

Atomok és molekulák fizikája

Csordás András

ELTE TTK Fizikus MSc, 2009

I. A kvantummechanikai többtestprobléma alapjai

Részecskerendszerek általános leírása Hamilton operátor, Schrödinger egyenlet

- Legyen a részecskék száma: N .
- **Egyelőre** tekintsünk el a belső szabadsági fokoktól (pl. spin, izospin, stb.)
- A szabadsági fokok száma: $3N$
- Az állapotfüggvény a konfigurációs térben:

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

- A Schrödinger egyenlet:

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

- A Hamilton operátor:

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

- A felcserélési törvények:

$$[x_j, p_{kx}] = [y_j, p_{ky}] = [z_j, p_{kz}] = i\hbar\delta_{j,k}; \quad j, k = 1, 2, \dots, N,$$

a többi kommutátor zérus ($[A, B] \equiv AB - BA$),

- Helyreprezentációban:

x_j : x_j -vel való szorzás

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

- Példa: Nem-relativisztikus esetben a Hamilton-operátor gyakran:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N v_{j,k}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

H_j egyrészecske energiatagokat, $v_{j,k}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ kétrészecske energiatagokat (párkölcsönhatást) ír le.

$$H_j = \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j} + V_j(\mathbf{r}_j) = -\frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + V_j(\mathbf{r}_j)$$

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}$$

- Azonos részecskék esetén: $m_j = m$, $V_j(\mathbf{r}_j) = V(\mathbf{r}_j)$,
 $v_{j,k}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = v(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$.
- Például N elektron egy atomban:

$$v(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|}$$

$$(m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}, \epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}, \\ e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C})$$

Atomokban (Z : a rendszám):

$$V(\mathbf{r}_j) = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{Ze^2}{r_j}.$$

A későbbiekben a jelölések áttekinthetősége érdekében hasznos lesz bevezetni az

$$e_0^2 \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$$

menyiséget.

Molekulákban:

$$V(\mathbf{r}_j) = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{k=1}^M \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_k|},$$

ahol M : a magok száma (rögzített magok),

$\mathbf{R}_k$: a k -adik mag helyzetvektora.

- Tegyük fel, hogy H nem függ az időtől:

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

ahol ψ_n kielégíti az időfüggetlen Schrödinger egyenletet:

$$\mathbf{H}\psi_n = E_n\psi_n,$$

Stacionárius állapot:

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

(időfüggetlen) fizikai mennyiség középértéke stacionárius állapotban állandó.

A kinetikus energia operátora:

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

Egy részecskére (r, ϑ, ϕ : gömbi polárkoordináták):

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

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

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

$$L_x = -\frac{\hbar}{i} \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right),$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi},$$

$$L^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}.$$

Felcserélési relációk egy részecskére:

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z; \quad [L^2, L_x] = 0, \quad +\text{ciklikus csere}$$

Több részecskére

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

Felcserélési relációk több részecskére ($j, k = 1, \dots, N$):

$$[L_{jx}, L_{ky}] = i\hbar L_{kz} \delta_{j,k}; \quad [L_k^2, L_{jx}] = 0, \quad +\text{ciklikus csere}$$

Kontinuitási egyenlet

Felhasználjuk, hogy

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

illetve, hogy a Hamilton operátor

$$H = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + V_k(\mathbf{r}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N v_{j,k}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$$

alakú. Ekkor:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 &= \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\Psi^* (H\Psi) - (H\Psi) \Psi^*] = \\ &= \frac{1}{i\hbar} \left[\Psi^* \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k \right) \Psi - \Psi \sum_k \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k \right) \Psi^* \right] \end{aligned}$$

Azaz

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

Vagyis tényleg kontinuitási egyenletet kapunk a $3N$ dimenziós térben:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \sum_{k=1}^N \nabla_k \mathbf{J}^{(k)} = 0$$

ahol a k -adik részecske áramának alakja:

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

Az egész $3N$ dimenziós térre kiintegrálva (felületi tag eltűnése miatt):

$$\langle \Psi, \Psi \rangle = \text{állandó} = 1$$

(Az állandót szokásosan 1-nek választjuk),
Skalárszorzat:

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

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

Megjegyzés: Spinnnel rendelkező részecskék esetén a skalárszorzat (lásd később):

$$\langle \Psi_1, \Psi_2 \rangle = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \Psi_1^*(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) \times \\ \times \Psi_2(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$$

Legyen $\psi_3 = A\psi_2$. Ekkor

$$\langle \psi_1, \psi_3 \rangle = \langle \psi_1, A\psi_2 \rangle \equiv \langle A^+ \psi_1, \psi_2 \rangle \equiv \langle \psi_1 A, \psi_2 \rangle \equiv \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle$$

Ha $\psi_3 = B\psi_2$:

$$\langle \psi_1 | A | \psi_3 \rangle = \langle \psi_1 | AB | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1, AB\psi_2 \rangle = \langle A^+ \psi_1, B\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 A, B\psi_2 \rangle$$

A későbbiekben gyakran használt jelölés:

$$\langle \psi_{ijk} | A | \psi_{i'j'k'} \rangle \equiv \langle ijk | A | i'j'k' \rangle$$

Másszóval a $|\psi_{ijk}\rangle \rightarrow |ijk\rangle$ megfeleltetést használjuk.

Normáltság, teljesség:

Legyen $\{\psi_i\}_{i=1}^{\infty}$ egy teljes ortonormált rendszer. Ekkor tetszőleges ψ állapot kifejezhető ezen:

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

ahol

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

miatt

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

Visszaírva:

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

Ennélfogva:

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

Ahonnan látszik, hogy a teljesség

$$\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| = 1.$$

alakban írható.

