1) Részecskerendszerek általános leírása.

Hamilton-operátor, Schrödinger-egyenlet, kontinuitási egyenlet, skalárszorzat normálás teljesség

---

$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ $\quad [x_j, p_{kx}] = i\hbar \delta_{jk}$ $\quad$ hely rep.: $\hat{x}_j = \cdot x_j$, $\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \nabla_k$

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

$v(r_j, r_k) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} = \frac{e^2}{|r_j - r_k|}$ ← e.d. kölcsönhatás $\quad V(r_j) = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right) \frac{Ze^2}{|r_j|}$ ← atommag vonz.

H időfüggetlen: $\psi = \sum_n \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ $\quad \psi_n = \varphi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ $\quad H\psi_n = E_n \psi_n$

$H_j = -\frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + V_j(r_j)$ $\quad T = \sum_{k=1}^{N} -\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k = \sum_{k=1}^{N} \left\{ T_{r_k} + \frac{1}{2m_k r_k^2} L_k^2 \right\}$; $\quad T_r = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)$

$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$; $L_x = -\frac{\hbar}{i}\left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg}\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$; $L_y = \frac{\hbar}{i}\left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg}\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)$

$[L_i, L_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} L_k$ $\quad [L^2, L_k] = 0$ $\quad \underline{L} = \sum_{k=1}^{N} \underline{r}_k \times \underline{p}_k$

Kont.: $\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}\left[\psi (H\psi)^* + (H\psi)\psi^*\right] =$

$= \frac{1}{i\hbar}\left[\psi^* \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k\right)\psi - \psi \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k\right)\psi^*\right] \Rightarrow 0 = \frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 + \sum_k \frac{\hbar}{2m_k} \nabla_k \left(\psi^* \nabla_k \psi - \nabla_k \psi^* \psi\right)$

$\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2 + \sum_{k=1}^{N} \nabla_k \underline{j}^{(k)} = 0$ $\quad \underline{j}^{(k)} = \frac{\hbar}{2m_k i}\left[-\psi \nabla_k \psi^* + \psi^* \nabla_k \psi\right]$

A térre kiintegrálva ⇒ felületen eltűnik $\quad \langle\psi|\psi\rangle = \int d^3r = 1$

$\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \int \psi_1^* \psi_2 \, d^3r_1 d^3r_2 \ldots d^3r_N$. Ha van spin: $\langle\psi_1|\psi_2\rangle = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3} \ldots \sum_{s_N} \int \psi_1^* \psi_2 \, d\Gamma$

$\langle\psi_1|\psi_3\rangle = \langle\psi_1|A\psi_2\rangle = \langle A^\dagger\psi_1|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|A|\psi_2\rangle = \langle\psi_1|A|\psi_2\rangle$

Cél: $\psi = \sum_i a_i \varphi_i$

normált: $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$

$\langle\varphi_i|\psi\rangle = a_i$

$\psi = \sum_i a_i \varphi_i = \sum_i \langle\varphi_i|\psi\rangle \varphi_i$

új feltétel TCNR-nek

$\langle\psi'|\psi\rangle = \sum_{ij} \underbrace{\langle\varphi_j|\langle\psi'|\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|\psi\rangle|\varphi_j\rangle}_{\delta_{ij}} = \sum_i \langle\psi'|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\psi\rangle \Rightarrow \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$

2.) Megmaradó mennyiségek

Energia, szimmetriaoperátorok, Impulzusmegmaradás, Impulzusmomentum megmaradás
Paritás, Galilei invariancia, Időtükrözés

$$\frac{d}{dt}\langle\Psi_1|A|\Psi_2\rangle = \langle\frac{\partial\Psi_1}{\partial t}|A|\Psi_2\rangle + \langle\Psi_1|\frac{\partial A}{\partial t}|\Psi_2\rangle + \langle\Psi_1|A|\frac{\partial\Psi_2}{\partial t}\rangle = -\frac{1}{i\hbar}\langle\Psi_1|HA|\Psi_2\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\Psi_1|AH|\Psi_2\rangle$$

$$+\langle\Psi_1|\frac{\partial A}{\partial t}|\Psi_2\rangle \qquad i\hbar\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t}i\hbar + [A,H]$$

Ha $\frac{\partial A}{\partial t}=0$ és $[A,H]=0 \Rightarrow A$ megmaradó mennyi. operátora.

H megmarad $\Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial t}=0$ $\qquad \langle\Psi|H|\Psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$ $\qquad \Leftrightarrow$ időeltolás $\quad H(t)=H(t+\delta t)$

Szimmetria operátor: $[R,H]=0$. $\qquad R\varphi_i = r_i\varphi_i$; $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle=\delta_{ij}$; $\sum_i|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|=1$

$$\langle\varphi_i|RH|\varphi_j\rangle = \langle\varphi_i|HR|\varphi_j\rangle = r_j\langle\varphi_i|H|\varphi_j\rangle$$
$$\langle\varphi_i|RH|\varphi_j\rangle = \sum_k\langle\varphi_i|R|\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|H|\varphi_j\rangle = r_i\langle\varphi_i|H|\varphi_j\rangle$$

$(r_i-r_j)\langle\varphi_i|H|\varphi_j\rangle=0$

kül. szimm.-ra nincs H elem
Blokk diag.

Impulzus megmaradás: $\underline{r}_i \to \underline{r}_i + \delta\underline{r}$

$$\Psi(r_1+\delta r,\dots,r_N+\delta r) = \Psi(r_1,\dots r_N) + \delta r\sum_{k=1}^N\nabla_k\Psi(r_1,\dots r_N) + \dots = (1+\frac{i}{\hbar}\delta r\,\underline{P} + \dots)\Psi$$

inf. generátor = impulzus

$$H=\sum_{k=1}^n\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k + V_k(r_k)\right) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^N V_{ij}(r_i-r_j) \Rightarrow \frac{dP}{dt} = -\sum_{k=1}^N\nabla_k V_k(r_k)$$

Ha nincs tér $P=$ áll.

Ha zárt, $H(r)=H(r+\delta\underline{z}) \Rightarrow [H,P]=0 \Rightarrow P$ megmarad

Impulzus momentum megmaradás:

$$(x,y,z)\to(x\cos\alpha - y\sin\alpha,\ y\cos\alpha + x\sin\alpha,\ z) = (x-y\delta\alpha,\ y+x\delta\alpha,\ z)$$

$$\varphi(x_1',y_1',z_1',x_2'\dots z_N') = \varphi(x_1,y_1\dots z_N)\left(1+\delta\alpha\sum_{k=1}^N\left(-y_k\frac{\partial}{\partial x_k}+x_k\frac{\partial}{\partial y_k}\right)\right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i}\sum_{k=1}^N\left(x_k\frac{\partial}{\partial y_k} - y_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right) \qquad \hat{\underline{L}} = \sum_{k=1}^N \underline{r}_k\times\underline{P}_k \qquad [L_i,L_j]=i\hbar\varepsilon_{ijk}L_k \qquad [L^2,L_i]=0$$

Ha $H=\sum_{k=1}^N\left(-\frac{\hbar^2}{2m_k}\Delta_k + V_k(r_k)\right) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,k=1\\ i\neq k}}^N V_{ik}(r_i-r_k) \Rightarrow \frac{dL}{dt} = \sum_{k=1}^N r_k\times(-\nabla_k V_k(r_k))$

$\underline{L}$ megmarad, ha $V_k(r_k)=0$, vagy $V_k(r_k)$ centrális, és a centrum az origóban van.

Ha zárt és $\forall z\ H(x,y,z)=H(x',y',z) \Rightarrow [H,L_z]=0 \Rightarrow L_z$ megmarad.

Paritás: $P\Psi(\underline{r}) = \Psi(-\underline{r})$. $\quad P^2=1\!\!1 \quad$ P a.e.: ± 1. Zárt: $[H,P]=0$, $\frac{dP}{dt}=0 \Rightarrow$ megmarad. $[\hat{P},\hat{L}]=0$.

Galilei-inv.: $r_i' = r_i + v_i t \quad i=1,\dots N$. Erre H nem inv. $H'=H-H_{KP}$ az invariáns.

Ekkor: $\hat{P} = M\frac{d\hat{R}}{dt} \qquad \hat{P}=\frac{\hbar}{i}\sum_k\nabla_k$; $M=\sum_k m_k$; $\hat{R}=\frac{1}{M}\sum_k m_k r_k$

Idő tükr.: $(B=0)$ Kramers: Pt/ sok elektronos rendszer $\forall$ energiaszintje leg. 2x-esen degenerált.

