Szimmetrikus és antiszimmetrikus állapotfüggvények, Pauli-elv, bozonok és fermionok

definiáljuk az ij részecskéket felcserélő operátort P_{ij}

elektronrendszerre a helyet és spinváltozót egyszerre cseréljük

$[P_{ij}, \mathcal{H}] = 0$ ($\mathcal{H}$ szimmetrikus általában a koordinátáiban) időben állandó

a P_{ij}-t nem cserélhetők fel $\rightarrow \binom{n}{2}$ operátor még több, ha több részecskét is cserélgetünk

$\mathcal{H} P_{ij} \Psi = P_{ij} \mathcal{H} \Psi = E P_{ij} \Psi$

ha Ψ stac. mo. akkor $P_{ij}\Psi$ is ugyanolyan E energiával

P_{ij} sajátértékei ± 1, mint tükrözéseknek

$+1$ szimmetrikus hfv.

-1 antiszimmetrikus hfv.

általában P_{ij}-t nem cserélhető fel $\rightarrow$ melyik P_{ij}-re szimm. v. antiszimm.

a felcserélés hatására nincs új állapot a megkülönböztethetetlenség miatt

csak a teljesen szimmetrikus v. teljesen antiszimmetrikus hullámfv. használható

$\Rightarrow$ fermionok v. bozonok

Pauli-elv megkülönböztethetetlen részecskékre vonatkozik, az összes koordinátát cserélni kell $\rightarrow$ semmi nem sérti ezt az elvet

milyen tetszőleges rendszerekre vonatkozik?

független részecskék → nincs kölcsönhatás

megoldást szorzat alakban keressük → egy-részecske fv-ek legyenek ortonormáltak

megkülönböztethetők esetén $\Phi_a(1)\Phi_b(2)$ és $\Phi_a(2)\Phi_b(1)$ is jó hfv. → nincs megkötés

megkülönböztethetetlenek esetén → szimmetrizálni vagy antiszimmetrizálni kell

$$\Psi_F(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_a(1)\Phi_b(2) - \Phi_a(2)\Phi_b(1)\right) \qquad (r=-1)$$

$$\Psi_B(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_a(1)\Phi_b(2) + \Phi_a(2)\Phi_b(1)\right) \qquad (r=+1)$$

normálás miatt $\frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow \left(\Psi_{B,F}(1,2), \Psi_{B,F}(1,2)\right) = 1$

ha $\Phi_a = \Phi_b$, akkor $\Psi_F = 0 \Rightarrow$ Pauli-féle kizárási elv

lehetséges kétrészecske állapotok: 3 jobb bozonikus, 1 fermionikus

N független fermion hullámfv-e → Slater-determ.

$$\Psi^F = \ldots = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(\alpha)} (-1)^{P_\alpha} \prod_{i=1}^{N} \varphi_{\alpha_i}(i)$$

φ_ξ: ortonormált rendszer, $\alpha_1 \ldots \alpha_N$: sorozat

$\sum_{(\alpha)}$: α-k permutációira való összegzés

P_α: felcserélések száma = permutáció parossága

(fel lehet írni N indexes Levi-Civitával)

↳ indexeket v. koordinátákat antiszimmetrizáljuk

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ normálási faktor →

$$\langle \Psi^F | \Psi^F \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{s_1} \ldots \sum_{s_N} \int d^3r_1 \ldots d^3r_N \sum_{i_1} \ldots \sum_{i_N} \varepsilon_{i_1 \ldots i_N} \Phi^*_{i_1}(r_1, s_1) \ldots$$

$$\ldots \Phi^*_{i_N}(r_N, s_N) \sum_{j_1} \ldots \sum_{j_N} \varepsilon_{j_1 \ldots j_N} \Phi_{j_1}(r_1, s_1) \ldots \Phi_{j_N}(r_N, s_N) =$$

$$\sum_s \int d^3r \, \Phi^*_\alpha(r,s) \Phi_\beta(r,s) = \delta_{\alpha\beta}$$

$$= \frac{1}{N!} \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_N} \sum_{j_1} \cdots \sum_{j_N} \varepsilon_{i_1 \cdots i_N} \varepsilon_{j_1 \cdots j_N} \underbrace{\left[\sum_{s_1} \int d r_1 \, \phi^*_{i_1}(r_1, s_1) \phi_{j_1}(r_1, s_1)\right]}_{\delta_{i_1 j_1}} \cdots$$

$$\cdots \underbrace{\left[\sum_{s_N} \int d^3 r_N \, \phi^*_{i_N}(r_N, s_N) \phi_{j_N}(r_N, s_N)\right]}_{\delta_{i_N j_N}} =$$

$$= \frac{1}{N!} \underbrace{\sum_{i_1} \cdots \sum_{i_N} \varepsilon_{i_1 \cdots i_N} \varepsilon_{i_1 \cdots i_N}}_{N!} = 1$$

N bozon hullámfüggvénye

n_1 számú φ_{α_1}
$\vdots$
n_N számú φ_{α_N}

$\Big\} \sum_i n_i = N$

$$\Psi^B(1, 2, \ldots, N) = \frac{1}{\left[N! \prod_i n_i!\right]^{1/2}} \sum_{(\alpha)} \prod_{i=1}^{N} \varphi_{\alpha_i}(i)$$

ha $\mathcal{H}$ nem tartalmaz spinoperátort, akkor a fermion-hullámfüggvényt szeparálhatjuk hely- től és spintől függő részre

singlet spinhf. + szimmetrikus helyfüggő
triplet —"— + antiszimmetrikus —"—

független fermionok állapotai

- ha két egyforma pálya akkor ↑↓ spinek
- ha kétféle pálya ⇒ helyfüggő rész lehet ilyen is olyan is → megfelelő spinhf.

⇒ két Slater-determinánsú lineárkombinációjával írható fel

N-ab magasabb szimmetriát mutat

Perturbációszámítás He atomra

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + v(r_1, r_2)$$

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}^{(1)}(1) + \mathcal{H}^{(1)}(2)$$

$$\mathcal{H}^{(1)}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \qquad i = 1, 2$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2)-\frac{Ze_0^2}{r_1}-\frac{Ze_0^2}{r_2}+\underbrace{\frac{e_0^2}{|r_1-r_2|}}_{\text{ezt feltesszük, hogy kicsi a kölcsönhatás}}=\mathcal{H}$$

$$\mathcal{H}^{(1)}(i)\,\phi_a(r_i)=E_a\phi_a(r_i)$$

$$\mathcal{H}^{(1)}(i)\,\phi_b(r_i)=E_b\phi_b(r_i)$$

tfh: $\int d^3r\,\phi_a^*(r)\phi_b(r)=\delta_{ab}$

alapállapot $\uparrow\downarrow$

$$\Psi_{aa}(r_1,s_1,r_2,s_2)=\phi_a(r_1)\phi_a(r_2)\,{}^1\chi_0(s_1,s_2)$$

$${}^1\chi_0(s_1,s_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(s_1)\beta(s_2)-\beta(s_1)\alpha(s_2)\right)$$

alapállapot perturbációs szerkezete

$(l=0)(m=0)(n=1)$ kvantumszámok alapállapot

perturbálatlan energia

$$E_{aa}^{(0)}=2E_a=-\frac{Z^2}{2n^2}\frac{e_0^2}{a_0}\Big|_{n=1}\leftarrow \text{Bohr sugár}$$

perturbált energia

$$E_{aa}^{(1)}=C_{aa}\quad\text{Coulomb-integrál}=\langle\Psi_{aa}|V|\Psi_{aa}\rangle$$

perturbációszámítás első rendjében ${}^1E_{aa}=2E_a+C_{aa}$

gerjesztett állapotok $\Rightarrow$ triplet $m=-1,0,1$

$\Rightarrow$ singlett $m=0$

perturbálatlan Hamiltoni sajátfv-ekkel tudunk dolgozni

első rendű perturbációszámítás

$${}^{1,3}E_{ab}={}^{1,3}E_{ab}^{(0)}+{}^{1,3}E_{ab}^{(1)}$$

$$E_{ab}^{(0)}=E_a+E_b$$

perturbált energia ${}^{1,3}E_{ab}^{(1)}=\langle{}^{1,3}\Psi_{ab}|V|{}^{1,3}\Psi_{ab}\rangle=\ldots=$

$$=C_{ab}\left(\begin{matrix}+\\-\end{matrix}\right)K_{ab}$$

(+: triplett, −: singlett)

cserelölködési integrál Pauli-elv miatt

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

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

$^1E_{1s,2s} > {}^3E_{1s,2s}$

megmaradó mennyiséget Ke Hamilton-i esetén

L^2, L_z, S^2, S_z

(1s)(2s) $\quad l=0 \quad E_{1s}+E_{2s}$ perturbálatlan energia
(1s)(2p) $\quad l=1 \quad E_{1s}+E_{2p}$

