underline{r}} \hat{H}_0)$$

$$\Rightarrow K_{ni} \approx \frac{e A_0}{2mc} \langle n | \underline{e}\hat{\underline{p}} | i \rangle = \frac{e A_0}{2mc}\, \underline{e}\, \langle n | \hat{\underline{p}} | i \rangle \overset{\downarrow}{=} \frac{e A_0}{2\cancel{m}c}\, \underline{e}\, \frac{i}{\hbar} \cancel{m} (E_n^{(0)} - E_i^{(0)}) \cdot \underbrace{\langle n | \hat{\underline{r}} | i \rangle}$$

$$|K_{ni}| \sim \frac{e A_0}{2 c \hbar} |E_n^{(0)} - E_i^{(0)}| \cdot \underline{e}\, \underline{d}_{ni}$$

dipólsug. $\nearrow$ $\underline{d}_{ni} \neq 0$ megengedett, ha $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1, 0$ ~ $\underline{d}_{ni}$ dipólmom.

$\rightarrow$ $\underline{d}_{ni} = 0$ tiltott átmenet

III) Mágneses momentumok, finomfelhasadás, Zeeman-eff., hiperfinom felh.

Lamb-shift

1) • $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc}\underline{A}\,\hat{\underline{p}} - e\phi$

ha $\underline{B}$ = konst $\hat{\underline{A}} = \frac{1}{2}(\underline{B}\times\underline{r})$ (~~mert $\nabla\times\underline{A} = \frac{1}{2}\nabla\times(\underline{B}\times\underline{r})$~~)
alakban írható

$$\Rightarrow \hat{\underline{A}}\,\underline{p} = \frac{1}{2}(\underline{B}\times\underline{r})\,\underline{p} = \frac{1}{2}\underbrace{(\underline{r}\times\underline{p})}_{\underline{L}}\,\underline{B}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{e}{2mc}\,\underline{B}\,\underline{L} - e\phi$$

• $\underline{M}_L = \frac{e}{2mc}\underline{L} \Rightarrow \hat{V} = \underline{B}\,\underline{M} = -\mu\underline{B}$

• hasonlóan spinre $\frac{e}{mc}\underline{S} = \underline{M}_S$

másik jelölés:

giromágn. tény.

$-\underline{M}_L = \hat{\mu}_L = \boxed{\frac{e\hbar}{2mc}}\cdot g_L\cdot\boxed{\frac{\underline{L}}{\hbar}}$ dimenziótlan imp. mom. op. $\hat{\mu}_S = -g_S\cdot\mu_B\cdot\boxed{\frac{\underline{S}}{\hbar}}$ dimenziótlan spinop.

μ_B : Bohr-magneton

g-faktor: $g_L = 1$ $g_S \approx 2$ (e^--ra)

($\hat{\mu} = -\gamma\,\hat{\underline{J}} \Rightarrow \gamma = +\frac{\mu_B\cdot g}{\hbar}$ giromágneses-faktor (tényező))

$$\underline{M}_{össz} = -\mu_B\left(g_L\cdot\underline{l} + g_S\cdot\underline{s}\right)$$

• hasonlóan magra:

$\mu_I = -\boxed{\frac{e\hbar}{2m_p c}}\cdot g_I\cdot\frac{\underline{I}}{\hbar}$ $\underline{I}$: magspin g_I a kül. magokra más

μ_N : mag-magneton

2) Zeeman-effektus

$$\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+\frac{e}{2mc}\,\underline{B}\left(\underline{\hat{L}}+2\underline{\hat{S}}\right)-e\phi+\vartheta\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)$$

$$\underline{B}:=\left(0,0,\overset{H}{\cancel{B}}\right)$$

$$\hat{H}=\overbrace{\underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m}-e\phi}_{\hat{H}_0}+\frac{e}{2mc}\,H\left(L_z\right.}^{\text{csak a térbeli részre hat}}+\overset{\text{csak a spinre hat}}{2S_z}\left.\right)$$

- mivel csak L_z és S_z jelenik meg, a n, l, m, σ kvantumszámok jól jellemzik az állapotot ($|k\rangle \otimes |\varphi\rangle_e$ vektorok s.vektorok).

