

Atom- és molekulafizika jegyzet
vázlat:201401141911000

Eredeti szerző: Szabó Áron
(2010)

Átdolgozott kiadás: Bertalan Dávid
(2013)

A tartalomért felelősséget nem vállalunk.
Ha hibát találsz, javítsd ki és töltsd fel az újat a fizwebre. :)

2014. január 14.

Tartalomjegyzék

1. Részecskerendszerek általános leírása	4
1.1. Hamilton-operátor, Schrödinger-egyenlet, kontinuitási egyenlet,	4
1.2. A kinetikus energia operátora	5
1.3. A kontinuitási egyenlet	6
1.4. Normáltság, teljesség	6
2. Megmaradó mennyiségek	8
2.1. Energia	8
2.2. Szimmetriaoperátorok	8
2.3. Az impulzusmegmaradás törvénye	9
2.4. Impulzusmomentum	9
2.5. Paritás	10
2.6. Galilei-transzformáció	10
2.7. Időtükrozési invariancia	10
3. A spin	11
3.1. Spinoperátorok, spinfüggvények	11
3.2. A teljes spin operátora	13
3.3. Részecskerendszer teljes impulzusmomentumának operátora	13
4. Azonos részecskékből álló rendszerek	14
4.1. Permutáció mint mozgásállandó	14
4.2. Szimmetrikus és antiszimmetrikus állapotfüggvények, Pauli-elv	14
4.3. Független bozonok és fermionok hullámfüggvényei	15
4.4. Fermion hullámfüggvény szeparálása helytől és spintől függő tényezőkre . .	16
5. Perturbációszámítás a hélium egyes állapotaira	18
5.1. Alapállapot	18
5.2. Néhány gerjesztett állapot	19
6. Spin-pálya kölcsönhatás	21
6.1. Spin-pálya kölcsönhatás egyetlen elektronra: relativisztikus effektusok becslése, spin-pálya kölcsönhatás energiájának meghatározása perturbációszámítással	21
6.2. Spin-pálya kölcsönhatás részecskerendszerre, Landé-intervallumszabály . . .	23
6.3. Skalár és vektoroperátorok, Wigner-Eckart-tétel	24
7. Atomi szintek jellemzése	26
7.1. LS termék	26
7.2. Finomszerkezet	26
7.3. Hiperfinom szerkezet	27
7.4. Hund-szabályok	27
8. Sűrűségeloszlás és párkorreláció azonos részecskékre	29
8.1. Sűrűségoperátor, átlagsűrűség, páreloszlás operátor, páreloszlás függvény, sűrűségmátrix	29
8.2. A kölcsönhatási operátor és energia a páreloszlással kifejezve	30
8.3. Független Bose-részecskék alapállapota	30

8.4. A sűrűségoperátor és páreloszlás függvény ortogonális egyrészesecske-függvényekből felépített Slater-determináns esetén (zárt héjak esete)	31
9. Atomok mágneses térben	35
9.1. A mágneses térrel való kölcsönhatás operátora, diamágneses tag	35
9.2. Anomális és normális Zeemann-effektus, Landé-faktor	35
9.3. Felhasadások mágneses térben a magspin figyelembevételével	37
10. Variációs elv és variációs módszer	38
10.1. A variációs módszer az alapállapot számítására	38
10.2. A variációs módszer a gerjesztett állapotok számítására	39
10.3. Ritz-módszer	40
11. Függetlenrészesecske-modell: bozonok	41
11.1. Bose-rendszer alapállapota, a Gross–Pitajevskij-egyenlet	41
12. Függetlenrészesecske-modell: fermionok	43
12.1. A Hartree- és a Hartree–Fok-módszer	43
12.2. A Hartree–Fok-egyenletek származtatása	43
12.3. Alkalmazás zárt héj esetén	46
13. Atomok elektronszerkezete	47
13.1. A héliumszerű ionok alapállapota perturbációsan, variációsan	47
13.2. A héliumszerű ionok gerjesztett állapotai variációsan	49
14. Molekulák elektronszerkezete 1.	50
14.1. A Hamilton-operátor adiabatikus közelítésben	50
14.2. Kéttomos molekulák szimmetriái	50
14.3. A hidrogénmolekula-ion alap- és gerjesztett állapotai LCAO-módszerrel és variációsan	51
15. Molekulák elektronszerkezete 2.	56
15.1. A hidrogénmolekula alap- és gerjesztett állapotai	56
15.2. Azonos magú kéttomos molekulák, különböző magú kéttomos molekulák, a vegyérték	57
15.3. Többatomos molekulák, hibridizáció	59

1. Részecskerendszerek általános leírása

1.1. Hamilton-operátor, Schrödinger-egyenlet, kontinuitási egyenlet,

Legyen N elektron és M mag a vizsgált rendszerben. Ilyenkor a szabadsági fokok száma $3N$, amennyiben a belső szabadsági fokoktól (spin, izospin) eltekintünk.

Az általános állapotfüggvény a konfigurációs térben:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; t); \quad \mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$$

Álljon itt a Schrödinger egyenlet és komplex konjugáltja, később még felhasználjuk.

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (H\Psi)^* = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \quad (1.1)$$

A legegyszerűbb Hamilton operátor

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N; t)$$

alakban írható, amiben a t explicit időfüggés stacionárius tereknél nem jelenik meg.

Kiróhatjuk a kanonikus kommutátor-relációkat a különböző részecskékre is:

$$[x_j, p_{kx}] = [y_j, p_{ky}] = [z_j, p_{kz}] = i\hbar \delta_{jk},$$

a többi kommutátor nulla lesz. A képletek alakjának egyszerűsítése érdekében bevezetjük az

$$e_0 \equiv \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$$

mennyiséget. Ezzel például a Coulomb-potenciál az elektronok között

$$v(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|},$$

míg az elektronok és a magok között egy molekulában:

$$V(\mathbf{r}_j) = - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e_0^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|}, \quad (1.2)$$

itt Z_k a k . atom rendszáma (azaz a k . mag töltése $Z_k e$). Megjegyzendő, hogy a potenciál vonzó, a negatív előjel leghagyása instabil univerzumot és a vizsgán azonnali elégtelen érdemjegyet eredményez.

Megjegyzés: az

$$a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1.3)$$

Bohr sugarat felhasználva felírható a

$$\frac{e_0^2}{a_0} = \frac{e_0^4 m}{\hbar^2}$$

karakterisztikus mennyiség, ami az energia egysége lesz, neve *hartree*.

Most is koordinátaábrázolásban dolgozunk, így a hely és az impulzus operátora a jól ismert formát veszi fel.

$$x_k = x_k; \quad p_k = \frac{\hbar}{i} \nabla_k; \quad \nabla_k = \left(\frac{\partial}{\partial x_k}, \frac{\partial}{\partial y_k}, \frac{\partial}{\partial z_k} \right)$$

Nem relativisztikus esetben a Hamilton operátor gyakran

$$H = \sum_{\text{részecskékére}} H_{\text{egy részecske}} + \sum_{\text{párokra}} H_{\text{két részecske}}$$

azaz

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N v_{j,k}(r_j, r_k) \quad (1.4)$$

alakba írható, ahol

$$H_j = \frac{p_j^2}{2m_j} + V_j(r_j) = -\frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + V_j(r_j). \quad (1.5)$$

A stacionárius állapotok - azaz ha H nem függ az időtől - időfejlődése unitér lesz:

$$\Psi_n = \psi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-iE_n t/\hbar}.$$

Itt feltettük, hogy

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n,$$

vagyis kielégítik a Schrödinger egyenletet, és egy Ψ_n -hez csak egy E_n tartozik.

1.2. A kinetikus energia operátora

$$T = \sum_{k=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k = \sum_{k=1}^N \left(T_{r_k} + \frac{1}{2m_k r_k^2} L_k^2 \right),$$

ahol T_{r_k} az r_k szerinti deriválások operátora, és L_k az impulzusmomentum; k a részecskéket indexeli. Ezek az operátorok legalkalmasabban (de még mindig elég csúnyán) gömbi polárkoordinátákkal fejezhetők ki. Egy részecskére:

$$T_r = -\frac{\hbar}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

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

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg } \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_y = -\frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{ctg } \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

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

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

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

és

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijm} L_m,$$

Több részecskére:

$$\mathbf{L} = \sum_{k=1}^N \mathbf{L}_k = \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \times \mathbf{p}_k$$

és

$$[L_{ki}, L_{lj}] = i\hbar \varepsilon_{ijm} L_{km} \delta_{kl},$$

ahol k és l a részecskéket, míg i , j és m az impulzusmomentum komponenseit indexeli.

1.3. A kontinuitási egyenlet

A Schrödinger-egyenletet és a komplex konjugáltját (1.1), illetve a Hamilton operátor korábbi alakját (1.4), (1.5) felhasználva levezethető a kontinuitási egyenlet:

$$\frac{d}{dt}|\Psi|^2 = \frac{d}{dt}\Psi^*\Psi = \frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\Psi + \Psi^*\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\Psi^*(H\Psi) - (H\Psi^*)\Psi] =$$

A szorzat részek kiesnek, a deriváltak maradnak.

$$= \frac{1}{i\hbar} \left[\Psi^* \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k \right) \Psi + \Psi \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k \right) \Psi^* \right]$$

Átrendezve:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t}|\Psi|^2 + \sum_k \frac{\hbar}{2im_k} \nabla_k (\Psi^* \nabla_k \Psi - \Psi \nabla_k \Psi^*),$$

A k . elektron valószínűségi áramsűrűsége

$$\mathbf{J}_k = \frac{\hbar}{2m_k i} (\Psi^* \nabla_k \Psi - \Psi \nabla_k \Psi^*) = \frac{1}{m_k} \Re \left(\frac{\hbar}{i} \Psi^* \nabla_k \Psi \right).$$

Ha a terek a végtelenben eltűnnek, akkor kiintegrálva a kontinuitási egyenletben egyetlen tag marad.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$$

Tehát $\langle \Psi, \Psi \rangle$ állandó. Ezt a konstans 1-nek szokás választani (normálás).

Az általános skalárszorzatot a következőképpen definiálhatjuk:

$$\langle \Psi_1, \Psi_2 \rangle = \int \Psi_1^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\tau; \quad d\tau \equiv \prod_{i=1}^N d^3r_i$$

Normált hullámfüggvények esetén, azaz ha $\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$, $|\Psi|^2 d\tau$ annak a valószínűsége, hogy a rendszer a konfigurációs tér $d\tau$ térfogat elemében van.

A Hamilton operátornak önadjungáltnak kell lennie, hogy a sajátértéke (az energia) valós legyen. Az önadjungáltság függ a skalárszorzat definíciójától is, ezt szem előtt tartva más rendszerekben lehet más skalárszorzatot definiálni.

Megjegyzés: spinnel rendelkező részecskék esetén az integrálás mellett az összes spinre is szummázni kell.

$$\langle \Psi_1, \Psi_2 \rangle = \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d\tau \Psi_1^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi_2(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$$

Szokás még a függvényeket csupán a megfelelő indexükkel jelölni a bra, illetve a ket vektorokban:

$$|ijk\rangle \equiv |\Psi_{ijk}\rangle.$$

1.4. Normáltság, teljesség

Legyen $\{\psi_i\}_i$ teljes ortonormált rendszer. Ekkor tetszőleges ψ állapot kifejezhető ezen¹

$$\psi = \sum_i a_i \psi_i,$$

¹Sajnos ez nem teljesen diszkrét sajátértékrendszer esetén elromlik.

ahol

$$\langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

miatt

$$a_i = \langle \psi_i, \psi \rangle.$$

Visszaírva:

$$\psi = \sum_i \psi_i \langle \psi_i, \psi \rangle.$$

Ennélfogva:

$$\langle \psi', \psi \rangle = \sum_i \langle \psi', \psi_i \rangle \langle \psi_i, \psi \rangle$$

Ahonnan látszik, hogy a teljesség

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|$$

alakban írható.

2. Megmaradó mennyiségek

2.1. Energia

Legyen definíció szerint

$$\langle \Psi_1 | \frac{dA}{dt} | \Psi_2 \rangle \equiv \frac{d}{dt} \langle \Psi_1 | A | \Psi_2 \rangle$$

Ekkor a Schrödinger egyenletet és a H önadjungáltságát felhasználva kapjuk az

$$i\hbar \frac{d}{dt} A = [A, H] + i\hbar \frac{\partial A}{\partial t}$$

összefüggést. Schrödinger képben a bal oldal definíció szerint 0, így ha az operátornak nincs explicit időfüggése, azaz megmaradó mennyiség, akkor kommutálni fog a Hamilton operátorral.

A képletbe a H -t helyettesítve

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t}.$$

Ha a jobb oldal 0, vagyis nincs időben változó tér, H az időeltolásra invariáns, akkor az energia megmarad.

2.2. Szimmetriaoperátorok

„Az egyik legfontosabb tétel, kinézete ellenére.” – Csordás András

Ha R egy **szimmetriaoperátor** akkor felcserél a Hamiltonnal.

$$[R, H] = 0 \tag{2.1}$$

Jelöljük ψ_i -vel az R operátor sajátfüggvényeit, sajátértékeit pedig r_i -vel. A Hamilton operátorról nem kötünk ki semmit. A sajátfüggvények teljes ortonormált rendszert alkotnak.

$$R\psi_i = r_i\psi_i, \quad \langle \psi_i, \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \sum_i |\psi_i\rangle\langle \psi_i| = 1$$

Ekkor

$$\langle \psi_i, RH\psi_k \rangle =$$

(ha felcserélünk)

$$= \langle \psi_i, HR\psi_k \rangle = r_k \langle \psi_i, H\psi_k \rangle$$

(ha beszúrunk 1-et)

$$= \sum_l \langle \psi_i, R\psi_l \rangle \langle \psi_l, H\psi_k \rangle = \sum_l r_l \delta_{il} \langle \psi_l, H\psi_k \rangle = r_i \langle \psi_i, H\psi_k \rangle$$

A két jobb oldalnak meg kell egyeznie, vagyis

$$(r_k - r_i) \langle \psi_i, H\psi_k \rangle = 0.$$

Ezzel tulajdonképpen már be is láttuk a következő tételt: *Ha a szimmetriaoperátor sajátértékei különbözők, akkor a Hamilton operátor diagonális.*

$$r_k \neq r_i \implies \langle \psi_i, H\psi_k \rangle = 0$$

- A tétel bármely két felcserélő operátorra igaz.
- A tétel a gyakorlatban is alkalmazható (vö. a He atom gerjesztett állapotainak perturbációs számítása).
- A valóság nem mindig ilyen szép, sok esetben csak blokkdiagonális lesz a H , de minél több szimmetria van, annál jobban szét lehet szedni.

2.3. Az impulzusmegmaradás törvénye

Az infinitezimális eltolás ($\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \delta\mathbf{r}$) a hullámfüggvényt az alábbi képlet szerint változtatja meg:

$$\begin{aligned}\Psi(r_1 + \delta\mathbf{r}, \dots, r_N + \delta\mathbf{r}) &= \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \delta\mathbf{r} \sum_{k=1}^N \nabla_k \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \dots \\ &= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \delta\mathbf{r} \cdot \mathbf{P} + \dots\right) \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),\end{aligned}$$

amit (szemléletesen is) úgy lehet megfogalmazni, hogy az eltolás infinitezimális generátora az impulzus.

$$\mathbf{P} = \frac{\hbar}{i} \sum_{j=1}^N \nabla_j \quad (2.2)$$

Ha a Hamilton-operátorban a potenciáloperátor az elektronok közötti párkölcsönhatások és a külső V_k potenciál összege (vö. (1.4) és (1.5)), akkor belátható, hogy

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{P}, H] = - \sum_k \nabla_k V_k(\mathbf{r}_k),$$

tehát ha nincs külső tér (azaz a potenciál gradiense nulla), akkor az impulzus megmarad. Általánosan: zárt, translációinvariáns rendszer impulzusa kommutál a Hamilton-operátorral, ezért az impulzusa megmarad.

2.4. Impulzusmomentum

A z tengely körüli kicsi α szögű forgatás (F_α) a helykoordinátákat így transzformálja:

$$F_\alpha \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} x - y\alpha \\ x\alpha + y \\ z \end{bmatrix},$$

ezért a hullámfüggvény transzformációja (első rendig sorba fejtvé):

$$\Psi(\{F_\alpha \mathbf{r}_k\}) = \Psi(\{\mathbf{r}_k\}) + \alpha \sum_{k=1}^N \left(-y_k \frac{\partial}{\partial x_k} + x_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) \Psi(\{\mathbf{r}_k\}) = \Psi(\{\mathbf{r}_k\}) + \frac{i}{\hbar} \alpha L_z \Psi(\{\mathbf{r}_k\}),$$

ahol bevezettük az impulzusmomentum-operátor z komponensét (L_z). Hasonlóan a többi komponensre számolva is belátható, hogy $\mathbf{L} = \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \times \mathbf{p}_k$. Az impulzusmomentum-operátor „négyzete”, azaz az $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ operátor az impulzusmomentum-operátor Lie-algebrájának Casimir-operátora, mivel mindegyik impulzusmomentum-komponenssel kommutál:

$$[\mathbf{L}^2, L_k] = 0.$$

Egymás között az algebrának megfelelően a

$$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijm} L_m, \quad (2.3)$$

kommutációs relációk érvényesek.

Amennyiben – az előző esethez hasonlóan – a Hamilton-operátorban a potenciális energia operátora párkölcsönhatások és külső potenciál összegeként áll elő, akkor belátható, hogy

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \times (-\nabla_k V_k(\mathbf{r}_k)),$$

azaz az impulzusmomentum akkor marad meg, ha nincs külső erőtér vagy ha az erő centrális, ti. ekkor $\mathbf{r}_k \parallel \nabla_k V_k(\mathbf{r}_k)$. Általánosan: zárt, adott tengely körüli forgatásra invariáns rendszer megfelelő irányú impulzusmomentum-komponense kommutál a Hamilton-operátorral, azaz az impulzusmomentum-operátor adott komponense megmarad (vö. (2.1)). Például kétatomos molekulákban - ha a z tengely a két atomot összekötő tengelyre esik -, L_z megmarad, de a többi komponens nem.

2.5. Paritás

A paritáshoz tartozó operátor az origóra való tükrözés ($x \rightarrow -x$):

$$\hat{P}\Psi(\{\mathbf{r}_k\}) = \Psi(\{-\mathbf{r}_k\}).$$

Mivel kétszeri alkalmazásra az identitást kapjuk, azaz

$$\hat{P}^2\Psi(\{\mathbf{r}_k\}) = \hat{P}\Psi(\{-\mathbf{r}_k\}) = \Psi(\{\mathbf{r}_k\})$$

$$\hat{P}^2 = \hat{I},$$

az origóra való tükrözésnek csak ± 1 lehet a sajátértéke. Ráadásul belátható, hogy zárt rendszerre

$$[\hat{P}, H] = 0, \quad \frac{d\hat{P}}{dt} = 0,$$

azaz a paritás megmarad. Ezen kívül a paritás az impulzusmomentummal is kommutál:

$$[\hat{P}, \hat{\mathbf{L}}] = 0,$$

ami úgy szokás megfogalmazni, hogy az impulzusmomentum *axiálvektor*.