$S=0$ szinglet
$S=1$ triplet $\Big\}$ 16 állapot összesen

	l	m	S	m_S	
^1S	0	0	0	0	1 db
^3S	0	0	1	-1	3 db
^3S	0	0	1	0	
^3S	0	0	1	1	
^1P	1	-1	0	0	3 db
^1P	1	0	0	0	
^1P	1	1	0	0	
^3P					9 db
					16 db

különböző sajátértékekhez tartozó sajátvektorokkal szendvicselve a $\mathcal{H}$-t az off-diagonális mátrixelemek $\emptyset$-ek. $\Rightarrow$ az előző 16 állapot különböző $\Rightarrow$ diagonális mátrix

L^2, L_z, S^2, S_z szimultán sajátfüggvények

perturbált energia különböző szinglet és triplet esetben $\rightarrow$ a, b állapotokra is lehet számolni

pl: $^1E_{1s,2s} > {}^3E_{1s,2s}$ $\quad$ $^1E_{1s,2p} > {}^3E_{1s,2p}$

$C_{1s,2s}, K_{1s,2s}$ $\quad$ $C_{1s,2p}, K_{1s,2p}$

Spin-pálya kölcsönhatás:

relativisztikus korrekció $\rightarrow$ Dirac-egyenletből lehet tisztességesen $\rightarrow$ most kvalitatíve

elektron pályamozgásból származó mágneses momentuma

Bohr-magneton: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}$$

Spinből származó mágneses momentum

$$\vec{\mu}_S = -\mu_B g \frac{\vec{S}}{\hbar}$$ (Stern-Gerlach)

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

spin-pálya kölcsönhatás eredete:

$\mathcal{H}_{sp} = -\frac{1}{2}\vec{\mu}_s \vec{B}$ → amit az elektron érez

↳ Thomas - korrekció

sztatikus elektromos tér az elektron szempontjából nem sztatikus ⇒ mágneses tér

... $\underline{B} = \frac{1}{mc^2 e}(\nabla V \times \underline{p})$

↑ magpotenciál (nem feltétlen $1/r$ - es)

spin-pálya Eh.: $g = 2$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ esetén

$$\mathcal{H}_{sp} = -\frac{1}{2mc^2 e}\vec{\mu}_s(\vec{\nabla}V \times \vec{p}) = \frac{\mu_B}{mc^2 \hbar e}\vec{S}(\vec{\nabla}V \times \vec{p})$$

centrális erőtérben:

$$\vec{\nabla}V(r) = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|}\frac{dV(r)}{dr}$$

$$\Rightarrow \mathcal{H}_{sp} = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV(r)}{dr}\right)\vec{L}\vec{S}$$ → egy elektron esete

Bohr - modell alapján becsüljük meg a korrekció nagyságrendjét

Spin-pálya kölcsönhatás esetén jó kvantumszám a teljes impulzusmomentum lesz $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$

J^2, J_z, L^2, S^2 maradnak kommutálók

$[\mathcal{H}_{sp}, L_z] \neq 0$, $[\mathcal{H}_{sp}, S_z] \neq 0$

$j = l_j + \frac{1}{2}$, $j = l_j - \frac{1}{2}$ esetére külön L^2, S^2, J^2 sajt-ra

$\vec{L}\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - S^2 - L^2)$ alakra írható

módosítani kell a hullámfüggvényt is

az energiaszinten felhasadnak

ha $l = 0$ akkor nincs felhasadás

kiválasztási szabályok

$$\Delta l = \pm 1 \ , \ \Delta j = 0, \pm 1$$

nátrium D vonala

$l = 0$ esetén nincs felhasadás, csak eltolódás, de ahhoz kell Dirac-elmélet

$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r}$ potenciálra analitikus

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

$E_{sp} \approx \frac{e_0^2}{a_0} \alpha^2 \frac{Z^4}{4n^5}$

hidrogénspektrummal más relativisztikus korrekciók hasonló nagyságrendűek

→ S P D

→ — = = minél nagyobb n-re

= $^{3/2}_{1/2}$ kisebb felhasadás p

— pályán, d-n is kisebb

numerikus példák: $\frac{1}{cm}$ egységekben számolunk

$\left[\frac{E}{hc}\right] = \frac{1}{cm}$ pl: Li-szerű ion $R = \ldots = 109737 \frac{1}{cm}$ Rydberg

$T_{2p} = R\frac{Z_{2p}^2}{4}$ → effektív magtöltés!

$\delta T_{2p}^{\text{számolt}} = R\frac{\alpha^2 Z_{2p}^4}{n^3 l(l+1)}$

	számolt (1/cm)	mért (1/cm)
Li	0,338	0,395
Be^+	6,61	6,39
B^{2+}	34,3	32,1

nagyságrendben jó ~5% hibát különbséget okoz lehet

↳ elsőrendű perturbációszámítás

↳ effektív magtöltés

↳ $1/r$-es potenciál

a többi elektronnal mi van

Spin - pálya kölcsönhatás részecske - rendszere

$H_{sp} = \sum_{i=n}^{N} \underline{A}_i \underline{S}_i$ $\quad \underline{A}$: pszeudovektor

$\underline{J}$ mozgásállandó

független részecskéit feltételezése esetén

$$H_{sp} = \frac{\mu_0}{mc^2\hbar e} \sum_i \underline{S}_i (\underline{\nabla}_i V(r_i) \times \underline{p}_i)$$

centrális erőtér (egy mag)

$$H_{sp} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} (\underline{L}_i \underline{S}_i)$$

Impulzusmomentum tulajdonságai

kommutátorok, sajátértékek, állapotok

adott L, S esetén J sajátállapotok

L^2 irreducibilis $l=0$ - s tenzorop. $\Rightarrow$ skalárop.

$l=1$ - es $\Rightarrow$ vektoroperátor

Wigner + Eckart tétel: (általánosságban)

irreducibilis tenzoroperátor mátrixelemeit kell kiszámolni $\Rightarrow$ mindig szétesik így

$$\langle \eta J m | T_{L,M} | \eta' J' m' \rangle = C^{J',L,J}_{m',M,m} \underbrace{\langle \eta J \| T_L \| \eta' J' \rangle}_{\text{redukált mátrixelem}}$$

Clebsch - Gordon éh.