Megmaradó mennyiségek

Az **A** operátor $\langle \Psi_1, A \Psi_2 \rangle$ mátrixelemének időbeli megváltozása Schrödinger- képen:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \Psi_1, A \Psi_2 \rangle &= \left\langle \frac{\partial \Psi_1}{\partial t}, A \Psi_2 \right\rangle + \left\langle \Psi_1, A \frac{\partial \Psi_2}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \Psi_1, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi_2 \right\rangle \\&= -\frac{1}{i\hbar} \langle H \Psi_1, A \Psi_2 \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_1, A H \Psi_2 \rangle + \left\langle \Psi_1, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi_2 \right\rangle \\&= \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi_1, (A H - H A) \Psi_2 \rangle + \left\langle \Psi_1, \frac{\partial A}{\partial t} \Psi_2 \right\rangle.\end{aligned}$$

Itt felhasználtuk, hogy H önadjungált, azaz

$$\langle H \Psi_1, A \Psi_2 \rangle = \int d\tau (H \Psi_1)^* A \Psi_2 = \int d\tau \Psi_1^* (H A) \Psi_2$$

Így célszerű A teljes időderiváltját

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

-val definiálni. Ha A nem függ az időtől, azaz $\frac{\partial A}{\partial t} = 0$, akkor

$$i\hbar \frac{d}{dt} A = [A, H].$$

Ha $[A, H] = 0$, akkor A megmaradó mennyiség operátora.

Legyen $A \equiv H$, ekkor

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

Ha $\frac{\partial}{\partial t}H = 0$ (nincs időben változó külső tér), az energia megmarad:

$$\langle \Psi, H\Psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n.$$

Ez a megmaradási tétel a Hamilton-operátor $H(t + \delta t) = H(t)$ időeltolási invarianciájából adódik.

Szimmetriaoperátorok

Legyen R egy **szimmetriaoperátor**, azaz legyen

$$[R, H] = 0.$$

Legyenek ψ_i és r_i az R teljes és ortonormált sajátfüggvényei és sajátértékei (Nem kötjük ki, hogy ψ_i szimultán sajátfüggvénye H -nak!):

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

ekkor

$$\begin{aligned} \langle \psi_i, RH\psi_k \rangle &= \langle \psi_i, HR\psi_k \rangle = r_k \langle \psi_i, H\psi_k \rangle \\ \langle \psi_i, RH\psi_k \rangle &= \sum_j \langle \psi_i, R\psi_j \rangle \langle \psi_j, H\psi_k \rangle = \sum_j r_j \delta_{i,j} \langle \psi_j, H\psi_k \rangle \\ &= r_i \langle \psi_i, H\psi_k \rangle. \end{aligned}$$

Ezért (kivonva egymásból a két kifejezést):

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

$\Rightarrow$ **Tétel:** Ha a sajátértékek különbözők ($r_k \neq r_i$):

$$\langle \psi_i, H\psi_k \rangle = 0$$

- A származtatásból nyilvánvaló, hogy az állítás igaz marad, ha H -t bármely olyan operátorral helyettesítjük, amely R -rel felcserélhető.
- A tétel igen hasznos konkrét alkalmazásokban (Lásd pl. a He atom első gerjesztett állapotainak perturbációszámítását)!

Impulzusmegmaradás törvénye:

Infinitezimális transzláció, azaz

$$\mathbf{r}_i \rightarrow \mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}, \quad i = 1, \dots, N$$

hatására a hullámfüggvény transzformációja

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

ahol

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

az N-részecskés rendszer teljes impulzusának operátora (a translációcsoport infinitezimális generátora).

Ha a rendszer Hamilton operátora

$$H = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + V_k(\mathbf{r}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N v_{j,k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k),$$

akkor

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

azaz, ha nincs külső tér ($V_k(\mathbf{r}_k)=0$) a rendszer teljes impulzusa

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = 0$$

miatt megmarad.

Megjegyzés: Egyszerű igazolni általánosan, hogy ha a rendszer zárt és a transláció H -t invariánsul hagyja, akkor $[H, \mathbf{P}] = 0$, így $\mathbf{P}$ időfüggetlensége miatt $\mathbf{P}$ megmarad.

Az impulzusmomentum megmaradása:

A z-tengely körüli véges szöggel való forgatás során a koordináták

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

szerint transzformálódnak. $\delta\alpha$ infinitezimális forgatásokra

$$(x', y', z') = (x - y\delta\alpha, x\delta\alpha + y, z)$$

A hullámfüggvény transzformációja ekkor:

$$\begin{aligned} & \varphi(x_1 - y_1\delta\alpha, y_1 + x_1\delta\alpha, z_1; \dots; x_N - y_N\delta\alpha, y_N + x_N\delta\alpha, z_N) \\ = & \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \delta\alpha \sum_{k=1}^N \left(-y_k \frac{\partial}{\partial x_k} + x_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \dots \\ = & \left(1 + \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{L}_z + \dots \right) \varphi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \end{aligned}$$

ahol

$$\hat{L}_z \equiv \frac{\hbar}{i} \sum_{k=1}^N \left(x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right)$$

Hasonlóan számolva az x és y tengely körüli forgatásokra kapjuk, hogy a forgatások infinitezimális generátoraiból alkotott vektoroperátor:

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

$\hat{\mathbf{L}}$ a rendszer **impulzusmomentumának** operátora. A fontos kommutátorok:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad +\text{cikl.}$$

Ha a rendszer Hamilton operátora

$$H = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_k} \Delta_k + V_k(\mathbf{r}_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N v_{j,k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k),$$

akkor

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

Az impulzusmomentum minden komponense megmarad, ha

- Ha a k -adik részecskére ható külső tér ($V_k(\mathbf{r}_k)$) zérus,
- Ha a $V_k(\mathbf{r}_k)$ külső tér centrális: $V_k(\mathbf{r}_k) = V_k(|\mathbf{r}_k|)$ és az origó az erőcentrumban van. U.i. ekkor $\nabla_k V_k(\mathbf{r}_k) \parallel \mathbf{r}_k$

Megjegyzések: Egyszerű igazolni általánosan, hogy ha a rendszer zárt és a z-tengely körüli tetszőleges forgatás H -t invariánsul hagyja, akkor $[H, L_z] = 0$, így L_z időfüggetlensége miatt L_z megmaradó mennyiség operátora.