3.) A Spin

Spinoperátorok, spinfüggvények. A teljes spin operátora. Részecske rendszer teljes spin operátora

---

$\hat{S} = \sum_{l=1}^{N} \hat{S}^{(l)}$ $\quad [S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k \quad [\sigma^2, S_i] = 0$ $\quad$ Ha H spin független $\frac{dS}{dt} = 0$.

$\frac{1}{2}\hbar$ spin: $\quad \hat{S} = \frac{1}{2}\hbar \vec{\sigma} \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \ \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \ \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$. $\alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ s. fv

$\alpha(s) = \delta_{s,1}$; $\beta(s) = \delta_{s,-1}$. $\quad \sum_{s=\pm 1} \alpha(s) = \sum_{s=\pm 1} \beta(s) = 1 \quad \sum_{s=\pm 1} \alpha(s)\beta(s) = 0$.

$\psi = \psi(r,s) = \psi_+(r)\alpha(s) + \psi_-(r)\beta(s)$. $\quad \psi_+(r) = \psi(r,1)$, $\psi_-(r) = \psi(r,-1)$

~~$\sigma_x \alpha(x) = \beta(x)$; $\sigma_y \beta(x) = i\,\alpha(x)$~~

$\sigma_x \alpha = \beta \quad \sigma_x \beta = \alpha$

$\sigma_y \alpha = \beta i \quad \sigma_y \beta = -\alpha i$

$\sigma_z \alpha = \alpha \quad \sigma_z \beta = -\beta$.

$\chi = c_1 \alpha(s) + c_2 \beta(s) \Rightarrow \sigma_x \chi(s) = \chi(-s)$

$\sigma_y \chi(s) = +i s \chi(s)$

$\sigma_z \chi(s) = s \chi(s)$

$\hat{S}^{(l)} = \frac{1}{2}\hbar \vec{\sigma}^{(l)}$ $\quad [\sigma_x^{(l)}, \sigma_y^{(l)}] = 2i\sigma_z^{(l)} \Rightarrow$ S komponenseinek szabása.

$J = L + S \quad J(P)$ $\forall$ mozgásállandó zárt rendszer esetén, mégha L és S külön nem.

<u>2 részecskés rendszer:</u>

- S_z és S^2 szimultán s. fv.-eit keressük

- $S^2 |S, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M_S\rangle \quad$ S: fellegdsz

  $S_3 |S, M_S\rangle = \hbar M_S |S, M_S\rangle \quad M_S = -S, \dots S \quad \sigma_3 = S_3/\hbar \quad \sigma_\pm = (S_x \pm i S_y)/\hbar$

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

így a kétrészecskés spin fv:

$^3\chi_1(s_1, s_2) = \alpha(s_1)\alpha(s_2)$

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

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

$^1\chi_0 = (\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)) \frac{1}{\sqrt{2}}$ $\quad$ 2-nél több rendszerben χ nem lehet teljesen antisimmetr.

$\delta_{s,s'} \delta_{m,m'} = \sum_{s_1, s_2} {}^{2s+1}\chi_m(s_1, s_2) \, {}^{2s+1}\chi_m(s_1, s_2)$

4.) Azonos részecskékből álló rendszerek általános tulajdonságai.

Permutáció, mint mozgásállandó, szimmetrikus és antiszimmetrikus állapot fv-ek, Pauli-elv, független bozonok és fermionok hullámfv.-ei, Fermion hullámfv. szeparálása helyből és spinből függő részekre.

$P_{ij}\Psi(1,\dots i,\dots j,\dots N) = \Psi(1,\dots j,\dots i,\dots N)$ $\qquad \ell \equiv (r_\ell, s_\ell)$

Azonos részecskékre H szimm. a koord.-ra, így: $[P,H]=0 \Rightarrow \frac{dP_{ij}}{dt}=0$

$H\hat{P}\Psi = \hat{P}H\Psi = \hat{P}E\Psi = E\hat{P}\Psi \Rightarrow P$ saját vektorai H-nak is s.v.

$P_{ij}\Psi = r\Psi \qquad P_{ij}^2 = 1 \Rightarrow r^2 = 1 \Rightarrow r = \pm 1.$

$+1$ szimmetrikus

-1 anti szimm.

Azonos részecskéknél részecske csere nem új állapot. Csak 1 absz. értékű szorzóban vált.

Csak a teljesen szimm. vagy a teljesen antiszimm h.f.v. ilyen.

Féles spin, $\Rightarrow$ anti szimm h.f.v. $\Rightarrow$ Fermion $\qquad \Psi_F(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \qquad r=-1$

Egész spin, szimm. h.f.v. $\rightarrow$ Bozon $\qquad \Psi_B(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)] \qquad r=+1$

Ha $\varphi_a = \varphi_b \Rightarrow \Psi_F = 0 \Rightarrow$ 2 fermion nem lehet azonos állapotban.

<u>Bose-stat.:</u> $\varphi_a(1)\varphi_a(2),\ \varphi_b(1)\varphi_b(2),\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a(1)\varphi_b(2)+\varphi_a(2)\varphi_b(1))$

<u>Fermi-stat.:</u> $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1))$

$$\Psi^F = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) & \varphi_{\alpha_1}(3) & \dots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & & & & \vdots \\ \varphi_{\alpha_3}(1) & & & & \\ \vdots & & & & \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & - & - & - & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{(\alpha)}(-1)^{P_\alpha}\prod_{i=1}^{N}\varphi_{\alpha_i}(i) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\sum_{i_1=1}^{N}\dots\sum_{i_N=1}^{N}\varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N}\varphi_{i_1}(i_1)\dots\varphi_{i_N}(i_N)$$

$$\Psi^B = \frac{1}{\sqrt{N!}\sqrt{\prod_i n_i!}}\sum_{(\alpha)}\prod_{i=1}^{N}\varphi_{\alpha_i}(i)$$

<u>szeparálás:</u> $\mathcal{H}$ H spint nem tart. $\qquad \Psi = \phi(r_1\dots r_N)\chi(s_1\dots s_N)$

1/2 spin (fermion). $\Psi(r,s) = \phi(r)\chi(s) \qquad \chi(s) = \alpha(s)$ vagy $\beta(s)$ $\qquad$ 1 db $1/2$ spinű fermion

$\Psi_{\uparrow\uparrow} = \phi^{S2}\,{}^1\chi(s_1,s_2)$

$\Psi_{\uparrow\downarrow} = \phi^{a}\,{}^3\chi(s_1,s_2)$

2-nél több részecskére χ-ben lehet teljesen anti szimm.

$$\Psi_1 = \phi_a(r_1)\phi_a(r_2)\,{}^1\chi(s_1,s_2) = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \phi_a(r_1)\alpha(s_1) & \phi_a(r_2)\alpha(s_2) \\ \phi_a(r_1)\beta(s_1) & \phi_a(r_2)\beta(s_2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1))\begin{cases} {}^1\chi(s_1,s_2) \\ {}^3\chi(s_1,s_2) \end{cases} = \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_a(2)\alpha(2) \\ \phi_b(1)\beta(1) & \phi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \pm \frac{1}{2}\begin{vmatrix} \phi_a(1)\beta(1) & \phi_a(2)\beta(2) \\ \phi_b(1)\alpha(1) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix}$$

$\mathcal{H}$ $\langle\phi_a|\phi_b\rangle = \delta_{ab}$

5.) Perturbáció számítás alap- és néhány gerjesztett állapotára

Pertarb.: $V(r_1, r_2) = e_0^2 / |r_1 - r_2|$

$H = H_0 + V(r_1, r_2)$ $\quad H_0 = H^{(0)}(1) + H^{(0)}(2)$ $\quad H^{(0)}(i) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i)$ $\quad V(r_i) = -\frac{Z e_0^2}{r_i}$

$\phi_a(r)$ és $\phi_b(r)$ $H^{(0)}$ s.f.-ei és $\langle \phi_a | \phi_b \rangle = \delta_{ab}$