Skalároperátorok:

J_x, J_y, J_z - vel kommutál, $J_\pm$ - szal is, J^2 - tel is

skalároperátor mátrixelemei olyanok, hogy

J - t nem változtatják és a reláció

is legyen egyforma

$$Q_s |n J m\rangle = \sum_{n'} \sum_{J'} \sum_{m'} |n' J' m'\rangle \langle n' J' m' | Q | n J m \rangle =$$

$J = J'$, $m = m'$

$$= \sum_{n'} |n' J m\rangle \langle n' J m | Q_s | n' J m \rangle$$

$\hat{J}_-$ - sel hatva $\Rightarrow$ $\langle n, J, M | Q_s | n', J, M \rangle = \langle n, J, M-1 | Q_s | n, J, M-1 \rangle$

J, M - től diagonális mátrixelem független M - től

pl: Hamilton sajátértéke nem függhet M-től

Vektoroperátorok $\rightarrow$ megfelelő kommutátorok

impulzusmomentum sajátállapotok között a mátrixelemek

$$\hat{\underline{V}} = \frac{\langle \hat{\underline{V}} \hat{\underline{J}} \rangle}{\langle \hat{J}^2 \rangle} \hat{\underline{J}}$$

precessziós mozgás miatt (időátlagban) 10.20.

helyettesíthető, de csak egy imp. mom. sajátállapotai között

$\langle \hat{\underline{V}} \hat{\underline{J}} \rangle$ skalárop. várható értéke független az M értékétől

$\langle \hat{J}^2 \rangle = \hbar^2 J(J+1)$

$$\langle JM' | \hat{V} | JM \rangle = \langle J \| \hat{V} \| J \rangle \langle JM' | \hat{J} | JM \rangle$$

ugyanaz! nem függ M, M' - től

$\hat{J}$: Wigner - Eckhart tétel spec. esete vektorop.-ra

$$\langle JM | \hat{\underline{J}} \hat{\underline{V}} | JM \rangle = \ldots$$

Összhatáson teljes rendszert J-t nem írunk, mert azt egy op. sem változtatja csak vektort

$$\ldots = \hbar^2 J(J+1) \langle J \| \hat{V} \| J \rangle$$

(le akarjuk vezetni a helyettesítés érvényességét)

Atomi szintek jellemzése (összefoglalás)

(minden állítást igazolni kéne pl. H - val)

$\hookrightarrow$ L-S mód szerint

spin-pálya mellett is triplett, singlett stb.

$\hookrightarrow$ spin-pálya perturbációként LS csatolás

↳ $L_z, (S_z)$ - től nem függ a spektrum, ment a $\hat{\mathcal{H}}$ skalároperátor ($\hat{\mathcal{H}}$ nem függ S_z -től) első rendben

↳ első rendben $\hat{\mathcal{H}}_0$ diagonalizálás

$L^2\ L_z\ S^2\ S_z \longrightarrow L^2\ S^2\ J^2\ J_z$

bárisz bérisz

⇒ eltolódás

finomszerkezet nívó felhasad $\nearrow$ 5 szörös / $\rightarrow$ 3 szoros / $\searrow$ 1 szeres nívóra

↳ multiplicitás $J = |L-S|, \dots, L+S$

$S<L$ $L-S, \dots, L+S$ $2S+1$

$L<S$ $S-L, \dots, L+S$ $2L+1$

Hiperfinom szerkezet:

$\hat{\underline{F}} = \hat{\underline{J}} + \hat{\underline{i}}$ $\hat{\underline{i}}$ = magspin

↑ eljárás mp. mom. operátor

$i = \frac{3}{2}$ ^{23}Na

$l = 0 \rightarrow$ (s pályán $\overset{\text{külső egyszerű}}{\text{v}}$ elektron) $\Big\} J = \frac{1}{2}$

$s = \frac{1}{2}$ ↗

$F = 2$ vagy $F = 1$

Spinpálya csatolás független rendszerre:

$$\hat{\mathcal{H}}_{sp} = \sum_{i=1}^{N} \xi(r_i)(\hat{\underline{L}}_i \hat{\underline{S}}_i)$$

Hogyan jutunk el [redacted]?

ζ nem csak elektronkonfigurációtól függ

minden nívóra egyforma

$$\langle \hat{\mathcal{H}}_{sp} \rangle = \frac{\zeta}{2}\hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

J^2, J_z, L^2, S^2 sajátfüggvényei terében ugyanezt lehet Wigner-Eckhart tétellel

Landé - féle intervallum szabály

$$\Delta E_{sp} = E(J) - E(J-1) = \underbrace{\zeta}_{\sim 100\,\frac{1}{cm}} J$$

11.03.

ζ számolható triplet p felhasadásból is

$$\zeta = \left[{}^3P_1 - {}^3P_0 \right] (cm^{-1}) \quad \text{v.} \quad \zeta = \frac{1}{2}\left[{}^3P_2 - {}^3P_1 \right] (cm^{-1})$$

↳ majdnem tökéletes

Be-nál a spinpálya kölcsönhatással összemérhető egyéb relativisztikus korrekciók lépnek fel, ezért a számolások $Z = 80$ fölött már nem jók a perturbációként tekintett spin-pálya kölcsönhatás

Hiperfinom szerkezet:

$$\hat{\underline{F}} = \hat{\underline{J}} + \hat{\underline{i}} \qquad \hat{\mathcal{H}}_{hip} = a\, \hat{\underline{i}}\, \hat{\underline{J}}$$

$$\frac{1}{2}\left(F^2 - J^2 - i^2\right)$$

bázis L^2, S^2, J^2, F^2, i^2 sajátállapotok

Itt is lehet intervallum szabály

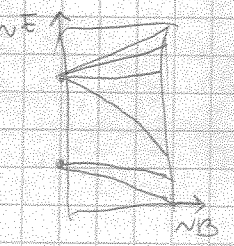
$S = \frac{1}{2}$ $\quad {}^6Li \rightarrow (1s)^2(2s)$

$l = 0$

$j = \frac{1}{2}$

$i = 1$

$F \begin{cases} \frac{3}{2} & m_F = -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \\ \frac{1}{2} & m_F = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \end{cases}$



hiperfinom 1000-ször kisebb, mint a spinpálya

Atomok mágneses térben:

Zeemann-felhasadás

Zeemann-tagok, spin-pályacsatolás, Hamiltoni

⇒ 3 féle energiatag

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

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

$-e$

$\underline{A}(\underline{r}) = \frac{1}{2}(\underline{B} \times \underline{r})$ homogén $\underline{B}$ térhez

$\underline{p} = -i\hbar\nabla$

$(\underline{p} - q\underline{A})^2 = p^2 - q(\underline{A}\underline{p} + \underline{p}\underline{A}) + q^2\underline{A}^2 =$

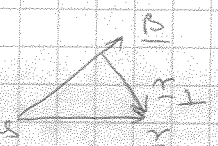
$= p^2 - q(\underline{r} \times \underline{p})\underline{B} + \frac{q^2}{4}\{(\underline{B}\underline{B})(\underline{r}\underline{r}) - (\underline{B}\underline{r})(\underline{B}\underline{r})\}$

$B^2 r_\perp^2$

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

lineáris Zeemann

kvadratikus Zeemann



ha van spin

$-\vec{\mu}\underline{B}$

$\vec{\mu} = \mu_B(\underline{L} + g_e\underline{S})\frac{1}{\hbar}$ $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ $g_e \approx 2$

Tfh. spin-pálya elhanyagolható

mágneses tér viszonylag kicsi ⇒ csak lineáris Zeemann ⇒ normális Zeemann-effektus

$\langle n l m_l m_s | -\vec{\mu}\underline{B} | n l m_l m_s \rangle = \frac{e\hbar}{2m}(m_l + 2m_s)B = \mu_B B(m_l + 2m_s)$

$m_s = \pm\frac{1}{2}$ elektron rendszerre

$\mathcal{H} = \ldots$

Ugyanez a képlet $m_l \to M_L$ összes impulzusmomentum

$m_s \to M_S$

Kvadratikus tag becslése:

$$\frac{\frac{Ze^2}{12m}B^2\langle r^2\rangle}{\frac{eB\hbar}{2m}} = 10^{-9}\,ZB(\text{Gauss})$$