- spinor megoldások jók: $\Psi=\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\cdot\frac{\chi_{nl}}{r}\cdot Y_{lm}$ v. $\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}\frac{\chi_{nl}}{r}Y_{lm}$

mert: $$\hat{H}\Psi=\left[\underbrace{-\frac{me^4}{2\hbar^2n^2}}_{E_n}+\frac{e}{2mc}H\cdot\left(m+2\sigma\right)\right]\cdot\Psi$$

$$\Rightarrow E_{nlm\sigma}=-\frac{me^4}{2\hbar^2n^2}+\frac{e}{2mc}H\left(m+2\sigma\right)$$

3) spin-pálya kölcsönhatás

$$\underline{B}=\frac{1}{c}\left(\underline{v}\times\underline{E}\right)\qquad \underline{E}=-\underbrace{\frac{d\phi}{dr}\cdot\frac{\underline{r}}{r}}_{\underline{\nabla}\phi}$$

$$\hat{V}_{pert.}=\frac{1}{c}\cdot\underline{M}_s\cdot\left(\underline{v}\times\underline{E}\right)=\frac{1}{c}\frac{e}{mc}\,\underline{S}\left(\underline{v}\times\left(-\frac{d\phi}{dr}\right)\frac{\underline{r}}{r}\right)=\frac{e}{mc^2}\cdot\left(-\frac{d\phi}{dr}\right)\cdot\frac{1}{r}\cdot\underline{S}\cdot$$

$$\cdot\underbrace{\left(\underline{v}\times\underline{r}\right)}_{+(\underline{p}\times\underline{r})/m=-\frac{\underline{L}}{m}}=\frac{e}{m^2c^2}\cdot\left(+\frac{d\phi}{dr}\right)\cdot\frac{1}{r}\,\underline{S}\cdot\underline{L}\cdot\left(\frac{1}{2}\right)\leftarrow \text{Dirac-egyenletből}$$

H-atomra $\phi = -\frac{e}{r}$ $\frac{\partial \phi}{\partial r} = \frac{e}{r^2}$

$$\Rightarrow \hat{V}_{\text{pert}} = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{1}{r^3}\cdot \underline{S}\cdot\underline{L} \qquad \hat{H}_0 = \frac{p^2}{2m} - e\phi$$

$$J^2 = (\underline{S}+\underline{L})^2 = S^2 + 2\underline{S}\underline{L} + L^2$$

$\frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2) = \underline{S}\underline{L}$ → J^2-nek a direkt szorzat bázisvektorok ($|k\rangle \otimes |f\rangle$) már nem s. vektorai → n, l, m, s, σ (önmagukban) nem jó kvantumszámok

helyette: $\boxed{n, j, m_j, s, l}$ $m_j = m + \sigma$

$j = l+s, \ldots, |l-s|$ $\left(s = \frac{1}{2}\right)$

Perturb. szám.:

belátható, hogy $\left[\frac{SL}{r^3}, \hat{H}_0\right] = 0$ → közös sfv. rendszer, $\frac{SL}{r^3}$ Ψ_{nlm} bázisban diagonális → nem elfajult eset

$$\Rightarrow E_n^{(1)} = \frac{e^2}{2m^2c^2}\left\langle \Psi_{nlm}\right|\frac{SL}{r^3}\left|\Psi_{nlm}\right\rangle = \frac{e^2}{2m^2c^2}\left(\langle \Psi_{nlm}|\underline{S}\underline{L}|\Psi_{nlm}\rangle \cdot \langle\Psi_{nlm}|\frac{1}{r^3}|\Psi_{nlm}\rangle\right) =$$

$$= \ldots = \frac{E_n^{(0)^2}}{mc^2}\left[\frac{n(j+1)j - l(l+1) - \frac{3}{4}}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})}\right]$$

~~$= \frac{e^2}{2m^2c^2}\left[\frac{\frac{\hbar^2}{2}\left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\right)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)\,n^3a_0^3}\right] =$~~

~~$E_n^{(0)} = -\frac{1}{n^2a_0^2}$~~

~~$\frac{\hbar}{a_0} = \frac{e^4 m}{2\hbar^2}$~~

~~$= \left(\frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{na_0}{n^4a_0^4}\left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)}\right]\right) = \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right)E_n^{(0)}$ ahol $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$~~

~~$E_{n,j} = -E_0$~~

\+ relativisztikus korrekció (nyugalmi energia)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$T = E - mc^2 =$

$= mc^2\left(\sqrt{1+\left(\frac{p}{mc}\right)^2} - 1\right) =$

$\frac{p}{mc} \ll 1$

$= \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2}$

↓

$$E_{n,j} = -\frac{E_0}{n^2}\left[1 + \frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right)\right]$$

(Dirac-egyenletből sorfejtéssel ez jön ki)

↑

~~Atomok~~

~~(Atomi energiaszintek termjelölése)~~

4) egyéb rel. korrekciók: hiperfinom kölcsönhatás

~~(kölcsönhatás)~~ a mag mágneses mom.-nak kh.-a az e⁻-októl által keltett mágn. térrel

$\hat{H}_F = A_j \hat{I}\hat{J}$ ahol $\hat{F} = \hat{I} + \hat{J}$ teljes imp. mom.

$$\Rightarrow E_F = E_j + A_j\left(F(F+1) - I(I+1) - j(j+1)\right)$$

5) Az atomi energiaszintek termjelölése

degeneráció: $2L+1$ ha $L>S$; $2S+1$ ha $S>L$

az atomi energiaszinteket leíró kvantumszámok: $n = 1,2,3,\ldots$ v. $K,L,M\ldots$

$l = 0, 1, 2, \ldots n-1$ (s,p,d,f)

$s \left(=\frac{1}{2}\right)$: eredő spinkv.