$^1\Psi_{aa} = \phi_a(r_1)\, \phi_a(r_2)\, {}^1\chi_0(s_1, s_2)$ $\quad {}^1\chi_0(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(s_1)\beta(s_2) - \alpha(s_2)\beta(s_1) \right)$

$$E_{aa}^{(0)} = \langle {}^1\Psi_{aa} | H_0^{(0)} | {}^1\Psi_{aa} \rangle = \sum_{s_1 s_2} \int d^3r_1 \int d^3r_2\, \phi_a^*(1)\, \phi_a^*(2)\, {}^1\chi_0^*(s_1, s_2) \left(\sum_{i=1,2} -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r_i) \right) \phi_a(1)\, \phi_a(2)\, {}^1\chi_0 =$$

$$= 2 E_a$$

$$E_{aa}^{(1)} = \langle {}^1\Psi_{aa} | V(r_1, r_2) | {}^1\Psi_{aa} \rangle = \int d^3r_1 \int d^3r_2\, |\phi_a(1)|^2\, |\phi_a(2)|^2\, V(r_1, r_2) = C_{aa}$$

Triplet

$$^3\Psi_{ab} = \left(\phi_a(1)\, \phi_b(2) - \phi_b(1)\, \phi_a(2) \right) \frac{1}{\sqrt{2}}\, {}^3\chi_m(s_1, s_2)$$

Singlet

$$^1\Psi_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\phi_a(1)\, \phi_b(2) + \phi_a(2)\, \phi_b(1) \right) {}^1\chi(s_1, s_2)$$

$$^{1,3}E_{ab} = E_{ab}^{(0)} + {}^{1,3}E_{ab}^{(1)} \qquad E_{ab}^{(0)} = E_a + E_b$$

$$^{1,3}E_{ab}^{(1)} = \int dr_1 \int dr_2\, \frac{1}{2} \left(\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1) \right)^* V(r_1, r_2) \left(\phi_a(1)\phi_b(2) \pm \phi_a(2)\phi_b(1) \right) = \int d^3r_1 \int d^3r_2\, \frac{1}{2} V(1,2) \Big(|\phi_a(1)|^2 |\phi_b(2)|^2$$

$$+ |\phi_b(1)|^2 |\phi_a(2)|^2 \pm \phi_a(1)\, \phi_a(2)^*\, \phi_b(2)\, \phi_b(1)^* \pm \phi_a(2)\, \phi_a(1)^*\, \phi_b(1)\, \phi_b(2)^* \Big) = C_{ab} \pm K_{ab}$$

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

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

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

6) Spin-pálya kölcsönhatás

Spin-pálya kh. $1e^-$-ra: relat. effektusok becslése, spin-pálya kh. energiájának meghat. perturbáció számítással. Skalár és vektor op., Wigner-Eckart tétel.

S.P. kh. részecskerendszerekre, Landé intervallum szabály

---

körben $\vec{\mu}_L = IA\,\underline{n} = \frac{e}{2\pi} r^2 \pi \vec{\omega} = -\frac{e}{2m}\underline{L} = -\mu_B \frac{\underline{L}}{\hbar}$ $\quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ $\quad L = mr^2\vec{\omega}$

$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad \vec{\mu}_S = -\mu_B g \frac{\underline{S}}{\hbar} \quad g \approx 2\left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2)\right] \approx 2{,}0023$

„igazi" → Dirac

„kvázi": $H_{sp} = -\frac{1}{2}\vec{\mu}_S \underline{B}$ $\quad$ 1/2: Thomas korrekció

$\underline{B}$: amit az e^--on érez

Biot-Savart: $dB = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{I\,d\underline{s}\times\underline{r}}{r^3}$ $\quad I\,ds = I\,dt\,\frac{ds}{dt} = Ze\frac{d\underline{p}}{m}$

$V = -\frac{Ze_0^2}{r} \quad \nabla V = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\underline{r}}{r^3}$

$$dB = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Ze}{m}\frac{r\times p}{r^3} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{Ze}{m}\frac{4\pi\varepsilon_0}{Ze^2}\nabla V\times p = \frac{1}{mc^2e}\nabla V\times p$$

$$H_{sp} = +\frac{1}{2}\mu_B 2\frac{\underline{S}}{\hbar}\frac{1}{mc^2e}\nabla V\times p = \frac{\mu_B}{mc^2\hbar e r}\underline{S}\frac{dV}{dr}\underbrace{(r\times p)}_{\underline{L}} = \frac{1}{2m^2c^2}\left(\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\right)\underline{L}\,\underline{S}$$

$g = 2$

$\mu_B = e\hbar/2m$

centrális

$\nabla V = \frac{\underline{r}}{r}\frac{dV}{dr}$

becslés:

Bohr:
- centrális Coulomb
- $L = n\hbar$ körpályák

$m\frac{v_n^2}{r_n} = \frac{Ze_0^2}{r_n^2} \quad m v_n r_n = n\hbar \quad \Big\} \; v_n = \frac{Ze_0^2}{n\hbar} \quad \frac{v_n}{c} = \frac{Z}{n}\alpha$

$r_n = \frac{n\hbar}{m v_n} = \frac{n^2\hbar^2}{Z e_0^2 m} = a_0$

$V(r) = -\frac{Ze_0^2}{r} \quad \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = \frac{Ze_0^2}{r^3} \quad S = \frac{\hbar}{2}$

$$E_{sp} \approx \frac{1}{2m^2c^2}\frac{Ze_0^2}{r_n^3}\underline{L}\,\underline{S} \approx \frac{1}{2m^2c^2}Ze_0^2\cdot\frac{Z^3e_0^6m^3}{n^6\hbar^6}\cdot\frac{n\hbar}{2} = \frac{Z^4}{4n^5}\frac{e_0^4}{\hbar^2c^2}\frac{e_0^4m}{\hbar^2} =$$

$$= \frac{e_0^2}{a_0}\alpha^2\frac{Z^4}{4n^5}$$

Perturb $1e^-$-ra: $\underline{J} = \underline{L} + \underline{S} \quad [\hat{H}_{sp}, J_z] = [H_{sp}, J^2] = 0 \Rightarrow [H_{sp}, L^2] = [H_{sp}, S^2]$

$\phi_{n\ell_i m_i}(r,\vartheta,\varphi,s) = \frac{1}{r}R_{n\ell_i m_i}(r)\,\varphi_{\ell_i}^{m_i}(\vartheta,\varphi,s)$ $\quad J^2$ és J_z szimultán s.f.

φ a Y_{ℓ} a χ a szögfüggvény

$j = l_i + 1/2$: $\psi_{l_i m_i}(\vartheta,\varphi,s) = \sqrt{\frac{l_i+m_i}{2l_i}}\,Y_{\ell_i}^{m_i-\frac{1}{2}}(\vartheta,\varphi)\,\alpha(s) + \sqrt{\frac{l_i-m_i}{2l_i}}\,Y_{\ell_i}^{m_i+1/2}(\vartheta,\varphi)\,\beta(s)$

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

$\Delta E(nl_i) = \langle nl_i m_i | H_{sp} | nl_i m_i\rangle = \frac{\hbar^2}{2}\left[j(j+1) - l_i(l_i+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)\right]\xi(nl_i) \quad \xi(nl) = \int_0^\infty R_{nl}^2(r)\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}\,dr$

$l \neq 0$

$\delta E(nl) = DE(n, l+1/2) - DE(n, l-1/2) = \frac{1}{2}(2l+1)\,\xi(nl)\,\hbar^2$

$\langle \hat{l}\hat{s} \rangle = 0$ de $\xi(nl)$ divergál. $R_{nl} \sim r^{l+1}$ $\quad \xi \sim -\frac{1}{r^3}$ $\quad r \to 0$. Dirac: ξ ne divergál

Dirac $l=0$ nincs hasadás, de eltolódik

hullámszám $1/cm$ $\quad T = E/kc$

<u>S–P k.h. részecske rendszerekre:</u>

$H_{sp} = \sum_{i=1}^{N} A_i S_i$ $\quad$ $\underline{A}$: pszeudo vektor $\quad \underline{J} = \underline{L} + \underline{S}$ $\quad [H, J] = 0 \Rightarrow \frac{d\underline{J}}{dt} = 0.$

$$H_{sp} = \frac{\mu_B}{mc^2 \hbar e} \sum_{i=1}^{N} \underline{S}_i \left(\underline{\nabla}_i V(r_i) \times \underline{p}_i\right) \underset{\text{centrális}}{=} \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_i} \frac{dV}{dr_i} (\underline{L}_i \cdot \underline{S}_i)$$

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \qquad J_\pm = J_x \pm i J_y \qquad [J_z, J_\pm] = \pm \hbar J_\pm$$

$$J_z J_\pm |J, M_J\rangle = J_\pm (J_z \pm \hbar) |J M_J\rangle = J_\pm (M_J \pm 1)\hbar |J M_J\rangle \Rightarrow J_\pm |J M_J\rangle = \gamma_\pm |J M_J \pm 1\rangle$$

$$\gamma_\pm (J, M_J) = \sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}$$

$$[J^\pm, \hat{T}_{LM}] = \hbar\sqrt{J(J+1) - M(M\pm 1)}\, \hat{T}_{L, M\pm 1}$$

$\{\hat{T}_{LM}\}_{M=-L}^{M=L}$ irreducibilis tenzoroperátor, ha: $[\hat{J}_z, \hat{T}_{LM}] = \hbar M \hat{T}_{LM}$

- $L=0$ operátor skalár op.: $\hat{T}_{0,0}$
- $L=1$ pszeudo vektorop. „igazi" $\hat{A}$ $\quad [\hat{J}_k, \hat{A}_l] = i\hbar \varepsilon_{klm} \hat{A}_m$

Wigner-Eckart t.: $\langle \eta J M | \hat{T}_{LM} | \eta' J' M' \rangle = C^{J' L J}_{M' M m} \langle \eta J \| T_L \| \eta' J' \rangle$

$C^{J' L J}_{M' M m}$: Clebsch-Gordan e.h.