Előfordul olyan eset, hogy L_z megmarad, bár $\mathbf{L}$ többi komponense nem. Ez a helyzet kétatomos molekulákban, ha a z-tengely a két atomot összekötő egyenesre esik.

Paritás megmaradása:

Transzformáció: origóra tükrözés: $\mathbf{r}'_k = -\mathbf{r}_k$

$$\hat{P}\psi(x_1, y_1, z_1, \dots) = \psi(-x_1, -y_1, -z_1, \dots)$$

$$\hat{P}^2\psi(x_1, y_1, z_1, \dots) = \hat{P}\psi(-x_1, -y_1, -z_1, \dots) = \psi(x_1, y_1, z_1, \dots).$$

$$\hat{P}^2 = \hat{1}$$

$\hat{P}$ sajátértékei: $p = \pm 1$. Zárt rendszerre:

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

azaz a paritás megmarad. Igaz az is, hogy:

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

Galilei-invariancia

A

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i t, \quad i = 1, \dots, N$$

transzformációra H nem invariáns. (Mozgó koordináta rendszerbeli energia $\neq$ labor rendszerbeli energia). Galilei transzformációra

$H' = H - H_{TKP}$ invariáns.

Ekkor a tömegközéppont mozgástörvényét kapjuk:

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

ahol

$$\hat{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \sum_{k=1}^N \nabla_k; \quad M = \sum_{k=1}^N m_k$$

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \hat{\mathbf{r}}_i$$

Időtűkrözési invariancia (Mágneses tér zérus)

Az invariancia egy következménye **Kramers** tétele: elektronokból álló rendszer minden energiaszintje legalább kétszeresen degenerált, ha a rendszer páratlan számú elektront tartalmaz (Ez a spin figyelembevételével igaz).

Spin, spinoperátorok

A N -részecskés azonos részecskékből álló rendszer spinoperátora:

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{k=1}^N \hat{\mathbf{S}}^{(k)}$$

Felcserélési relációk:

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z] = 0, \quad +\text{cikl.}$$

Ha a H spinoperátort nem tartalmaz:

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

Egy $\frac{1}{2}\hbar$ spinű részecskére:

$$\hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2}\hbar \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

S_z (spin-) sajátfüggvények:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Más reprezentáció: s : (diszkrét) **spinváltozó**, $s = \pm 1$. Egy részecskére azt mondja meg, hogy egy spinor alsó vagy felső komponenséről van-e szó. Ekkor az előbbi vektorok az új reprezentációban a következő függvények lesznek:

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

Normálás, ortogonalitás:

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

Spintől függő egyrészecske hullámfüggvények:

$$\begin{aligned} \psi &= \psi(\mathbf{r}, s) = \psi_+(\mathbf{r})\alpha(s) + \psi_-(\mathbf{r})\beta(s) \\ \psi_+(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}, 1) \\ \psi_-(\mathbf{r}) &= \psi(\mathbf{r}, -1) \end{aligned}$$

Formális szabályok:

$$\sigma_x \alpha(s) = \beta(s), \quad \sigma_x \beta(s) = \alpha(s)$$

$$\sigma_y \alpha(s) = i\beta(s), \quad \sigma_y \beta(s) = -i\alpha(s)$$

$$\sigma_z \alpha(s) = \alpha(s), \quad \sigma_z \beta(s) = -\beta(s)$$

Ha $\chi(s)$ az $\alpha(s)$ és $\beta(s)$ spinfüggvények **tetszőleges lineárkombinációja**, akkor a fenti szabályok szerint:

$$\sigma_x \chi(s) = \chi(-s)$$

$$\sigma_y \chi(s) = -is\chi(-s)$$

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

Spintől függő N -részecske hullámfüggvény:

$\psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$. Az $\mathbf{S}^{(k)}$ operátorok:

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

A $\sigma^{(k)}$ operátorok így hatnak $\psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$ -re:

$$\sigma_x^{(k)} \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) = \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots)$$

$$\sigma_y^{(k)} \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) = -is_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots)$$

$$\sigma_z^{(k)} \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) = s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots)$$

Közvetlen számolással kapható:

$$\sigma_x^{(k)}\sigma_y^{(k)} - \sigma_y^{(k)}\sigma_x^{(k)} = 2i\sigma_z^{(k)}, \quad k = 1, \dots, N$$

Az azonos k -hoz tartozó többi kommutátor az x, y, z ciklikus felcserélésével kapható. A különböző k -hoz tartozó $\sigma_i^{(k)}$, $i = x, y, z$ operátorok egymással kommutálnak.

$\Rightarrow$ A fenti szabályokkal igazolható az **S** komponenseire vonatkozó kommutációs szabályok.