$j \in (l+s, \ldots |l-s|)$

$m_j \in (j, j-1, \ldots -j)$

ezek is megkül. az állapotokat, uho. energiában elfajultak, ha j azonos

→ jelölés $n\,^{2s+1}l_j$

pl. Na alapállapota: $3\,^2S_{1/2}$

6) Lamb-shift:

A Dirac-egyenlet szerint az azonos j-khez, de kül. l-ekhez tartozó nívók (pl. H-nál $2\,^2S_{1/2}$, $2\,^2P_{1/2}$) elfajultak.

Lamb és Retherford (1947) kísérletileg kimutatta, hogy a H-atom $2\,^2S_{1/2}$ és $2\,^2P_{1/2}$ nívói 1058 MHz frekvenciával elkülönülnek (a felhas. máshol is jelen van, de jóval kisebb). Az effektus oka az EM tér vákuumfluktuációjával (zérusponti energiájának fluktuációjával) kapcsolatos, QED-vel számolható.

IV) Variációs módszer

a) $|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} c_i |\varphi_i\rangle$ $\quad \langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \Rightarrow \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1$

φ_i ~~tetsz.~~ ortog. fv. osztály $\hat{H}$ sajátállapotai

- $$E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} c_l^* c_i \langle\varphi_l|\hat{H}|\varphi_i\rangle = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} c_l^* c_i E_i \underbrace{\langle\varphi_l|\varphi_i\rangle}_{\delta_{li}} =$$

$$= \sum_{i=0}^{\infty} E_i |c_i|^2 \underset{E_i \geq E_0}{\geq} E_0 \underbrace{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2}_{1} = E_0$$

$\Rightarrow$ E-t minimalizálva tetsz. paraméterek szerint az alapállapoti energiához közelítünk.

- Áll.: a hullámfv. is közelít $|\varphi_0\rangle$-hoz!

Biz.: $E = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = E_0|c_0|^2 + \sum_{i=1}^{\infty} E_i |c_i|^2 \geq E_0|c_0|^2 + E_1 (1-|c_0|^2)$

$$E \geq E_1 - |c_0|^2 \overbrace{(E_1 - E_0)}^{\geq 0}$$

$$|c_0|^2 (E_1 - E_0) \geq E_1 - E$$

$$1 \geq |c_0|^2 \geq \frac{E_1 - E}{E_1 - E_0}$$ ECKART egyenlőtlenség

$\Rightarrow$ ha $E \to E_0$, $\frac{E_1 - E}{E_1 - E_0} \to 1 \Rightarrow |c_0|^2 \to 1$

$|c_0|^2 = |\langle \varphi_0 | \Psi \rangle|^2$ azt mutatja meg, milyen közel vagyunk $|\varphi_0\rangle$-hoz

- ha a kapott állapotra (alapállapot) ortogonális fv. osztályban ~~keressük~~ minimalizál a ~~(megoldást)~~ juk az energiát, $E \to E_1$

ugyanis $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{\underset{\uparrow}{\boxed{k=1}}}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} c_k^* c_l \underbrace{\langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_l \rangle}_{E_l \cdot \delta_{kl}} = \sum_{k=1}^{\infty} E_k \cdot |c_k|^2 \geq$

$c_0 = 0$

$\geq E_1 \underbrace{\sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2}_{1} = E_1$

$(c_0 = 0)$

(egzaktul: ortogonalitás φ_0-ra $\to$ külön mellékfeltétel)

- hasonlóan többi állapotra

b) nemlineáris var. számítás:

φ_i nemlineáris helyen ~~tartalmazza~~ a paramétert, pl. $e^{-\alpha r}$

c) lineáris var. számítás:

$$|\Psi\rangle = \sum_i \underbrace{c_i}_{\text{paraméterek!}} \underbrace{|\varphi_i\rangle}_{\text{rögzített fv.-ek}}$$

$\to$ ált. ban:
- atomi hullámfv.-ek (LCAO)
- Gauss-fv.-ek (GTO)
- Slater-fv.-ek (STO)

(H-szerű, de nincs bony. polinom rész, csak legmag. hatvány) és teljes rsz.)

$$\delta|\Psi\rangle = \sum_j \delta c_j |\varphi_j\rangle \qquad \delta c_j \overset{\uparrow}{=} \delta_{jk} \cdot c$$

c_k szerint variálok

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \text{min.} \iff \langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0$$