↳ atomokban elhanyagolható (<10T) tereknél

Anomális Zeeman:

olyan tér, hogy (normális $E_{sp} \ll E_{máj} \ll E_{LS}$)

$E_{máj} \ll E_{sp} \ll E_{LS}$

elsőrendű perturbációszámítás

perturbáló operátor $\langle \frac{\mu_B B}{\hbar}(L_z + 2S_z)\rangle$

ezt most másik bázison kell venni: J^2, J_z, L^2, S^2

$= \mu_B B g_j M_j$

↑ Landé-faktor

j_z szerint degeneráció szűntethető meg

hogyan jön ez ki:

$\langle L_z + 2S_z\rangle \doteq \langle J_z + S_z\rangle = \hbar M_j + \langle S_z\rangle$ ← J^2, J_z sajátállapotok bázisa

$\underline{S} = \frac{\langle \underline{S}\,\underline{J}\rangle}{\langle J^2\rangle}\underline{J}$ impulzusmom. sajátállapotok

Ezért

$$\langle S_z\rangle = \frac{\hbar M_j}{\hbar^2 J(J+1)}\langle \underline{J}\,\underline{S}\rangle$$

$$\underline{J}\,\underline{S} = \left(J^2 - L^2 + S^2\right)\frac{1}{2}$$

$$\langle \underline{J}\,\underline{S}\rangle = \frac{1}{2}\hbar^2\left(J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)\right)$$

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

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

↑ ez a

lineáris függés, de függ S, L-től

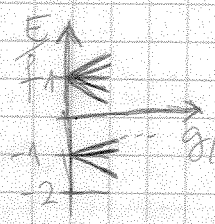
^3P állapotok Zeemann-felhasadása

$J = 0, 1, 2$

$\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$

$1 \quad 3 \quad 5$ szörös degeneráció

egyszerre diagonalizáljuk a spinpálya és a J_z tagot numerikusan



9 nívó elkezd beszűkülni

7 nívóba → egyre nagyobb térnél eltűnik a spinpálya 2h.

$M_L + 2M_S$ lehet: $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \Rightarrow$ 7 nívó

↳ normális Zeemann

Zeemann-effektus magspin figyelembevételével

hasonlóan kell csinálni

miért nem egyenes? → két tag versenyzéséből jelenik meg

$\underline{\mu} = \underline{\mu}_{el} + \underline{\mu}_{mag} \approx \underline{\mu}_{el}$ (mert 1800-szor kisebb

$\langle \mathcal{H}_{mag} \rangle = - \langle \underline{\mu} \underline{B} \rangle = g_F \mu_B B M_F^a \quad \mu_{mag})$

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

Sűrűségeloszlás és páreloszlás azonos részecskék rendszerében

sűrűség: → mi a valószínűsége, hogy találok egy részecskét ott (mindegy melyiket)

$$\langle \hat{\rho}(\underline{r},s)\rangle_{\psi,\dots} = N \sum_{s_2 \dots s_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \left| \Psi(\underline{r},s,\underline{r}_2,s_2,\dots,\underline{r}_N,s_N)\right|^2$$

páreloszlás - operátor:

$$\hat{P}(\underline{r},s,\underline{r}',s') = \sum_{i,j=1 \atop i\neq j}^{N} \delta(\underline{r}-\underline{r}_i)\,\delta_{s,s_i}\,\delta(\underline{r}'-\underline{r}_j)\,\delta_{s',s_j}$$

$$P(\underline{r},s,\underline{r}',s') = N(N-1) \sum_{s_3 \dots s_N} \int d^3r_3 \dots d^3r_N \left|\Psi(\underline{r},s,\underline{r}',s',\underline{r}_3,s_3,\dots,\underline{r}_N,s_N)\right|^2$$

sűrűségmátrix:

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

↓

diagonális eleme a sűrűség

külső potenciál operátorral

$$\hat{V}_{\psi,\dots} = \int d^3r\, V(\underline{r})\,\hat{\rho}(\underline{r})$$

$$\langle \Psi, \hat{V}\Psi\rangle = \int d^3r\, V(\underline{r})\,\rho(\underline{r})$$

kölcsönhatási energia:

$$\hat{\mathcal{H}}_1 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1 \atop i\neq j}^{N} v(\underline{r}_i,\underline{r}_j)_{\psi,\dots} = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r'\, v(\underline{r},\underline{r}')\,\hat{P}(\underline{r},s,\underline{r}',s')$$

$$\langle \Psi, \hat{\mathcal{H}}_1 \Psi\rangle = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r'\, v(\underline{r},\underline{r}')\,P(\underline{r},\underline{r}')$$

① Független Bose - részecskék alapállapota:

$s=0$

$$\Psi(\underline{r}_1,\dots,\underline{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \varphi(\underline{r}_i) \qquad \int d^3\underline{r}\,|\varphi(\underline{r})|^2 = 1$$

↖ nincs kölcsönhatás

$\rho(\underline{r}) = \langle \Psi, \hat{\rho}(\underline{r}) \Psi \rangle = \ldots = N |\varphi(\underline{r})|^2$

———— egyrészecske

———— mód

$\overset{\circ\circ\circ}{1\,2} \ldots \overset{\circ}{N}$ alapállapot

mindegyikét ugyanaz a hullámfv-e

(kölcsönhatási energia átlagértéke $\langle \Psi, \hat{H}_1, \Psi \rangle$) M.10.

nem kölcsönható Bose-rendszer alapállapota

0 hőmérsékleten tetszőleges számú alatban

$s=0$ spin

$\frac{N-1}{N} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}') = P(\underline{r}, \underline{r}')$

stb.

② Slater-determinánsra alapú fermion hullámfv-re

$\varepsilon_{i_1 \ldots i_N}$ azonosságokra van szükség

$$\sum_{i_1 \ldots i_N = 1}^{N} \varepsilon_{i_1 \ldots i_N} \varepsilon_{j_1 \ldots i_N} = N!$$

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

sűrűségmátrix egy Slateres hullámfv-re

sor-sor számolás

$$\rho(\underline{r}, s, \underline{r}', s') = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \varphi_i^*(\underline{r}, s) \varphi_i(\underline{r}', s')$$

↑ betöltési szám beleírható, ill. kiterjeszthető az összes φ-re

sűrűség $\rho(\underline{r}, s) \xrightarrow{\int}$ összes lhf. egyformán járulékot ad

páreloszlás fv.

$P(\underline{r}, s, \underline{r}', s')$ = Coulomb-szerű és kicserélődési szerű járulék

$= \rho(\underline{r}, s) \rho(\underline{r}', s') - \varrho(\underline{r}, s, \underline{r}', s') \varrho(\underline{r}, s, \underline{r}', s')$

nincs korreláció a különböző spinállású részecskék között → Pauli elv

$P(\underline{r},s,\underline{r}',s') = 0$, ha $\underline{r}=\underline{r}'$ $s=s'$

de ha $\underline{r}\neq\underline{r}'$ akkor nem triviális

a tölcsönhatási energia átlaga $\langle\Psi|\hat{R}_1|\Psi\rangle = C-K$

átírható a ξ-s alak: $C=\frac{1}{2}\sum_{ij} n_i n_j \langle ij|v|ij\rangle$

egy Slaterres esetben $K=\frac{1}{2}\sum_{ij} n_i n_j \langle ij|v|ji\rangle$

$$\langle ij|v|kl\rangle = \sum_{ss'}\int d^3r\, d^3r'\, \phi_i^*(\underline{r},s)\phi_j^*(\underline{r}',s')\, v(\underline{r},\underline{r}')\,\phi_k(\underline{r},s)\phi_l(\underline{r}',s')$$

spec eset $\psi_1(\underline{r},s) = \phi_a(\underline{r})\times\begin{cases}\alpha(s)\\ \beta(s)\end{cases}$