Részecskerendszer teljes impulzusmomentuma

A teljes impulzusmomentum:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}; \quad (\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{i} + \dots)$$

Zárt rendszer esetén **J** (**F**) mindig mozgásállandó! Akkor is ha **L** és **S** külön-külön nem mozgásállandó. (Ez a helyzet pl. a spin-pálya kölcsönhatás figyelembevételkor atomokban)

Kétrészecskés spinfüggvények

- 1 A spinoperátorok felcserélési (SU(2)) relációi: $[S_k, S_l] = i\hbar\epsilon_{klm}S_m$ (Jelölés: $S_1 \equiv S_x$, $S_2 \equiv S_y$ és $S_3 \equiv S_z$). Mivel a spinoperátorok egymással nem kommutálnak, ezért keressük S_3 és az $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2$ (A Lee-algebra Casimir operátora) szimultán sajátfüggvényeit.
- 2 A kommutátoralgebra segítségével igazolható, hogy a szimultán sajátfüggvények és sajátértékek megválaszthatók ilyennek:

$$S^2|S, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1)|S, M_S\rangle, \quad S: \text{félegész},$$

$$S_3|S, M_S\rangle = \hbar M_S|S, M_S\rangle, \quad M_S = -S, -S+1, \dots, S$$

- 3 Vezessük be a következő dimenziótlan operátorokat:

$$s_3 = S_3/\hbar, \quad s_{\pm} = (S_x \pm iS_y)/\hbar.$$

Megmutatható, hogy a ezek az operátorok

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

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

$$s_3|S, M_S\rangle = M_S|S, M_S\rangle$$

módon hatnak a fenti bázisfüggvényekre.

Összefoglalva: a **kétrészecskés spinfüggvények**:

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

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

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

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

$$\delta_{s,s'} \delta_{mm'} = \sum_{s_1, s_2} {}^s\chi_m(s_1, s_2) {}^{s'}\chi_{m'}(s_1, s_2), \quad s, s' = 0, 1$$

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

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

Permutáció, mint mozgásállandó

Vegyünk N számú **azonos** részecskét. Tekintsük a következő $\hat{P}_{ij}$ operátort:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = \Psi(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N),$$

ahol k -val jelöltük a k -adik részecske hely- és spinkoordinátáinak együttesét: $k \equiv (\mathbf{r}_k, s_k)$. Ha a részecskék azonosak: $\hat{H}$ szimmetrikus a koordinátákban, így

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

Azaz $\hat{P}_{ij}$ mozgásállandó (minden (i, j) párra).

Ha $\hat{H}\Psi = E\Psi$:

$$\hat{H}\hat{P}_{ij}\Psi = \hat{P}_{ij}\hat{H}\Psi = E\hat{P}_{ij}\Psi,$$

azaz $\hat{P}_{ij}$ sajátvektorai egyben a Hamilton-operátor sajátvektorai is. Jelöljük r -rel, Ψ -vel $\hat{P}_{ij}$ egy sajátértékét és a hozzá tartozó sajátvektorát:

$$\hat{P}_{ij}\Psi = r\Psi$$

$\hat{P}_{ij}$ -t kétszer alkalmazva Ψ -re ismét Ψ -t kapunk:

$$\hat{P}_{ij}^2\Psi = \Psi = r^2\Psi,$$

amiből rögtön következik, hogy

$$r = \pm 1.$$

- $r = +1$ ($r = -1$): az állapot szimmetrikus (antiszimmetrikus) az (i,j) koordináták felcserélésére.
- **Probléma:** A különböző $\hat{P}_{ij}$ operátorok **egymással nem felcserélhetők** általában.
- A részecskék megkülönböztethetetlenek: a koordináták felcserélése nem vezethet új állapotra (az új állapot csak egységni abszolútértékű szorzóban különbözhet az eredetitől) (minden (i,j) -re)

- Ennek csak két típusú hullámfüggvény tesz eleget:
 - teljesen szimmetrikus
 - teljesen antiszimmetrikus

bármely két részecske koordinátájának (hely és spin) felcserélésére.

Pauli-elv

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

Például két független részecske: (ϕ_a és ϕ_b állapotfüggvények) Legyenek ortonormáltak:

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

Ha a részecskék megkülönböztethetők $\phi_a(1)\phi_b(2)$ és $\phi_a(2)\phi_b(1)$ jó állapotfüggvény.

Ha azonban megkülönböztethetők, ezek P_{12} -nek nem sajátfüggvényei.
Ezért:

$$\Psi_F(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)], \quad (r = -1)$$

$$\Psi_B(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)], \quad (r = +1)$$

Ezekre: $\langle \Psi_B(1,2), \Psi_B(1,2) \rangle = 1$, $\langle \Psi_F(1,2), \Psi_F(1,2) \rangle = 1$

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

ϕ_a, ϕ_b egyrészecske állapotok esetén a lehetséges kétrészecske állapotok:

Bose-statisztika: $\phi_a(1)\phi_a(2)$, $\phi_b(1)\phi_b(2)$,

$[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_a(2)\phi_b(1)]/\sqrt{2}$

Fermi statisztika: $[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]/\sqrt{2}$

N független fermion hullámfüggvénye:

A Slater-determináns:

$$\begin{aligned}\psi^F &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \varphi_{\alpha_2}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \varphi_{\alpha_N}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{(\alpha)} (-1)^{P_\alpha} \prod_{i=1}^N \varphi_{\alpha_i}(i)\end{aligned}$$

φ_k , $k = 1, 2, \dots$: ortonormált függvényrendszer.

$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$: tetszőleges N sorozat.

$\sum_{(\alpha)}$: az α_i -k permutációjára való összegezés.

P_α : felcserélések száma, amelyek segítségével az (α) permutáció előállítható, a permutáció párossága.

Sokszor a

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

vagy

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

alakokat célszerű használni (Az előző alaktól csak egy esetleges (-1) szorzóban különböznek).

Bose-rendszerre:

$$\left. \begin{array}{l} n_1 \text{ számú } \varphi_{\alpha_1} \\ n_2 \text{ számú } \varphi_{\alpha_2} \\ \vdots \\ n_N \text{ számú } \varphi_{\alpha_N} \end{array} \right\} \quad \sum n_i = N$$

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

Fermion-hullámfüggvény szeparálása helytől és spintől függő tényezőkre

Tegyük fel: $\hat{H}$ nem tartalmaz spinoperátort.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$$

Ekkor az energia sajátérték általában függ Φ szimmetriatulajdonságától, következésképpen függ a spin nagyságától.

1/2 spinű fermion: $\Psi(\mathbf{r}, s) = \Phi(\mathbf{r})\chi(s)$; $\chi(s) = \alpha(s)$ vagy $\chi(s) = \beta(s)$.