Mivel $\delta\Psi = \sum \delta c_j |\varphi_j\rangle = c\cdot\sum_j \delta_{jk}|\varphi_j\rangle = c|\varphi_k\rangle$

$$\Rightarrow \quad c\langle\varphi_k|\hat{H}-E|\sum_i c_i|\varphi_i\rangle = 0$$

$$\sum_i \underbrace{\langle\varphi_k|\hat{H}|\varphi_i\rangle}_{H_{ki}} c_i = E\sum_i \underbrace{\langle\varphi_k|\varphi_i\rangle}_{S_{ki}} c_i$$

átfedési integrálok (= I ha $|\varphi_i\rangle$-k ortogonálisak)

$$\sum_i H_{ki}\, c_i = E\sum_i S_{ki}\, c_i$$

$$\boxed{\underline{\underline{H}}\,\underline{c} = E\,\underline{\underline{S}}\,\underline{c}}$$

(megoldás: ha $\underline{\underline{S}}$-nek nincs 0 sajátértéke $\rightarrow \underline{\underline{S}}^{-1}, \underline{\underline{S}}^{-1/2}$ értelmes

$$\underline{\underline{S}} = \underline{\underline{S}}^{1/2}\cdot\underline{\underline{S}}^{1/2}$$

↓ mátrixfv. $\left(\sum_i (\lambda_i)^{1/2}\cdot(\varphi_i \circ \varphi_i) = \underline{\underline{S}}^{1/2}\right)$

$$\underbrace{\underline{\underline{S}}^{-1/2}\,\underline{\underline{H}}\,\underline{\underline{S}}^{-1/2}}_{\underline{\underline{H}}'}\;\underbrace{\underline{\underline{S}}^{1/2}\cdot\underline{c}}_{\underline{v}} = E\,\underbrace{\underline{\underline{S}}^{1/2}\cdot\underline{c}}_{\underline{v}}$$

↗ E ugyanaz!

$$\underline{\underline{H}}'\,\underline{v} = E\,\underline{v}$$ → s.ért. egyenlet)

Problémák a közelítő módszerekkel:

- Perturb. szám.: a $^{\text{pert. sor}}$ konvergenciáját semmi nem biztosítja!
- Var. szám.: konvergens, de még így is lehet, hogy az energia közel van, de a hullámfv. nem elég közel

V) Azonos részecskék kérdése, Pauli-elv

- kl. mechanikában 2 rész. megkülönböztethető (pl. látjuk)
- kv. —||— —||— nem —||— (nincs pálya)

de az 2 rész. hullámfv. megkülönbözteti őket, ezért önmagában nem jó: $\Psi(\underline{r}_1, \sigma_1, \underline{r}_2, \sigma_2)$ spin

de $\hat{H}$ kommutál a részecskék felcserélésével $\Rightarrow$ $\exists$ olyan sajátfv.-ek, melyek a felcserélés op.-nak is sfv.-ei

$$P\Psi(\underline{r}_1, \sigma_1, \underline{r}_2, \sigma_2) = \Psi(\underline{r}_2, \sigma_2, \underline{r}_1, \sigma_1)$$

$$P^2 = I \to \lambda^2 = 1 \, , \lambda = \pm 1$$

a permutáció megmaradó mennyiség,

- bozonokra $\lambda = +1$ (szimm. hfv.)
- fermionokra $\lambda = -1$ (antiszimm. hullámfv.)

} Pauli-elv

$\Downarrow$

1 atom elektronjai közül semelyik kettő nem lehet azonos áll.-ban

N független fermion: $$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

Slater-det.

N független bozon: $$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p:\text{ permutációk}} \psi_{p_1}(q_1)\, \psi_{p_2}(q_2) \dots \psi_{p_N}(q_N)$$

Ha a spin és térfüggő rész szeparálható: $\Psi(q_1, q_2, \dots) = \chi(\sigma_1, \sigma_2 \dots)\, \varphi(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \dots)$

fermion $\begin{cases} \text{szimm.} \to \text{antisz.} \\ \text{a. sz.} \to \text{sz.} \end{cases}$

VI) He -atom

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2}}_{\hat{H}_0} \underbrace{- \frac{e^2}{r_{12}}}_{\hat{V}} \qquad \text{ahol } r_{12} = |\underline{r}_1 - \underline{r}_2|$$

H_0 : 2 független H -atom $\hat{H}$-jának összege

(nem túl jó módszer, mert $\hat{V} << \hat{H}_0$ nem teljesül!)