2.6. Galilei-transzformáció

A Galilei-transzformáció hatása:

$$G_{\mathbf{v}}\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_k + \mathbf{v}t.$$

Erre nem invariáns a Hamilton-operátor ($E_{\text{mozgókoordinátarendszerben}} \neq E_{\text{laborban}}$), de ha a tömegközéppont energiáját levonjuk ($H' = H - H_{TKP}$), akkor a maradék (azaz a tömegközépponti rendszerben mért energia) már Galilei-invariáns. Ekkor levezethető a tömegközéppont „mozgásegyenlete”

$$\hat{\mathbf{P}} = M \frac{d\hat{\mathbf{R}}}{dt},$$

ahol $M = \sum_k m_k$ az össztömeg és $\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{M} \sum_k m_k \mathbf{r}_k$ a tömegközéppont, $\hat{\mathbf{P}}$ az impulzus operátora (2.2).

2.7. Időtükrözési invariancia

Ha a mágneses tér nulla, akkor a rendszer az időtükrözéssel szemben invariáns. Ennek egy következménye Kramers tétele, amely azt mondja ki, hogy az elektronokból álló rendszer minden energiaszintje (nulla külső mágneses tér esetén) legalább kétszeresen degenerált, ha a rendszerben páratlan számú elektron van. A tételben figyelembe kell venni a spin is.

3. A spin

3.1. Spinoperátorok, spinfüggvények

3.1.1. Definíciók

Az N részecskéből álló rendszer spinoperátora az egyes spinoperátorok összege:

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_k \hat{\mathbf{S}}^{(k)}.$$

A felcserélési relációk ugyanazok, mint a pálya-impulzusmomentumra voltak (2.3),

$$[S_k, S_l] = i\hbar\varepsilon_{klm}L_m, \quad [\mathbf{S}^2, S_k] = 0$$

algebrailag azonosak. Ha a Hamilton-operátor nem függ expliciten a spinoperátortól, akkor a spinoperátor megmarad²

$$\frac{d\hat{\mathbf{S}}}{dt} = 0.$$

Az alkalmazás szempontjából különösen jelentősek az $|\mathbf{S}| = \frac{1}{2}\hbar$ (azaz feles) spinű részecskék (pl. elektronok). Ezekre a spinoperátor a Pauli-operátorok skalárszorosa:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma},$$

ahol $\vec{\sigma}$ a Pauli-operátorok által alkotott „vektor”, amelyek mátrixa a standard bázison³

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

A Pauli-operátorok nyoma nulla, és önadjungáltak. A kétszer kettes önadjungált, nulla nyomú mátrixok terében bázist alkotnak. Ebben a *reprezentációban* az 1/2-es spin kétféle beállításának a két sajátfüggvény, az

$$\alpha \equiv |\uparrow\rangle \equiv \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \beta \equiv |\downarrow\rangle \equiv \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

vektorok felelnek meg. Jól látható, hogy ez a két vektor a szokásos skalárszorzásra ortonormált.

Másik reprezentációban az $\frac{1}{2}\hbar$ spinoperátor vetülete ± 1 lehet. Ekkor a „spinfüggvények” az

$$\alpha = \delta_{s,1}, \quad \beta = \delta_{s,-1}$$

Kronecker-delták. Az ortogonalitást és a normáltságot most a

$$\sum_{s=\pm 1} \alpha^2(s) = \sum_{s=\pm 1} \beta^2(s) = 1, \quad \sum_{s=\pm 1} \alpha(s)\beta(s) = 0$$

összefüggések teljesülése jelzi.

² Megjegyzés: van, amikor csak $J = L + S$ vagy $F = L + S + i$ marad meg, olyankor azokkal kell foglalkozni.

³Ezeket minden körülmények között fel kell tudni írni vizsgán!

A Pauli mátrixok hatása a spinfüggvényekre:

$$\begin{aligned}\sigma_x\alpha(s) &= \beta(s), & \sigma_x\beta(s) &= \alpha(s), \\ \sigma_y\alpha(s) &= i\beta(s), & \sigma_y\beta(s) &= -i\alpha(s), \\ \sigma_z\alpha(s) &= \alpha(s), & \sigma_z\beta(s) &= -\beta(s).\end{aligned}$$

Az általános spinfüggvény az α és a β függvények lineáris kombinációja:

$$\chi(s) = a\alpha(s) + b\beta(s).$$

Erre a spinoperátor komponenseinek hatása:

$$\begin{aligned}\sigma_x\chi(s) &= \chi(-s), \\ \sigma_y\chi(s) &= -is\chi(-s), \\ \sigma_z\chi(s) &= s\chi(s).\end{aligned}$$

Innen látszik, hogy a χ csak a σ_z operátor sajátfüggvénye.

A Pauli mátrixokra egyszerű számolással igazolható a következő összefüggés:

$$[\sigma_i^{(k)}, \sigma_j^{(k)}] = 2i\varepsilon_{ijm}\sigma_m^{(k)}$$

A különböző részecskékhez (k) tartozó minden σ operátor kommutál.

Példa. Vegyük egy N részecske hullámfüggvényt, amiben van spin is:

$$\psi(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$$

A k -adik részecske spin operátora:

$$\hat{\mathbf{S}}^{(k)} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}^{(k)}$$

Ha ezt hattatjuk az előbbi hullámfüggvényre, akkor az egyes komponensek hatása:

$$\begin{aligned}\sigma_x^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ \sigma_y^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= -is_k\psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ \sigma_z^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= s_k\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots)\end{aligned}$$

3.1.2. Kétrészecske-spinfüggvények

A gyakorlat szempontjából fontos a kétrészecske-spinfüggvények ismerete is, ha két $\frac{1}{2}\hbar$ impulzus-momentumú részecskéről van szó. A két $\frac{1}{2}\hbar$ spin összege a spinösszeadás szabályai szerint:

$$0 = |\mathbf{S}_1| - |\mathbf{S}_2| \leq |\mathbf{S}| \leq |\mathbf{S}_1| + |\mathbf{S}_2| = \hbar,$$

azaz triplétt ($|\mathbf{S}| = \hbar$, három lehetséges vetület) vagy szinglett ($|\mathbf{S}| = 0$, egyetlen lehetséges vetület) lehet a hullámfüggvény. A normálási faktorokkal együtt a lehetséges kétrészecske-spinfüggvények a következők (jelölés: ${}^{2|\mathbf{S}|+1}\chi_{S_z}$):

$${}^3\chi_1(s_1, s_2) = \alpha(s_1)\alpha(s_2) \quad (3.1)$$

$${}^3\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)] \quad (3.2)$$

$${}^3\chi_{-1}(s_1, s_2) = \beta(s_1)\beta(s_2) \quad (3.3)$$

$${}^1\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)] \quad (3.4)$$

Megjegyzés. Kettőnél több részecske esetén a spinfüggvény nem lehet teljesen antiszimmetrikus.

A kétrészecskés hullámfüggvényeket általában az S_3 és az $S^2 \equiv S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ operátorok közös sajátfüggvény-rendszerén keressük. Ez a közös sajátfüggvény-rendszer létezik, mivel az S^2 operátor kommutál mindegyik S_k -val (azaz a spinoperátor komponenseinek kommutációs relációja által definiált Lie-algebra Casimir-operátora). Kvantummechanikából szerepelt, hogy a sajátértékek megválaszthatók úgy, hogy

$$S^2 |S, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M_S\rangle, \quad S \in \frac{\mathbb{Z}}{2}$$

és

$$S_z |S, M_S\rangle = \hbar M_S |S, M_S\rangle, \quad M_S \in \mathbb{Z} \cap [-S, +S],$$

ahol bevezettük a $|S, M_S\rangle$ jelölést a közös sajátfüggvényekre. A gyakorlatban érdekesebb bevezetni az S_1, S_2 helyett az

$$S_{\pm} \equiv S_1 \pm iS_2$$

ún. léptetőoperátorokat, amelyek hatása a közös sajátállapotokon:

$$S_{\pm} |S, M_S\rangle = \hbar \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} |S, M_S \pm 1\rangle.$$

Ortogonalitás.

$$\sum_{s_1, s_2} {}^s \chi_m(s_1, s_2) {}^{s'} \chi_{m'}(s_1, s_2) = \delta_{s, s'} \delta_{m, m'} \quad (3.5)$$

$$\langle S_1 M_1 | S_2 M_2 \rangle = \delta_{S_1, S_2} \delta_{M_1, M_2}$$

3.2. A teljes spin operátora

Több részecskére a spinoperátorra a pálya-impulzusmomentum operátor felcserélési relációi igazak:

$$[S_m^{(k)}, S_n^{(l)}] = \delta_{kl} \varepsilon_{mnp} S_p^{(k)},$$

ahol az alsó index az adott spinoperátor komponensét indexeli, a felső zárójeles index pedig a rendszerbeli részecskéket számozza.

3.3. Részecskerendszer teljes impulzusmomentumának operátora

A rendszer teljes impulzusmomentum-operátora az egyes impulzusmomentum-operátorok összege:

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i} + \dots = \mathbf{L} + \mathbf{S} + \mathbf{i} + \dots,$$

ahol \mathbf{L} a pálya-impulzusmomentum, \mathbf{S} a spinoperátor, \mathbf{J} az elektronok összipulzusmomentuma, és \mathbf{i} a magspin (ha az atommagokat is a rendszer részének tekintjük). A különböző járulékok szerepe más és más. A pálya-impulzusmomentum például a valós térben való forgatásért felelős (annak az infinitezimális generátora), míg a spinoperátor a Hilbert-térbeli forgatások infinitezimális generátora. Zárt rendszer esetén a teljes impulzusmomentum-operátor állandó, de ez nem feltétlenül igaz a különböző tagokra is (ha figyelembe vesszünk egy spin-pálya csatolási tagot a Hamilton-operátorban ($\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$), akkor a pálya-impulzusmomentum nem mozgásállandó (ami onnan is látszik, hogy ebben az esetben a Hamilton-operátor nem kommutál a pálya-impulzusmomentum-operátorral).

4. Azonos részecskékből álló rendszerek általános tulajdonságai

4.1. Permutáció mint mozgásállandó

Előjáróban: a megkülönböztethetetlen részecskék azonosak.

A permutáció- vagy részecskecsere-operátor hatása egy többrészecske-függvényre:

$$P_{kl}\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, l, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, l, \dots, k, \dots, N),$$

ahol most k a k . részecske helyét és spinjét jelenti, de k koordinátába szükség esetén bármit beleszavazhatunk, akár izospint is: $k \equiv (\mathbf{r}_k, s_k, \dots)$. Megkülönböztethetetlen részecskék esetén a Hamilton-operátor szimmetrikus a koordinátákban, ezért

$$[H, P_{kl}] = 0,$$

ami azt jelenti, hogy a részecskecsere-operátor által ábrázolt fizikai mennyiség mozgásállandó. Könnyen belátható a kommutálás miatt, hogy a részecskecsere-operátor sajátállapotai sajátállapotai a Hamilton-operátornak is:

$$HP_{kl}\Psi = P_{kl}H\Psi = EP_{kl}\Psi.$$

A részecskecsere kétyszer alkalmazva az identitást kapjuk, ami azt jelenti, hogy a részecskecsere *tükrözés*, vagyis a sajátértékei ± 1 . A $+1$ sajátértékű hullámfüggvényt szimmetrikusnak nevezzük a k . és az l . részecske cseréjére, a -1 sajátértékhez tartozó hullámfüggvényt pedig a k . és az l . részecske cseréjére antiszimmetrikusnak mondjuk.

Mi az igazi probléma? Ez $\frac{N(N-1)}{2}$ féle kicserélő operátort jelent, amik nem kommutálnak. Például:

$$P_{12}P_{23}\psi(1, 2, 3) = P_{12}\psi(1, 3, 2) = \psi(3, 1, 2)$$

$$P_{23}P_{12}\psi(1, 2, 3) = P_{2,3}\psi(2, 1, 3) = \psi(2, 3, 1)$$

Ha koordinátákat cserélek, akkor ugyanaz a rendszer, $|\psi|^2$ nem változik. Mivel a részecskék megkülönböztethetetlenek, csak a teljesen antiszimmetrikus, vagy teljesen szimmetrikus állapotok jöhetnek szóba. Azzal, hogy kénytelen vagyok bozont, vagy fermiont gyártani, rögtön kidobok egy csomó mindent a szorzatalakú hullámfüggvények teréből.

4.2. Szimmetrikus és antiszimmetrikus állapotfüggvények, Pauli-elv

Valójában Pauli spektroszkópiai adatokat nézegetett és feltűnt neki, hogy egyes vonalak hiányoznak.

Szépen megfogalmazva:

- Feles spinnel rendelkező azonos részecskék állapotfüggvényei antiszimmetrikusak (fermionok).
- Zérus, vagy egész spinű azonos részecskék állapotfüggvényei szimmetrikusak (bozonok).

Példa. Két független részecske állapotfüggvénye ϕ_a és ϕ_b . Legyenek ortonormáltak:

$$\sum_s \int \phi_a^*(\mathbf{r}, s) \phi_b(\mathbf{r}, s) d^3r = \delta_{a,b}$$

Ha a részecskék megkülönböztethetők, $\phi_a(1)\phi_b(2)$ és $\phi_a(2)\phi_b(1)$ is jó állapotfüggvény, de P_{12} -nek egyik sem sajátfüggvénye. Keverjük össze őket!

$$\Psi_F(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)], \quad \text{s.é.} = -1$$

$$\Psi_B(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)], \quad \text{s.é.} = +1$$

Ezekre $\langle \Psi_B(1, 2) | \Psi_B(1, 2) \rangle = 1$ és $\langle \Psi_F(1, 2) | \Psi_F(1, 2) \rangle = 1$. A működő kétrészecske állapotok:

Bose-statisztika.

$$\begin{aligned} & \phi_a(1)\phi_a(2), \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ & \phi_b(1)\phi_b(2) \end{aligned}$$

Fermi-statisztika.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]$$

Ha $\phi_a = \phi_b$, akkor $\Psi_F = 0$, azaz két fermion nem lehet ugyanabban az állapotban (Pauli-féle kizárási elv).

4.3. Független bozonok és fermionok hullámfüggvényei

4.3.1. Fermionok

Megkülönböztethetetlen, független fermionok esetén azonban antiszimetrizálni kell, ami általános lineáris esetben a multilineáris algebrából ismert determináns⁴ alakú hullámfüggvény megjelenését jelenti (Slater-determináns):

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(\alpha)} (-1)^{P_\alpha} \prod_{i=1}^N \phi_{\alpha_i}(i),$$

ahol

ϕ_k ($k = 1, 2, \dots, N$) ortonormált függvényrendszer,

$\alpha_1, \dots, \alpha_N$ tetszőleges N sorozat,

⁴ Egy determináns definíció szerint tudja a Pauli-elvet az oszlopcserek tulajdonságai miatt.

$\sum_{(\alpha)}$ összegzés az α_i -k permutációira,

P_α a felcserélések száma, amelyek segítségével az α permutáció előállítható - nekünk most az számít, hogy páros, vagy páratlan.

Ugyanez felírható még a következő alakokban:

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=1}^N \cdots \sum_{i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \phi_1(i_1) \phi_2(i_2) \cdots \phi_N(i_N)$$

(helyekben és spinekben antiszimmetrizáltak),

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1=1}^N \sum_{i_2=1}^N \cdots \sum_{i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \phi_{i_1}(1) \phi_{i_2}(2) \cdots \phi_{i_N}(N) \quad (4.1)$$

(függvényekben antiszimmetrizáltak). A különböző verziók egy esetleges előjel erejéig megegyeznek, az éppen aktuális probléma határozza meg, melyiket célszerű használni.

A normálási faktor eredete:

$$\sum_{i_N=1}^N \cdots \sum_{i_1=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} = N!$$

4.3.2. Bozonok

Megkülönböztethetetlen, független bozonok esetén az antiszimmetrizálást a szimmetrizálás váltja fel, ami formailag abban nyilvánul meg, hogy a $(-1)^{P_\alpha}$ tényező eltűnik az képletből és a normálási faktor is új tényezővel egészül ki az egyes állapotok többszörös betöltöttsége⁵ miatt:

$$\Psi_B = \frac{1}{[N! \prod_i n_i!]^{1/2}} \sum_{\alpha} \prod_{i=1}^N \phi_{\alpha_i}(i).$$

4.4. Fermion hullámfüggvény szeparálása helytől és spintől függő tényezőkre

Számos probléma jobban kezelhető, ha *feltételezzük*, hogy a fermionok együttes hullámfüggvénye szeparálható csak helyről és csak spintől függő részekre, azaz a \hat{H} nem tartalmaz spinoperátort:

$$\Psi(1, \dots, N) = \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot \chi(s_1, \dots, s_N).$$

A Pauli-elv alapján a teljes hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie, ezért a térről függő rész szimmetriája függ a spintől függő rész szimmetriájától. Mivel általában az energia függ attól, hogy a térbeli rész milyen szimmetriájú, az energia végső soron függ a spinfüggő rész szimmetriájától (azaz a spin nagyságától).

Egyetlen 1/2 spinű fermionra egyszerű a szeparált hullámfüggvény:

$$\Psi(\mathbf{r}, s) = \Phi(\mathbf{r}) \chi(s) = \Phi(\mathbf{r}) \cdot \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}.$$

Két 1/2 spinű fermionra már valamivel bonyolultabb a képlet, ugyanis ebben az esetben már figyelembe kell venni a teljes antiszimmetriát kirovó feltételt. Emiatt kétféle lehetséges

⁵Az egyes állapotok betöltési számainak összege vissza kell adja a teljes részecskeszámot: $\sum_i n_i = N$.

hullámfüggvény képzelhető el aszerint, hogy a helytől vagy a spintől függő rész antiszimmetrikus (a spinfüggvények jelölésmódjáról lásd a 3. részt).

$$\begin{aligned}\Psi_I(1, 2) &= \Phi_{szimm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot {}^1\chi(s_1, s_2) \\ \Psi_{II}(1, 2) &= \Phi_{antiszimm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot {}^3\chi(s_1, s_2)\end{aligned}$$

Mivel 1/2-es spinű részecskék spinvetülete csak kétféle lehet, kettőnél több részecske spinfüggvénye nem lehet teljesen antiszimmetrikus.⁶ Legyen Φ_a és Φ_b két csak tértől függő függvény, amelyek ortonormáltak, azaz $\langle \Phi_a | \Phi_b \rangle = \delta_{ab}$. Ekkor azonos térbeli állapotban csak különböző spinnel lehet két fermion:

$${}^1\Psi_{aa}(1, 2) = \Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2){}^1\chi(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix}.$$

Különböző térbeli állapotokban akár azonos, akár különböző spinvetületű fermionok lehetnek, amit két Slater-determinánssal veszünk figyelembe⁷ (a spinfüggő rész szimmetriájából következően szinglett vagy tripllett állapotról beszélhetünk, amit a bal felső indexben jelzünk):

$$\begin{aligned}{}^1\Psi_{ab}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) + \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^1\chi(s_1, s_2) = \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} - \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix}.\end{aligned}\tag{4.2}$$

valamint

$$\begin{aligned}{}^3\Psi_{ab}(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) - \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^3\chi(s_1, s_2) = \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix}.\end{aligned}\tag{4.3}$$

${}^3\Psi(1, 2)$ magasabb szimmetriát mutat, mint a két determináns külön-külön.

⁶ Azonosan nulla lehetne, de az nem normált hullámfüggvényre vezet.

⁷ A legtöbb állapot nem írható fel egyetlen Slater-determinánssal, amelyik mégis, az valamilyen szempontból speciális - pl. a zárt héjak általában ilyenek.