$\langle \eta J \| T_L \| \eta' J' \rangle$: redukált mátrixelem. nem függ M', M, m-tól.

<u>Clebsch-Gordan:</u>

$\underline{J} = \underline{J}_1 + \underline{J}_2$ s.f.-eit keressük (J_z és J^2) $\quad |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle$ – n.

$$|j, m\rangle = \sum_{m_1 m_2} C^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} |j_1, m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \qquad C^{j j_1 j_2}_{m m_1 m_2} = (-1)^{j_1 - j_2 + m} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix}$$

Wigner 3j.

6.) folyt.:

<u>Skalár op.:</u> $\hat{Q}_s$, ha $[J_i, Q_s]=0$. Pl: H, J^2 $\quad Q_s$-nek J^2, J_z s.f.v. is s.f.v.-ek.

$$\cancel{Q_s|n',J,M\rangle = \sum_n \langle nJM|Q_s|n'JM\rangle |nJm\rangle}$$

$[J_i, Q_s]=0$

$$Q_s|n,J,M\rangle = \sum_{n',J',M'} \langle n'J'M'|Q_s|nJM\rangle |n'J'M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}\sum_{N'} \langle n'J'M'|Q_s|nJm\rangle|n'J'm'\rangle$$

$$= \sum_{N'} \langle N'JM|Q_s|NJM\rangle |N'JM\rangle$$

$$J_- Q_s|N,J,M\rangle = \sum_{N'} \langle N'JM|Q_s|NJM\rangle \mathcal{N}_-(J,M)|N',J,M-1\rangle$$

)) Mivel $[Q_s, J_-]=0$

$$Q_s J_-|N,J,M\rangle = \sum_{N'} \mathcal{N}_-(J,M)\langle N'JM|\hat{Q}_s|NJM-1\rangle |N',J,M-1\rangle$$

$\langle N'JM|Q_s|NJM\rangle = \langle N'JM-1|Q_s|N'JM-1\rangle$: J, M-ben diagonális M-től független

<u>Vektor op.:</u>

$[J_z, V_i] = i\hbar\,\varepsilon_{zik}V_k \qquad [J_z, V_z]=0$

Klasszikus: $\underline{V}$ forog $\underline{J}$ körül: $\hat{\underline{V}} = \frac{\langle VJ\rangle}{\langle J^2\rangle}\hat{\underline{J}}$ impulzus s.f.v.-en!

Wigner–Eckart:

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

$$\langle JM|\hat{V}\hat{J}|JM\rangle = \sum_{M'}\langle JM|\hat{V}|JM'\rangle\langle JM'|J|JM\rangle \underset{W\text{-}E}{=} \langle J\|V\|J\rangle\langle JM|J^2|JM\rangle = \hbar^2(J+1)J\langle J\|V\|J\rangle$$

$$\langle J\|V\|J\rangle = \frac{\langle VJ\rangle}{\langle J^2\rangle} \underset{W\text{-}E}{\Rightarrow} \langle JM'|V|JM\rangle = \frac{\langle VJ\rangle}{\langle J^2\rangle}\langle JM'|J|JM\rangle$$

$$\hat{V} = \frac{\langle VJ\rangle}{\langle J^2\rangle}\hat{J}$$ Csak saját állapotban!

7. Atomi szintek jellemzése

LS termek, finomszerkezet, hiperfinom szerkezet, Hund szabályok

- L-S nívók egymástól messze
- S-P k.h. perturbációként
- 0-ad rendet L és S jellemzi. L_z és S_z-től független
- Perturb 1. rend: függ J-től!
- Anikó multiplicitása $2\min(L,S)+1$
- Hiperfinom $\hat{F} = \hat{J} + \hat{i}$ $\quad \hat{i} \equiv$ magspin

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

L^2 és L_z s. f.v.-en $\quad \xi(r_i) L_i = \dfrac{\langle \xi_i \hat{L}_i \hat{L} \rangle}{\langle \hat{L}^2 \rangle} L$

S^2 és S_z s. f.v.-en $\quad \xi(r_i) S_i = \dfrac{\langle \xi_i \hat{S}_i \hat{S} \rangle}{\langle S^2 \rangle} S$

Így: $$A_{sp} = \underbrace{\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \xi_i \hat{L}_i \hat{L} \rangle \langle \xi_i \hat{S}_i \hat{S} \rangle}{\hbar^4 L(L+1) S(S+1)} \right)}_{\xi} \underline{L} \cdot \underline{S} = \frac{\xi}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$$\langle \hat{H}_{sp} \rangle = \frac{\xi \hbar^2}{2} \left(J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right) \qquad J = |L-S|, \dots L+S$$

W-E: $\langle n L M_L' S M_S' | \xi_i L_i \cdot S_i | n L M_L S M_S \rangle = \langle n L M_L' | \xi L_i | n L M_L \rangle \langle n S M_S' | S_i | n S M_S \rangle =$

$= \langle n L \| \xi L_i \| n L \rangle \langle n S \| \xi S_i \| n S \rangle \langle L M_L' | L | L M_L \rangle \langle S M_S' | S | S M_S \rangle$

$\Downarrow$

$$\langle n L M_L' S M_S' | \hat{H}_{sp} | n L M_L S M_S \rangle = \xi(nLS) \langle L M_L' S M_S' | \hat{L} \hat{S} | L M_L S M_S \rangle = \frac{\xi \hbar^2}{2} \left[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right] = E(J)$$

$$\Delta E_{sp} = E(J) - E(J-1) = \frac{\xi \hbar^2}{2} \underbrace{\left(J(J+1) - J(J-1) \right)}_{J^2+J-J^2+J} = \xi \hbar^2 J$$

$\Leftarrow$ Landé-féle intervallum szabály

$\xi \hbar^2 \sim 100\,cm^{-1}$

$H_{hip} = a \hat{i} \hat{J} \qquad F = \hat{J} + \hat{i}$

$$\langle n L S J i F | H_{hip} | n L S J i F \rangle = \frac{a \hbar^2}{2} \left(F(F+1) - J(J+1) - i(i+1) \right] \rightarrow$$

Landé $E(F) - E(F-1) = a \hbar^2 F$

$a \hbar^2 \sim 0{,}1\,cm^{-1}$

Hund: empirikusan

1.) $S \rightarrow max$

2.) $L \rightarrow max$

3.) félig $\leq 2l+1$ kitöltött $J = |L-S|$

jóval kevesebb $J = L+S$

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

S	L	elf.
0	0	1
0	2	5
1	1	9

1.) $S=1$ Hund

2.) nem kell

3.) $2 < 3 \Rightarrow J=0 \Rightarrow {}^3P_0$.