$\psi_2(\underline{r},s) = \phi_b(\underline{r})\times\begin{cases}\beta(s)\\ \alpha(s)\end{cases}$

$\langle ij|v|ji\rangle = \ldots$ = kicserélődési tag csak azonos spinállások között van

Zárt héjak esetén

$\phi_{nlm}(\underline{r}) = \frac{1}{r}R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$

$\phi(\underline{r},s) = \phi(\underline{r})\begin{cases}\alpha(s)\\ \beta(s)\end{cases}$

fordulnak elő az összes m adott l esetén α-val és β-val is

$(2l+1)$ db $\times$ 2



$$\sum_{m=-l}^{l} Y_l^{m*}(\vartheta_1,\varphi_1)\,Y_l^{m}(\vartheta_2,\varphi_2) = \frac{2l+1}{4\pi}P_l(\cos\vartheta)$$

sűrűségmátrix erre az esetre: ...

invariáns forgatásra mert csak $\cos\vartheta$-tól függ

$\xi(\underline{r},s)$, $e(\underline{r},s,\underline{r}',s')$, $P(\underline{r},s,\underline{r}',s')$ is ha csak bezárt héj van forgásinvariáns

Variációs elv

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi, \hat{H}\Psi \rangle}{\langle \Psi, \Psi \rangle} = \text{valós szám}$$

$\hat{H}$ a Hamiltoni, hermitikus

$\forall \tilde{\Psi}$-ra, melyre $\delta E[\tilde{\Psi}] = 0$ kielégíti a Schrödinger-egyenletet: $\hat{H}\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi}$

bizonyítás: .....

fontos tétel: tetszőleges Ψ-re $E[\Psi]$ mindig nagyobb vagy egyenlő, mint a rendszer E_0 egzakt alapállapoti energiája:

$$E_0 \leq E[\Psi]$$

ell: spektrum alulról korlátos legyen

bizonyítás triviális

Gerjesztett állapotra variációszámítás:

a variációs módszer-ket az alacsonyabb gerjesztett állapotra ortogonalitásnak kell lennie

általában szimmetriai okokból lehet garantálni hogy a gerjesztett állapot pl. lesz biztosan E_N

$$\Psi = \Phi - \sum_{n=0}^{N-1} x_n \langle X_n, \Phi \rangle$$

Φ: tetszőleges, X_n: egzakt Schrödinger-állapot

$n=0$-tól $N-1$ komponenseket nem tartalmaz Ψ

$$\langle \Psi, H\Psi \rangle \geq E_N \langle \Psi, \Psi \rangle$$

Ritz-módszer:

megszorított fv-téren dolgozunk

Ψ tartalmaz $a_1, \dots, a_n$ szabad paramétereket

$E[\Psi] = E(a_1, \dots, a_n)$

ránézünk $E(a_1, \dots, a_n)$ fv-t $a_1, \dots, a_n$ szerint

E_0 felső korlátját kapjuk

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0$$ egyenletekből $a_{10}, \dots, a_{n0}$

$E_0(a_{10}, \dots, a_{n0})$ ↳ sok baj van

a) nem tuti minimum → lehet loc. max

b) több loc. min is lehet

numerikus módszerekkel lehet sok baj

Független részecske modell bozonokra

Erős kölcsönhatás esetén az N részecske hullámfüggvénye nagyon messze a ~~szabadrészecske~~ nem kölcsönhatóból

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(\underline{r}_i) \right] + \frac{1}{2}\sum_{i+j=1}^{N} w(\underline{r}_i - \underline{r}_j)$$

$\int |\varphi(\underline{r})|^2 d^3r = 1$ ~~kényszer~~ mellett $\Psi = \varphi(\underline{r}_1)\varphi(\underline{r}_2)\dots\varphi(\underline{r}_N)$

~~variációszámítással~~ φ-re írjuk fel a variációszámítást, de N nem sorozat alatti

az alapállapotot próbáljuk meghatározni 11.17. variációszámítással keressük a legjobban közelítő egyrészecskés hull.-t.

Kényszer $\int |\varphi(\underline{r})|^2 d\underline{r} = 1$

függvényre szánt egyenletet minimumkeresésnél $\langle \Psi, \mathcal{H}\Psi \rangle$ -t kiszámoljuk

φ-re vonatkozó egyenletet ebből: (Lagrange-multiplikátor módszer)

$$\frac{\delta\left[\langle \Psi, \mathcal{H}\Psi\rangle - E\left[\int |\varphi|^2 d\underline{r} - 1\right]\right]}{\delta\varphi^*(\underline{r})} = 0$$

$$\frac{\delta}{\delta\varphi^*(\underline{r})}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}N\int d^3\underline{r}'\,\varphi^*(\underline{r}')\Delta\varphi(\underline{r}')\right) = *$$

$$\frac{\partial\varphi^*(\underline{r}')}{\partial\varphi(\underline{r})} \to \delta(\vec{r}-\vec{r}') \Rightarrow \text{elvégezhető az integrál}$$

$$\Rightarrow * = -\frac{\hbar^2}{2m}N\Delta\varphi(\underline{r}) + NV(\underline{r})\varphi(\underline{r}) + N(N-1)\varphi(\underline{r})\int d^3\underline{r}'\,\varphi^*(\underline{r}')\times$$

$$\times w(\underline{r}-\underline{r}')\varphi(\underline{r}') = E\varphi(\underline{r})$$

↑ két ilyen tag jött ki ezért eltűnt a $\frac{1}{2}$

E és $\varphi(\underline{r})$ ismeretlen

nem lineáris Schrödinger-egyenlet

azt az E megoldást kell választani, ami tudja a kényszert

alapállapot $\mu = \frac{E}{N}$, $\varphi(r)\sqrt{N} = \Phi(r)$, $\int d^3r\, |\Phi(r)|^2 = N$

↑ zérus hőmérsékletű kémiai potenciál

↑ kondenzátum hullámfüggvénye

$N \sim 10^5 \div 10^8$ $(10^{23}) \Rightarrow \frac{1}{N} \approx 0$

atom - atom potenciál karakterisztikus távolsága kisebb sokkal, mint az átlagos atom - atom távolság

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

a: az s-hullámú szórási hossz

(izotróp szórás kis energián)

⇒ integrált elvégezve lokális tag

Gross - Pitaevskii egyenlet (törvényekre találtak ki)

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

Hartree - Fock (fermionokra az előzőt)

variációs hfv. Slater - determinánsos alakú

feltételezzük: az N részecskés állapot 1 Slater-vel leírható

legjobban közelítő 1 Slater alakú N részecskés hullámfv-t aranyos megtalálni → N φ_i fv. ismeretlen + egyszerű az ortogonalitásból

$$\sum_s \int d^3r\, \varphi_i^*(r,s)\,\varphi_j(r,s) = \delta_{ij} \quad i,j = 1 \dots N$$

+ ⇒ N^2 ismeretlen

$E_F = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle\varphi_i|\varphi_j\rangle$

↑ Lagrange - multiplikátorok

$\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \dots$ 3 tag $\frac{1}{r_{ij}}$ Coulomb - tag, kicserélődési tag

Elektronok kölcsönhatási tag

E_{HF} -t variáljuk $\varphi_i^*(r,s)$ szerint

$i = 1 \dots N$ egyenlet $\quad s = \pm 1$

ugyanezt a funkcionálderiváljuk $\varphi_i(r,s)$ szerint is

mert a sok Lagrange multiplikátor miatt érdemes

$$0 = \sum_{j=1}^{N} \left(\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^* \right) \varphi_j(r,s) \quad \Leftarrow \quad (1) + (2)^*$$

$\varphi_j(r,s)$ - ek lineárisan függetlenek $\Rightarrow \varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^* = 0$