→ $\hat{H}_0$ sfv.-ei szorzat alakúak, illetve Pauli-elv miatt

ezek lin. komb.-ja! ↑ $\varphi_a \cdot \varphi_b$

$$\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\right]$$

térbeli rész szimm. ↑ spin antisz. → <u>szinglett</u>

$$\varphi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\right]$$

térbeli rész antisz. ↓ spin szimm. ⇒ <u>triplett</u>

$$E^{(0)} = E_a + E_b = 2E_H^{(0)}$$

Degenerált eset, pert. szám.!

$$\langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_3 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{d\underline{r}_1 d\underline{r}_2}_{\text{szimm.}} \frac{1}{2} \underbrace{\left(\varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2) + \varphi_b^*(1)\,\varphi_a^*(2)\right)}_{\text{szimm. } \underline{r}_1 \leftrightarrow \underline{r}_2} \underbrace{\frac{e^2}{r_{12}}}_{\text{szimm.}} \cdot \underbrace{\left[\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - \dots\right]}_{\text{antiszimm.}} = 0$$

⇓

$\hat{V}$ diagonális

s. értékek : $\Delta E_1 = \langle \varphi_1 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1 \rangle = C + K$

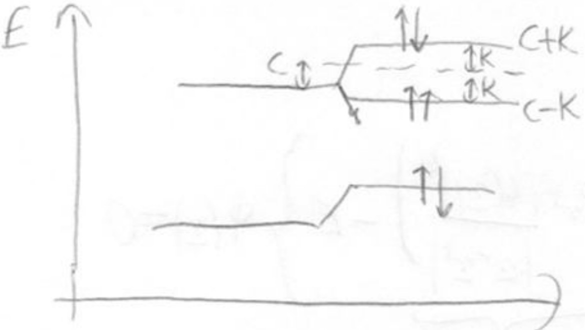
$$\Delta E_3 = \langle \varphi_3 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_3 \rangle = C - K$$

ahol $C = \int d\underline{r}_1 d\underline{r}_2 \overbrace{|\varphi_a(1)|^2}^{\rho_1} \overbrace{|\varphi_b(2)|^2}^{\rho_2} \frac{e^2}{r_{12}}$ Coulomb-járulék

$$K = \int d\underline{r}_1\, d\underline{r}_2\, \varphi_a^*(1)\cdot\varphi_b(1)\cdot\varphi_b^*(2)\,\varphi_a(2)\,\frac{e^2}{r_{12}}$$ kicserélődési energia

(Pauli taszítás)

akkor nagy, ha nagy az átfedés a pályák között



alapállapotban csak spin szinglet van

szinglet He → parahélium

triplet He → ortohélium

VI.) Hartree-Fock-módszer (átlagtérközelítés), per. rendszer

1) $\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \hat{g}(1,2)$ ahol $\hat{h}(\underline{r}_1) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1}$ (has. $\underline{r}_2$)

$\Psi(1,2) = \phi(1)\phi(2)$ szorzat alakú mo. $\quad \hat{g}(\underline{r}_1, \underline{r}_2) = \frac{e^2}{r_{12}}$

Var. számítás:

- mellékfelt.: $\langle\phi|\phi\rangle = 1$

  $\langle\delta\phi|\phi\rangle + \langle\phi|\delta\phi\rangle = 0$

  $\lambda\cdot\left(\langle\delta\phi|\phi\rangle + \text{c.c.}\right) = 0$

- $$\underset{\substack{\uparrow \\ \hat{h}_1 \text{ és } \hat{h}_2}}{2}\langle\phi|\hat{h}|\phi\rangle + \underbrace{\left\langle\phi(\underline{r}_1)\phi(\underline{r}_2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\phi(\underline{r}_1)\phi(\underline{r}_2)\right\rangle}_{J \text{ (Coulomb-járulék)}} = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$$

Mivel $\langle\delta\Psi|\hat{H} - E|\Psi\rangle\ (+\text{c.c.}) = 0$

$$\delta\Psi = \delta\left(\phi^*(\underline{r}_1)\,\phi^*(\underline{r}_2)\right) = \delta\phi^*(\underline{r}_1)\cdot\phi(\underline{r}_2) + \delta\phi^*(\underline{r}_2)\cdot\phi^*(\underline{r}_1)$$

$$\Rightarrow 2\cdot\int d^3r\,\delta\phi^*(\underline{r})\underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{Ze^2}{r}\right)}_{\hat{h}}\cdot\phi(\underline{r})+2\int d^3r\,\delta\phi^*(\underline{r})\cdot\underbrace{\left(\int\frac{|\phi(\underline{r}')|^2}{r_{12}}d^3r'\right)}_{\text{ez függ } \underline{r}\text{-től}}\cdot\phi(\underline{r})-$$

$$-\underbrace{2E}_{\lambda\text{ volt}}\langle\delta\phi|\phi\rangle=0$$

$$\int d^3r\;\delta\phi^*(\underline{r})\cdot\left\{\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{Ze^2}{r}}_{\text{magvonzás}}+\underbrace{\left(\int d^3r'\frac{|\phi(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}\right)}_{\text{Coulomb-taszítás}}-E\right\}\phi(\underline{r})=0$$

$\delta\phi^*=$ tetsz.

$$\Rightarrow\left\{\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta-\frac{Ze^2}{r}}_{\hat{h}}+\underbrace{\int d^3r'\frac{|\phi(\underline{r}')|^2}{|\underline{r}-\underline{r}'|}}_{\hat{J}}\right\}\phi(\underline{r})=E\,\phi(\underline{r})$$

$\hat{F}=\hat{h}+\hat{J}$: Fock-operátor

Olyan, mint egy s.érték egyenlet, de $\hat{J}$-ben szerepel $\phi(\underline{r})$!