$J = |L-S| = 0$

8.) Sűrűségeloszlás és párkorreláció azonos részecskékre

Sűrűségoperátor, átlagsűrűség, páreloszlás operátor, páreloszlás függvény, sűrűségmátrix. Akh. operátor és energia a páreloszlással kifejezve. A sűrűségoperátor és páreloszlás függvény ortogonális eggrészecskefüggvényből felépített Slater-determinánsesetén (zárt héjak esete). Független Bose-részecskék alapállapota

---

$$\hat{\rho}(r) = \sum_{i=1}^{N} \delta(r-r_i) \qquad \langle \hat{\rho} \rangle = \rho(r) = \langle \Psi, \hat{\rho}(r) \Psi \rangle$$

$$\hat{\rho}(r,s) = \sum_{i=1}^{N} \delta(r-r_i)\delta_{s,s_i} \qquad \langle \hat{\rho}(r,s) \rangle = \rho(r,s) = \langle \Psi, \hat{\rho}(r,s) \Psi \rangle \qquad \rho(r) = \sum_s \rho(r,s)$$

$$\rho(r,s) = \sum_{s_1 \dots s_N} \sum_{i=1}^{N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \, \Psi^* \hat{\rho} \Psi = N \sum_{s_2 \dots s_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(r, r_2 \dots r_N)|^2$$

Páreloszlás-op.: $\hat{P}(r,s,r',s') = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} \delta(r-r_i)\,\delta(s-s_i)\,\delta(r'-r_j)\,\delta(s'-s_j)$

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

Sűrűségmátrix: $\underline{\underline{\rho}}(r,s,r',s') = N \sum_{s_2 \dots s_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \, \Psi^*(r,s,r_2,s_2,r_3,s_3,\dots r_N,s_N)\Psi(r',s',r_2,s_2,\dots r_N,s_N)$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^{N} V(r_i) = \sum_s \int d^3r \, V(r)\,\delta(r-r_i)\,\delta_{s s_i} = \int d^3r \, V(r)\,\hat{\rho}(r)$$

$$\langle \hat{V} \rangle = \int d^3r \, V(r)\,\rho(r) \in \langle \hat{\rho}^2 \rangle$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} v(r_i, r_j) = \sum_{s,s'} \frac{1}{2} \int d^3r\, d^3r' \, v(r,r')\,\hat{P}(r,s,r',s') = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \, v(r,r')\,\hat{P}(r,r')$$

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

Független Bose-részecskék

$$\Psi(r_1, \dots r_N) = \prod_i^N \varphi(r_i) \qquad \langle \varphi | \varphi \rangle = 1 \qquad \rho(r) = \langle \Psi | \hat{\rho} | \Psi \rangle = N |\varphi(r)|^2$$

$$P(r,r') = \langle \Psi | \hat{P}(r,r') | \Psi \rangle = N(N-1) \int dr_3 \dots dr_N \, |\Psi(r,r',r_3,\dots r_N)|^2 = N(N-1)|\varphi(r)|^2 |\varphi(r')|^2 = \frac{N(N-1)}{N^2} \rho(r)\rho(r')$$

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

Slater:

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

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$\Psi(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1 \dots i_N} \varepsilon_{i_1 \dots i_N} \varphi_{i_1}(1)\varphi_{i_2}(2) \dots \varphi_{i_N}(N)$$

$$\underline{\underline{\rho}}(r,s,r',s') = N \sum_{s_2 \dots s_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N \, \Psi^*(r,s,2,3,\dots) \Psi(r',s',2,3,\dots) = \frac{N}{N!} \sum_{i_1 \dots} \sum_{j_1 \dots} \varepsilon_{i_1 \dots} \varepsilon_{j_1 \dots} \sum_{s_2 \dots} \int dr_2 \dots \varphi^*_{i_1}(r,s)\varphi_{j_1}(r',s') |\varphi_{i_2}(2)|^2 \dots$$

$$= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{i_1 \dots} \sum_{j_1 \dots} \varepsilon_{i_1 \dots} \varepsilon_{j_1 \dots} \varphi^*_{i_1}(r,s)\varphi_{j_1}(r',s')\,\delta_{i_2 j_2} \dots \delta_{i_N j_N} = \frac{(N-1)!}{(N-1)!} \sum_{i_1=1}^{N} \varphi^*_{i_1}(r,s)\,\varphi_{i_1}(r',s')$$

$$\rho(r,s) = \underline{\underline{\rho}}(r,s,r,s) = \sum_{i_1=1}^{N} |\varphi_{i_1}(r,s)|^2 = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\varphi_i(r,s)|^2 \qquad n_i \begin{cases} 1 & \text{megengedve a Slaterben} \\ 0 \end{cases}$$

Hasonlóan

$$\rho(r,s,r',s') = \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{i_1..}^{N} \sum_{j_1..} \varepsilon_{i_1..} \varepsilon_{j_1..} \sum_{\xi_3..} \int d^3r_3 .. \; \varphi^*_{i_1}(r,s)\, \varphi^*_{i_2}(r',s')\, \varphi^*_{i_3}(3) \ldots \varphi_{j_1}(r,s)\, \varphi_{j_2}(r',s')\, \varphi_{j_3}(3) \ldots =$$

$$= \frac{1}{(N-2)!} \sum_{\substack{i_1..\\ j_1,j_2}}^{N} \varepsilon_{i_1\ldots} \varepsilon_{j_1 j_2 i_3 \ldots} \varphi^*_{j_1}(r,s)\, \varphi^*_{j_2}(r',s')\, \varphi_{j_1}(r,s)\, \varphi_{j_2}(r',s') = \sum_{i_1 i_2} \Big(|\varphi_{i_1}(r)|^2 |\varphi_{i_2}(r')|^2 - \varphi^*_{i_1}(r,s)\, \varphi_{j_1}(r',s') \cdot$$

$$\cdot\, \varphi^*_{i_2}(r',s')\, \varphi_{i_2}(r,s) =$$

$$= \rho(r,s)\, \rho(r',s') - |\rho(r,s,r',s')|^2$$

Ha $\psi(r,s) = \phi(r)\chi(s)$ és $s \neq s' \Rightarrow \rho(r,s,r',s') = 0$ nincs kölcsönhatás

$P(r,s,r',s') = 0$, ha $r = r'$

$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = C - K$

$$C = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r'\, \rho(r)\, V(r-r')\, \rho(r') = \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \langle ij | V | ij \rangle$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r'\, V(r-r')\, |\rho(r,s,r',s')|^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \langle ij | V | ij \rangle$$

kicserélési szabályok miatt

<u>Zárt héjak:</u> $\phi(r,s) = \phi(r) \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}$ $\quad \phi_{nlm}(r) = \frac{1}{r} R_{nl}(r)\, Y_l^m(\vartheta,\varphi)$ •

- adott l-hez $\forall m$
- $\forall \alpha$ és β is
- n-et def. úgy: $R_{nl}(r)$ zérushelyei $(r: 0 \to \infty)$: $n - l - 1$ db

$\underline{r_1}$ és $\underline{r_2}$ közötti szög

$(2l+1)$ állapot betöltött.

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

$L = 0 \quad M = 0 \quad S = 0 \quad S_z = 0$

$$\underline{\underline{\rho}}(r,s,r',s') = \sum_i n_i \phi_i^*(r,s)\, \phi_i(r',s') = \delta_{s,s'} \sum_i n_i \phi_i^*(r)\, \phi_i(r') = \delta_{s,s'} \sum_{n,l}' \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos\vartheta) \frac{1}{r} R_{nl}(r) \frac{1}{r'} R_{nl}(r')$$

betöltött

Ekkor $\rho(r,s)$ és $P(r,s,r',s')$ forgással szemben invar.

9. Atomok mágneses térben.

A mágneses térrel való k.h. operátora, diamágneses tag. Anomális és normális Zeemann ~~felhasadás~~ effektus, Landé faktor, Felhasadások mágneses térben a magspin figyelembevételével

---

e^--ra $q=-e$.