$\Rightarrow$ ε mátrix unitér traffóval diagonizálható

jobb oldalra $\varepsilon_i \varphi_i(r,s)$ ennél $\Rightarrow$ N db Lagrange-multiplikátor N^2 helyett

N db nemlineáris egyenlet

Ezek a megoldás nélküli Hartree-Fock-egyenletek

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \varphi_i(r,s) + \sum_{j=1}^{N} \sum_{s'} \int d^3 r' \, \varphi_j^*(r,s') \, v(r-r') \, \varphi_j(r',s') \, \varphi_i(r,s) -$$

$$- \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N} \sum_{s'} \int d^3 r' \, \varphi_j^*(r,s') \, v(r-r') \, \varphi_i(r',s') \, \varphi_j(r,s) = \varepsilon_i \varphi_i(r,s)$$

$U_k(r)$ effektív sot-ből eredő

kicserélődési tag

furcsa nemlineáris operátor

$\hat{K}_k \varphi_k(r,s)$

$j \neq k$ -t el lehet engedni mert kicsi

$U_k(r)$, $\hat{K}_k$ kicserélhető k-függetlenre

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

$$U(r) = \int d^3 r' \, v(r-r') \, \varrho(r')$$

$$\hat{K} \varphi_k(r,s) = \sum_{s'} \int d^3 r' \, \varrho(r,s,r',s') \, v(r-r') \, \varphi_k(r',s')$$

$$\varrho(r,s,r',s') = \sum_i n_i \varphi_i^*(r,s') \, \varphi_i(r,s)$$

$$\rho(r,s) = \varrho(r,s,r,s)$$

$$\varrho(r) = \sum_s \varrho(r,s)$$

numerikus megoldás lépései ... iteráció

$H^{HF} \varphi_\varepsilon(\vec{x}, s) = \varepsilon_\varepsilon \varphi_\varepsilon(\vec{x}, s)$ sajátértékegyenletet kell megoldani → végtelen sok lesz a megoldás amit kisszorzatjuk megint $g(\vec{x}, s, \vec{x}', s)$-be és újra megoldjuk a sajátértékegyenletet és így tovább

Zárt héj spinfüggő részek kiesnek ha függvénye

$H^{HF}_{zh} \Phi_\varepsilon(\vec{x}) = \dots$

$g(\vec{x}, \vec{x}')$ pozitívszimmetrikus és $v(\vec{x} - \vec{x}')$ is

$\dots \Rightarrow \Phi_\varepsilon(\vec{x}) = \frac{1}{r} R_\varepsilon(r) Y^{m_\varepsilon}_{l_\varepsilon}(\vartheta, \varphi)$

↑ csak erre a $\vec{r}$-re lehet felírni a Hartree-Fock egyenletet

+1 elektron közelítés, ami pl eredményt ad csak a külsőre adjuk meg újra az egyenletet

Hartree közelítés tönkreelektronokra volt első antiszimmetrizálás nélkül $K_\varepsilon = 0$

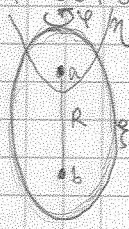
Hund szabályok

Molekulák elektronszerkezete

→ adiabatikus közelítés → magok rögzítve vannak

→ H_2^+ ion elliptikus koordinátáit kell kiszámítani

hengerkoordináták $\xi, \varphi, z \longrightarrow \xi, \eta, \varphi$



$\varphi = \varphi$

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

elliptikus koordinátánál $\Psi = X(\xi)\,Y(\eta)\,P(\varphi)$

hpr-nyel a Schrödinger szeparálható

Kétatomos molekulák szimmetriái

forgatás: $\sigma, \pi, \delta, \phi$ egyelektronállapotok

$\Sigma\ \Pi\ \Delta\ \Phi$ teljes konfiguráció → L_z

tükrözés: ± 1 → Σ^+ σ_v sajátértékek

↳ Π^-

ha két mag azonos → inverzió ± 1 → gerade hpr. Σ_g^+

↳ ungerade Π_u^-

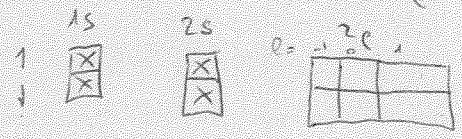
tükrözés felületekre ± 1

↳ Σ_g^+

^{12}C – a alapállapota a Hund-szabályok

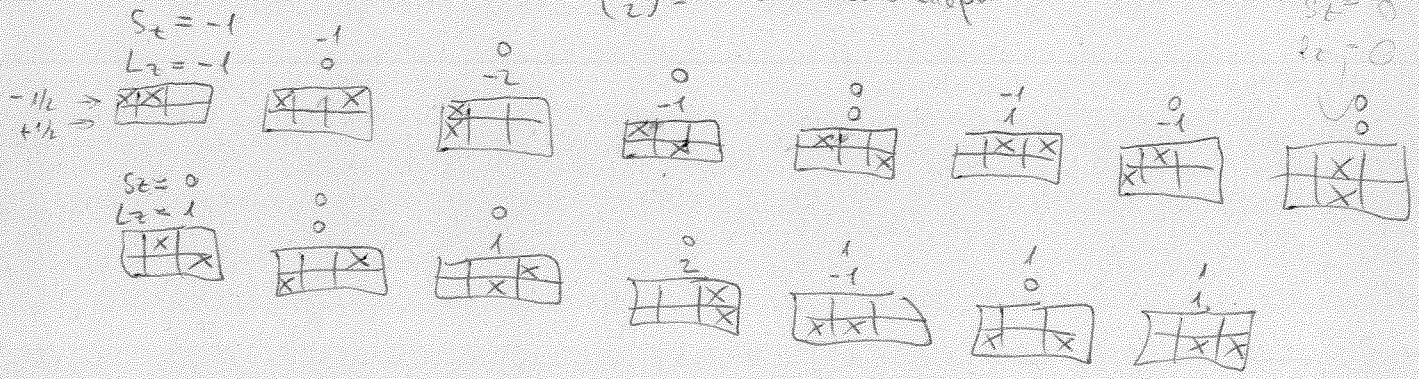
$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$

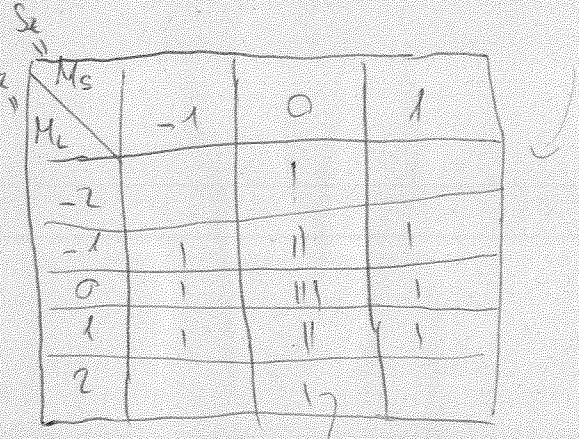
↳ 1s-ben állapot



↳ Ennyire hét elektront tenni be

$\binom{6}{2} = 15$ különböző állapot





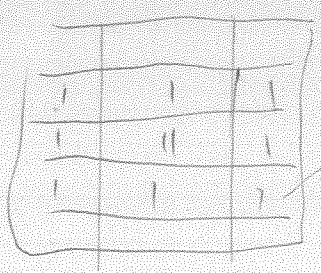
lány darab olyan van

5 db $L=2, S=0$
9 db $S=L=1$
1 db $S=L=0$
} állapot

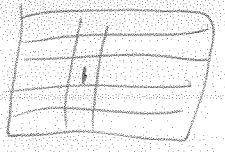
$S=0$ mivel gyökre v. bolva fejlődik mivel ad
de ne L_+ hatásával ad-s nem $\Rightarrow L=2$

(rendben $\Rightarrow$) ne L_- léptetem ... $\Rightarrow |2\,0\rangle \dots L_-|2\,0\rangle \dots L_-^4|2\,0\rangle \Rightarrow$ 5 db állapot

ne ant az 5 állapot most nem nem jelen



$S=1$
$L=1$
} S-ből L-ből lépkedek 3×3 állapot
→ ennyi is lehetőség



$\Rightarrow S=L=0$

Első Hund-szabály alapján

S	L	állapotok
0	0	1 db
0	2	5 db
1	1	9 db

→ 1 Hund-szabály: $S = 1$

mivel más lehetőség ⇒ nem kell alkalmazni a második Hund-szabályt.