5. Perturbációszámítás a He alap- és néhány gerjesztett állapotára

A 4. részben kifejlesztett független, megkülönböztethetetlen (és ezért a posztulátum szerint azonos) részecskék leírását megkísérelhetjük alkalmazni olyan esetekben is, amikor a részecskék nem függetlenek egymástól, de a kölcsönhatás kicsi⁸. Ekkor nyújt segítséget a perturbációszámítás. A héliumszerű atom⁹ esetén a perturbáló tag a Hamilton-operátorban a két elektron közötti Coulomb-kölcsönhatás, azaz

$$H = H_0 + \delta H,$$

ahol

$$\delta H = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

Feltesszük, hogy ez az operátor „kicsi”. A perturbálatlan H_0 operátor két független részecske és a mag kölcsönhatását írja le.

$$H_0(1, 2) = H^{(1)}(1) + H^{(1)}(2),$$

ahol

$$H^{(1)}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze_0^2}{|\mathbf{r}_i|}.$$

Ha Φ_a és Φ_b a $H^{(1)}$ operátor¹⁰ sajátállapotai, akkor megválaszthatók ortonormálnak¹¹.

$$\langle \phi_a, \phi_b \rangle = \delta_{a,b}$$

5.1. Alapállapot

Perturbálatlan esetben mindkét elektron az energetikailag legkezdőbb alapállapotban ($n = 1, l = 0, m = 0$) van, azaz¹² az $1s$ pályán (nyilván ebből az is következik, hogy a spinjük ellentétes, ezért szinglett állapottal van dolgunk). A perturbálatlan állapot tehát ($a \equiv 1s$ jelöléssel):

$${}^1\Psi_{aa}(1, 2) = \Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2){}^1\chi_0(s_1, s_2).$$

A perturbációszámítás első rendjében a hullámfüggvények változatlanok, és az energia

$${}^1E_{aa} \approx E_{aa}^{(0)} + E_{aa}^{(1)},$$

ahol $E_{aa}^{(0)}$ a perturbálatlan energia-sajátérték, $E_{aa}^{(1)}$ pedig a perturbáló operátor várható értéke az ${}^1\Psi_{aa}$ állapotban:

$$\begin{aligned} E_{aa}^{(0)} &= \langle {}^1\Psi_{aa} | H_0 | {}^1\Psi_{aa} \rangle \\ &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\phi_a^*(\mathbf{r}_2){}^1\chi_0(s_1, s_2) \left[H^{(1)}(1) + H^{(1)}(2) \right] \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2){}^1\chi_0(s_1, s_2) \\ &= 2E_a, \end{aligned}$$

⁸ Ez kis N esetén még jól megállja a helyét, sajnos azonban a kölcsönhatási tag N^2 -tel skálázik, míg a független tag N -nel, így ez a kép hamar elromlik.

⁹ Ez azt jelenti, hogy az ion (atom) egyetlen Ze töltésű magból és két elektrontól áll.

¹⁰ Itt az indexben lévő (1) azt jelenti, hogy egyrészecskés operátor. Nem keverendő össze a perturbációszámítás rendjét jelző indexszel!

¹¹ Különböző sajátértékekhez tartozó sajátállapotok eleve ortogonálisak (ld. 2. rész), az azonos sajátértékhez tartozó sajátállapotok által kifeszített térben pedig mindig található (akár a Gram-Schmidt-ortogonalizálással) ortogonális bázis; valamint a sajátfüggvényeket normálhatjuk.

¹² Az itt megszokott jelölés: nl , ahol az l mellékvantumszámot hagyományosan az $s, p, d, f \dots$ betűkkel jelölik.

$$\begin{aligned}
E_{aa}^{(1)} &= \langle {}^1\Psi_{aa} | \delta H | {}^1\Psi_{aa} \rangle \equiv C_{aa} \\
&= \sum_{s_1, s_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_a^*(\mathbf{r}_2) {}^1\chi_0(s_1, s_2) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_a^*(\mathbf{r}_2) {}^1\chi_0(s_1, s_2) \\
&= \int d^3r_1 \int d^3r_2 |\phi_a^*(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_a^*(\mathbf{r}_2)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).
\end{aligned}$$

A spinek azért tűntek el, mert azokra külön lehetett összegezni - H nem tartalmazott spinoperátort -, és ebből a részből egy egységnyi szorzó származott a spinek ortogonalitása miatt (vö.: (3.5)).

Az energiaperturbációt az integrál alakja miatt hívják *Coulomb*-tagnak is. Összefoglalva:

$${}^1E_{1s,1s} = 2E_{1s} + C_{1s,1s}.$$

5.2. Néhány gerjesztett állapot

Tekintsünk olyan gerjesztett állapotokat, ahol a két elektron két különböző pályán van (két különböző térfüggő függvény), legyenek ezek a és b . A spinek állhatnak ellentétesen és párhuzamosan is, ezért előállhat szinglett ($\uparrow\downarrow$) és triplett ($\uparrow\uparrow$) állapot is¹³. A perturbációszámítás első rendjében ismét két tagot kell kiszámítani:

$${}^{1,3}E_{ab} \approx E_{ab}^{(0)} + {}^{1,3}E_{ab}^{(1)}.$$

A perturbálatlan energia mindkét esetben egyszerű számítás után a két pálya perturbálatlan energiájának összege:

$$\begin{aligned}
E_{ab}^{(0)} &= \langle {}^{1,3}\Psi_{ab} | H_0 | {}^{1,3}\Psi_{ab} \rangle = \\
&= \sum_{s_1, s_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^{1,3}\chi(s_1, s_2) \times \\
&\quad \times [H^{(1)}(1) + H^{(1)}(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^{1,3}\chi(s_1, s_2) \\
&= \frac{E_a + E_b}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] \\
&= E_a + E_b,
\end{aligned}$$

ami egyébként összhangban van az alapállapotnál számolt $E_{aa}^{(0)} = 2E_a$ energiával. Abból adódóan, hogy a különböző pályákhoz tartozó elektronok együttes hullámfüggvényét determinánsalakban keressük, a perturbált energiák két részből fognak állni (a spinekre való összegzés 1-et ad):

$$\begin{aligned}
{}^{1,3}E_{ab}^{(1)} &= \langle {}^{1,3}\Psi_{ab} | \delta H | {}^{1,3}\Psi_{ab} \rangle = \\
&= \sum_{s_1, s_2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^{1,3}\chi(s_1, s_2) \times \\
&\quad \times v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)] {}^{1,3}\chi(s_1, s_2) \\
&= \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [|\Phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\Phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 + |\Phi_b(\mathbf{r}_1)|^2 |\Phi_a(\mathbf{r}_2)|^2] \pm \\
&\quad \pm \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\Phi_a^*(\mathbf{r}_1)\Phi_b^*(\mathbf{r}_2)\Phi_a(\mathbf{r}_2)\Phi_b(\mathbf{r}_1) + \Phi_a^*(\mathbf{r}_2)\Phi_b^*(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2)]
\end{aligned}$$

¹³A hullámfüggvény-alakokért lásd a (4.2) és a (4.3), a spinfüggvényekért a (3.1)-(3.4) képleteket.

Tömörebb jelöléssel:

$${}^1E_{ab}^{(1)} = C_{ab} + K_{ab}.$$

$${}^3E_{ab}^{(1)} = C_{ab} - K_{ab},$$

ahol K_{ab} az ún. kicserélődési integrál, amely a Pauli-elvnek és annak a következménye, hogy antiszimetrizált szorzatalakban kerestük a hullámfüggvényt. Összefoglalva tehát a perturbációszámítás első rendjében:

$${}^1E_{aa} = 2E_a + C_{aa},$$

$${}^1E_{ab} = E_a + E_b + C_{ab} + K_{ab},$$

$${}^3E_{ab} = E_a + E_b + C_{ab} - K_{ab},$$

6. Spin-pálya kölcsönhatás

6.1. Spin-pálya kölcsönhatás egyetlen elektronra: relativisztikus effektusok becslése, spin-pálya kölcsönhatás energiájának meghatározása perturbációszámítással

6.1.1. Az elektron pályamozgásból származó járuléka

Egyszerű klasszikus számításból adódik, hogy egy köráramként felfogott elektron mozgásból származó mágneses momentuma:

$$\vec{\mu}_L = IA\vec{n} = \frac{-e}{T}r^2\pi\vec{n} = -\frac{e}{2\pi}r^2\pi\vec{\omega} = -\frac{e}{2m_e}\mathbf{L} = -\mu_B\frac{\mathbf{L}}{\hbar},$$

ahol $\mathbf{L} = mr^2\vec{\omega}$ a pálya-impulzusmomentum vektor, és bevezettük az ún. Bohr-magnetont:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}.$$

A Stern–Gerlach-kísérlet alapján a teljes mágneses momentumban szerepet játszik a spin is:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S,$$

ahol a spinből adódó járulék

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B g \frac{\mathbf{S}}{\hbar}.$$

A dimenziótlan giromágneses tényező értéke:

$$g = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \mathcal{O}(\alpha^2) \right) \approx 2,0023,$$

ahol $\alpha \approx 1/137$ az ún. finomszerkezeti állandó.

A spin-pálya csatolás egy relativisztikus effektus, ezért rendszeren a Dirac-egyenlet alapján lehet megérteni. Ennek ellenére - némi csalással - fenomenologikus leírást lehet adni a nem relativisztikus kvantummechanika szintjén is. A spin-pálya tag mágneses eredetű:

$$H_{sp} = -\frac{1}{2}\vec{\mu}_S\mathbf{B}, \quad (6.1)$$

ahol a skalárszorzat előtt szereplő $1/2$ tényező az ún. Thomas-féle korrekció. A célunk az elektron által „érezkelt” \mathbf{B} mágneses mező meghatározása. Ehhez a (differenciális) Biot–Savart-törvényből indulunk ki:

$$(d)\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I d\mathbf{s} \times \mathbf{r}}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m} \frac{(-\mathbf{p}) \times \mathbf{r}}{r^3} = \frac{1}{mc^2 e} \nabla V \times \mathbf{p}.$$

Itt kihasználtuk, hogy

$$\begin{aligned} I d\mathbf{s} &= It \frac{d\mathbf{s}}{dt} = Ze \frac{(-\mathbf{p})}{m}, \\ V(r) &= -\frac{Ze^2}{r} \\ \nabla V &= \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathbf{r}}{r^3}, \\ c &= \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}, \end{aligned} \quad (6.2)$$

ahol V a szokásos magpotenciál SI mértékegységekben (vö. (1.2)).

Az eredményt beírva H_{sp} képletébe (6.1), és felhasználva, hogy centrális erőterben

$$\nabla V = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr},$$

a következő alakra jutunk:

$$H_{sp} = -\frac{1}{2mc^2e} \vec{\mu}_S (\nabla V \times \mathbf{p}) = \frac{\mu_B}{mc^2 \hbar e} \mathbf{S} (\nabla V \times \mathbf{p}) = \frac{1}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (6.3)$$

ami megmagyarázza a *spin-pálya* csatolás elnevezés eredetét is.

6.1.2. A kölcsönhatás energiájának becslése Bohr-modellel

A spin-pálya kölcsönhatás nagyságrendjét több módon is megbecsülhetjük. Az első módszer a Bohr-modell alapján dolgozik. A Bohr-elmélet szerint az elektronokat a Coulomb-erő mint centripetális erő tartja körpályán az atommag körül, azaz

$$m_e \frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Z e_0^2}{r_n^2}.$$

A másik posztulátum, hogy az impulzusmomentum csak a \hbar redukált Planck-állandó többszöröse lehet:

$$m r_n v_n = n \hbar.$$

Ezekből az n . pálya sugara:

$$r_n = \frac{n^2}{Z} a_0,$$

ahol a_0 a Bohr-sugár (ld.: (1.3)). Hidrogénszerű ionokkal számolva (vö: (6.2)), és a spin-pálya csatolásra kapott (6.3) összefüggésbe behelyettesítve a becsléseket a következő alakra jutunk:

$$E_{sp} \approx \frac{e_0^2}{a_0} \alpha^2 \frac{Z^4}{4n^5}, \quad (6.4)$$

ezért nagy rendszámnál a spin-pálya csatolás lesz a legfontosabb relativisztikus korrekció.

6.1.3. A kölcsönhatás energiájának meghatározása egy elektronra

A spin-pálya kölcsönhatás egy pontosabb becslését kaphatjuk a perturbációszámítással. Ehhez tegyük fel, hogy az elektronra ható $V(r)$ potenciál gömbszimmetrikus. Vezessük be a $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ teljes impulzusmomentum-operátort. Belátható, hogy a $\delta H = H_{sp} \sim \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ perturbáló operátorra az alábbi kommutációs relációk igazak:

$$[H_{sp}, J_z] = [H_{sp}, J^2] = [H_{sp}, L^2] = [H_{sp}, S^2] = 0,$$

$$[H_{sp}, L_z] \neq 0; \quad [H_{sp}, S_z] \neq 0.$$

Ezek alapján kereshetjük a sajátfüggvényeket a J^2 , J_z , L^2 , S^2 operátorok közös sajátfüggvény-rendszere szerint kifejtve:

$$\Phi_{nl_j m_j}(r, \theta, \phi, s) = \frac{1}{r} R_{nl_j}(r) \phi_{l_j m_j}(\theta, \phi, s),$$

ahol $\phi_{l_j m_j}$ a gömbfüggvények és a spinfüggvények tenzorszorzata („össze-Clebsch-elése”), ami J^2 és J_z sajátfüggvénye. Felhasználva, hogy

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2} (J^2 - S^2 - L^2),$$

az energiaperturbáció:

$$\begin{aligned} \Delta E_{nl_j} &= \langle nl_j m_j | H_{sp} | nl_j m_j \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)) \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \left(-\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) dr = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} (j(j+1) - s(s+1) - l(l+1)) \zeta(n, l), \end{aligned}$$

ahol – mivel egyetlen elektronnól van szó – a spin $s = 1/2$. Így az alkálifémek atomjainak spin-pálya felhasadásban részvevő energiaszintjeinek különbsége ($l \neq 0$ esetén):

$$\Delta E(n, l) = \delta E(n, l, j = l + 1/2) - \delta E(n, l, j = l - 1/2) = \frac{1}{2} (2l + 1) \zeta(n, l).$$

Ha $l = 0$ és $j = 1/2$, akkor $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = 0$, de $\zeta(n, l)$ divergens, pontosabb tárgyalás a Dirac-egyenlet alapján lehetséges. Nem lesz felhasadás, de az energiaszintek módosulnak.

Speciálisan H-szerű atomokra analitikusan kiszámolható, hogy:

$$\zeta(n, l) = \frac{e_0^2}{a_0} \frac{Z^4 e_0^2}{n^3 l (2l + 1) (l + 1)} \frac{1}{\hbar^2} \quad (6.5)$$

Érdemes (6.4)-t és (6.5)-t összehasonlítani.

Megjegyzés. A hidrogénnél más relativisztikus korrekciók ugyanebbe a nagyságrendbe esnek, így a finomszerkezet meghatározásához nem elég a spin-pálya energiát figyelembe venni.

6.2. Spin-pálya kölcsönhatás részecskerendszerre, Landé-intervallumszabály

Több részecske (vagy atommag) estén a spin-pálya kölcsönhatás általánosan

$$H_{sp} = \sum_{k=1}^N \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}_k,$$

ahol \mathbf{A} egy pszeudovektor. Ez az energiatag felcserélhető a \mathbf{J} -vel, ezért a teljes impulzusmomentum mozgásállandó. Független részecskékre elég összeadni a különböző tagokat:

$$H_{sp} = \frac{\mu_B}{m_e c^2 \hbar e} \sum_{k=1}^N \mathbf{S}_k (\nabla_k V(\mathbf{r}_k) \times \mathbf{p}_k),$$

centrális erőterben:

$$H_{sp} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_k} \frac{dV(r_k)}{dr_k} (\mathbf{L}_k \mathbf{S}_k).$$

A nehézséget a k -ra való összegzés okozza.

A Landé-féle intervallumszabály. $\Delta E_{sp} = E(J) - E(J - 1) = \hbar \zeta J$, bővebben lásd a 7. részt.

6.3. Skalár és vektoroperátorok, Wigner–Eckart-tétel

Legyen $\mathbf{J} = (J_1, J_2, J_3)$ egy rendszer impulzusmomentum-operátora, és legyenek $J_{\pm} \equiv J_1 \pm iJ_2$ a léptető operátorok. Egy $\{T_{L,M}\}_{M=-L}^L$ operátorcsaládot *irreducibilis tenzoroperátorcsaládnak* nevezünk, ha teljesülnek rájuk a következő kommutátorrelációk¹⁴:

$$[J_{\pm}, T_{L,M}] = \hbar\sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)}T_{L,M \pm 1},$$

$$[J_3, T_{L,M}] = \hbar MT_{L,M}.$$

Az, hogy a definícióban éppen az impulzusmomentum-operátor szerepel, annak a következménye, hogy a tenzorokat a fizikában a lineáris transzformációs szabályokkal definiálják, ami a forgatásokkal van szoros kapcsolatban, és a forgatásoknak az impulzusmomentum az infinitezimális generátora. A $T_{0,0}$ operátor a skaláropertátor. Az $L = 1$ -es operátorok a vektoroperátorok. Legyen $\mathbf{A} = (A_1, A_2, A_3)$ egy ilyen irreducibilis vektoroperátor. Megmutatható, hogy ekkor

$$[J_k, A_l] = i\hbar\epsilon_{klm}A_m,$$

valamint $T_{1,0} = A_3$, $T_{1,1} = -A_+$, és $T_{1,-1} = A_-$, tehát az irreducibilis vektoroperátorokból „kikeverhető” egy „rendes vektoroperátor”.

A **Wigner–Eckart-tétel** alapján az irreducibilis tenzoroperátorok mátrixelemeinek szögfüggése kiskálázható az ún. Clebsch–Gordan-együtthatók segítségével, azaz a „maradék” már nem függ az operátorok vetületétől. Matematikailag:

$$\langle n, J, m | T_{L,M} | n', J', m' \rangle = C_{m',m,M}^{J',J,L} \langle n, J || T_L || n', J' \rangle, \quad (6.6)$$

ahol $\langle \eta, J || T_L || \eta', J' \rangle$ az M, M' értékektől független ún. *redukált mátrixelem*.

A Clebsch–Gordan-együtthatók másik fontos előfordulási területe az impulzusmomentumok összeadásánál jön elő. Keressük például a $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ egymással minden komponenseben kommutáló operátorok összegeként kapott operátor $|j, m\rangle$ sajátfüggvényének kifejtési együtthatóit a $|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ tenzorszorzatbázison. Rögzített j_1 és j_2 esetén a megoldást a

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} C_{m, m_1, m_2}^{j, j_1, j_2} |j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$$

képlet alapján számíthatjuk ki. A gyakorlatban a Clebsch–Gordan-együtthatók helyett szívesebben alkalmazzák az ún. Wigner-féle $3j$ -szimbólumokat, mivel ezek magasabb fokú szimmetriával rendelkeznek.

$$C_{m, m_1, m_2}^{j, j_1, j_2} = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j + 1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}$$

Most váltsuk aprópénzre az irreducibilis tenzoroperátor definícióját. A skaláropertátor olyan operátor, amely az impulzusmomentum minden komponensével kommutál (ilyen például a J^2 vagy a Hamilton-operátor). Mivel a skaláropertátor J_1 -gyel és J_2 -vel is kommutál, kommutál J_{\pm} -szal is. Ebből levezethető, hogy ha a J^2, J_z operátorok közös sajátfüggvényrendszerén dolgozunk, akkor a skaláropertátor J -ben és M -ben diagonális mátrixeleme *nem függ M -től*.

A következő szint a vektoroperátorok szintje. A $\mathbf{V} = (V_1, V_2, V_3)$ operátor vektoroperátor, ha $[J_3, V_k] = i\hbar\epsilon_{3kp}V_p$.

¹⁴ J. J. Sakurai, (1994). "Modern Quantum Mechanics", Addison Wesley, ISBN 0-201-53929-2.