$\Rightarrow$ átlagtér-közelítés:

választunk egy tetsz. induló hullámfv.-t ($\phi^{(0)}$), ezt betesszük a Fock-operátorba → $\hat{J}$ a kiátlagolt Coulomb-tert fogja megadni ⇒

→ megoldjuk a s.ért. ~~⇒~~ egyenletet → új ϕ ($\phi^{(1)}$) → ...

Addig csináljuk, amíg önkonzisztens lesz a egyenlet ($\phi^{(n)}=\phi^{(n+1)}$)

self consistent field (SCF)

hibák

- Pauli-elv sérül ⇒ Slater-determinánssal dolgozunk)
- szorzat alakú (független rész.) hullámfv.

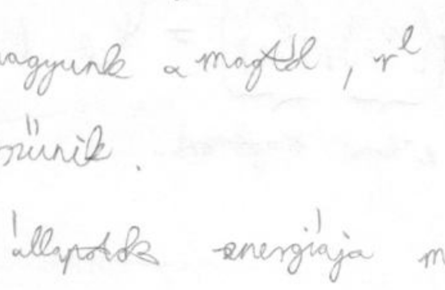
2) Periódusos rendszer

- Az atomok energiaszintjeit a Hartree-módszerrel keressük meg, szorzat alakban, de a Pauli-elv miatt nem engedjük meg, hogy egy elektronpályát kettőnél több elektron töltsön be (két ellentétes spinű).
- Az elektronok árnyékolása miatt ha egy e^- távolabb van a magtól, kisebb potenciált érez ⇒ az energia függ l-től n mellett (l mondja meg, hogy milyen messze vagyunk a magtól, r^l hatvány miatt) ⇒ l szerinti deg. megszűnik.

  Azonos n-re az $l = 0, 1, \ldots n-1$ állapotok energiája monoton nő.
- Az s, p pályák a külső pályák, náluk a d és f (belső pályák) lényegesen közelebb vannak a maghoz. A kémiai tul.-kat a külső pályák hat. meg ⇒ periodikus változások (pl. kötési energiában)

  s, p töltődik → főcsoport

  d, f —"— → mellékcsop.



periódusok: 1s 2db e^-
2s, 2p 8 db e^-
3s, 3p 8 db e^-
4s, 3d, 4p 18 db e^-
5s, 4d, 5p 18 db e^-
6s, 4f, 5d, 6p 32 db e^-

VIII.) Viriál-tétel

$$H = T + V = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} + V \quad \text{ahol} \quad V(\lambda\vec{r}) = \lambda^k V(\vec{r})$$

k-adrendű hom. fv.

$$\Rightarrow \; k \cdot \langle V \rangle = 2 \langle T \rangle$$

Coulomb-pot.: $k = -1$

harm. oszcill.: $k = 2$

Molekulák

IX) Born-Oppenheimer-közelítés

1) $\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{K}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN}$

$$\Psi(\underbrace{\{r_i\}}_{e^-\text{koord.}}, \underbrace{\{R_\alpha\}}_{\text{magkoord.}}) = \Psi_{el}(r, \underset{\uparrow}{R}) \cdot \Psi_N(R)$$

paraméterként

tartalmazza a magkonfigurációt

Adott magkonf.-ra megoldjuk az el. s.érték egy.-et

① $(K_{el} + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN}) \cdot \Psi_{el}(r, R) = E(R) \cdot \Psi_{el}(r, R)$

(magoknál gyorsabban mozognak az e^--ok → ~~adott mag~~

⇒ magok e^--ok kiátlagolt terét érzik ⇔ $E(R)$, mint potenciál

bekerül a magokat leíró egyenletbe.

② $(K_N + E(R)) \cdot \Psi_{el}(r, R)\, \Psi_N(R) = \varepsilon \cdot \Psi_{el}(r, R) \cdot \Psi_N(R)$

$$\hat{B} = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\Delta_\alpha \Psi_{el}(r, R)\right) \cdot \Psi_N + 2 \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha \cdot \Psi_{el}(r, R) \cdot \nabla_\alpha \Psi_N(R)$$