$J = 0, 1, 2$

→ 3. Hund-szabály: $J = 0$

⇓

$^3P_0$ az alapállapota

Nitrogén: $N = (1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$

max spin ⇒ $\uparrow\uparrow\uparrow$ (m_l: 1, 0, −1)

⇒ $L = 0$ akkor csak

$^4S_{3/2}$ ⇒ nitrogén alapállapota

---

ionos kép: $\phi_{1s}(a,1)\,\phi_{1s}(a,2)$ ⇒ egyes elektron egyenlő hely-ben

⇒ kovalens kép az ionos többi

Többatomos molekulák

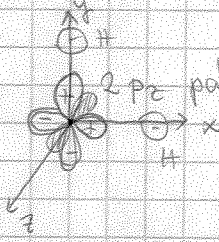
Víz: O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4 \rightarrow {}^3P_2$ H: $(1s)$

$\Downarrow\uparrow\uparrow \Rightarrow S=1$

m_l: −1 0 1

↑ [X][X][X] s és l max. legyen

↓ [ ][ ][X]



és p_y és p_x pálya

p_x és p_y átfed a H 1s pályával

⇒ kötési pálya

⇒ 90°-os kötésszögű térre legyen molekulapályát konfigurálódja $\underbrace{(1s)^2(2s)^2(2p_z)^2}_{\text{nem vesznek részt kötésben}}(1s2p_x)^2(1s2p_y)^2$

kötőpályák

$\Psi(1s2p_x|\underline{r}) = c_1\Phi(1s_a|\underline{r}) + c_2\Phi(2p_x\,O|\underline{r})$ ↑↓ két e⁻

$\Psi(1s2p_y|\underline{r}) = c_1\Phi(1s_H|\underline{r}) + c_2\Phi(2p_y\,O|\underline{r})$ ↑↓ két e⁻

a kötés tengelyében mindkét molekulapálya σ

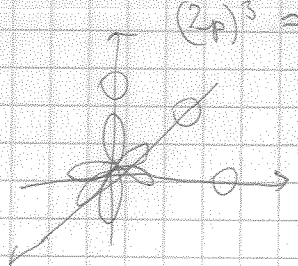
mert szög 104,5° ⇒ egyéb állapotokat is hozzá kell venni

Ammónia: NH_3

N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ H: $(1s)$

${}^4S_0$ állapot

$(2p)^3 \simeq (2p_x)(2p_y)(2p_z)$ mindhárom kötést adó pálya



ez 90°-os szögeket adna

mért 108°

Hibridizáció

Szén atom alapállapota $(1s)^2(2s)^2(2p)^2 \rightarrow {}^3P_0$

2 kompenzálatlan spinje van → 2 vegyértéke lehet, de tapasztalat szerint 4 -

lehet, hogy $(1s)^2\,(2s)(2p)^3$ $\uparrow\downarrow\ \uparrow\ \uparrow\uparrow\uparrow$ ^5S állapot

^5S távolsága az alapállapottól = 4,2 eV

ha nincs más atom jelen

ha van valami jelen H v. Cl pl.

a kötés fedezi a Ez állapot kis különbségét

és így lesz a legmélyebb állapot

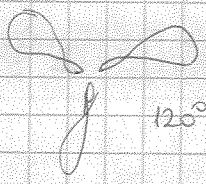
hibridizáció az s és p pályák keverését jelentő

lineárkombináció

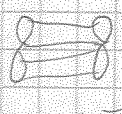
tetraéder $\times$ 104° alatti pályát sp^3 hibridizáció (gyémánt)

1s és 3p pályát keverünk

sp^2 hibridizáció → (grafit)



p_z a merőleges pályán az e^- → gyengébb kötés sík kötött

C_2H_4 $\quad H_2C=CH_2$  sp^2 +  p_z pályák is kötést tudnak létesíteni

σ típusú kötés szimmetrikus

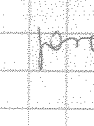
p_z pályák lineárkombinációja

π típusú

$\psi_1 =$

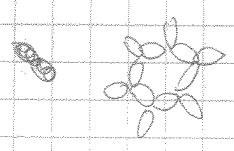
$\psi_2 =$

$\psi_3 =$

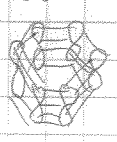


$(2p_x)(2p_y)$ pályák hibridizációja

C_6H_6 benzol



sp^2 és

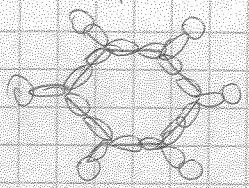


6 p_z pályák lineárkombinációjával mélyebb állapot delokalizált (π) elektronállapotot π pályák

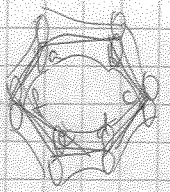
planáris molekula marad

6 fogású szimmetriatengelye van → 60°-os forgatásra → hasonló a sugárirányhoz → Bloch-tételhez hasonlóan tehe az új pályákat megkonstruálni

σ típusú kötések



p_z pályák



60°-os forgatás ciklikus 6 odrendű csoport

forgáscsoport sajátállapotot ~~~~ választhatunk

$\psi_n(\varphi + \frac{\pi}{3}) = e^{i\frac{\pi n}{3}} \psi_n(\varphi)$ ezt teljesítsük az a, b, c, d, e, f lokalizált pályákra

$$\psi_n(\varphi) = \sum_{q=a,b,c,d,e,f} e^{\frac{i n q \pi}{3}} \psi_q(r)$$

$$\psi_0(\vec{r}) = (\psi_a(\vec{r}) + \psi_b + \psi_c + \psi_d + \psi_e + \psi_f)$$

↑ a magra lokalizált p_z pálya

↓ ez tényleg invariáns 60°-os elforgatásra

$\psi_n(\vec{r}) = \psi_{p_z}(a, \vec{r})$

$1 = \int \psi_a^2(r)\, d^3r$ *

$S = \int \psi_a(\vec{r})\, \psi_b(\vec{r})\, d^3r$ } csak első szomszédokat

$0 \approx \int \psi_a(\vec{r})\, \psi_b(\vec{r})\, d^3r$ } jed át

$\psi_0(\vec{r})$ normálása $\frac{1}{\sqrt{6(1+2S)}}$

$$\psi_1(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{6(1+S)}} \left(\psi_a(\vec{r}) + e^{i\frac{\pi}{3}} \psi_b(\vec{r}) + e^{i\frac{2\pi}{3}} \psi_c(\vec{r}) + e^{i\frac{3\pi}{3}} \psi_d(\vec{r}) + \right.$$

$$\left. + e^{i\frac{4\pi}{3}} \psi_e(\vec{r}) + e^{i\frac{5\pi}{3}} \psi_f(\vec{r})\right)$$

$$\Psi_2(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{6(1-S)}}\left(\psi_a(\vec{r}) + e^{i\frac{2\pi}{3}}\psi_b(\vec{r}) + e^{i\frac{4\pi}{3}}\psi_c(\vec{r}) + e^{i\frac{6\pi}{3}}\psi_d(\vec{r}) + e^{i\frac{8\pi}{3}}\psi_e(\vec{r}) + e^{i\frac{10\pi}{3}}\psi_f(\vec{r})\right)$$

$$\Psi_3(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{6(1-2S)}}(a - b + c - d + e - f)$$