Impulzusmomentum-sajátállapotok között (és csak ott!)

$$\mathbf{V} = \frac{\langle \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} \rangle}{\langle J^2 \rangle} \mathbf{J} \quad (6.7)$$

Ennek a képletnek a klasszikus szemléltetés az, hogy az impulzusmomentum megmarad, és körülötte precesszál a \mathbf{V} vektor, aminek emiatt időátlagban csak az impulzusmomentummal párhuzamos része marad meg.

A formula igaz voltát a Wigner–Eckart-tétel (6.6) segítségével lehet belátni. A tétel speciális esete vektoroperátorokra:

$$\langle J, M | \hat{\mathbf{V}} | J, M \rangle = \langle J || \hat{\mathbf{V}} || J \rangle \langle J, M | \hat{\mathbf{J}} | J, M \rangle \quad (6.8)$$

ezt felhasználva a következőben:

$$\begin{aligned} \langle J, M | \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} | J, M \rangle &= \sum_{M'} \langle J, M | \mathbf{V} | J, M' \rangle \langle J, M' | \mathbf{J} | J, M \rangle = \\ &= \langle J || \mathbf{V} || J \rangle \sum_{M'} \langle J, M | \mathbf{J} | J, M' \rangle \langle J, M' | \mathbf{J} | J, M \rangle = \\ &= \langle J || \mathbf{V} || J \rangle \langle J, M | J^2 | J, M \rangle = \hbar^2 J(J+1) \langle J || \mathbf{V} || J \rangle, \end{aligned}$$

vagyis

$$\langle J || \hat{\mathbf{V}} || J \rangle = \frac{\langle J, M | \hat{\mathbf{V}} \cdot \hat{\mathbf{J}} | J, M \rangle}{\langle J, M | J^2 | J, M \rangle} \equiv \frac{\langle \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{J}} \rangle}{\langle J^2 \rangle} \quad (6.9)$$

(6.8) és (6.9) összevonásával adódik, hogy

$$\langle J, M | \mathbf{V} | J, M \rangle = \frac{\langle \mathbf{V} \cdot \mathbf{J} \rangle}{\langle J^2 \rangle} \langle J, M | \mathbf{J} | J, M \rangle,$$

ami éppen az állítással ekvivalens (még egyszer megjegyezzük, hogy *csak az impulzusmomentum-sajátállapotokon!*). Ez az állítás a hiperfinom felhasadás leírásánál lesz hasznos (7. rész).

7. Atomi szintek jellemzése

7.1. LS termek

A spin-pálya csatolást a 6. részben ismertetett módon vesszük figyelembe. Vizsgáljuk azt az esetet, amikor a spin-pálya energiákat perturbációként lehet kezelni.

A perturbációs számítás nulladrendjében – azaz nagyító nélkül nézve a spektrumot – a szinteket (**spektroszkópiai termeket**) a pálya-impulzusmomentum (\mathbf{L}) és a spin (\mathbf{S}) jellemzi, nem függenek se L_z -től, se S_z -től. Ezeket a termeket, vagy energiaszinteket a következőképpen szokás jelölni:

$${}^{2S+1}L_J$$

azaz például az $S = 1$, $L = 1$ term jele (vö.: 14.1. táblázat):

$3P$

Első rendben az energiaszintek **finomszerkezetét** kapjuk meg, amennyiben figyelembe vesszük a spin-pálya csatolást. Ez adott \mathbf{L} és \mathbf{S} mellett a teljes impulzusmomentumtól (\mathbf{J}) függ. Ez azt jelenti, hogy az LS termeken belül a teljes impulzusmomentum (J) szerint további szinteket különböztethetünk meg. Az előző példában ez

$${}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_2$$

A spinösszeadás szabályaiból következik, hogy a nívók multiplicitása

$$2 \min\{L, S\} + 1.$$

A **hiperfinom nívószerkezet** akkor tárul elénk, ha az energia magspinfüggését is figyelembe vesszük. Ekkor a teljes impulzusmomentum az $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$, ahol \mathbf{i} magspin.

7.2. Finomszerkezet

A finomszerkezetet kétféleképpen lehet megfogni. Az egyik a Wigner–Eckart-tétel közvetett, a másik pedig ugyanennek közvetlen felhasználásával jut el a végeredményre.

Legyen a spin-pálya kölcsönhatást kifejező perturbáció

$$\delta H = H_{sp} = \sum_{k=1}^N \xi(\mathbf{r}_k) (\mathbf{L}_k \cdot \mathbf{S}_k)$$

alakú.

Ekkor a 6. részben a Wigner–Eckart-tétel alapján belátott (6.7) állítás szerint az \mathbf{L} pálya-impulzusmomentum négyzetének és harmadik komponensének a közös sajátfüggvény-rendszerén:

$$\xi(\mathbf{r}_k) \mathbf{L}_k = \frac{\langle \xi_k \mathbf{L}_k \mathbf{L} \rangle}{\langle L^2 \rangle} \mathbf{L},$$

míg az ezzel kommutáló spin négyzetének és harmadik komponensének (az előzőkkel is) közös sajátfüggvény-rendszerén:

$$\mathbf{S}_k = \frac{\langle \mathbf{S}_k \mathbf{S} \rangle}{\langle S^2 \rangle} \mathbf{S},$$

ezzel a spin-pálya csatolási tag

$$H_{sp} = \underbrace{\sum_{k=1}^N \frac{\langle \xi_k \mathbf{L}_k \mathbf{L} \rangle \langle \mathbf{S}_k \mathbf{S} \rangle}{\hbar^4 L(L+1)S(S+1)}}_{\zeta} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) = \zeta (\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}) = \frac{\zeta}{2} (J^2 - S^2 - L^2).$$

Itt bevezettük a ζ jelölést és felhasználtuk, hogy $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2)$. Innen az perturbációs számítás első rendjében vett energiakorrekció:

$$\langle H_{sp} \rangle = \frac{\hbar^2 \zeta}{2} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)] \equiv E(J).$$

Ugyanerre jutunk, ha közvetlenül a Wigner–Eckart-tétel alapján számolunk.

$$\begin{aligned} \langle nLM'_L SM'_S | \hat{H}_{sp} | nLM_L SM_S \rangle &= \sum_i \langle nLM'_L SM'_S | \xi_i \mathbf{L}_i \mathbf{S}_i | nLM_L SM_S \rangle = \\ &= \sum_i \xi_i \langle nLM'_L | \mathbf{L}_i | nLM_L \rangle \langle nSM'_S | \mathbf{S}_i | nSM_S \rangle = \\ &= \underbrace{\sum_i \xi_i \langle nL || \mathbf{L}_i || nL \rangle \langle nS || \mathbf{S}_i || nS \rangle}_{\zeta(nLS)} \langle LM'_L | \mathbf{L} | LM_L \rangle \langle SM'_S | \mathbf{S} | SM_S \rangle = \\ &= \zeta \langle LM'_L SM'_S | \mathbf{LS} | LM_L SM_S \rangle = \\ &= \frac{\zeta}{2} \langle LM'_L SM'_S | J^2 - S^2 - L^2 | LM_L SM_S \rangle \equiv E(J) \end{aligned}$$

Itt is bevezettük a ζ jelölést, a végeredmény magáért beszél.

Landé-féle intervallumszabály.

$$\Delta E_{sp} = E(J) - E(J-1) = \hbar^2 \zeta J < 0.$$

Nagyságrendileg $\hbar^2 \zeta \approx 100 \text{ cm}^{-1}$.

Nem mindenhol működik, van, ahol más korrekciókat is figyelembe kell venni.

7.3. Hiperfinom szerkezet

A hiperfinom szerkezetet okozó egyik legfontosabb kölcsönhatás a mag és az elektronok (mágneses dipól–dipól) kölcsönhatása. Hasonlóan a spin–pálya kölcsönhatáshoz ez is egy operátor-skalárszorozattal írható le:

$$H_{hip} = a \mathbf{iJ},$$

ahol a egy csatolási állandó. A teljes impulzusmomentum most $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$, ennek a négyzetéből kiszámítható a hiperfinom szerkezet kialakításáért felelős tag. A perturbációs számítás első rendjében:

$$\langle H_{hip} \rangle = \frac{a \hbar^2}{2} (F(F+1) - i(i+1) - J(J+1)) \equiv E(F).$$

A Landé-féle intervallumszabály pedig a következőképpen alakul:

$$E(F) - E(F-1) = a \hbar^2 F.$$

Nagyságrendileg $a \hbar^2 \approx 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

7.4. Hund-szabályok

Hund a következő empirikus szabályokat találta az elektronhéjak betöltésére:

1. \mathbf{S} – Ha az egyéb körülmények azonosak, a **legnagyobb** eredő spinű állapot lesz a legalacsonyabb energiájú állapot.

2. **L** – Azonos elektronkonfigurációjú és azonos eredő spinű szintek közül a **legnagyobb** pályaimpulzusmomentumú lesz a legalacsonyabb energiájú állapot.
3. **J** – Ha a külső héj¹⁵
 - legfeljebb félig betöltött, akkor az alapállapot a **legkisebb** teljes impulzusmomentummal rendelkező állapot lesz.
 - több mint félig betöltött, akkor az alapállapot a **legnagyobb** teljes impulzusmomentummal rendelkező állapot lesz.

Ezek a szabályok az *atomok alapállapotának* megtalálását segítik. Például a szén atom alapkonfigurációjában (p^2) a lehetséges állapotok az 1S , 3P , 1D , amiből először az első és a második szabályt felhasználva a 3P állapotot választjuk ki. Az itt lehetséges 3P_0 , 3P_1 és 3P_2 állapotok közül a harmadik szabály alapján már meg tudjuk mondani, hogy az alapállapot a 3P_0 lesz.

¹⁵ Egy héjon maximum $2(2L + 1)$ elektron fér el, azaz például $2s$ elektronokból kettő, $2p$ elektronokból hat darab lehet. Egy atomban a teljesen betöltött, ún. zárt héjak összessége alkotja az ún. atomtörzset, ami értelem szerűen mindig 1S_0 állapotban van.

8. Sűrűségeloszlás és párkorreláció azonos részecskékre

8.1. Sűrűségoperátor, átlagsűrűség, párelasztlás operátor, párelasztlás függvény, sűrűségmátrix

8.1.1. Definíciók

Legegyszerűbb esetben az elektronokat kiterjedés nélküli elemi részecskének tekintjük, a sűrűségoperátor Dirac-delták (illetve a spinek esetén Kronecker-delták) összege lesz:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, s) = \sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta_{s, s_k}.$$

Az átlagsűrűséget ebből a kvantummechanikai átlagolással kapjuk meg:

$$\rho(\mathbf{r}, s) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}, s) | \Psi \rangle$$

Ha csak valamelyik változó szerinti marginális sűrűségfüggvényre vagyunk kíváncsiak, akkor a másik változó szerint integrálni kell (a spinben pedig összegezni), így például a hely szerinti marginális sűrűségfüggvény:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \rho(\mathbf{r}, s).$$

A párelasztlás-operátor¹⁶ hasonlóan van értelmezve:

$$\hat{P}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = \sum_{k \neq l} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta_{s, s_k} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \delta_{s', s_l}.$$

Vegyük észre, hogy az összegzésből kimaradt a $k = l$ eset, mivel ennek a matematikai értelmezése nehézkes (még disztibúcióként is).

Az átlagolás és a marginális sűrűség képzése hasonlóan történik, mint a $\hat{\rho}$ esetén:

$$P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = \langle \Psi | \hat{P}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') | \Psi \rangle$$

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_s \sum_{s'} P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')$$

8.1.2. Részletesen

Koordinátareprezentációban dolgozva *megkülönböztethetetlen* részecskék esetén a **spin-függő átlagsűrűség**:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, s) &= \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}, s) | \Psi \rangle = \\ &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \left[\sum_{k=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta_{s, s_k} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \\ &= N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2, \end{aligned}$$

ahol felhasználtuk, hogy megkülönböztethetetlen részecskékre a részecskesere nem változtatja meg a hullámfüggvény abszolút értékét, ezért az \mathbf{r}, s változókat az első helyre cserélhetjük, és a szumma azonos tagokból fog állni – innen az N -es szorzó. Vegyük észre, hogy az utolsó képletben nincs \mathbf{r}_1 szerinti integrál és s_1 szerinti szumma.

¹⁶ Kérrészecskesűrűség-operátornak is lehetne hívni. Azt mondja meg, mi a valószínűsége annak, hogy egy részecskét találunk \mathbf{r}, s -ben és ezzel egy időben egy tök másikat \mathbf{r}', s' -ben.

Teljesen hasonló megfontolással adódik, hogy a **páreloszlás függvény**:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') &= \langle \Psi | \hat{P}(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') | \Psi \rangle = \\ &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \left[\sum_{k \neq l} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta_{s, s_k} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_l) \delta_{s', s_l} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \\ &= N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s', \mathbf{r}_3, s_3, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2, \end{aligned}$$

Vegyük észre, hogy az \mathbf{r}_1 és az \mathbf{r}_2 változókra nincs integrálás, valamint hiányzik az s_1 és s_2 szerinti szumma. Az $N(N-1)$ tulajdonképpen az $N \times N$ -es mátrix elemeinek száma a diagonális elemek nélkül.

Az előzőeket továbbgondolva felírhatjuk a **sűrűségmátrixot**:

$$\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}', s', \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N).$$

Feltűnhet, hogy a spinfüggő átlagsűrűség tulajdonképpen a sűrűségmátrix diagonális:

$$\rho(\mathbf{r}, s) = \rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}, s).$$

8.2. A kölcsönhatási operátor és energia a páreloszlással kifejezve

Az előbb bevezetett operátoroknak akkor látszik a haszna, ha a potenciáloperátorokat akarjuk felírni. A külső potenciál operátora:

$$\hat{V} = \sum_{k=1}^N V(\mathbf{r}_k) = \sum_s \sum_{k=1}^N \int d^3 r V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \delta_{s, s_k} = \sum_s \int V(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}, s) d^3 r = \int V(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}) d^3 r.$$

Az átlagérték számolásánál felcseréljük az integrálokat:

$$V(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{V}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \int V(\mathbf{r}) \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle d^3 r = \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 r = \text{Tr}(\rho V).$$

Ugyanezzel a gondolatmenettel adódik, hogy a kölcsönhatás operátora a páreloszlás-operátorral van kapcsolatban:

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 &= \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} v(\mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) = \dots = \frac{1}{2} \int d^3 r d^3 r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ \langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle &= \dots = \frac{1}{2} \int \int v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3 r d^3 r' = \frac{1}{2} \text{Tr}(Pv). \end{aligned} \quad (8.1)$$

8.3. Független Bose-részecskék alapállapota

Függetlenek, azaz mindenfajta kölcsönhatást elfelejtünk. Foglalkozunk nulla spinű bozonokkal. Legyen ϕ egy 1-re normált hullámfüggvény. Ekkor a rendszer alapállapota:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{k=1}^N \phi(\mathbf{r}_k).$$

A sűrűség kifejezése ebben az esetben nagyon egyszerű:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= N \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = \\ &= N |\phi(\mathbf{r})|^2 \int d^3r_2 \dots d^3r_N \prod_{k=2}^N |\phi(\mathbf{r}_k)|^2 \\ &= N |\phi(\mathbf{r})|^2,\end{aligned}$$

ahol felhasználtuk az előzőekben levezetett képletet, a szorzatalakú hullámfüggvényt és az integrálok szétválasztására a Fubini-tételt, valamint a ϕ függvény normáltságát.

A páreloszlás ebben az esetben kifejezhető az egyrészecske-sűrűségekkel:

$$\begin{aligned}P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= N(N-1) \int d^3r_3 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = \\ &= N(N-1) |\phi(\mathbf{r})|^2 |\phi(\mathbf{r}')|^2 \\ &= N(N-1) \frac{\rho(\mathbf{r})}{N} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{N} \\ &= \frac{N-1}{N} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}').\end{aligned}$$

Ezzel felírhatjuk a kölcsönhatási energia átlagát is (vö. (8.1)):

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} \frac{N-1}{N} \int d^3r d^3r' \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

8.4. A sűrűségoperátor és páreloszlás függvény ortogonális egyrészecske-függvényekből felépített Slater-determináns esetén (zárt héjak esete)

8.4.1. A sűrűségoperátor és páreloszlás függvény

A fermionok esetén hasonló gondolatmenetet követünk, de itt az antiszimetrizálás miatt bonyolultabb matematika dolgozik a háttérben. A levezetésnél felhasználjuk, hogy az N dimenziós Levi-Civita-szimbólumra az alábbi azonosságok teljesülnek:

$$\sum_{i,j,k,\dots=1}^N \varepsilon_{ijk\dots} \varepsilon_{ijk\dots} = N!$$

és

$$\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_n} \varepsilon_{j_1 j_2 \dots j_n} = \det \begin{bmatrix} \delta_{i_1 j_1} & \delta_{i_1 j_2} & \dots & \delta_{i_1 j_n} \\ \delta_{i_2 j_1} & \delta_{i_2 j_2} & \dots & \delta_{i_2 j_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{i_n j_1} & \delta_{i_n j_2} & \dots & \delta_{i_n j_n} \end{bmatrix}$$

Ezekből levezethető, hogy:

$$\sum_{i_2, \dots, i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, i_2, \dots, i_N} = \delta_{i_1, j_1} (N-1)!$$

és

$$\sum_{i_3, \dots, i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, i_3, \dots, i_N} = (\delta_{i_1, j_1} \delta_{i_2, j_2} - \delta_{i_1, j_2} \delta_{i_2, j_1}) (N-2)!$$

Ortonormált $\{\phi_i\}$ függvények *egy darab* Slater-determinánsából felépülő Ψ hullámfüggvényre a sűrűségmátrix (vö. (4.1)):

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') &= N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}', s', \mathbf{r}_2, s_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \\
&= \frac{N}{N!} \sum_{s_2, \dots, s_N} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, \dots, j_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \times \\
&\quad \times \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}_2, s_2) \dots \phi_{i_N}^*(\mathbf{r}_N, s_N) \phi_{j_1}(\mathbf{r}', s') \phi_{j_2}(\mathbf{r}_2, s_2) \dots \phi_{j_N}(\mathbf{r}_N, s_N) = \\
&= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, \dots, j_N} \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{j_1}(\mathbf{r}', s') \delta_{i_2 j_2} \delta_{i_3 j_3} \dots \delta_{i_N j_N} = \\
&= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i_1, j_1=1}^N \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{j_1}(\mathbf{r}', s') \underbrace{\sum_{i_2, i_3, \dots, i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, i_2, i_3, \dots, i_N}}_{\delta_{i_1 j_1} (N-1)!} = \\
&= \sum_{i_1=1}^N \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_1}(\mathbf{r}', s') = \\
&= \sum_{i=1}^{\infty} n_i \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_i(\mathbf{r}', s'), \tag{8.2}
\end{aligned}$$

ahol bevezettük az

$$n_i = \begin{cases} 1, & \text{ha } \phi_i(x) \text{ szerepel a Slater – determinánsban,} \\ 0, & \text{egyébként} \end{cases}$$

betöltési számot. A sűrűségfüggvény innen egyszerűen adódik (a sűrűségmátrix diagonálisa):

$$\rho(\mathbf{r}, s) = \rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}, s) = \sum_{i=0}^{\infty} n_i |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2.$$

Ha felösszegezzük a spinekre, akkor a spinfüggetlen sűrűségfüggvényt kapjuk:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \sum_{i=0}^{\infty} n_i |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2 \tag{8.3}$$

A páreloszlásfüggvény kifejezhető a sűrűségfüggvénnyel és a sűrűségmátrixszal, amennyiben

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') &= N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s', \mathbf{r}_3, s_3, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2 = \\
&= \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_N} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \times \\
&\quad \times \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{i_3}^*(\mathbf{r}_3, s_3) \dots \phi_{i_N}^*(\mathbf{r}_N, s_N) \phi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \phi_{j_2}(\mathbf{r}', s') \phi_{j_3}(\mathbf{r}_3, s_3) \dots \phi_{j_N}(\mathbf{r}_N, s_N) =
\end{aligned}$$

(ahol beírtuk a Slater-determináns alakot, és ha elvégezzük az integrálokat, akkor az ortogonalitás és a normáltság miatt)

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(N-2)!} \sum_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, j_3, \dots, j_N} \delta_{i_3 j_3} \delta_{i_4 j_4} \dots \delta_{i_N j_N} \times \\
&\quad \times \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \phi_{j_2}(\mathbf{r}', s') =
\end{aligned}$$

(ahol a szummákat elvégezve, majd a megfelelő azonosságokat felhasználva)

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{(N-2)!} \sum_{i_1, i_2=1}^N \sum_{j_1, j_2=1}^N \underbrace{\sum_{i_3, \dots, i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \varepsilon_{j_1, j_2, i_3, \dots, i_N}}_{(\delta_{i_1, i_2} \delta_{j_1, j_2} - \delta_{i_1 j_2} \delta_{i_2 j_1})(N-2)!} \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \phi_{j_2}(\mathbf{r}', s') = \\
&= \sum_{i_1, i_2=1}^N [\phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{i_1}(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}(\mathbf{r}', s') - \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{i_2}(\mathbf{r}, s) \phi_{i_1}(\mathbf{r}', s')] = \\
&= \underbrace{\sum_{i_1=1}^N |\phi_{i_1}(\mathbf{r}, s)|^2}_{\rho(\mathbf{r}, s)} \underbrace{\sum_{i_2=1}^N |\phi_{i_2}(\mathbf{r}', s')|^2}_{\rho(\mathbf{r}', s')} - \underbrace{\sum_{i_1=1}^N \phi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \phi_{i_1}(\mathbf{r}', s')}_{\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')} \underbrace{\sum_{i_2=1}^N \phi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \phi_{i_2}(\mathbf{r}, s)}_{\rho^*(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')}
\end{aligned}$$

amit átírva az említett

$$P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = \rho(\mathbf{r}, s) \rho(\mathbf{r}', s') - |\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')|^2.$$

alakra jutunk.