Két 1/2 spinű fermion:

$$\begin{aligned}\Psi_I(1, 2) &= \Phi^{sz}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^1 \chi(s_1, s_2) \\ \Psi_{II}(1, 2) &= \Phi^a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^3 \chi(s_1, s_2)\end{aligned}$$

Kettőnél több 1/2 spinű részecske esetén a spinfüggvény nem lehet teljesen antiszimmetrikus.

Független részecskék állapotai (Fermionok):

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

$$\begin{aligned} {}^3\Psi_{ab} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \Phi_a(\mathbf{r}_2)\Phi_b(\mathbf{r}_1)) \begin{cases} {}^1\chi(s_1, s_2) \\ {}^3\chi(s_1, s_2) \end{cases} = \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \\ \Phi_b(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_b(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \end{vmatrix} \mp \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \Phi_a(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Phi_a(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \Phi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Phi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

ahol feltettük, hogy

$$\langle \Phi_a, \Phi_b \rangle = \delta_{a,b}$$

${}^3\Psi_{ab}$ magasabb szimmetriát mutat, mint a két determináns külön-külön.

Perturbációszámítás a He-atomra

Perturbáció: $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ (He-ra $v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e_0^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, az elektron-elektron Coulomb-kölcsönhatás)

A rendszer Hamilton operátora:

$$H = H_0 + v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

$v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = v(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$: spinfüggetlen.

Perturbálatlan operátor:

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

ahol

$$H^{(1)}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V(\mathbf{r}_i), \quad i = 1, 2$$

(He-ra: $V(\mathbf{r}_i) = -Ze_0^2/r_i$, a magpotenciál)

Legyen $\Phi_a(\mathbf{r})$, $\Phi_b(\mathbf{r})$ olyan, hogy:

$$H^{(1)}(i)\Phi_a(\mathbf{r}_i) = E_a\Phi_a(\mathbf{r}_i); \quad H^{(1)}(i)\Phi_b(\mathbf{r}_i) = E_b\Phi_b(\mathbf{r}_i)$$

és legyenek ortonormáltak:

$$\int d^3r \Phi_a^*(\mathbf{r})\Phi_b(\mathbf{r}) = \delta_{a,b}$$

(Függetlenrészecske közelítésben egyrészecske sajátfüggvények)

$\begin{smallmatrix} a & a \\ \uparrow & \downarrow \end{smallmatrix}$ Perturbálatlan állapot:

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

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

$$\sum_{s_1, s_2} {}^1\chi_0(s_1, s_2){}^1\chi_0(s_1, s_2) = 1$$

A He alapállapotát közelítő perturbálatlan állapotra: $a \equiv 1s$,
((n, l, m) = (1, 0, 0)), Kémiában szokásos jelöléssel:

$$\begin{smallmatrix} a & a \\ \uparrow & \downarrow \end{smallmatrix} \equiv \boxed{\begin{smallmatrix} 1s \\ \uparrow\downarrow \end{smallmatrix}}$$

Elsőrendű perturbációs számítást végezve:

$${}^1E_{aa} = E_{aa}^{(0)} + E_{aa}^{(1)}$$

A perturbálatlan energia:

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

A perturbált energia

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

C_{aa} : az ú.n. Coulomb-integrál. Összefoglalva: Az (alap)állapot energiája a perturbációs számítás első rendjében:

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

$\begin{smallmatrix} a & b \\ \uparrow & \uparrow \end{smallmatrix}$ (Triplett (ab))perturbálatlan (gerjesztett) állapot ($m = -1, 0, 1$ bármelyike):

$${}^3\Psi_{ab}(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) - \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)) {}^3\chi_m(s_1, s_2),$$

$\begin{smallmatrix} a & b \\ \uparrow & \downarrow \end{smallmatrix}$ (Szinglett (ab))perturbálatlan (gerjesztett) állapot:

$${}^1\Psi_{ab}(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_a(\mathbf{r}_1)\Phi_b(\mathbf{r}_2) + \Phi_b(\mathbf{r}_1)\Phi_a(\mathbf{r}_2)) {}^1\chi_0(s_1, s_2),$$

Emlékeztető:

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

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

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

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

$$\delta_{s,s'} \delta_{mm'} = \sum_{s_1, s_2} {}^s\chi_m(s_1, s_2) {}^{s'}\chi_{m'}(s_1, s_2), \quad s, s' = 0, 1$$

Elsőrendű perturbációs számítást végezve:

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

A perturbálatlan energia (felső (alsó) előjel: szinglett (triplett)):

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

A perturbált energia:

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

Tehát azt kapjuk a perturbációs számítás első rendjében, hogy:

$$\begin{aligned} {}^1E_{aa} &= 2E_a + C_{aa}, \\ {}^1E_{ab} &= E_a + E_b + C_{ab} + K_{ab}, \\ {}^3E_{ab} &= E_a + E_b + C_{ab} - K_{ab}, \end{aligned}$$

ahol

$$C_{ab} = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 |\Phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\Phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

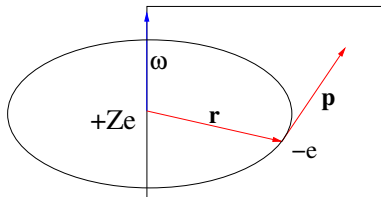
a Coulomb integrál és

$$K_{ab} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \Phi_a^*(\mathbf{r}_1) \Phi_b^*(\mathbf{r}_2) v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_a(\mathbf{r}_2) \Phi_b(\mathbf{r}_1)$$

a kicserélődési integrál.