$B(r) = \nabla \times A(r) \rightarrow \hat{H} = \frac{1}{2m}(\hat{p} - qA(r))^2 + U(r)$

B homogén $\rightarrow A = \frac{1}{2} B \times r$ $\qquad p = -i\hbar\nabla$

$(\hat{p} - qA)^2 = p^2 - qpA - qAp - q^2A^2 = p^2 - q(r\times\hat{p})B + \frac{q^2}{4}[B^2r^2 - (Br)^2]$

$\hat{H} = \hat{H}(B=0) - \frac{q}{2m}LB + \frac{q^2}{8m}B^2r_\perp^2$ ← Dia mágneses tag

Spinnel: $\hat{H} = \hat{H}(B=0) - \vec{\mu}B + \frac{e^2}{8m}B^2r_\perp^2$ $\qquad \vec{\mu} = -\mu_B(L + g_e S)\frac{1}{\hbar}$ $\qquad \mu_B = \frac{\hbar e}{2m}$

<u>Normális:</u> S-P.h.h. kicsi

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

$\frac{eB}{2m}$: e^- Larmour-körfrekvencia

$\sum L = \sum_i L_i$; $S = \sum_i s_i$ $\qquad \langle nLM_LSM_S | -\vec{\mu}B | nLM_LSM_S \rangle = \mu_B B(M_L + 2M_S)$

Diamágneses tag $\langle r^2 \rangle \approx 10^{-16}$

$$? \quad \frac{\frac{Ze^2}{12m}B^2\langle r^2\rangle}{\frac{eB\hbar}{2m}} = 10^{-9}ZB$$

<u>Anomális:</u> $E_{mág} \ll E_{sp}$ $\qquad B \parallel z$

J^2, J_z, S^2, L^2 a f.v. bázis

$\langle H_{mág} \rangle = \langle \frac{\mu_B B}{\hbar}(L_z + 2S_z) \rangle = \mu_B B g_j M_j$ $\qquad g_j$: Landé-faktor

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

$S = \frac{\langle SJ \rangle}{\langle J^2 \rangle} J$ $\qquad \langle S_z \rangle = \frac{\hbar M_J}{\hbar^2 J(J+1)}\langle JS \rangle$ $\qquad JS = (J^2 - L^2 + S^2)/2$

$\langle JS \rangle = \frac{1}{2}\hbar^2(J(J+1) - L(L+1) + S(S+1))$

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

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

10.) Variációs elv és variációs módszer

A variációs módszer az alap és gerj. állapotok számoldására. Ritz-módszer.

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

~~ha~~ ha $\tilde{\Psi}$ $E[\Psi]$-ve stac $\Rightarrow$ $H\tilde{\Psi} = \tilde{E}\tilde{\Psi}$

A valós és képzetes helyett Ψ-t és Ψ^*-ot variáljuk

$$0 = \delta E[\tilde{\Psi}] = \left(\frac{\langle\delta\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} - \frac{\langle\Psi|H|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle^2}\langle\delta\Psi|\Psi\rangle\right)_{\Psi=\tilde{\Psi}} = \left(\frac{\langle\delta\Psi, H\Psi - \frac{\langle\Psi H\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\right) =$$

$$= \cancel{\frac{\langle\delta\Psi, [H\Psi - E\Psi]\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}} \quad \frac{\langle\delta\Psi, (H\Psi - E[\Psi]\Psi)\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle}.$$

Mivel $\delta\Psi^*$ tetsz.: $0 = H\tilde{\Psi} - E[\tilde{\Psi}]\tilde{\Psi}$ □

T.: $E[\Psi] \geq E_0$

$H\chi_n = E_n\chi_n \qquad E_0 \leq E_n \qquad \Psi = \sum a_n\chi_n \qquad \langle\chi_n, \chi_m\rangle = \delta_{n,m}$

$H\Psi = \sum_n a_n E_n \chi_n$

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

Alt. gerj.:

$E_m \geq E_n$, ha $m > n$. $\quad \phi$ tetsz. $\Psi = \phi - \sum_{n=0}^{N-1}\chi_N\langle\chi_N|\phi\rangle$

$\langle\Psi H\Psi\rangle = \sum_{n\geq N} E_n|a_n|^2 \geq E_N \sum_{n\geq N}|a_n|^2 = E_N\langle\Psi|\Psi\rangle$. Azaz $\langle\Psi, \chi_n\rangle = 0 \ \forall n < N \Rightarrow E_N < E[\Psi]$.

<u>Ritz-módszer:</u>

T.f.h.: n szabad paraméterünk van.

$\Psi = \Psi(a_1, a_2 .. a_n, r_1, s_1, .. r_N, s_N) \qquad E[\Psi] = E(a_1, .. a_n)$

Variálva a_i szerint E_0-ra felső korlátot kapunk.

E_0 legjobb közelítés $E[\Psi] \to \min$ adja. Ez $\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0$ -ból meghatározható.

Ezek szimultán megoldása: $a_{10}, a_{20}, .. a_{n0}$ $\qquad E_0(a_{10}, a_{20}, .. a_{n0})$ a legjobb felsőhorlát az adott f.v. térben.

11.) Független részecske modell, bozonok.
Bose rendszer alapállapota, Gross-Pitaevskii egyenlet.

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} v(r_i - r_j)$$

$$\Psi = \varphi(1)\varphi(2)\dots\varphi(N)$$

$$\langle\Psi|H|\Psi\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} N \int d^3r\, \varphi^*(r)\Delta\varphi(r) + N\int d^3r\, \varphi^*(r)V(r)\varphi(r) + \frac{N(N-1)}{2}\int d^3r\, d^3r'\, \varphi^*(r)\varphi^*(r')v(r-r')\varphi(r)\varphi(r')$$

$$\delta\left[\langle\Psi|H|\Psi\rangle - E\langle\Psi|\Psi\rangle\right]/\delta\varphi^*(r) = 0$$

Következő nemlin egyenletekre vezet:

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

$\mu = E/N$ $\quad \phi(r) = \sqrt{N}\varphi(r)$ $\quad \int d^3r\, |\phi(r)|^2 = N$

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

Kis energia: $v(r-r') = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}\delta(r-r')$ $\quad 1/N \ll 1$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi(r) + V(r)\phi(r) + \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}|\phi(r)|^2\phi(r) = \mu\phi(r)$$ ← Gross-Pitaevskii egyenlet

12.) Független részecske modell, fermionok

A Hartree és a Hartree-Fock módszer. Hartree-Fock egyenletek származtatása.

Alkalmazás zárt héj esetén.

Variáció:

- Hartree-módszerben: $\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2 \dots r_N s_N) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_N(N)$ $\quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$
- Hartree-Fock (Slater-det.):

$$\Psi(r_1 s_1, r_2 s_2 \dots r_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1 \dots i_N = 1}^{N} \varepsilon_{i_1 i_2 \dots i_N} \varphi_{i_1}(1)\varphi_{i_2}(2)\dots\varphi_{i_N}(N)$$

$$\sum_s \int d^3r\, \varphi_i^*(r,s)\varphi_j(r,s) = \delta_{ij}$$

$$H = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(r_i)\right] + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{N} V(r_i - r_j)$$

$$E_{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i,j=1}^{N} \varepsilon_{ji} \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

↖ Lagrange multiplik. $\quad \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ kényszer miatt.

E_{HF} ehő variációja $\varphi_i^*(r,s)$:

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

$$\varphi_i(r',s')\,\varphi_j(r,s) = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_{ji}\, \varphi_j(r,s)$$

Ha $\varphi_i(r,s)$ szerint → ~ konjugált $\Rightarrow 0 = \sum_{j=1}^{N} (\varepsilon_{ji} - \varepsilon_{ij}^*)\, \varphi_j(r,s) \Rightarrow \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$

ε_{ij} önadj. Unitér traf.val diag. Új bázison hasonló egyenletek:

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

Ezek a H-F egyenletek

$$u(r) = \sum_{j=1} n_j \sum_{s'} \int d^3r'\, v(r-r')\, |\varphi_j(r',s')|^2$$

$$\hat{k}\varphi_k(r,s) = \sum_{j=1} n_j \varphi_j(r,s) \sum_{s'} \int d^3r'\, \varphi_j^*(r',s')\, v(r-r')\, \varphi_k(r',s').$$

Mivel $(u_k(r) - k_k)\varphi_k = 0 \Rightarrow (u(r) - \hat{k})\varphi_k(r,s)$ $\qquad H^{HF}\varphi_k(r,s) = \varepsilon_k \varphi_k(r,s)$

$$H^{HF} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v + u + k$$

$$u = \int d^3r'\, v(r-r')\, \rho(r')$$

$$\hat{k}\varphi_k(r,s) = \sum_{s'} \int d^3r'\, \rho(r,s,r',s')\, v(r-r')\, \varphi_k(r',s') \qquad \underline{\underline{\rho}}(r,s,r',s') = \sum_i n_i \varphi_i^*(r')\varphi_i(r)$$

1. Ortogonális bázis
2. $\rho(r,s,r',s')$, $\rho(r,s)$, $\rho(r) \to u, k$
3. Megoldjuk $H^{HF}\varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k$
4. Új φ_k update
5. → jó: VÉGE
   → nem jó: → 2

Zárt héj:

$$\rho(r',1,r,1) = \rho(r'_1-1, r_1-1) = \frac{1}{2}\rho(r',r) \qquad \rho(r',r) = \sum_s \sum_i n_i \varphi_i^*(r',s)\varphi_i(r,s) = 2\sum_i n_i \phi_i(r)\phi_i^*(r)$$

$\Downarrow$

$$H^{HF}\phi_k(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r)\right]\phi_k(r) + \int v(r-r')\rho(r')d^3r'\,\phi_k(r) - \frac{1}{2}\int v(r-r')\rho(r,r')\phi_k(r') = \varepsilon_k\phi_k(r)$$

Forgás szimm, így $\phi_k(r) = \frac{1}{r}R_k(r)Y_{l_k}^{m_k}(\vartheta,\varphi)$

Törzs + 1:

- A külső nem hat be
- kicserélés sincs

$$H_{Zn}^{HF}\phi_{N+1}(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) + \int v(r-r')\rho_{Zn}(r')d^3r'\right]\phi_{N+1}(r) - \frac{1}{2}\int v(r-r')\rho_{ZH}(r,r')\phi_{N+1}(r') = \varepsilon_{N+1}\phi_{N+1}(r)$$

$$\phi_{N+1}(r) = \frac{1}{r}R_{N+1}Y_l^m(\vartheta,\varphi)$$

Több a törzsön kívül:

$V_{eff} = V(r) + U(r) \qquad U(r) = \int v(r-r')\rho_{ZH}(r')d^3r'$

A külsők közötti csere $\rightarrow$ LS termek

Hartree köz. törzs e⁻-kra.