Ha az egyrészecske-hullámfüggvények külön térfüggő és spinfüggő tagok szorzataként felírhatók [$\phi(\mathbf{r}, s) = \varphi(\mathbf{r})\chi(s)$], akkor a különböző spinek sűrűségmátrix-eleme nulla:

$$\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = 0, \quad \text{ha } s \neq s',$$

azaz nincs korreláció a különböző spinállású részecskék között. Ráadásul a

$$P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') = 0, \quad \text{ha } \mathbf{r} = \mathbf{r}', s = s'$$

összefüggés is igaz, ami tulajdonképpen a Pauli-elv.

Az energiakorrekciót a perturbációs számítás első rendjében megadó kölcsönhatási Hamilton-operátor átlaga most is a Coulomb- és a kicserélődési integrál különbségként írható fel:

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = C - K,$$

de az eben a részben bevezetett formalizmus alapján másként is ki lehet számítani ezeket az integrálokat:

$$C = \frac{1}{2} \int \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r',$$

valamint a kicserélődési integrál:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \int \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')|^2 d^3 r d^3 r'.$$

Megmutatható, hogy a kicserélődési integrál csak az azonos spinállású egyrészecske-állapotok között nem nulla.

8.4.2. Zárt héjak

Most foglalkozzunk a zárt héjakkal, mivel az atomok tárgyalásánál ez jól jön. Az egyrészecske-hullámfüggvényeket a szokásos módon

$$\Phi(\mathbf{r}, s) = \Phi_{nml}(\mathbf{r})\chi(s) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \chi(s)$$

alakban vesszük fel, ahol a $\chi(s)$ spinfüggvény vagy $\alpha(s)$ vagy $\beta(s)$. A héj zártságát azzal a feltétellel érjük el, hogy adott l esetén az összes m előfordul a Slater-determinánsban, és minden helyfüggő rész szerepel α -val és β -val is. Ebből az következik, hogy $L = 0$, $M = 0$, $S = 0$ és $S_z = 0$. Az n kvantumszámot úgy definiáljuk, hogy az $R_{nl}(r)$ radiális hullámfüggvény pozitív zérushelyeinek száma $n - l - 1$ legyen.

A sűrűségmátrix:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') &= \sum_k n_k \Phi_k^*(\mathbf{r}, s) \Phi_k(\mathbf{r}', s') = \delta_{s,s'} \sum_k n_k \Phi_k^*(\mathbf{r}) \Phi_k(\mathbf{r}') = \\ &= \delta_{s,s'} \sum_{n,l} \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\theta) \frac{1}{r} R_{nl}(r) \frac{1}{r'} R_{nl}(r'),\end{aligned}$$

ahol felhasználtuk a gömbfüggvényekre vonatkozó

$$\sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \varphi_1) Y_l^m(\theta_2, \varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\theta)$$

összegzési képletet (θ az \mathbf{r} és \mathbf{r}' közötti szög), és az n -re- l -re vett szumma a betöltött állapotokra összegez. Látható, hogy $\rho(\mathbf{r}, s)$ és $P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')$ invariánsak a forgásra, hiszen csak a Legendre-polinomban van bennük szögfüggés.

9. Atomok mágneses térben

9.1. A mágneses térrel való kölcsönhatás operátora, diamágneses tag

Legyen $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ a vektorpotenciál. A Hamilton-operátorban a *kanonikus* impulzus fog szerepelni:

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + U(\mathbf{r}),$$

ahol $U(\mathbf{r})$ a külső, nem mágneses eredetű potenciál. A mágneses mező a vektorpotenciál rotációjaként áll elő:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

Homogén mágneses mezőben választható a szimmetrikus métrék, amelyben

$$\mathbf{A} = \mathbf{r} \times \mathbf{B}.$$

Mivel a vegyes szorzatban ciklikusan lehet cserélgetni a tagokat, a kanonikus impulzus négyzete:

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 &= \mathbf{p}^2 - q(\mathbf{p}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p}) + q^2\mathbf{A}^2 = \\ &= \mathbf{p}^2 - q(\mathbf{r} \times \mathbf{p})\mathbf{B} + \frac{q^2}{4}\mathbf{B}^2r_{\perp}^2, \end{aligned}$$

így a Hamilton-operátor:

$$H = H(\mathbf{B} = \mathbf{0}) - \frac{q}{2m}\mathbf{L}\mathbf{B} + \frac{q^2}{8m}\mathbf{B}^2r_{\perp}^2.$$

Általában kis mágneses terekkel kell dolgozni, ezért a \mathbf{B}^2 -tel skálázó tagot elfelejthetjük, csak első rendig számolunk.

Ha a spint is figyelembe vesszük (pl. elektronra), akkor a pálya-impulzusmomentum helyett a teljes mágneses momentumot kell szerepeltetni a képletben:

$$\vec{\mu} = -\frac{\mu_B}{\hbar}(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S}),$$

és

$$H = H(\mathbf{B} = \mathbf{0}) + \vec{\mu}\mathbf{B} + \frac{q^2}{8m}\mathbf{B}^2r_{\perp}^2.$$

A diamágneses tag arányos a mágneses mező erősségével és a rendszámmal, ami azt jelenti, hogy erős mágneses mezőben vagy nagy rendszámnál a diamágneses tag nagyobb is lehet, mint a mágneses mező nélküli nívókülönbségek. A giromágneses tényező elektronra $g_e \approx 2$, de a 6. részben pontosabb érték is szerepel.

9.2. Anomális és normális Zeemann-effektus, Landé-faktor

A **Zeemann-effektus** az atomi energiaszintek mágneses mező okozta felhasadása. Hogy jobban megértsük, írjuk ki a $H(\mathbf{B} = \mathbf{0})$ energiát részletesebben¹⁷ a Hamilton-operátorban (sztatikus centrális potenciállal, szimmetrikus mértékben).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \vec{\mu}\mathbf{B} + \frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\Phi(r)}{dr} \mathbf{S}\mathbf{L} + \frac{e^2}{8mc} \mathbf{B}^2r_{\perp}^2 - e\Phi + ai\mathbf{J}$$

¹⁷ A levezetést lásd pl. Nagy Károly: Kvantummechanika, 31. fejezet.

A normális Zeemann-effektus akkor lép fel, ha a Hamilton-operátor harmadik és negyedik tagja elhagyható (ún. erős mágneses mező). Amennyiben a harmadik tag (spin-pálya csatolás) nem hagyható el a másodikhoz képest, az ún. anomális Zeemann-effektus¹⁸ lép fel.

Normális Zeemann-effektus esetén a spin-pálya kölcsönhatás elhanyagolható, ezért az m_l és az m_s (illetve részecskerendszerre az M_L és az M_S) vetületek megmaradó kvantumszámok. A perturbációs számítás első rendjében az energiakorrekció:

$$\langle nlm_l m_s | -\vec{\mu}\mathbf{B} | nlm_l m_s \rangle = \frac{e\hbar B}{2m}(m_l + gm_s),$$

illetve részecskerendszerre:

$$\langle nLM_L SM_S | -\vec{\mu}\mathbf{B} | nLM_L SM_S \rangle = \frac{e\hbar B}{2m}(M_L + gM_S),$$

ahol $\omega_L = \frac{eB}{2m}$ az elektron ún. Larmor-féle körfrekvenciája.

Anomális Zeemann-effektus esetén a spin-pálya csatolás nem hanyagolható el ($E_{mág} \ll E_{sp}$). Vegyük fel a z tengelyt úgy, hogy a (sztatikus) \mathbf{B} mágneses mező irányába mutasson. Mivel a spin-pálya csatolást nem hanyagolhatjuk el, az m_l és az m_s vetületek nem mozgásállandók. A „jó” kvantumszám az m_j . A J^2 , J_z , L^2 , S^2 operátorok közös sajátfüggvény-rendszerén dolgozunk. Az energiakorrekció a perturbációs számítás első rendjében ekkor:

$$\langle H_{mág} \rangle = \left\langle \frac{\mu_B B}{\hbar} (L_z + 2S_z) \right\rangle = \mu_B B g_J M_J. \quad M_J = -J, \dots, +J$$

Itt felhasználtuk, hogy

$$\langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \rangle = \langle J_z + S_z \rangle = \hbar M_J + \langle \hat{S}_z \rangle,$$

ahol felhasználtuk, hogy az elektron giromágneses tényezője $g \approx 2$.

A kérdés g_J -vel jelölt Landé-faktor (dimenziótlan) meghatározása. Mivel impulzusmomentum-sajátállapotokon $\mathbf{S} = \frac{\langle \mathbf{S}\mathbf{J} \rangle}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle} \mathbf{J}$ (vö.: (6.7)), ezért ennek z komponensét véve és a J^2 , J_z sajátállapotokon átlagolva:

$$\begin{aligned} \langle \hat{S}_z \rangle &= \frac{\hbar M_J}{\hbar^2 J(J+1)} \langle \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}} \rangle \\ \langle \hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{S}} \rangle &= \frac{1}{2} \langle J^2 - L^2 + S^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)) \end{aligned}$$

Ezt visszahelyettesítve megkapjuk a végeredményt:

$$\langle H_{mág} \rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} \left\{ \hbar M_J + \frac{\hbar M_J}{2J(J+1)} [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] \right\} = \mu_B B g_J M_J,$$

ahol bevezettük az ún. **Landé-faktort**:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}.$$

¹⁸ Az elnevezés onnan származik, hogy az effektus felfedezésekor még nem volt ismert, hogy az elektron rendelkezik spinnel, ezért nem volt magyarázat a jelenségre.

9.3. Felhasadások mágneses térben a magspin figyelembevételével

Tegyük fel, hogy a Hamilton-operátor olyan, hogy a második tagból származó energia lényegesen kisebb, mint az utolsó tagból származó energia ($E_{mágneses} \ll E_{hiperfinom}$). Ebben az esetben az elektrónhéj teljes \mathbf{J} impulzusmomentuma nem marad meg, viszont megmarad az

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i}$$

teljes (elektron- és mag-) impulzusmomentum. Az energiakorrekciót okozó Hamilton-operátor-tag a következő:

$$H_{mág} = -\vec{\mu}\mathbf{B} = -(\vec{\mu}_{el} + \vec{\mu}_{mag})\mathbf{B} = -\left(\frac{gJ\mu_B}{\hbar}\mathbf{J} + \frac{g_i\mu_N}{\hbar}\mathbf{i}\right)\mathbf{B} \approx -\frac{gJ\mu_B}{\hbar}\mathbf{J}\mathbf{B},$$

ahol $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ az ún. magmagneton, m_p a proton tömege, és g_i egy 1 nagyságrendű valós szám. Tulajdonképpen $m_e \ll m_p$ miatt $\mu_{el} \gg \mu_{mag}$, így a második tag elhagyható, ezért a közelítés.

Az előző részhez hasonlóan végezve az átlagolást – csak ezúttal $\hat{\mathbf{F}}$ és \hat{F}_z szerint kifejtve az operátorokat – a következő eredményt kapjuk:

$$\langle H_{mág} \rangle = -\langle \vec{\mu}\mathbf{B} \rangle = \frac{gJ\mu_B B}{\hbar} \langle \hat{J}_z \rangle = g_F \mu_B B M_F,$$

ahol

$$g_F = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - i(i+1)}{2F(F+1)}.$$

10. Variációs elv és variációs módszer

10.1. A variációs módszer az alapállapot számítására

A variációs számításnak az a lényege, hogy a hullámfüggvény közelítésével felső becslést tudunk adni a keresett energiaszintre.

A számításnál két ellentétes érdek ütközik egymással. Minél egyszerűbb közelítő függvényt használunk, annál könnyebb a számolás, viszont a bonyolultabb függvények feltehetően kisebb (jobb) felső becslést adnak.

Tekintsük a következő funkcionált¹⁹:

$$E : \mathcal{H} \rightarrow \mathbb{R} \quad \Psi \mapsto \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

A funkcionáloknál megszokott módon jelöljük $E[\Psi]$ -vel, azaz:

$$E[\Psi] \equiv \frac{\langle \Psi, H\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} \quad (10.1)$$

Ennek a funkcionálnak két fontos tulajdonsága van.

Állítás. Egy Ψ függvény pontosan akkor energia-sajátállapot, ha $E[\Psi]$ stacionárius, azaz matematikailag megfogalmazva ezt az állítást:

$$H\Psi = E[\Psi]\Psi \leftrightarrow \delta E[\Psi] = 0.$$

A bizonyítás viszonylag egyszerű. Használjuk fel, hogy Ψ valós és képzetes része szerinti variálás helyett szabad Ψ és Ψ^* szerint függetlenül variálnunk. Variáljunk Ψ^* szerint. Ekkor a feltétel²⁰

$$\begin{aligned} 0 = \delta E[\Psi] &= \frac{\langle \delta\Psi, H\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} - \frac{\langle \Psi, H\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle^2} \langle \delta\Psi, \Psi \rangle = \\ &= \frac{\langle \delta\Psi, H\Psi - \frac{\langle \Psi, H\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} \Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \frac{\langle \delta\Psi, H\Psi - E[\Psi]\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} \end{aligned}$$

Ez pedig minden $\delta\Psi^*$ -ra pontosan akkor nulla, ha

$$H\Psi = E[\Psi]\Psi.$$

Az alternatív bizonyítás $\langle \Psi, H\Psi \rangle$ -t variálja Ψ^* szerint a $\langle \Psi, \Psi \rangle = 1$ mellékfeltétel mellett. Ekkor az E konstans Lagrange-multiplikátorként jelenik meg.

$$\delta [\langle \Psi, H\Psi \rangle - E (\langle \Psi, \Psi \rangle - 1)] = 0$$

Tétel. Az E funkcionálnak a Ψ függvényen felvett értéke mindig felülről becsli a rendszer (E_0 -lal jelölt) **egzakt** alapállapot energiáját²¹:

$$E_0 \leq E[\Psi] \quad \forall \Psi \in \mathcal{H}.$$

¹⁹ A definícióban azért szerepelhet a valós számok halmaza, mert a Hamilton-operátor hermitikus.

²⁰ Most az előadáson használt vesszős skalárszorzat jelöléssel, mert így kisebb helyen elfér.

²¹ Megj.: ez teszi lehetővé a molekulák alapállapot energiájának variációs számítással történő meghatározását.

A bizonyítás ismét rövid. Fejtsük ki Ψ -t a H operátor $\{\chi_n\}_n$ (teljes, ortonormált) sajátrendszerére szerint:

$$\Psi = \sum_n a_n \chi_n.$$

Legyen E_n a χ_n sajátfüggvényhez tartozó sajátérték. Az alapállapotú sajátérték minden másikat alulról becsli:

$$E_0 \leq E_n \quad \forall n,$$

ezért elvégezhető a következő becslés (részletes számolással):

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \langle \sum_m a_m \chi_m | H \sum_n a_n \chi_n \rangle = \langle \sum_m a_m \chi_m | \sum_n E_n a_n \chi_n \rangle = \\ &= \sum_{m,n} a_n a_m^* E_n \langle \chi_n | \chi_m \rangle = \sum_{m,n} a_n a_m^* E_n \delta_{nm} = \\ &= \sum_n |a_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

(és röviden):

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_n E_n |a_n|^2 \geq E_0 \sum_n |a_n|^2 = E_0 \langle \Psi | \Psi \rangle,$$

ami átrendezve éppen az állítást adja.

10.2. A variációs módszer a gerjesztett állapotok számítására

Az előző részben ismertetett eljárást lehet általánosítani a gerjesztett állapotok (tehát az alapállapotnál N szinttel magasabb) energiájának meghatározására. Ehhez azonban ismernünk kell egy olyan projektort, amely az első N legkisebb sajátértékhez tartozó alterekre vetít.

$$P_N = \sum_{n=0}^{N-1} |\chi_n\rangle\langle\chi_n|$$

Rendezzük az energia-sajátértékeket „növekvő” sorrendbe, azaz legyen

$$E_m \geq E_n, \quad \text{ha } m > n.$$

Az előző pontban használt jelöléssel összhangban legyen χ_n a H operátor E_n sajátértékhez tartozó sajátállapota. Ekkor tetszőleges Φ függvény esetén a

$$\Psi \equiv \Phi - P_N \Phi = \Phi - \sum_{n=0}^{N-1} |\chi_n\rangle\langle\chi_n|\Phi\rangle$$

az első N sajátértékhez tartozó alterekre ortogonális, hiszen éppen az erre az altérre való vetítést vontuk ki belőle (vegyük figyelembe, hogy a χ_k -k normáltak). Ekkor az alapállapotú energia felső becslésének levezetésénél használt gondolatmenethez hasonló gondolatmenettel:

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \dots = \sum_{n \geq N} E_n |a_n|^2 \geq E_N \sum_{n \geq N} |a_n|^2 = E_N \langle \Psi | \Psi \rangle.$$

10.3. Ritz-módszer

A Ritz-módszer a variációs elv gyakorlati megvalósítása. Tegyük fel, hogy az alapállapotú energia felső becslését csak egy bizonyos $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_m)$ m elemű paramétervektorral paraméterezhető függvénytéren keressük (ez általában részhalmaza a teljes Hilbert-térnek).

$$\Psi_{\mathbf{a}} = \Psi(\underbrace{a_1, \dots, a_m}_{\text{szabadparaméterek}}, \mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N)$$

Ekkor

$$E(\mathbf{a}) \equiv E[\Psi_{\mathbf{a}}]$$

jelöléssel a minimumhelyet a

$$\nabla_{\mathbf{a}} E(\mathbf{a}) = \mathbf{0}$$

egyenlet kielégülése jelzi²².