Spin-pálya kölcsönhatás

Elektron pályamozgásából származó járuléka a mágneses momentumhoz:



(Köráram mágneses momentuma, $T = 2\pi/\omega$, $\vec{\omega} = \omega\mathbf{n}$, $\mathbf{L} = m\mathbf{r}^2\vec{\omega}$):

$$\vec{\mu}_L = I\mathbf{A}\mathbf{n} = \frac{-e}{T}r^2\pi\mathbf{n} = \frac{e}{2\pi}r^2\pi\vec{\omega} = -\frac{e}{2m}\mathbf{L} = -\frac{e\hbar}{2m}\frac{\mathbf{L}}{\hbar} = -\mu_B\frac{\mathbf{L}}{\hbar}$$

Azaz

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B\frac{\mathbf{L}}{\hbar}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad 0.927 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

ahol μ_B az atomi mágneses momentum karakterisztikus mennyisége, az ún Bohr-magneton.

A Stern-Gerlach kísérlet szerint a (teljes $\vec{\mu}$) mágneses momentumhoz járulékot ad a spin is:

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

A spinből adódó járulék:

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

ahol a g (dimenziótlan) értéke:

$$g = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + o(\alpha^2) \right] \approx 2.0023,$$

(α pedig a finomszerkezeti állandó)

Spin-pálya kölcsönhatás eredete (egy elektronra):

"Igazi" levezetés: Dirac-egyenletből.

"Kvázi levezetés":

A spin-pálya felhasadást okozó energia-tag mágneses eredetű:

$$H_{sp} = -\frac{1}{2} \vec{\mu}_S \mathbf{B}.$$

Az $1/2$: Ez az ú.n. Thomas-korrekció, $\mathbf{B}$ pedig a mágneses tér, amit az elektron "érez".

Ábra megcsinálni!!!!

Induljunk ki a Biot-Savart tv-ből:

$$(d)\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I d\mathbf{s} \times \mathbf{r}}{r^3}$$

Használjuk fel:

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

Így az "észlelt" $\mathbf{B}$ mágneses tér:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m} \frac{(-\mathbf{p}) \times \mathbf{r}}{r^3} = \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{Ze}{m} \frac{4\pi\epsilon_0}{Ze^2} \nabla V \times \mathbf{p} = \frac{1}{mc^2 e} (\nabla V \times \mathbf{p})$$

Megjegyzés: Ez az alak igaz akkor is ha a potenciál nem $1/r$ -es.

Így a spin-pálya kölcsönhatásra ($g = 2$ esetén, ill. $\mu_B = (e\hbar)/(2m)$)

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

adódik. Centrális erőterben

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

így a spin-pálya kölcsönhatás Hamilton-operátora 1 elektronra:

$$H_{sp} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \mathbf{L} \mathbf{S}$$

Spin-pálya kölcsönhatás nagyságának becslése a Bohr-modellel:

A Bohr-elmélet szerint

- Az elektronra ható centripetális erő a Coulomb-erő
- Az elektronok "kvantált" körpályán mozognak, Az impulzusmomentum a $\hbar$ n -szerese (Bohr-szerint ide az n főkvantumszámot kell írni)

$$\begin{aligned} m \frac{v_n^2}{r_n} &= \frac{Ze_0^2}{r_n^2} \\ mv_n r_n &= n\hbar \end{aligned}$$

E kettőből:

$$Ze_0^2 = mv_n^2 r_n = v_n n\hbar \longrightarrow v_n = \frac{Ze_0^2}{n\hbar}, \quad \frac{v_n}{c} \equiv \frac{Z}{n}\alpha$$

$$r_n = \frac{n\hbar}{mv_n} = \frac{n^2 \hbar^2}{mZe_0^2} = \frac{n^2}{Z} a_0$$

Karakterisztikus mennyiségek:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me_0^2}, \quad (\text{Első Bohr-pálya sugara, Bohr-sugár})$$

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}, \quad (\text{Finomszerkezeti állandó})$$

$$\frac{e_0^2}{a_0} = \frac{e_0^4 m}{\hbar^2} \quad (\text{Rydberg})$$

Hidrogénszerű atomok esetében

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{Ze_0^2}{r^3}, \quad \text{illetve } H_{sp} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right) \mathbf{LS}$$

$$E_{sp} \approx \frac{1}{2m^2c^2} \frac{Ze_0^2}{r_n^3} \mathbf{LS} \approx \frac{1}{2m^2c^2} Ze_0^2 \frac{m^3 Z^3 e_0^6}{n^6 \hbar^6} n \hbar \frac{\hbar}{2} = \frac{Z^4}{4n^5} \frac{e_0^4}{\hbar^2 c^2} \frac{e_0^4 m}{\hbar^2}$$

A spin-pálya energia becslése így:

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

azaz nagy Z értékek esetén a spin-pálya energia a legfontosabb relativisztikus korrekció.

A spinpálya kölcsönhatás energiájának meghatározása perturbációszámítással (1 elektronra)

Perturbáció: $\hat{H}_{sp}$, az elektronra ható $V(r)$ potenciál gömbszimmetrikus
Legyen:

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Ekkor:

$$[\hat{H}_{sp}, J_z] = [\hat{H}_{sp}, J^2] = [\hat{H}_{sp}, L^2] = [\hat{H}_{sp}, S^2] = 0$$

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

Ezért a perturbálatlan állapotot J^2 , J_z , L^2 , S^2 közös sajátfüggvényének vesszük fel:

$$\Phi_{nljm_j}(r, \vartheta, \varphi, s) = \frac{1}{r} R_{nlj}(r) \phi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, s)$$

$\phi_{ljm_j}(\vartheta, \varphi, s)$: A gömbfüggvények és a spinfüggvények
"összeClebsch-elésével" kapott J^2 és J_z szimultán sajátfüggvények.