$\Psi = \prod_{j=1}^{N}\varphi_j(r_j,s_j)$ $\quad$ A nem teljesíti Paulit.

A Hartree-egyenletek: $\quad u_k = 0$

$$u_k = \sum_{s'}\sum_j n_j \int d^3r' |\varphi_j(r',s')|^2 v(r-r')$$

13.) Atomok elektronszerkezete

A He-atom alapállapota perturbációsan, variációsan, A He atom gerjesztett állapotai variációsan, Egyszerű közelítések többelektronos atomokra.

Perturb! Gyak

Variáció: $\phi(1,2) = \phi(1,0,0|r_1)\,\phi(1,0,0|r_2)\,{}^1\chi(s_1,s_2) = \phi_0(r_1,r_2,Z)\,{}^1\chi(s_1,s_2)$

$$\phi(1,0,0|r) = R_{10}(r)\,Y_0^0(\vartheta,\varphi) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}\,\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \qquad \phi_0(r_1,r_2,Z) = \frac{1}{\pi}\,\frac{Z^3}{a_0^3}\,e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}$$

$Z = Z'$ variációs paraméter

Δ_0 H_0 9.f.v.-e. $\quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1+\Delta_2) - e_0^2 Z'\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$; $H_1 = \frac{e_0^2}{r_{12}} - (Z-Z')\,e_0^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$

$$\langle\phi_0|H_0|\phi_0\rangle = -\frac{e_0^2}{a_0}Z'^2$$

$$\langle\phi_0|H_1|\phi_0\rangle = \frac{5}{8}\frac{e_0^2}{a_0}Z' - 2(Z-Z')Z'\frac{e_0^2}{a_0}. \qquad E(Z') = \frac{e_0^2}{a_0}\left(Z'^2 + \frac{5}{8}Z' - 2ZZ'\right)$$

$$\Rightarrow Z' = Z - \frac{5}{16}$$

$$E_0^V = -\frac{e_0^2}{a_0}\left(Z-\frac{5}{16}\right)^2 = E_0^P - \frac{25}{256}\frac{e_0^2}{a_0}$$

$$E_0^P = -\frac{e_0^2}{a_0}\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right)$$

Másik: $\phi_0(r_1,r_2,\alpha,\beta) = \dfrac{u(\alpha|r_1)\,u(\beta|2) + u(\beta|1)\,u(\alpha|2)}{(2(1+S^2))^{1/2}}$

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

átfedés: $S = S(x) = \int u(\alpha|r)\,u(\beta|r)\,d^3r = \dfrac{8x^{3/2}}{(1+x)^3}$

$x = \beta/\alpha$

$$E = E(\alpha,x) = \langle\phi_0|H|\phi_0\rangle = \frac{e_0^2}{a_0}\left[\alpha^2 M(x) - \alpha L(x)\right]$$

$$M(x) = x + \frac{(1-x)^2}{2(1+S^2)} \qquad L(x) = Z(1+x) - \frac{1}{1+S}\left\{\frac{x(1+3x+x^2)}{(1+x)^3} + \frac{20x^3}{(1+x)^5}\right\}$$

α-ra X szerint var. $\Rightarrow \alpha = \dfrac{L(x)}{2M(x)}$

$$E(x) = -\frac{e_0^2}{a_0}\frac{(L(x))^2}{4M(x)} \to \min \Rightarrow \text{numerikus.}$$

Hylleraas-ansatz: He-szerű ionokra:

$$\phi_0 = A\,e^{-ks}\left[1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2 + c_6 s u\right]$$

$s = r_1 + r_2$

$t = r_1 - r_2$

$u = r_{12}$

szimm. $r_1 \leftrightarrow r_2$ -re.

$\to$ Jobb.

He-szerű ionok gerj. állapotai:

^1S, ^3S, ^3P, ^1S, ^1P

$$\Psi[^3S] = [\phi(100, Z_1|r_1)\phi(200, Z_2|r_2) - \phi(100, Z_1|r_2)\phi(200, Z_2|r_1)]\ {}^3\chi(s_1, s_2)$$

$$\Psi[^3P] = [\phi(100, Z_1|r_1)\phi(210, Z_2|r_2) - \phi(100, Z_1|r_2)\phi(210, Z_2|r_1)]\ {}^3\chi(s_1, s_2)$$

$$\Psi[^1P] = [\phi(100, Z_1|r_1)\phi(210, Z_2|r_2) + \phi(100, Z_1|r_2)\phi(210, Z_2|r_1)]\ {}^1\chi(s_1, s_2)$$

Var. par.: Z_1 és Z_2 $\rightarrow$ elég jók.

14.) Molekulák elektronszerkezete

A Hamilton op. adiabatikus közelítésben. Kétatomos molekulák szimmetriái.

A H_2^+ alap és gerjesztett állapotai LCAO-módszerrel és variációsan

---

Szimm.:

- Forgás:

1e hullámfv. $\psi \sim e^{im\varphi}$ $\quad |m|$ 0 1 2 3 / σ π δ ϕ

Teljes el. konf. L_z sajátérték: $|\Lambda|$ 0 1 2 3 / Σ Π Δ Φ $\quad \forall |\Lambda| \neq 0$ kétszeresen elfajult

- Tükrözés:

y, z szerint $\sigma_v = \pm 1$ $\nearrow \Sigma^+$, $\searrow \Sigma^-$

Azonos magok:

- Inverzió $i = \pm 1$ $\nearrow$ +gerade, $\searrow$ - ungerade $\quad \Sigma_g^+$

- Tükrözés A-B felezősíkjára $\sigma_d = \pm 1$. $-1 \to *$ $\quad \Sigma_g^{+*}$

LCAO

$$\psi(\sigma_g 1s(r)) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\phi_{1s}(a|r) + \phi_{1s}(b|r)\right)$$

σ_g^+

$$N = \int [\phi_{1s}(a|r) + \phi(b|r)]^2 d^3r = 2(1+S) \qquad S = \int d^3r\, \phi_{1s}(a|r)\phi_{1s}(b|r) = e^{-R}\left\{1 + R + \frac{R^2}{3}\right\}$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r_a}\right)\phi_{1s}(a|r) = -\frac{1}{2}\phi_{1s}(a|r)$$

$$H = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a}\right) - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \Rightarrow H_{aa} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \varepsilon_{aa}, \quad \frac{1}{r_b}$$

$$H_{ab} = -\frac{1}{2}S + \frac{S}{R} - \varepsilon_{ab}$$

↳ Lesz minimum.

- ha a felezőmerőlegesen nem nulla (nincs csillag) ⇒ kötő pálya

További ansatz

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

- 1s pd. tarz. $\phi(a|r) = e^{-Zr_a} + c\, z_a\, e^{-Zr_a/2}$ $\qquad z_a = r_a \cos\alpha$

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

H_2^+ gerjesztések:

$\psi(\sigma_u^* 1s(r)) = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}[\phi_{1s}(a|r) - \phi_{1s}(b|r)]$. $E(\sigma_u^* 1s) = \frac{H_{aa} - H_{ba}}{1-S} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \frac{\varepsilon_{aa} - \varepsilon_{ba}}{1-S}$

Az ortogonális $\psi(\sigma_g 1s(r))$-re.