Legyen ennek az egyenletnek megoldása az \mathbf{a}_0 paramétervektor. Ekkor az alapállapotú energiára az adott megszorított függvénytéren a legjobb felső becslés

$$E(\mathbf{a}_0) \geq E_0.$$

²² Persze még ki kellene kötni a második deriváltakat tartalmazó Hesse-mátrixról is ezt-azt, de erről jótékonyan hallgatunk.

11. Függetlenrészecske-modell: bozonok

11.1. Bose-rendszer alapállapota, a Gross–Pitajevszkij-egyenlet

Az az alapgondolat, hogy a 10. tételben szerepelt Ritz-féle variációs eljárást a független részecskék hullámfüggvényeinek tenzorszorzatai által meghatározott függvénytéren végezzük el. Várhatóan jó eredményt ad, ha a kölcsönhatás nem túl erős.

Transzlációinvariáns párkölcsönhatást és külső potenciált feltételezve a Hamilton-operátor:

$$H = \sum_{k=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_k + V(\mathbf{r}_k) \right] + \frac{1}{2} \sum_{k,l=1, k \neq l}^N v(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l).$$

Megkülönböztethetetlen részecskék esetén keressük a variációs értelemben legjobban közelítő alapállapoti hullámfüggvényt

$$\Psi = \prod_{k=1}^N \phi(\mathbf{r}_k)$$

szorzatalakban azzal a mellékfeltétellel, hogy ϕ 1-re normált egyrészecske-hullámfüggvény. A feladat tehát a ϕ függvény megtalálása²³.

A 8. tételben használt gondolatmenethez hasonló megfontolások alapján (szimmetria a megkülönböztethetlenség miatt, Fubini-tétel, 1-re normáltság):

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= -\frac{\hbar}{2m} N \int \phi^*(\mathbf{r}) \Delta \phi(\mathbf{r}) d^3r + N \int \phi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) d^3r + \\ &+ \frac{N(N-1)}{2} \int \int \phi^*(\mathbf{r}) \phi^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') d^3r d^3r'. \end{aligned}$$

Innen a megoldandó Schrödinger-egyenletet ennek a képletnek a Ψ^* szerinti variációának eltűnése (kényszerekkel) – vagyis a

$$\frac{\delta}{\delta \phi^*} [\langle \Psi, H \Psi \rangle - E (\langle \Psi, \Psi \rangle - 1)] = 0$$

egyenlet²⁴ – alapján, adhatjuk meg, ugyanis ennek teljesülése a Schrödinger-egyenlet teljesülését vonja maga után (vö.: (10.1)). Tudjuk, hogy

$$\begin{aligned} \frac{\delta \phi^*(\mathbf{r})}{\delta \phi^*(\mathbf{r}')} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \frac{\delta \phi^*(\mathbf{r})}{\delta \phi(\mathbf{r}')} &= \frac{\delta \phi(\mathbf{r})}{\delta \phi^*(\mathbf{r}')} = 0, \end{aligned} \tag{11.1}$$

azaz csak azonos függvény szerint, azonos helyen vett variáció lesz nullától különböző, a Dirac-deltákkal pedig az integrálok elvégezhetőek. Az így kapott Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar}{2m} N \Delta \phi(\mathbf{r}) + N V(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) + N(N-1) \int \phi^*(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}') d^3r' = E \phi(\mathbf{r})$$

Vegyük észre, hogy ez az egyenlet az integrálos tag miatt ϕ -ben *nem lineáris*, pedig a kvantummechanika alapaxiómái közé tartozik, hogy a Schrödinger-egyenlet lineáris. A

²³ Szerencsére bozonoknál csak egy függvényalakot kell megtalálni (Bose-kondenzátum). Fermionoknál minden részecskének saját függvénye (állapota) lesz.

²⁴ Itt $\delta \Psi$ -t didaktikai okokból cseréltük le $\delta \phi$ -re, így lesz a képlet az előadással összhangban.

paradoxon feloldása az, hogy a nem linearitás abból adódik, hogy szorzatalakban keressük a megoldást, pedig a valódi megoldás nem ilyen alakú (a variációszámítással a szorzatalakú függvények közül tudjuk a legjobbat kiválasztani, és nem a lehető legjobbat).

Az integrálos tagra lehet potenciálkorrekcióként tekinteni, ekkor a valódi potenciállal együtt egy effektív potenciált alkot. A szakirodalomban más paraméterezéssel szokták megadni ezt az egyenletet.

Legyen $\mu \equiv E/N$ a nulla hőmérsékletre tartozó kémiai potenciál, és legyen $\varphi(\mathbf{r}) \equiv \sqrt{N}\phi(\mathbf{r})$ (ez a függvény N -re van normálva). Így az egyenletet N -nel osztva és az új jelöléseket bevezetve:

$$-\frac{\hbar}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}) + \left(1 - \frac{1}{N}\right)\varphi(\mathbf{r}) \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')|\varphi(\mathbf{r}')|^2 d^3r' = \mu\varphi(\mathbf{r}).$$

Nagy részecskeszám esetén az 1 mellett az $1/N$ elhanyagolható. Kis energiájú ütközéseknél a párpotenciál keménygolyó-potenciállal helyettesíthető:

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

ahol a a szórási hossz. Ezzel a megoldandó Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar}{2m}\Delta\phi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) + \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}|\phi(\mathbf{r})|^2\phi(\mathbf{r}) = \mu\phi(\mathbf{r}),$$

ami az ún. Gross–Pitaevszkij²⁵-egyenlet.

²⁵ Pitaevszkij nevét angol átírásban Pitaevskiinek írják. Itt a magyar átírást használtuk, hiszen az 1961-ben a szovjet kísérleti és elméleti fizikai folyóiratban publikálta az akkor még szovjet szerző az egyenletet, és így – mivel a szerző neve nem latin betűs név – a kiejtés szerinti latin betűs átírást alkalmaztuk.

12. Függetlenrészecske-modell: fermionok

12.1. A Hartree- és a Hartree–Fok-módszer

A cél a 11. tételhez hasonlóan az, hogy a variációs értelemben „legjobb közelítő” egyrészecske-hullámfüggvények tensorszorzataként előálló hullámfüggvényt megtaláljuk. A variációs hullámfüggvény alakja a Hartree-módszerben:

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1, s_1) \dots \phi_N(\mathbf{r}_N, s_N),$$

ez az alak azonban nem elégíti ki a Pauli-elvet. Ennek megváltoztatására antiszimetrizáljuk a Hartree-függvényt, és ezzel megkapjuk a Hartree–Fok²⁶-függvényt:

$$\Psi_H(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \varepsilon_{i_1, \dots, i_N} \phi_{i_1}(1) \dots \phi_{i_N}(N).$$

Mindkét esetben kirójuk az egyrészecske-hullámfüggvények ortonormáltóságát:

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}.$$

12.2. A Hartree–Fok-egyenletek származtatása

Transzlációinvariáns párkölcsönhatást és külső potenciált feltételezve a Hamilton-operátor:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

A variációs számítási feladat ezzel a

$$E_{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij})$$

funkcionál minimalizálása, ahol az ε_{ij} Lagrange-szorzókkal figyelembe vettük a mellékfeltételeket. Csak, hogy legyen valami fogalmunk, mivel is állunk szemben, szépen kiírva a feladat:

$$\begin{aligned} 0 = & \left[\begin{array}{c} \delta \\ \delta \phi_i^*(\mathbf{r}'', s'') \\ \delta \\ \delta \phi_j(\mathbf{r}'', s'') \end{array} \right] \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_s \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}, s) + \right. \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}, s) \phi_j(\mathbf{r}', s') - \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}, s) \phi_i(\mathbf{r}', s') - \\ & \left. - \sum_{i,j=1}^N \varepsilon_{ij} \left[\sum_s \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_j(\mathbf{r}, s) - \delta_{ij} \right] \right\}. \end{aligned}$$

²⁶ Vlagyimir Fok szovjet fizikus volt, ezért a nevét fonetikus átírással írjuk latin betűkre. Az angol szakirodalomban Fockként szerepel a neve.

Mivel egyelőre nem tudunk semmit ε_{ij} komplex mátrixról, mind a $\langle \phi_i |$, mind a $|\phi_j\rangle$ szerinti variációt elvégezzük. A $\varepsilon_{ij}\delta_{ij}$ konstans tagok a variálásnál eltűnnek, így nem jelennek meg az eredményben. Tudjuk, hogy

$$\frac{\delta\phi_i(\mathbf{r}, s)}{\delta\phi_j(\mathbf{r}', s')} = \delta_{ij}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta_{ss'},$$

azaz csak azonos függvény szerint vett variáció lesz nullától különböző (vö.: (11.1)). A deltákkal már elvégezhetjük a szummákat és az integrálokat, és a következő $2N$ darab egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}, s) + \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s'} \int d^3r' \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}, s) \phi_j(\mathbf{r}', s') - \\ - \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s'} \int d^3r' \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}, s) \phi_i(\mathbf{r}', s') - \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \phi_j(\mathbf{r}, s) = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_j^*(\mathbf{r}, s) \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_s \int d^3r' \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}, s) - \\ - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s'} \int d^3r' \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}', s') - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ij} \phi_i^*(\mathbf{r}, s) = 0 \end{aligned}$$

Ha az első egyenletből kivonjuk a második egyenlet komplex konjugáltját (és egyesítjük az indexeket), akkor az

$$\sum_{i=1}^N (\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ji}^*) \phi_j(\mathbf{r}, s) = 0$$

összefüggésre jutunk. Mivel $\phi_i(\mathbf{r}, s)$ függvények lineárisan függetlenek²⁷ az összegben összes együttthatónak ki kell nullázódnia, ami azt jelenti, hogy a mátrix önadjungált. Ez szerencsés, mert így unitér transzformációval diagonalizálható. Ezzel a diagonalizálással tulajdonképpen egy új $\{\varphi_i\}_{i=1}^N$ egyrészecske-függvényrendszerre térünk át. Az új bázisban az egyenletek ugyanazt az alakot veszik fel, csak most a jobb oldalon egy (valós) diagonális mátrix áll. A megoldandó N darab egyenlet:

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}, s) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{s'} \int d^3r' \varphi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}', s') \varphi_i(\mathbf{r}, s) - \\ - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{s'} \int d^3r' \varphi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}', s') \varphi_j(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, s). \end{aligned}$$

Ezek az egyenletek az ún. (megszorításmentes) **Hartree–Fok-egyenletek**. A φ_i együttthatóját a második tagban a U_i effektív potenciálnak is nevezik, míg a harmadik integrált

²⁷ Ellenkező esetben a Slater-determináns azonosan nulla lenne.

úgy is lehet értelmezni, mintha \hat{K}_i operátorok hatnának φ_i -re. Ez utóbbit kicserélési operátornak is nevezik. Ezekkel a jelölésekkel – áttérve végtelen elemű bázisra és n_i betöltési számokat használva – a Hartree–Fok-egyenletek:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r}) + \hat{K}_i \right] \varphi_i(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, s), \quad (12.1)$$

ahol

$$U_i(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j \sum_{s'} \int d^3 r' \varphi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}', s')$$

$$\hat{K}_i \varphi_i(\mathbf{r}, s) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{\infty} n_j \varphi_j(\mathbf{r}', s') \sum_s \int d^3 r \varphi_j^*(\mathbf{r}, s) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}, s)$$

Az operátorok „megfoszthatók” az indexüktől, azaz $i \neq j$ feltétel elhagyható, mivel ilyen esetben az integrálok megegyeznek, tehát az $i = j$ tag magától kiesik. Így egyetlen operátorba vonható össze (12.1) bal oldala, amit Hartree–Fok operátornak szokás hívni:

$$H^{HF} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V + U + \hat{K}$$

Ezzel a Hartree–Fok egyenletek másik alakja:

$$H^{HF} \varphi_i(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}, s)$$

Emlékezzünk vissza a sűrűségmátrixra és a spinfüggetlen átlagsűrűsége ((8.2) és (8.3))! ezeket felhasználva az integrálok a következő alakba írhatók:

$$U(\mathbf{r}) = \int d^3 r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}')$$

$$\hat{K} \varphi_i(\mathbf{r}, s) = \int d^3 r \rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}, s)$$

A Hartree–Fok-egyenletek megoldása általában nehéz feladat, mivel akárhogy is nézzük, végtelen sok van belőlük. A kiút az, hogy önkonzisztens numerikus megoldást keresünk, amit iteratív módon próbálunk elérni. Ennek a lépései a következők:

1. Választunk egy N elemű ortonormált egyrészecske függvény rendszert – $\{\varphi_i\}_{i=1}^N$.
2. Ezután kiszámítjuk a Hartree–Fok-operátor mátrixát, azaz $\rho(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')$ -t, $\rho(\mathbf{r}, s)$ -t és $\rho(\mathbf{r})$ -t - ekkor az operátor hatása ismert.
3. megoldjuk a $H_{HF} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$ lineáris egyenletet
4. amíg az így kapott φ_i -kben lesz változás, frissítjük a függvényrendszert (ortonormált-nak választjuk) és folytatjuk a 2. lépéstől; egyébként vége

Megjegyzés. A φ_i függvények sajátfüggvényei a Hartree–Fok-operátornak, így az ortogonalitás nem elfajult esetben automatikusan teljesül, degenerált (ha vannak egybeeső ε_i -k) esetben pedig teljesíthető.

12.3. Alkalmazás zárt héj esetén

12.3.1. Hartree-Fok

A zárt héjak már a 8.4.2. szakaszban előkerültek. Zárt héj esetén a rendszerben páros számú elektron van, hiszen minden pályán két részecske lehet a kétféle spinbeállásnak megfelelően. Ebből az is következik, hogy a közös hullámfüggvény a spinben szinglett lesz, a H^{HF} spinfüggetlen lesz.

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_s \sum_i n_i \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_i(\mathbf{r}, s) = 2 \sum_i n_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned} H_{zh}^{HF} \phi_i(\mathbf{r}) = & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \int d^3 r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{zh}(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) - \\ & - \int d^3 r' \rho_{zh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Zárt héj mindig leírható egy Slaterrel, ilyenkor pedig a sűrűségmátrixban diagonálison kívül minden elem zérus.

Korábban már láttuk, hogy $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ forgásszimmetrikus, ezért

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_i(r) Y_{l_i}^{m_i}(\vartheta, \varphi)$$

alakban írhatjuk fel. Effektíve csak a radiális egyenletekre lesznek Hartree–Fok egyenletek.

12.3.2. Elektronok a törzsön kívül

Közelítés (jó eredményt ad):

- A külső elektron visszahatását a törzselektronokra elhanyagoljuk.
- A törzselektronok és a külső elektron közti kicserélődési kölcsönhatástól eltekin-tünk.

A Hartree–Fok-egyenlet az $N + 1$ -dik elektronra:

$$\begin{aligned} H^{HF} \phi_{N+1}(\mathbf{r}) = & \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_{N+1}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{zh}(\mathbf{r}') \phi_{N+1}(\mathbf{r}) - \\ & - \int d^3 r' \rho_{zh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi_{N+1}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{N+1} \phi_{N+1}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Több elektron esetén az előzőhöz hasonlóan járunk el, az

$$U(\mathbf{r}) = \int d^3 r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{zh}(\mathbf{r}')$$

zárt héj potenciált használjuk.

A külső elektronok között lesz kicserélődés, ezek az energiák vezetnek az LS-termekre.

12.3.3. Hartree-közelítés törzselektronokra

Történetileg ez volt előbb, még nem tudja a Pauli elvet.

$$\Psi = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_i, s_i)$$

Itt ϕ_i -k különbözőek. A variálást elvégezve a Hartree egyenletekben nem lesz a \hat{K} kicserélési operátor, az $U(\mathbf{r})$ potenciál viszont ugyanúgy jelenik meg.

13. Atomok elektronszerkezete

13.1. A héliumszerű ionok alapállapota perturbációsan, variációsan

A héliumszerű ionokon olyan atomokat vagy ionokat értünk, amelyekben egyetlen Ze pozitív töltésű mag körül kettő darab elektron van. Ez csupán a hélium ($Z = 2$) esetében atom, a többi esetben ion. Az egyszerűség kedvéért az elnevezésben ettől eltekintünk, és az eredő töltéstől függetlenül ionnak nevezzük ezeket az objektumokat.

13.1.1. A héliumszerű ionok alapállapota perturbációsan

A perturbációs számításos számolás viszonylag egyszerű, csak nagyon hosszadalmas, ezért az előadásba nem fért bele. A részletek mellőzése mellett a számolás a következő:

Alapállapot. Az alapfeltevés a két elektront külön kezeli és a kölcsönhatást perturbációként veszi figyelembe, amivel csak az a baj, hogy első rendben nem lehet tudni, hogy alá, vagy fölé lő az ember.

$$\hat{H} = \underbrace{H(1) + H(2)}_{H^0} + H^1$$

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i}$$

$$H^1 = \frac{e^2}{r_{12}}$$

Lényegében a H atom alapállapotaiból építkezünk. Az alapállapoti hullámfüggvényt két $1s$ pályán levő elektronnra írjuk fel. Ez azt jelenti, hogy a kvantumszámok $(n, l, m) = (1, 0, 0)$. Mivel mindkét elektron ugyanabban az állapotban van, ezért a tértől függő rész szimmetrikus, és ezért a spintől függő résznek antiszimmetrikusnak (szinglettnak) kell lennie.

$$\phi_{1s1s}(\mathbf{r}_1, s_1, \mathbf{r}_2, s_2) = \phi(100|\mathbf{r}_1)\phi(100|\mathbf{r}_2)^1\chi(s_1, s_2) \quad (13.1)$$

$$\phi(100|\mathbf{r}) = R_{10}(r)Y_0^0(\vartheta, \varphi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (13.2)$$

A H spinfüggetlen, ezért a spinfüggő rész egyet ad - a maradékot kell kiintegrálni. Az eredmény:

$$E = E^0 + E^1 = \frac{Z^2 e^2}{a_0} + \frac{5}{8} \frac{Z e^2}{a_0}$$

Gerjesztett állapot. A gerjesztett állapotnál az egyik elektront $2s$, vagy $2p$ állapotba tesszük és ennek megfelelően számítjuk ki az integrálokat. Itt már lehet spinben triplétt és szinglett állapot is. Az energiában megjelenik a kicserélődési integrál.

13.1.2. A héliumszerű ionok alapállapota egyparaméteres variációs számítással

Variációsan ugyanabból a (13.1) hullámfüggvényből indulunk ki, csak most (13.2) egyenletben szereplő Z magtöltést variációs paraméternek választjuk. A variációs hullámfüggvény (normált) a spinfüggő részt elhagyva így expliciten felírható:

$$\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, Z') = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Z'}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad \langle \phi_0, \phi_0 \rangle = 1.$$

A Hamilton-operátor a hélium esetén:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e_0^2 Z}{r_1} - \frac{e_0^2 Z}{r_1} + \frac{e_0^2}{r_{12}},$$

ahol $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Vegyük észre, hogy a Hamilton-operátorban a Z valódi rendszám szerepel, míg a variációs hullámfüggvényben egy Z' paraméter, amit tulajdonképpen csak azért hívunk rendszámnak, mert azon a helyen szerepel e képletekben, mint ahol egyébként a rendszám szerepelne. Látni fogjuk, hogy $Z' \neq Z$.

Feladatunk tulajdonképpen az

$$E(Z') = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle$$

függvényt minimalizálása. A most tárgyalt egyszerű esetben expliciten ki lehet számolni a függvény értékét.