$j = l_j + \frac{1}{2}$ esetén:

$$\phi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, s) = \sqrt{\frac{j + m_j}{2j}} Y_{l_j}^{m_j - \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \alpha(s) + \sqrt{\frac{j - m_j}{2j}} Y_{l_j}^{m_j + \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \beta(s)$$

$j = l - \frac{1}{2}$ esetén:

$$\phi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, s) = -\sqrt{\frac{j - m_j + 1}{2(j + 1)}} Y_{l_j}^{m_j - \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \alpha(s) + \sqrt{\frac{j + m_j + 1}{2(j + 1)}} Y_{l_j}^{m_j + \frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \beta(s)$$

Mivel $(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) \cdot (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}) = \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$ -ből:

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

$$\begin{aligned} \Delta E(nl_j) &= \langle nl_j m_j | H_{sp} | nl_j m_j \rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{2} \left[j(j+1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - l_j(l_j + 1) \right] \zeta(nl_j), \end{aligned}$$

ahol

$$\zeta(nl) = \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \xi(r) dr; \quad \xi(r) = -\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr},$$

$l \neq 0$:

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

$\delta E(nl)$: alkáli atomoknál a spinpálya felhasadásban résztvevő két nívó energiakülönbsége.

$l = 0, j = \frac{1}{2}$ esetén:

$\langle \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} \rangle = 0$, de $\zeta(nl)$ divergál.

$R_{nl} \sim r^{l+1}$, $\xi \sim -\frac{1}{r^3}$, ha $r \rightarrow 0$. A Dirac-elmélet szerint pontosabb tárgyalás $\xi(r)$ -t módosítja, ha $r \rightarrow 0$, úgyhogy $\zeta(nl)$ véges: nincs $l = 0$ állapotban felhasadás, de a relativisztikus elmélet szerint az $l = 0$ szintekre kapunk eltolódást.

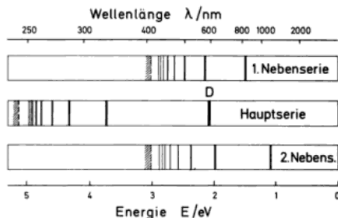
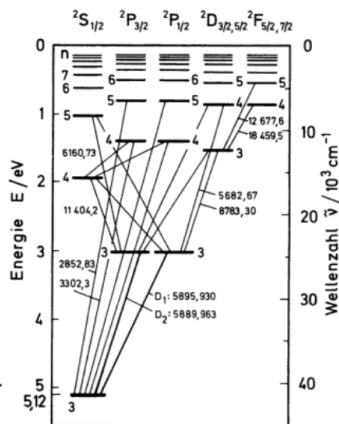


Abb. 11.6. Die drei kürzestwelligen Spektralserien des Natrium-Atoms. Die Seriengrenzen sind gestrichelt eingezeichnet. Das Emissionsspektrum ist eine Überlagerung dieser Serien. In Absorption beobachtet man normalerweise nur die Hauptserie, da im Grundzustand des Na-Atoms der höchste besetzte Term der $3s$ -Term ist. – Die gelbe Farbe von Natriumlampen wird durch die längstwellige Resonanzlinie der Hauptserie, Übergang $3s \rightarrow 3p$, hervorgerufen. Das ist die aus historischen Gründen sogenannte Natrium-D-Linie

Abb. 11.7. Termschema des Natrium-Atoms, sogenanntes Grotrian-Diagramm. Einige der kürzestwelligen Übergänge aus der Hauptserie, den beiden Nebenserien und der Bergmannserie sind eingezeichnet. Die Zahlen im Diagramm bedeuten Wellenlängen der betreffenden Übergänge in Å. Die am oberen Bildrand eingezeichneten Termsymbole enthalten bereits die Quantenzahlen für die Multiplizität und den Gesamtdrehimpuls. Diese werden in Kap. 12 und 17 erklärt



A nátrium ú.n. grotrian-diagrammja (Haken, Wolf, "Atom und Quantenphysik", 250.o)

Speciálisan a

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

potenciálra analitikusan kiszámolható:

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

Vesd össze:

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

Megjegyzés: A hidrogénatom finomszerkezetét így nem kapjuk helyesen, mert más relativisztikus korrekciók ugyanolyan nagyságrendűek, mint a spin-pálya energia.

Numerikus példák

Spektroszkópiában az energiakülönbségeket gyakran $1/\text{cm}$ egységekben adják meg. Átszámítás: $T = E/(\hbar c)$ (azaz = a kisugárzott vagy elnyelt foton hullámszáma)

$$\delta T_{nl} = \frac{\delta E(nl)}{\hbar c} = R \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)}, \quad R = \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{a_0} \frac{1}{\hbar c} = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Példa: A $2p$ szint felhasadása Li -szerű ionoknál (Lásd táblázat).
Legyen

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

(Hidrogén-szerű spektrum $n = 2$, $l = 1$, Z_{2p} effektív magtöltéssel.) A felhasadt nívók számtani átlagából Z_{2p} megkapható.

	$\delta T_{2p}^{\text{számított}}(\text{cm}^{-1})$	$\delta T_{2p}^{\text{mért}}(\text{cm}^{-1})$
Li	0,338	0,395
Be ⁺	6,61	6,39
B ⁺²	34,3	32,1
C ⁺³	107,4	100,4
N ⁺⁴	259,1	243,1
O ⁺⁵	533,8	500,8

$$\delta T_{2p}(\text{cm}^{-1})$$

Spin-pálya kölcsönhatás részecske-rendszerre:

Több elektron (és atommag) esetén a spinpálya kh. alakja általában:

$$H_{sp} = \sum_{i=1}^N \mathbf{A}_i \mathbf{S}_i,$$

ahol $\mathbf{A}$ pszeudóvektor. Ez az energiatag felcserélhető a $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ teljes impulzusmomentummal azaz a $\mathbf{J}$ mozgásállandó:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = 0$$

Független részecskék esetén:

$$H_{sp} = \frac{\mu_B}{mc^2\hbar e} \sum_{i=1}^N \mathbf{S}_i (\nabla_i V(\mathbf{r}_i) \times \mathbf{p}_i)$$

Centrális erőterben:

$$H_{sp} = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i} \frac{dV(\mathbf{r}_i)}{dr_i} (\mathbf{L}_i \mathbf{S}_i)$$

Nehézség: $\sum_i$. Kezelése, felhasadások: Lásd később. 