$\Psi_4 = \Psi_2^*$

$\Psi_5 = \Psi_1^*$

tfh: van $\mathcal{H}_{eff}$ ami az egyelektronpályákat veszi amiben már minden pot. benne van a π pályák is

$\langle a|\mathcal{H}_{eff}|a\rangle = \langle b|\mathcal{H}_{eff}|b\rangle = \ldots = Q$

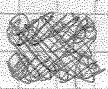
$\langle a|\mathcal{H}_{eff}|b\rangle = \langle b|\mathcal{H}_{eff}|c\rangle = \ldots = \beta$

$E_0 = \langle\Psi_0|\mathcal{H}_{eff}|\Psi_0\rangle = \frac{Q+2\beta}{1+2S}$

$E_3 = \frac{Q-2\beta}{1-2S}$ $\quad E_{2,4} = \frac{Q-\beta}{1-S}$ $\quad E_{1,5} = \frac{Q+\beta}{1+S}$

$Q<0$, $\beta<0$ } mert kötött állapot

spec.: $S \approx 0$ (jó közelítés)



$Q+2\beta$ legmélyebb



$Q+\beta$ $\quad E_{1,5}$ $\quad E_0$

benzol 6 π pályája

Hjéle energia

—— $Q-2\beta$

—— $Q-\beta$

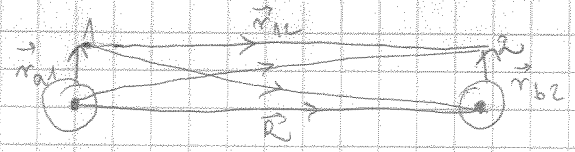
$2(Q+2\beta) + 4(Q+\beta) = 6Q+8\beta$ ⬡

⬢ $6Q+6\beta$ lenne

→ delokalizált nyer

Van der Waals kölcsönhatás származtatása:

két mag távol egymástól



$\vec{r}_{a1}$ és $\vec{r}_{b2}$ kicsi $\vec{R}$-hez képest

$\vec{r}_{a1} = \vec{R} + \vec{r}_{b2}$

$\vec{r}_{b1} = \vec{R} - \vec{r}_{a1}$

$\vec{r}_{12} + \vec{r}_{a1} = \vec{R} + \vec{r}_{b2}$

$\vec{r}_{12} = \vec{R} + \vec{r}_{b2} - \vec{r}_{a1}$

2 H atom távol

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e_0^2}{r_{a1}} - \frac{e_0^2}{r_{b2}}$$

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}}$$

↳ perturbációnál szeretnénk kezelni

$$\frac{1}{|\vec{R}+\vec{\varepsilon}|} = \frac{1}{\sqrt{R^2 + 2\vec{R}\vec{\varepsilon} + \varepsilon^2}} \approx \frac{1}{R} - \frac{\vec{R}\vec{\varepsilon}}{R^3}$$

$$\frac{1}{|\vec{R}+\vec{\varepsilon}|^3} \approx \frac{1}{R^3} - \frac{3\vec{R}\vec{\varepsilon}}{R^5}$$

$$\mathcal{H}_1 \approx e_0^2 \left[\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2} - \vec{r}_{a1}|} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|} + \frac{1}{R} - \frac{1}{|\vec{R} - \vec{r}_{a1}|} \right] =$$

$$= e_0^2 \left[\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|} + \frac{\vec{r}_{a1}(\vec{R} + \vec{r}_{b2})}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|^3} - \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|} + \frac{1}{R} - \frac{1}{R} + \frac{\vec{R}\vec{r}_{a1}}{R^3} \right] =$$

$$= e_0^2 \left[\frac{\vec{r}_{a1}\vec{r}_{b2}}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|^3} + \vec{r}_{a1}\vec{R}\left(\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_{b2}|^3} - \frac{1}{R^3} \right) \right] =$$

$$\frac{1}{R^3} - \frac{3(\vec{r}_{b2}\vec{R})}{R^5} - \frac{1}{R^3}$$

$$= e_0^2 \frac{\vec{r}_{a1}\vec{r}_{b2}}{R^3} - \frac{3(\vec{r}_{a1}\vec{R})(\vec{r}_{b2}\vec{R})}{R^5} =$$

$\vec{R} = R\vec{e}_x$

$$= e_0^2 \frac{x_{a1}x_{b2} + y_{a1}y_{b2} - 2z_{a1}z_{b2}}{R^3}$$

$$\mathcal{H}_1 \approx \mathcal{H}_1^{(d)} = \frac{e_0^2}{R^3}(x_{a1}x_{b2} + y_{a1}y_{b2} - 2z_{a1}z_{b2})$$

$\Psi_0 = \phi(1s_a|1)\phi(1s_b|2)$ atfedés elhanyagolható

$\langle \Psi_0 | \mathcal{H}^d | \Psi_0 \rangle = 0$ elsőrend nem ad semmit

tovább tell menni másodrendig

$$E_0 = E_0^{(0)} + \underbrace{E_0^{(1)}}_{0} + \underbrace{E_0^{(2)}}_{w(R)}$$

$$E_m^{(2)} = \sum_{\substack{n \\ m \neq n}} \frac{U_{nm}^* U_{nm}}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \qquad w(R) = \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{|\langle \Psi_0 | \mathcal{H}^d | \Psi_n \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_n} < 0$$

felső becslés: $E_n - E_0 \geq E_n^* - E_0$ alulról becsüljük az első gerjesztett állapottal

$$-w(R) \leq \frac{\sum_{n\neq 0} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_1^d | \Psi_n \rangle^2}{E_n^* - E_0}$$

E_n^*: mindkét e^- 2s-ben

$$E_0 = -2\frac{e_0^2}{a_0}\frac{1}{2} \qquad E_n^* = -2\frac{e_0^2}{a_0}\frac{1}{8}$$

$$E_n^* - E_0 = \frac{3}{4}\frac{e_0^2}{a_0}$$

$$\sum_{n\neq 0} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_1^d | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_1^1 | \Psi_0 \rangle = \sum_n \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_1^1 | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \mathcal{H}_1^d | \Psi_0 \rangle - \underbrace{\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_1^d | \Psi_0 \rangle}_{0} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_1^1 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | (\mathcal{H}_1^d)^2 | \Psi_0 \rangle$$

$$(\mathcal{H}_1^d)^2 = e_0^2 \frac{1}{R^6}\left\{ x_{a1}^2 x_{b2}^2 + y_{a1}^2 y_{b2}^2 + 4 z_{a1}^2 z_{b2}^2 + 2 x_{a1} x_{b2} y_{a1} y_{b2} + \dots \right\}$$

a nem eltűnő mátrixelemet adó tagok

alapállapot átlagra $= 0$

$$\int x^2 \left[\phi(1s|r)\right]^2 d^3r = \frac{1}{3}\int r^2 d^3r \left[\phi(1s|r)\right]^2 = a_0^2$$

$$-w(R) = \frac{\langle \Psi_0 | (\mathcal{H}_1^d)^2 | \Psi_0 \rangle}{E_n^* - E_0} = \frac{1}{\frac{3}{4}\frac{e_0^2}{a_0}} \frac{e_0^2}{R^6} 6 a_0^4 = \frac{8 e_0^2}{a_0}\frac{1}{\left(\frac{R}{a_0}\right)^6} \sim \frac{1}{R^6}$$

felső becslés

$w(R)$-re alsó becslés adható másik $\frac{1}{R^6}$-os becslés

} extra több végeredmény

$$w(R) = -6{,}499 \frac{e_0^2}{a_0}\frac{1}{\left(\frac{R}{a_0}\right)^6}$$