Mivel ϕ_0 továbbra is sajátfüggvénye H_0 -nak a számoláshoz érdemes lesz felírni a Hamilton-operátort az alábbi alakban - gyakoroljuk a fizikus művészetét és nullákat szúrunk be:

$$H = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e_0^2 Z'}{r_1} \right)}_{H_0} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e_0^2 Z'}{r_2} \right)}_{H_1} - \underbrace{\frac{e_0^2 (Z - Z')}{r_1} - \frac{e_0^2 (Z - Z')}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}}}_{H_1}$$

Ennek az az előnye, hogy az első két zárójeles tagnak a variációs függvény sajátfüggvénye, és ismert a sajátérték (ez ugyanis a hidrogénprobléma átskálázása):

$$H_0 \phi_0 = -\frac{e_0^2}{a_0} Z'^2 \phi_0.$$

Emiatt csak az utolsó három taggal kell foglalkoznunk. Mivel a próbafüggvény szimmetrikus a részecskecsereére, az $1/r_k$ -s tagok ugyanazt az értéket fogják adni az integrálásakor. Így a kiszámítandó integrálok számát kettőre csökkentettük. Ezeket az integrálokat se nehéz elvégezni. Órán nem tértünk ki a részletekre, itt sem fogok.

$$\langle \phi_0 | H_1 | \phi_0 \rangle = \dots = \frac{5}{8} \frac{e_0^2}{a_0} Z' - 2(Z - Z') Z' \frac{e_0^2}{a_0}$$

Így a teljes variációs energiafüggvény:

$$E(Z') = \frac{e_0^2}{a_0} \left(-Z'^2 + 2 \cdot (Z - Z') Z' + \frac{5}{8} Z' \right) = \frac{e_0^2}{a_0} \left(Z'^2 + \frac{5}{8} Z' - 2Z Z' \right).$$

Ennek a szélsőérték helye $Z' = Z - \frac{5}{16}$ -nál van.

Jelöljük E_0^v -vel és E_0^p -vel a variációs számítással, illetve a perturbációs számítással kapott alapállapot energiát:

$$E_0^v = -\frac{e_0^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} Z \right)^2 = E_0^p - \frac{25}{256} \frac{e_0^2}{a_0} < E_0^p,$$

tehát a variációs számítással jobb becslést kaptunk az alapállapotra, mint a perturbációs számítással. Kis Z esetén a különbség jelentős.

Meg kell még említeni az ionizációs energia fogalmát is, ami definíció szerint egy elektron leszakításához (végtelenbe távolításához) szükséges energia. Héliumszerű ionokra ez:

$$J = -(E_{0,He} - E_{0,H}),$$

ahol $E_{0,H} = -\frac{e_0^2}{2a_0} Z^2$ a visszamaradt hidrogénszerű ion alapállapot energiája. A variációs számolásból éppen annyival nagyobb ionizációs energia jön ki a perturbációs számítással kapott eredményhez képest, mint amennyivel kisebb alapállapot energiája. A konkrét értékeket az előadásdiákon lévő nagy táblázatokban veheti szemügyre a kíváncsi hallgató.

13.1.3. A héliumszerű ionok alapállapota kétparaméteres variációs számítással

Az előző pontban említett egyparaméteres variációs számításnál bonyolultabban is neki lehet állni a problémának. Az egyik ilyen megközelítés a kétparaméteres variációs számítás. Tekintsük most variációs paraméternek a két elektron hullámfüggvényét meghatározó „rendszámokat” külön-külön egymástól függetlenül (tehát ami az előző pontban Z' volt mindkét elektronra, az most α és β lesz). Az előző ponthoz képest annyi újdonság történik, hogy a Pauli-elv teljesítése érdekében szimmetrizálni kell a helyfüggő hullámfüggvényrészt (a spinfüggő rész még mindig szinglett, ahhoz nem nyúlunk). Emiatt az 1-re normáltságot az ún. S átfedési integrállal tudjuk biztosítani. A variációs függvényalak a következő:

$$\Psi(\alpha, \beta | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{u(\alpha | \mathbf{r}_1)u(\beta | \mathbf{r}_2) + u(\beta | \mathbf{r}_1)u(\alpha | \mathbf{r}_2)}{\sqrt{2 + 2S}},$$

ahol α és β a variációs paraméterek, az egyrészesecske-hullámfüggvény

$$u(\lambda | \mathbf{r}) = \left(\frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\lambda r}{a_0}}, \quad \lambda = \alpha, \beta,$$

– ahonnan látszik, hogy α és β is pozitív különben a függvény felrobban – és az átfedési integrál

$$S = \int d^3r u(\alpha | \mathbf{r})u(\beta | \mathbf{r}) = \frac{8(\alpha\beta)^{3/2}}{(\alpha + \beta)^3}.$$

Vegyük észre, hogy az átfedési integrál csak a két paraméter arányától függ, ezért $y \equiv \beta/\alpha$ jelöléssel

$$S(y) = \frac{8y^{3/2}}{(1+y)^3}.$$

A variációs számítást érdemes α és y szerint elvégezni (csak numerikusan lehet). A számítások mellőzésével a tanulság az, hogy az így kapott energiaértékek még az egyparaméteres variációs számítással kapott értéknél is kisebbek. A másik fontos tanulság az árnyékolás, azaz azaz $\alpha < Z$ és $\beta < Z$.

Jobb kezdeti függvényalak esetén még mélyebb energiát kaphatunk. Érdekes Hylleraas ansatz, mivel ezzel a mértéknél is mélyebb energia jön ki. Hiba azonban nincs, csak nem vettük figyelembe a relativisztikus és egyéb korrekciókat a Hamiltonban.

13.2. A héliumszerű ionok gerjesztett állapotai variációsan

Mivel a különböző sajátértékekhez tartozó sajátállapotok ortogonálisak egymásra, a gerjesztett állapotoknak ortogonálisnak kell lenniük az alapállapotra és az összes alacsonyabb energiájú állapotra is. Ez az $n^{2S+1}l$ jelölést alkalmazva a 2^3S , a 2^3P és az 2^1P állapotnál automatikusan teljesül a spinfüggvények, illetve a helyfüggő részek ortogonalitása miatt (L^2 és L_z különböző sajátértékeihez tartoznak). A szintsorrend ezek között: $1^1S, 2^3S, 2^3P, 2^1S, 2^1P$. Legyen $\Phi_{nlm}(\mathbf{r}, Z)$ a megfelelő Z rendszámú hidrogénszerű egyrészesecske-állapot térbeli része. A variációs függvények:

$$\Psi[{}^3S] = (\Phi_{100}(\mathbf{r}_1, Z_1)\Phi_{200}(\mathbf{r}_2, Z_2) - \Phi_{100}(\mathbf{r}_2, Z_2)\Phi_{200}(\mathbf{r}_1, Z_1)) \cdot {}^3\chi(s_1, s_2),$$

$$\Psi[{}^3P] = (\Phi_{100}(\mathbf{r}_1, Z_1)\Phi_{210}(\mathbf{r}_2, Z_2) - \Phi_{100}(\mathbf{r}_2, Z_2)\Phi_{210}(\mathbf{r}_1, Z_1)) \cdot {}^3\chi(s_1, s_2),$$

$$\Psi[{}^1P] = (\Phi_{100}(\mathbf{r}_1, Z_1)\Phi_{210}(\mathbf{r}_2, Z_2) + \Phi_{100}(\mathbf{r}_2, Z_2)\Phi_{210}(\mathbf{r}_1, Z_1)) \cdot {}^1\chi(s_1, s_2),$$

ahol Z_1 és Z_2 az előzőkhöz hasonlóan variációs paraméterek.

A számított variáció energiák kevesebb mint 0,5%-kal magasabbak csak a mért energiáknál.

14. Molekulák elektronszerkezete 1.

14.1. A Hamilton-operátor adiabatikus közelítésben

A molekulák elektronszerkezetének tárgyalásakor elhanyagoljuk a magok mozgását (ezt azzal indokolhatjuk, hogy már egyetlen protonnak is mintegy 1800-szor akkora tömege van, mint egy elektronnak). Ennek az lesz a következménye, hogy a Hamilton-operátorban nem fog megjelenni a magok koordinátái szerinti Laplace-operátor. A Hamilton-operátor:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^M \frac{e_0^2 Z_j Z_k}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k|},$$

ahol N az elektronok száma, M a magok száma, \mathbf{R}_j és \mathbf{r}_k jelöli rendre a j . mag és a k . elektron koordinátáit, Z_k a k . mag rendszáma, m az elektron tömege, és

$$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^M \frac{Z_k e_0^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|},$$

ami egy hidrogénszerű ion Hamilton-operátora. A teljes Hamilton-operátor első tagja hidrogénszerű ionok Hamilton-operátorának összege (ebben benne van a mag–elektron kölcsönhatás), a második tag az elektron–elektron kölcsönhatásokat írja le, a harmadik tag pedig a mag–mag kölcsönhatásoknak felel meg. Ezt a közelítést a magok mozgásának elhanyagolása miatt adiabatikus közelítésnek nevezzük. Használatos még a Born–Oppenheimer-közelítés elnevezés is.

14.2. Kéttomos molekulák szimmetriái

A kéttomos molekulák *pályáinak* többféle szimmetriája lehet. Ezeket foglaljuk most össze. Legyen a z tengely olyan, hogy mindkét mag rajta van.

- Forgatás a z tengely körül. Az egyelektron hullámfüggvények L_z -sajátfüggvényei: $\Psi \sim e^{im\phi}$. Az egyelektron-hullámfüggvények jelölése hagyományosan az l -nél hagyományos latin betűk kis görög megfelelőjével történik (14.1. táblázat). A teljes elektronkonfiguráció L_z operátorának sajátértékeit $\hbar\Lambda$ -val szoktuk jelölni. Az értékeit hagyományosan nagy görög nagybetűkkel jelöljük (14.1. táblázat). Minden $|\Lambda| \neq 0$ állapot kétszeresen elfajult²⁸.
- Tükrözés az y, z síkra. A tükrözésnek két lehetséges sajátértéke van: $\sigma_v = \pm 1$. A jelölésben a sajátérték előjelét a jobb felső indexbe írjuk.

További szimmetriák lehetségesek, ha a két mag azonos (megkülönböztethetetlen).

- Tükrözés a két magot összekötő szakasz felezőpontjára (inverzió). Az inverzió sajátértékei ± 1 . Az elnevezés a németből jön, $i = +1$ -re gerade állapotról beszélünk, míg $i = -1$ esetén ungerade állapotról. A jelölésben ezeknek a szavaknak a kezdőbetűjét a jobb alsó indexbe írjuk.
- Tükrözés a két magot összekötő szakasz felezősíkjára. Ennek szintén kétféle sajátértéke van: ± 1 . A jelölésben a -1 sajátértéket egy jobb felső indexben levő aszteriszkkal (*) jelöljük.

Így tehát például egy Σ_g^{+*} állapotban $\Lambda = 0$, az állapot a yz síkra szimmetrikus, a felezőpontra szimmetrikus, a felezősíkra antiszimmetrikus.

²⁸ A gyakorlatban L_z^2 operátorral hatunk, így m^2 jön ki, amiért pl. a Π lehet $+1$ és -1 is.

	0	1	2	3	4	...
l	s	p	d	f	g	...
m	σ	π	δ	ϕ	γ	...
Λ	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	...

14.1. táblázat. A kvantumszámok hagyományos jelölése

14.3. A hidrogénmolekula-ion alap- és gerjesztett állapotai LCAO-módszerrel és variációsan

A H_2^+ a legegyszerűbb molekula, $M = 2$ maggal és $N = 1$ elektronnal. A természetben nem fordul elő, mert nagyon erős oxidálószer²⁹. A számolásokat atomi egységekben szokás elvégezni, így a Hamilton-operátor a konstansoktól mentes

$$H = -\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} - \frac{1}{R}$$

alakot veszi fel, ahol a és b a magokat indexeli, R pedig a két mag távolsága.

14.3.1. Nyújtott elliptikus koordináták

A nyújtott elliptikus koordinátákban a tér pontjait forgásellipsoidok ($\xi = konstans$ felületek) és forgáshiperboloidok ($\eta = konstans$ felületek) metszeteként képzeljük el (két dimenzióban ezt a 14.1. ábra szemlélteti).

$$\xi = \frac{r_a + r_b}{R} \quad \eta = \frac{r_a - r_b}{R}$$

A koordináták az

$$1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \text{ és } 0 \leq \varphi < 2\pi$$

intervallumokon futnak.

A térfogatelem elliptikus koordinátákban:

$$d^3r = \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi,$$

míg a Laplace-operátor³⁰:

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} V \left(\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial}{\partial \phi} \right).$$

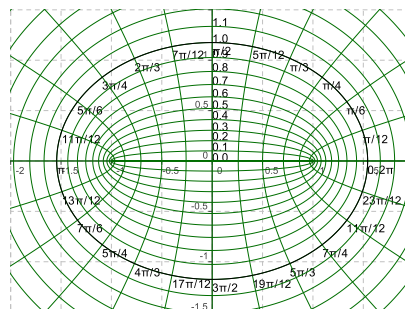
Ebben a felírásban a hullámfüggvény szeparálódik.

$$\Psi = X(\xi)Y(\eta)F(\varphi)$$

Nehézséget okoz, hogy előbb a szeparált egyenleteket kell megkvantálni, és csak utána lehet a valódi energiaszinteket, ráadásul X és Y (nem konvergens) végtelen sor alakjában fog előállni. A módszer fő gyengesége az, hogy – míg (elvben) a hidrogénmolekula-ionra működik – egzaktnak már a H_2 molekulára sem oldható meg a Schrödinger-egyenlet, ezért közelítő megoldásokra van szükség.

²⁹ Értsd: szinte bármiről képes elektront leszakítani és magáévá tenni.

³⁰ Vigyázz, ronda! Szerencsére nem kell fejből felírni.



14.1. ábra. Elliptikus koordináták két dimenzióban

14.3.2. A hidrogénmolekula-ion alapállapota LCAO-módszerrel

Közelítő megoldás az atomi pályák lineáris kombinációja (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO). Ennek során a *variációs* molekulapályákat az egyes magokra centrált atomi pályákból keverjük ki, miközben természetesen szem előtt tartjuk a Pauli-elvet is.

A H_2^+ alapállapotát kettő darab $1s$ pályából keverjük ki. Ezt $\sigma_g 1s$ -sel jelöljük. A $\sigma_g 1s$ hullámfüggvény teljes szimmetriája σ_g^+ . A jelölésben előre írjuk az $1s$ -t, ha $R \rightarrow 0$ határesetben visszakapjuk az atomi $1s$ pályát, és hátulra írjuk az $1s$ -t ha $R \rightarrow \infty$ határesetben két atomi $1s$ pályára esik szét a függvény. Előfordulhatnak olyan extrém esetek, amikor ez a két határeset nem ugyanazt adja.

Legyen a hidrogénmolekula-ionban levő két mag neve a és b . Jelölje az a mag köré centrált hidrogénszerű hullámfüggvény (normált) térbeli részét $\phi_{1s}(a|\mathbf{r})$ (b -re ugyanígy):

$$\phi(a, b|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a,b}}, \quad r_{a,b} = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a,b}|$$

A hidrogénmolekula-ion alapállapotának meghatározásához tekintsük a következő variációs hullámfüggvényt.

$$\Psi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}} [\phi_{1s}(a|\mathbf{r}) + \phi_{1s}(b|\mathbf{r})] \chi(s), \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1,$$

ahol a χ spinfüggő rész az α és a β spinfüggvények közül az egyik. A normálási faktorban szereplő

$$S = \int d^3r \phi_{1s}(a|\mathbf{r}) \phi_{1s}(b|\mathbf{r})$$

az átfedési integrál (azért nincs konjugálás az integrálban, mert az $1s$ hullámfüggvények valósak). A spin nem lényeges, és a Pauli-elvet nem kell figyelembe venni, hiszen a hidrogénmolekula-ionban csak egyetlen elektron van.

Könnyen kiszámítható (elliptikus koordinátákban), hogy az átfedési integrál

$$S = e^{-R/a_0} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right).$$

Az alapállapoti energia

$$E = E[\Psi] = \int \Psi H \Psi d^3r = \frac{H_{aa} + H_{bb} + H_{ab} + H_{ba}}{2(1 + S)}$$

alakba írható, ahol H_{xx} a megfelelő integrálokat jelöli. Egyszerű belátni, hogy

$$H_{aa} = H_{bb}, \quad H_{ab} = H_{ba},$$

ezért

$$E = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S}$$

Így az energia a két mag távolságának függvényében (szintén elliptikus koordinátákban számolva):

$$E(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - R(R+1)e^{-R} - 1}{R(1 + R + R^2/3)e^{-R} + 1}.$$

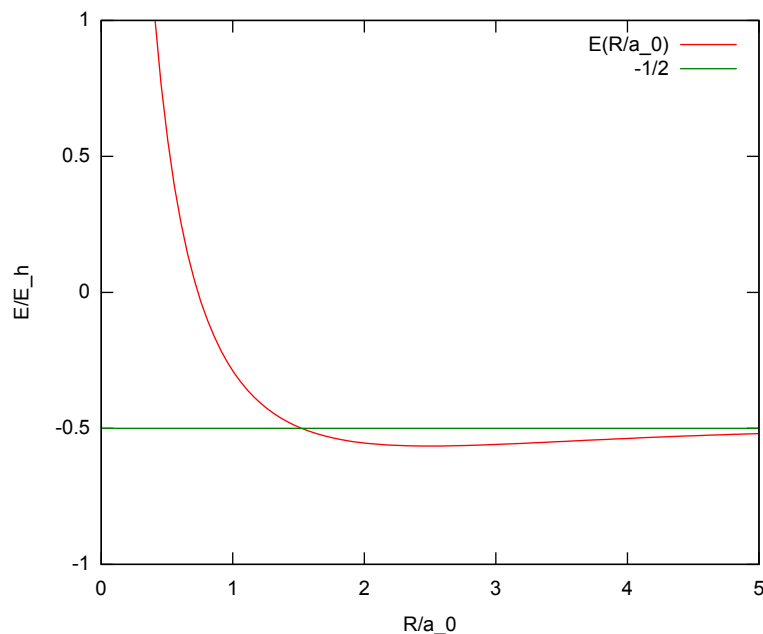
Az egymástól „végtelen távol” levő, nem kölcsönható hidrogénatomokat kapjuk vissza határesetben.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} E = -\frac{1}{2} = E_{0,H},$$

A függvényt a 14.2. ábrán ábrázoltuk. Látható, hogy van minimuma, azaz létrejöhet a kötés. A minimumhely

$$R_0 \approx 2,49a_0 = 1,32 \text{ \AA}, \quad E_0 = E(R_0) = -0,565,$$

a mérésekből $R_0 = 2,00a_0$ és $E_0 = -0,603$ adódik. Az LCAO tehát minőségileg helyesen írja le a H_2^+ molekulaiont (megjósolja, hogy véges R -nél kialakulhat kötött állapot).



14.2. ábra. Az LCAO módszerrel kapott energia a két mag távolságának függvényében a hidrogénmolekula-ionra (alapállapot)

Meg kell még említeni, hogy ebben az LCAO-módszerrel kapott állapotban ($\sigma_g 1s$) az elektron hullámfüggvénye a két magot összekötő szakasz felezősjében nem nulla, ezért ezt a pályát *kötőpályának* nevezzük (ellenkező esetben lazítópályáról beszélünk).