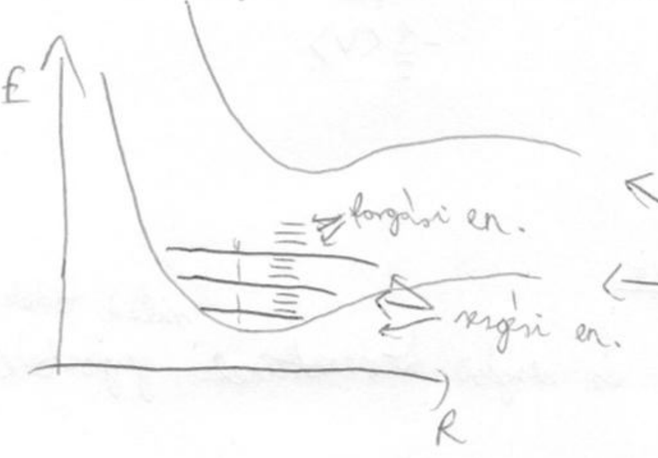
(K_N hatása Ψ_{el}-re)

ha: $B=0$ → Born-Oppenheimer-közelítés

• ~~$B\neq 0$~~ ~~A)~~ → adiabatikus közelítés

$B=\langle {}_{1}\Psi_{el}|B|\Psi_{el}\rangle$

ez az elektronkonf. energiáját nem vált. meg, de a rezgési és forgási energiához ad korrekciót



← e^--ok energiája

⇐ ha R kicsi $V_{NN} \overset{+E(R)}{\approx} V_0+\frac{1}{2}D(R-R_0)^2+$

$+ \dots$

e^- en.: látható fény, közeli UV

rezgési en.: közeli IR

forgási en.: távoli IR

2) Hellmann-Feynmann-tétel:

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda} = \left\langle \varphi \middle| \frac{\partial H}{\partial\lambda} \middle| \varphi \right\rangle$$

ugyis $E = \langle\varphi|H|\varphi\rangle \;\Big/ \frac{\partial}{\partial\lambda}$

$$\frac{\partial E}{\partial\lambda} = \underbrace{\cancel{\left\langle \frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\middle|H\middle|\varphi\right\rangle + \left\langle\varphi\middle|H\middle|\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\right\rangle}}_{E\left(\left\langle\varphi\middle|\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\right\rangle + \left\langle\frac{\partial\varphi}{\partial\lambda}\middle|\varphi\right\rangle\right) = E\,\frac{\partial}{\partial\lambda}\left(\underbrace{\langle\varphi|\varphi\rangle}_{1}\right) = 0} + \left\langle\varphi\middle|\frac{\partial H}{\partial\lambda}\middle|\varphi\right\rangle$$

λ paraméter, pl.

magkoordináták → energia

minimalizálása ⇒ egyensúlyi

magkoordináták

3) **Kémiai kötés**: kovalens kötés azért jön létre, mert a kötött rsz. energiája alacsonyabb, mint az ~~atomok~~ energiájának összeg. Ugyanis ha a magok között az e⁻-k hfv.-e besűrűsödik, a potenciális energia csökken (mélyül), így a viriál-tétel miatt: $E=\underbrace{\langle T\rangle}_{-\frac{1}{2}\langle V\rangle}+\langle V\rangle=\frac{1}{2}\langle V\rangle$

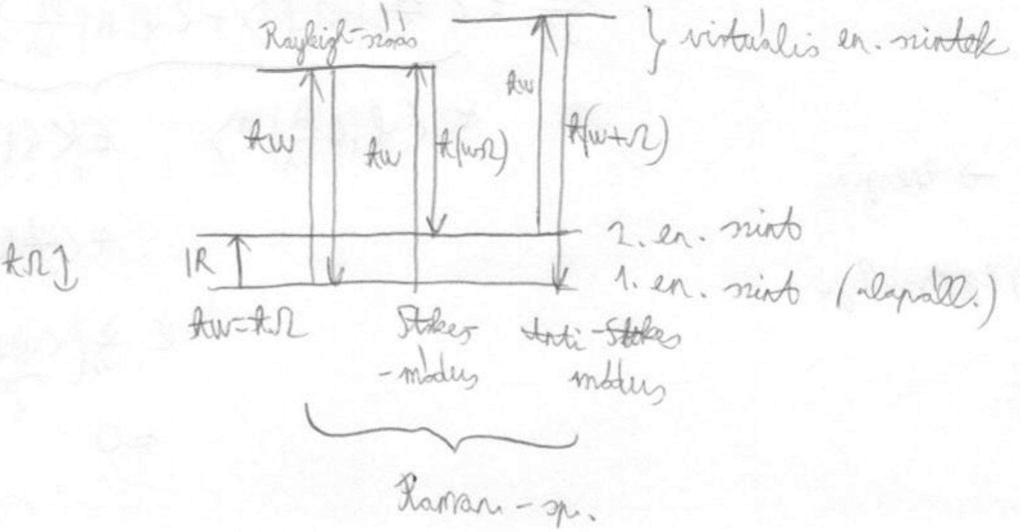
$\Rightarrow$ E csökken.