De instabil. $\sigma_u^* 1s$ lazító

További gerj.:

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

$\phi_{pz}(a|r) = R(r_a)\cos\vartheta_a$

$\phi_{px}(a|r) = R(r_a)\sin\vartheta_a \cos\varphi_a$

$\phi_{py}(a|r) = R(r_a)\sin\vartheta_a \sin\varphi_a$

LCAO $\longrightarrow$

$\psi(\sigma_u^* np(r)) = \phi_{pz}(a|r) + \phi_{pz}(b|r)$ $\sigma_v = +1$

$\psi(\sigma_g np(r)) = \phi_{pz}(a|r) - \phi_{pz}(b|r)$ $\sigma_v = +1$

$\psi(\pi_u np(r)) = \phi_{px}(a|r) + \phi_{px}(b|r)$ $\sigma_v = -1$

$\psi(\pi_g^* np(r)) = \phi_{px}(a|r) - \phi_{px}(b|r)$ $\sigma_v = -1$

15.) A hidrogén molekula alap és gerjesztett állapotai.

Azonos magú kétatomos molekulák, különböző magú kétatomos molekulák. Leggyakrabb,
Több atomos molekulák, hibridizáció, példák hibridizációra, delok. e^- pályák

---

MOLCAO: A e^--ok együttes h.f.v.-ét a molekula pályákból.

$\Psi = \Psi(\sigma_g 1s(1))\Psi(\sigma_g 1s(2))\,{}^1\chi(1,2)$ $\qquad \Psi(\sigma_g 1s(1)) = \phi_{1s}(a(1)) + \phi_{1s}(b(1))$

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

Ez nem túl jó: $\Psi = [\phi_{1s}(a(1))\phi_{1s}(b(2)) + \phi_{1s}(a(2))\phi_{1s}(b(1)) + \phi_{1s}(a(1))\phi_{1s}(a(2)) + \phi_{1s}(b(1))\phi_{1s}(b(2))]\,{}^1\chi(1,2)$
(ionos, kov 50-50%)

Heitler-London: $\Psi_{HL} = [\phi_{1s}(a(1))\phi_{1s}(b(2)) + \phi_{1s}(a(2))\phi_{1s}(b(1))]\,{}^1\chi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{1s}(a1)\alpha(1) & \phi_{1s}(b1)\beta(1)\\ \phi_{1s}(a2)\alpha(2) & \phi_{1s}(b2)\beta(2)\end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{1s}(a1)\beta(1) & \phi_{1s}(b1)\alpha(1)\\ \phi_{1s}(a2)\beta(2) & \phi_{1s}(b2)\alpha(2)\end{vmatrix}$
(csak kovalens)

$E_{HL} = 2E_{1s}(H) + \frac{C+K}{1+S^2}$ → sokkal jobb.

$\Psi_{HL} = [\Psi(\sigma_g 1s(1))\Psi(\sigma_g 1s(2)) - \Psi(\sigma_u^* 1s(1))\Psi(\sigma_u^* 1s(2))]\,{}^1\chi(1,2)$ $\qquad$ C1

Javítás: $\Psi = [\varphi(\sigma_g 1s(1))\varphi(\sigma_g 1s(2)) + c\varphi(\sigma_u^* 1s(1))\varphi(\sigma_u^* 1s(2))]\,{}^3\chi(1,2)$

$c = -1$ = H-L $\qquad c = +1$ ionos

H_2 első gerj.:

MO-ban: $\Psi = [\Psi(\sigma_g 1s(1))\Psi(\sigma_u^* 1s(2)) - \Psi(\sigma_g 1s(2))\Psi(\sigma_u^* 1s(1))]\,{}^3\chi = 2[\phi_{1s}(a1)\phi_{1s}(b2) + \phi_{1s}(a2)\phi_{1s}(b1)]\,{}^3\chi(1,2)$

H-L-ban: $\Psi = [\phi_{1s}(a(1))\phi_{1s}(b(2)) - \phi_{1s}(a(2))\phi_{1s}(b(1))]\,{}^3\chi(1,2)$ $\qquad$ ugyanaz az.

$E = 2E_{1s}(H) + \frac{C-K}{1-S^2}$

		σ_v
	$\Psi(\sigma_u^* np(r)) = \phi_{p_z}(a(r)) + \phi_{p_z}(b(r))$	$+1$
	$\Psi(\sigma_g np(r)) = \phi_{p_z}(a(r)) - \phi_{p_z}(b(r))$	$+1$
	$\Psi(\pi_u np_x(r)) = \phi_{p_x}(a(r)) + \phi_{p_x}(b(r))$	-1
	$\Psi(\pi_g^* np_x(r)) = \phi_{p_x}(a(r)) - \phi_{p_x}(b(r))$	-1

2 Atomos mol. pályák:

$\phi_{1s}(a(r)) = R(r_a)\cos\vartheta_a$

$\phi_{p_x}(a(r)) = R(r_a)\sin\vartheta_a\cos\varphi_a$

$\phi_{p_y}(a(r)) = R(r_a)\sin\vartheta_a\sin\varphi_a$

$R_{2p}(r) = \left(\frac{Z}{2}\right)^{3/2}\frac{Z}{\sqrt{6}}\,r e^{-Zr/2}$

H_2: H: $(1s)$ $\quad {}^2S_{1/2}$
H_2 $(\sigma_g 1s)^2$ $\quad {}^1\Sigma_g^+$

He_2: He: $(1s)^2$ $\quad {}^1S_0$ $\quad$ zárt
He_2: $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$: ${}^1\Sigma_g^+$

Li_2: Li: $(1s)^2(2s)$ $\quad {}^2S_{1/2}$
Li_2: $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$ $\quad {}^1\Sigma_g^+$

Be_2: Be: $(1s)^2(2s)^2$ $\quad {}^1S_0$ zárt
Be_2: $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$ $\quad {}^1\Sigma_g^+$

B_2: B: $(1s)^2(2s)^2(2p)^1$ $\quad {}^2P_{1/2}$
B_2: KK $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$ $\quad {}^3\Sigma_g^-$
$\uparrow\uparrow$

N_2: N: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ $\quad {}^4S_{3/2}$
N_2: KK$(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$: ${}^1\Sigma_g^+$

O_2 : O : $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ $\quad {}^3P_2$

O_2 : KK $(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$ $\quad {}^3\Sigma_g^-$ para mágn.

megl.

${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Delta_g$

kötések száma = |kötő − lazító pálya|/2

Különböző magú 2atomos molekulák:

pl.: HCl $\quad$ Cl: $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$ $\quad$ H: (1s)

szim: L_z a' σ_v. $\quad$ kötő: nagy e⁻ sűrűség a magok között.

p_x a' p_y nem komb.

Cl: p_z — H: 1s.

HCl alap: KL $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(1\pi)^4$ $\quad$ 1π ≈ (3p_x Cl), (3p_y Cl)

kötő σ: $\psi(2\sigma) = c_1\phi(3p_z Cl) + c_2\phi(1s H)$

Több atom $\quad$ O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ $\quad {}^3P_2$ $\quad$ (H: (s))

H_2O

p_x a' p_y ~~hibrid~~-ra jön a H. $\quad \underbrace{(1s)^2(2s)^2(2p_z)^2}_{\text{lok. atomi. azonos pályák}}(1s\,2p_x)^2(1s\,2p_y)^2$

$\psi(1s\,2p_x)(r) = c_1\phi(1s\,a) + c_2\phi(2p_x O)$

$\psi(1s\,2p_y) = c_1\phi(1s\,b) + c_2\phi(2p_y O)$

NH_3: p_x, p_y, a' p_z is kötő

Hibridizáció $\quad$ 4,2el kisi

C: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ $\quad$ 3P, 1D, 1S $\quad$ $(1s)^2(2s)(3p)^3$: $\quad {}^5S$

: ${}^3P$

Hibrid CH_4-ben: $\psi_{1,2} = (\psi(2s) + \psi(2p_x) \pm \psi(2p_y) \pm \psi(2p_z))/2$

$\psi_{3,4} = (\psi(2s) - \psi(2p_x) \pm \psi(2p_y) \mp \psi(2p_z))/2$

CH_4: sp^3

C_2H_4: sp^2

Delok: C_6H_6

$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}[\phi(2s) + \sqrt{2}\,\phi(2p_x)$

$\psi_{2,3} = \frac{1}{\sqrt{3}}[\phi(2s) - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi(2p_x) \pm \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(2p_y)]$

p_z nem hibrid → ciklikus csop 6-os rendű. $\psi_n(\varphi + \frac{\pi}{3}) = e^{i\pi n/3}\psi_n(\varphi)$