A disszociációs energiát a következőképpen értelmezzük:

$$D = E(\infty) - E(R_0) = 0,1030$$

14.3.3. További variációs ansatzok

Nem feltétlenül kell a legegyszerűbb ($1s$) hullámfüggvényt használnunk a probléma megoldásához, további lehetőségeink is vannak, amik szintén jó eredményt adnak. Néhány példa a teljesség igénye nélkül:

1. (variált rendszámmal)

$$\phi_{1s}(a|r) = \frac{Z'^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} e^{-Z'r_a}$$

2. (polarizációs torzítással)

$$\phi_{1s}(a|r) = e^{-Z'r_a} + c r_a \cos \theta_a e^{-Z'r_a/2}$$

3. (más megközelítés)

$$\Psi = e^{-c_1 \xi} (1 + c_2 \eta^2)$$

14.3.4. A hidrogénmolekula-ion gerjesztett állapotai LCAO-módszerrel

Az első gerjesztett állapota:

$$\Psi(\sigma_u^* 1s | \mathbf{r}, s) = \frac{1}{\sqrt{2-2S}} [\phi_{1s}(a|\mathbf{r}) - \phi_{1s}(b|\mathbf{r})] \chi(s),$$

(Vegyük észre, hogy a számlálóban kivonás van, és ezért a nevezőben is kivonni kell az átfedési integrált). Ez az állapot 1-re normált, és ortogonális az alapállapotra.

A számolást ugyanúgy elvégezve az

$$E(\sigma_u^* 1s) = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S}$$

eredményre jutunk.

Ez egy monoton csökkenő függvény, tehát az $E(R)$ függvénynek nincs véges R -nél minimuma, **instabil állapot**. Az előzőekben bevezetett terminológiával azt mondhatjuk, hogy a σ_u^* pálya *lazítópálya*. Határesetben ez az energia is a szabad hidrogénatom alapállapoti energiájához tart.

További gerjesztett állapotokat kaphatunk, ha a $2p$ pályákat kombináljuk. A hullámfüggvény radiális része:

$$R_{2p} = \left(\frac{Z}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{\sqrt{3}} r e^{-Zr/2}.$$

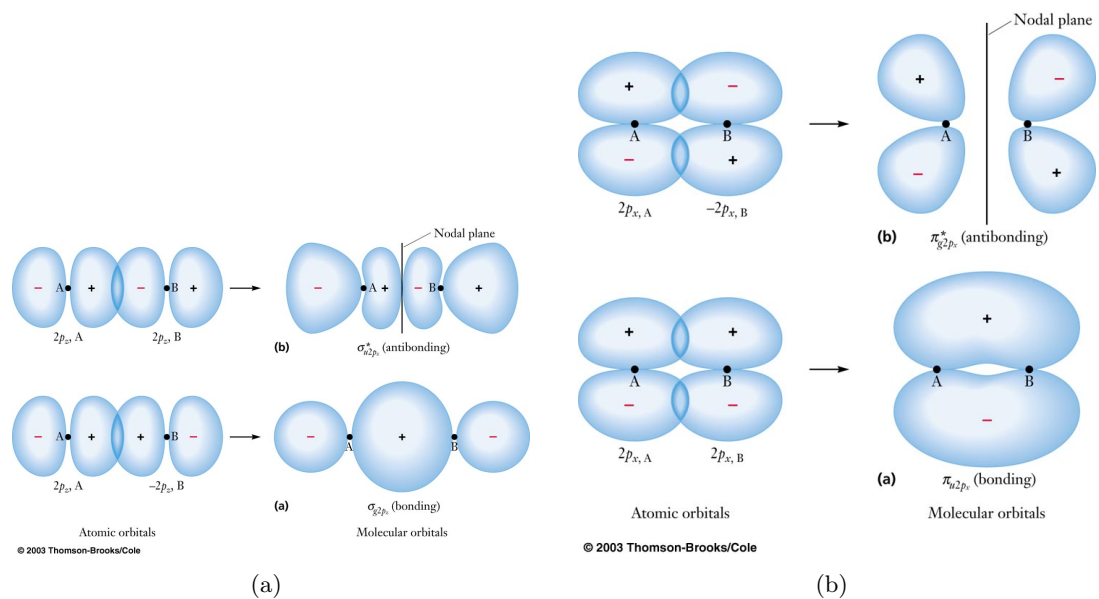
A szögfüggő részek leírásához a szokásnak megfelelően áttérünk a gömbfüggvények olyan kombinációjára, amelyek valós függvényeket adnak, és ezt fogjuk bázisként használni. A függvényeket arról nevezzük el, hogy a szögfüggő rész az egységvektor melyik komponensét adja meg.

$$\begin{aligned} \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \sin \theta_a \cos \phi_a, \\ \Phi_{p_y}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \sin \theta_a \sin \phi_a, \\ \Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \cos \theta_a, \end{aligned}$$

ahol (r_a, θ_a, ϕ_a) az $\mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ vektor gömbi polárkoordinátái. A másik magra értelemszerű változtatásokkal ugyanezek a képletek érvényesek. Ezekből megkaphatók az LCAO-pályák:

$$\begin{aligned} \Phi(\sigma_u^* np | \mathbf{r}) &= C_{\sigma_u^* np} [\Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_z}(b|\mathbf{r})], & \sigma_v &= +1, \\ \Phi(\sigma_g np | \mathbf{r}) &= C_{\sigma_g np} [\Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_z}(b|\mathbf{r})], & \sigma_v &= +1, \\ \Phi(\pi_u np | \mathbf{r}) &= C_{\pi_u np} [\Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r})], & \sigma_v &= -1, \\ \Phi(\pi_u^* np | \mathbf{r}) &= C_{\pi_u^* np} [\Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r})], & \sigma_v &= -1, \end{aligned}$$

ahol a C_k konstansok normalizációs tényezők. További két π állapot kapható a fenti két π -pályából a $p_x \leftrightarrow p_y$ cserével, ezekben $\sigma_v = 1$. A pályákat az előadáson szerepelt a 14.3. ábra szemlélteti.



14.3. ábra. A H_2^+ ion egyes gerjesztett állapotainak molekulapályái az LCAO-módszerrel. A z tengely az AB egyenes, amely a lap síkjában van. A negatív és pozitív tartományok az előjel beírásával vannak jelezve. (a) A σ_u^* és a σ_g pálya származtatása (b) A π_g^* és a π_u pálya származtatása (forrás: <http://www.chem.umass.edu>)

15. Molekulák elektronszerkezete 2.

15.1. A hidrogénmolekula alap- és gerjesztett állapotai

Végre molekulánk van! A több elektron persze azt jelenti, hogy a leírás is bonyolultabb. Maradunk az előző tételben is használt adiabatikus közelítésben – azaz a magokat állónak tekintjük –, ekkor a Hamilton-operátor a hartree-atomai egységekben:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R},$$

ahol R a két mag távolsága, $r_{a1} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|$, a többi pedig mutatis mutandis ugyanez, ahogy a ?? ábrán látható.

15.1.1. A Coulson- és a Heitler–London-módszer

A H_2 molekula problémájában a változók nem szeparálhatóak. Atomok esetén jó közelítést kaptunk, ha az elektronfelhő hullámfüggvényét hidrogénszerű atomi pályákból építjük fel. Hasonló eljárást követve H_2 molekula esetén, a molekula elektronjainak együttes hullámfüggvényét a H_2^+ molekulapályáiból építjük fel. Ez az ún. MOLCAO (Molecular Orbitals from Linear Combination of Atomic Orbitals) módszer, aminek a lényege, hogy az összekeverni kívánt ismeretlen molekulapályákat atomi pályák lineárkombinációjaként írják fel.

Az alapállapot hullámfüggvénye:

$$\Psi(1, 2) = \Phi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}_1)\Phi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}_2) {}^1\chi(s_1, s_2),$$

ezeket a pályákat pedig (hidrogénszerű) atomi pályák lineáris kombinációjaként közelítjük:

$$\Phi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}) = \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}),$$

ahol a normálással nem törődünk, hiszen az

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

funkcionált fogjuk minimalizálni. Ez volt Coulson módszere. A fenti hullámfüggvény részletesebben kiírva:

$$\Psi(1, 2) = [\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_2) + \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_2) + \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_2) + \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_2)] {}^1\chi(s_1, s_2)$$

Ez a hullámfüggvény gyenge felső becslést ad a mért energiára, de az eredmény nagyságrendileg stimmel, tehát az ötlet nem volt rossz.

Alternatív hullámfüggvénnyel próbálkozott Heitler és London:

$$\begin{aligned} \Psi_{HL}(1, 2) &= [\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_2) + \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_1)\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_2)] {}^1\chi(s_1, s_2) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_1)\beta(s_1) \\ \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) & \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) \\ \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}_2)\beta(s_2) & \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

Ami átírható a

$$\Psi(1, 2) = [\Phi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}_1)\Phi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}_2) - \Phi(\sigma_u^* 1s|\mathbf{r}_1)\Phi(\sigma_u^* 1s|\mathbf{r}_2)] {}^1\chi(s_1, s_2)$$

alakba, vagyis úgy néz ki, mintha a σ_g és a σ_u^* pályákat vegyítették volna (úgy fogalmazhatunk, hogy ebben a hullámfüggvényben jelen van a konfigurációs kölcsönhatás).

A Heitler–London–hullámfüggvényt használva az alapállapot energiára egy csak numerikusan kezelhető képlet jön ki:

$$E_0 = \frac{I + A}{1 + S^2} = 2E_{1s,H} + \frac{C + K}{1 + S^2},$$

ahol C a Coulomb-integrál, és K a kicserélődési integrál³¹. Az energia a magok távolságának függvényében véges magtávolságon minimumot mutat, ami azt jelzi, hogy a H_2 molekula stabil, a kötés kialakul.

Az első gerjesztett állapotot a Coulson-féle LCMO-módszerben a σ_g és a σ_u^* pályákból kikeverhető tripllett állapotú (antiszimmetrikus térfüggő és szimmetrikus spinfüggő résszel rendelkező)

$$\begin{aligned} \Psi_{LCMO}(1, 2) &= [\Phi(\sigma_g 1s | \mathbf{r}_1) \Phi(\sigma_u^* 1s | \mathbf{r}_2) - \Phi(\sigma_u^* 1s | \mathbf{r}_1) \Phi(\sigma_g 1s | \mathbf{r}_2)] {}^3\chi(s_1, s_2) = \\ &= 2 [-\Phi_{1s}(a | \mathbf{r}_1) \Phi_{1s}(b | \mathbf{r}_2) + \Phi_{1s}(b | \mathbf{r}_1) \Phi_{1s}(a | \mathbf{r}_2)] {}^3\chi(s_1, s_2) \end{aligned}$$

függvénnyel közelítjük, míg a Heitler–London-módszerben a

$$\Psi_{HL}(1, 2) = [\Phi_{1s}(a | \mathbf{r}_1) \Phi_{1s}(b | \mathbf{r}_2) - \Phi_{1s}(b | \mathbf{r}_1) \Phi_{1s}(a | \mathbf{r}_2)] {}^3\chi(s_1, s_2)$$

függvényt választjuk. A Heitler–London-módszer energiája³²

$$E = \frac{I - A}{1 - S^2} = 2E_{1s,H} + \frac{C - K}{1 - S^2}.$$

15.1.2. A variációs módszer a hidrogénmolekula alapállapotára

A hidrogénmolekula alapállapotára a variációs függvényt felvehetjük

$$\Psi_C(1, 2) = [(\Phi(\sigma_g 1s | \mathbf{r}_1) \Phi(\sigma_g 1s | \mathbf{r}_2) + C \Phi(\sigma_u^* 1s | \mathbf{r}_1) \Phi(\sigma_u^* 1s | \mathbf{r}_2))] {}^1\chi(s_1, s_2)$$

alakban, ahol C variációs paraméter. Vegyük észre, hogy a $C = -1$ eset felel meg a Heitler–London–hullámfüggvénynek, míg a $C = 1$ eset a teljesen „ionos” állapotot írja le. A variálás C és az $1s$ függvénybe bevezetett Z' virtuális rendszám szerint történik. Minimum $C \approx -0,6$ körül van.

15.2. Azonos magú kétatomos molekulák, különböző magú kétatomos molekulák, a vegyérték

Az azonos magú kétatomos molekulák alapállapotát a 15.1. táblázat mutatja be. A kötések száma megegyezik a kötő és a lazító pályák különbségének felével. A vegyérték általában az atomokban található kompenzálatlan spinű elektronok számával egyezik meg (15.2. táblázat).

Két atom álltában akkor tud összekapcsolódni, ha a kialakuló kötő pályák száma nagyobb a lazító pályák számánál.

$$N_{\text{kötés}} = \frac{N_{\text{kötőpálya}} - N_{\text{lazítópálya}}}{2}$$

³¹ Az I , A , C és K integrálok pontos alakjáért ld. az előadásdiákat.

³² A változás az alapállapot energiaképletéhez hasonló, mint a 14. tételben a H_2^+ ion energiaképletének változása az alapállapot és a gerjesztett állapot között.

molekula	alapállapot	jelölés	megjegyzés
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	$^1\Sigma_g^+$	
He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2 =: KK$	$^1\Sigma_g^+$	2-2 kötő- és lazítópálya
Li_2	$KK(\sigma_g 2s)^2$	$^1\Sigma_g^+$	
Be_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$	$^1\Sigma_g^+$	instabil
B_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p_x)(\pi_u 2p_y)$	$^3\Sigma_g^-$	a $^1\Sigma_g$: $(\pi_u 2p_x)^2$ rosszabb
C_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p_x)^x(\pi_u 2p_y)^y$	$^3\Pi_u^\pm$	$x + y = 3$, első Hund-szabály
N_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	$^1\Sigma_g^+$	minden pálya kötőpálya
O_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^3(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$	$^3\Sigma_g^-$	paramágneses
F_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^3(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4$	$^1\Sigma_g^+$	8 kötő, 6 lazító pálya
Ne_2	$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^3(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$		nincs kötés

15.1. táblázat. Azonos magú kétatomos molekulák alapállapota. A vízszintes vonalak a nemesgázok után vannak.

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
spin	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
vegyérték	1	0	1	2*	1	2,4*	3	2	1	0

15.2. táblázat. Néhány atom spinje és vegyértéke. A vegyérték általában az atomokban található kompenzálatlan spinű elektronok számával egyezik meg, az ettől való eltérést aszteriszkkal jeleztük.

A kémiai elemek vegyértéke az atomjaikban található kompenzálatlan spinű elektronok számával egyezik meg.

Ennek ellenére már a (zárt héjjal rendelkező) He is képes dimerképzésre polarizációs effektusok miatt, bár nagyon instabil – a He_2 0,2mK fölött elbomlik. Ez MOLCAO-ból nem jön ki.

A különböző magú kétatomos molekulák kisebb szimmetriával rendelkeznek. Itt azok lesznek a kötőpályák, amelyeknél a két mag között nagy az elektronsűrűség (pl. a HCl molekulában a H 1s pályája a Cl egy 3p pályájával kapcsolódik. Ez a recept működik többatomos molekulák esetén is.

15.3. Többatomos molekulák, hibridizáció

Többatomos molekuláknál nagyon ritkán látunk szép 90° kötésszögeket. Például a metán tetraédes szerkezetű, amit pedig a sima p pályák keveréséből nem várnánk. A megoldást az ún. **hibridizáció** jelensége adja.

Az *atomi* szén alapállapota

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \rightarrow {}^3P_0.$$

Két kompenzálatlan spinje van, két vegyértékének kellene lenni. Ezzel szemben azt tapasztaljuk, hogy négy van neki. Ez úgy lehetséges, hogy az elektronok $(2s)^1(2p)^3$ konfigurációban helyezkednek el, ami 5S állapot. Ez magasabb energiát jelent, de a kialakuló kovalens kötést ezt kompenzálja.

A víz és az ammónia hibridizáció nélkül is értelmezhető ugyan, jó kötésszögek azonban sem hagyományos, sem hibrid pályákkal nem jönnek ki – a nemkötő elektronpárok miatt még több pályát és kölcsönhatást figyelembe kell venni.

A hibridizáció az s és p pályák keverését jelenti. sp^3 hibridizációról beszélünk, ha az s pálya mindhárom p -vel összekeveredik (ld.: gyémánt), és sp^2 hibridizációról, ha egy p pálya érintetlen marad (ld.: etilén).

Bizonyos esetekben a rendszer magasabb szimmetriával is rendelkezhet, aminek további következményei lehetnek. Ilyen például a ciklohexán molekula, azaz a benzol, ahol egy 60° -os forgatási szimmetria is fennáll. A molekula ún. szigma-vázát az sp^2 -es hibrid pályákból keverhetjük ki. A molekula síkja fölé és alá lógó p_z pályák ezen felül maguk is kötéseket alakítanak ki.

A forgatási szimmetria a p_z pályákra egy, a Bloch-tételhez hasonló feltételt ró ki, azaz

$$\psi_n(\varphi + \frac{\pi}{3}) = e^{i\frac{n\pi}{3}} \psi(\varphi),$$

kell teljesülnön. A $q = \{a, b, c, d, e, f\}$ atomokra lokalizált pályákra:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_q e^{i\frac{nq\pi}{3}} \psi_q(\mathbf{r})$$

Vezessük be a

$$q \equiv \psi(q|\mathbf{r})$$

jelölést, és rójuk ki feltételnek, hogy a második szomszédok már nem fednek át, azaz például

$$S_{ac} \equiv 0.$$

Így a hullámfüggvény különböző alakjai:

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{6(1+S)}}(a + b + c + d + e + f) \\ \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6(1+S)}}(a + e^{i\frac{1\pi}{3}}b + e^{i\frac{2\pi}{3}}c + e^{i\frac{3\pi}{3}}d + e^{i\frac{4\pi}{3}}e + e^{i\frac{5\pi}{3}}f) \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6(1+S)}}(a + e^{i\frac{2\pi}{3}}b + e^{i\frac{4\pi}{3}}c + d + e^{i\frac{2\pi}{3}}e + e^{i\frac{4\pi}{3}}f) \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6(1+S)}}(a - b + c - d + e - f) \\ \psi_4 &= \psi_2^* \\ \psi_5 &= \psi_1^*\end{aligned}$$

Tegyük fel, hogy létezik H_{eff} ami tartalmaz minden releváns részt. A pontos alakjára nem lesz szükségünk. Számoljuk ki ennek várható értékét az egyes atomokon (Q) és a szomszédok között is (β):

$$\begin{aligned}Q &= \langle q|H_{eff}|q\rangle \\ \beta &= \langle q|H_{eff}|q'\rangle\end{aligned}$$

Ezzel a jelöléssel az energiák:

$$\begin{aligned}E_0 &= \frac{\langle \psi_0|H_{eff}|\psi_0\rangle}{\langle \psi_0|\psi_0\rangle} = \frac{Q + 2\beta}{1 + 2S} \\ E_3 &= \frac{Q - 2\beta}{1 - 2S} \\ E_{2,4} &= \frac{Q - \beta}{1 - S} \quad (\text{elfajult}) \\ E_{1,5} &= \frac{Q + \beta}{1 + S} \quad (\text{elfajult})\end{aligned}$$

Ha most $S \approx 0$ közelítéssel élünk, a probléma tovább egyszerűsödik. A hat elektron közül kettő az E_0 szinten, négy az $E_{1,5}$ szinteken fog helyet foglalni. Így a molekula alapállapotú energiája:

$$E = 2E_0 + 2E_1 + 2E_5 = 6Q + 8\beta$$

Ugyanezt kiszámolva konjugált kettős kötésekkel $E = 6Q + 6\beta$ jön ki. Amennyiben β negatív, a **delokalizált elektronkonfiguráció** nyer.

Ha valaki jobban bele akar mélyedni a témába, a neten „Hückel-féle π elektron elmélet” szerint kell keresni.