4) Raman és IR-spektroszkópia

- IR-spektr.: · a mol. forgási és rezgési átmeneteinek szilárd testek fononmódusainak gerjesztése (specifikus)
  · kell hozzá:
    → gáz fázis ~~, szilárd testek (fononmódus~~, szilárd fázis
    → eredő dipólmom.
    → térnek megfel. átmenet (rezonancia)

- Raman-spektr.: · nincs gerjesztett átmenet → szórás (kényszerrezgés)
  · kell: polarizáció ehh függ az amplitúdótól

szemléletesen: ω: a gerj. tér frekvenciája



X) Kétatomos molekulák

- Born-Oppenheimer-közelítés → energia minimalizálása (H.-F.-tétel)

- szimmetriák:
  - 2 atomon átmenő tengelyre szimm. ⇒ imp. mom. ezen tengelyre vett vetülete (Λ) megmarad.

$$\Lambda = \begin{array}{ccc} 0, & 1, & 2 \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \Sigma & \Pi & \delta \end{array} \quad \text{„termek"}$$

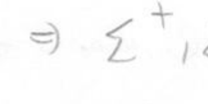
  - mivel a tengely síkjára való tükr.-re az imp. mom. előjelet vált, ezért a Σ termek kivételével a többi kétszeresen elfajult.

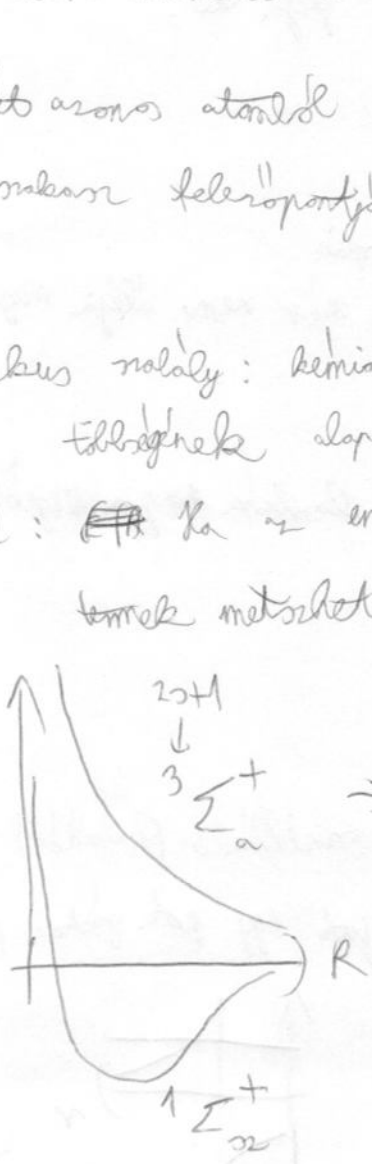
A tükr. s.értékei ±1 ⇒ Σ^+, Σ^-

  - két azonos atomból álló mol. szimm. az atommagokat összekötő szakasz felezőpontjára is → páros (g) és páratlan (u) áll. tükr.-re

Empirikus szabály: kémiailag stabil kétatomos molekulák túlnyomó többségének alapállapota teljesen szimm.

Tétel: Ha az energiát R fv.-ben ábr., csak küll. szimm.-jú termek metszhetik egymást





→ a 2 mag között 0 az állapotsűr. → nincs e^-, ami leárnyékolná a magok taszítását ⇒ nincs ilyen H_2 molekula!

Ált. ban molekulák teljes spinje 0!

Heitler-London-szabály: ~~Egy atom vegyértéke~~

A spinek (stabil) molekulák ~~a stabil~~ alapáll.-ban kikompenzálódnak.

- Vegyérték: atom vegyértéke : ~~atom~~ spinjének 2x-e, ami a körülötte található e^--k spinjének (előjeles) összege

- Atomok egyesülése során a vegyértékeknek kölcsönösen telítődnie kell, vagyis egy atom ∀ vegyértékkötésének feleljen meg egy másik ~~atom~~ vegyértékkötése

$\boxed{\uparrow\downarrow}$

pl. Be, Mg, Ca $s=0$ → v.é. 0 lenne, de a külső s^2 alapáll. hoz közel van a sp gerj. áll.

$\Rightarrow s=1 \quad \Rightarrow$ v.é. $=2$

$\boxed{\uparrow}\boxed{\uparrow}$

- d, f héjak telítésénél a v.é. = 2x spin szabály már nem állja meg a helyét (telítetlen kötések)

(• a mol.-ban a betöltetlen héjak e^- eloszlása nagyon megváltozhat — heteropol. kötés (NaCl) / homeopol. kötés (H_2))

XI) Alagút effektus

Egy hullámfv., ami egy sz. 2 végén oszcilláló (haladó) megoldással rendelkezik, véges valószínűséggel átjut egy pot. gáton (lecsengő rész).

Pl. atommagban α részecskék