Impulzusmomentum tulajdonságai

Teljes impulzus momentum

$$\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$$

Felcserélési relációk:

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z, \quad [\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z] = 0, \quad + \text{ cikl.}$$

$\hat{\mathbf{J}}^2$ sajátértékei: $\hbar^2 J(J+1)$, ahol $J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$;

$\hat{J}_z$ sajátértékei: $\hbar M$, ahol $M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$.

Pályaimpulzusmomentum (L^2) sajátértékei: $\hbar^2 L(L+1)$, L : egész

	$L = 0$	$L = 1$	$L = 2$	$L = 3$	$L = 4$
áll. jele:	S	P	D	F	G

A spin (S^2) sajátértékei: $\hbar^2 S(S+1)$, ahol $S = 1, 1/2, 1, \dots$

A teljes impulzusmomentum lehetséges értékei:

$J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$.

Lehetséges állapotok száma:

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1)$$

Vezessük be a következő (léptető) operátorokat:

$$\hat{J}_+ \equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y$$

$$\hat{J}_- \equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

Ezek tulajdonságai

$$\hat{J}_z\hat{J}_+ - \hat{J}_+\hat{J}_z = \hbar\hat{J}_+, \quad \hat{J}_z\hat{J}_- - \hat{J}_-\hat{J}_z = -\hbar\hat{J}_-$$

Ezért:

$$\hat{J}_z\hat{J}_+|J, M\rangle = \hat{J}_+ (\hat{J}_z + \hbar) |J, M\rangle = \hbar(M+1)\hat{J}_+|J, M\rangle$$

azaz:

$$\hat{J}_+|J, M\rangle = \hbar\mathcal{N}_+(J, M)|J, M+1\rangle$$

ahol $\mathcal{N}_+(J, M)$ szám. Hasonlóan belátható

$$\hat{J}_-|J, M\rangle = \hbar\mathcal{N}_-(J, M)|J, M-1\rangle$$

A két szám:

$$\mathcal{N}_+(J, M) = \sqrt{J(J+1) - M(M+1)}, \quad \mathcal{N}_-(J, M) = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}.$$

Fontos az impulzusmomentummal kapcsolatban

Legyen egy rendszer impulzusmomentum operátora:

$$\hat{\mathbf{J}} = (\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3), \quad \hat{J}^{\pm} = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2$$

Egy $(2L + 1)$ darabból (L : egész) álló tetszőleges operátorcsalád tagjait: $\{\hat{T}_{L,M}\}_{M=-L}^L$ **irreducibilis tenzoroperátoroknak** nevezzük, ha teljesülnek a következő relációk:

$$\begin{aligned} [\hat{J}^{\pm}, \hat{T}_{L,M}] &= \hbar \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)} \hat{T}_{L,M \pm 1} \\ [\hat{J}_3, \hat{T}_{L,M}] &= \hbar M \hat{T}_{L,M}. \end{aligned}$$

- Az $L = 0$ -s $\hat{T}_{0,0}$ operátor a skalároperátor.
- Az $L = 1$ -es operátorokat vektoroperátoroknak hívják. Oka: Ha $\hat{\mathbf{A}} = (\hat{A}_1, \hat{A}_2, \hat{A}_3)$ egy "igazi" vektoroperátor, azaz teljesüljenek a

$$[\hat{J}_k, \hat{A}_l] = i\hbar \epsilon_{klm} \hat{A}_m$$

relációk, akkor megmutatható, hogy a

$$\hat{T}_{1,0} = \hat{A}_3, \quad \hat{T}_{1,1} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_1 + i\hat{A}_2), \quad \hat{T}_{1,-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{A}_1 - i\hat{A}_2)$$

operátorok $L = 1$ -es irreducibilis vektoroperátorok (ezekből egy "igazi" vektoroperátor készíthető).

Wigner-Eckhart tétel:

$$\langle \eta J m | \hat{T}_{L,M} | \eta' J' m' \rangle = C_{M',M,m}^{J',L,J} \langle \eta J || T_L || \eta' J' \rangle$$

$C_{M',M,m}^{J',L,J}$: Clebsch-Gordan együttható.

$\langle \eta J || T_L || \eta' J' \rangle$: ú.n. redukált mátrixelem, ami nem függ az M', M, m vetületek értékétől.

Clebsch-Gordan együtthatók: Gyakran keressük a

$$\hat{\mathbf{J}} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$$

impulzusmomentum operátor (J_z és J^2 szimultán) sajátfüggvényeit, ha

$$[J_{1,i}, J_{2,j}] = 0, \quad i, j = 1, 2, 3$$

a $|j_1, m_1\rangle$ és $|j_2, m_2\rangle$ direktszorzat bázisán. Legyen

- 1 $|j_1, m_1\rangle$: J_{1z} és J_1^2 sajátfüggvénye,
- 2 $|j_2, m_2\rangle$: J_{2z} és J_2^2 sajátfüggvénye,
- 3 $|j, m\rangle$: J_z és J^2 sajátfüggvénye.

A kérdéses problémában rögzített j_1 és j_2 esetén a keresett sajátfüggvények:

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

Ebben a kifejtésben szintén a Clebsch-Gordan együtthatók fordulnak elő. Ezek helyett gyakran a

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

relációval definiált ún. Wigner-féle $3j$ szimbólumokat használják.

Megjegyzés: Gyakorlatban kellemesebb a Wigner-féle $3j$ -kal számolni, mert "magasabb szimmetriájúak", mint a Clebsch-Gordan együtthatók. (Lásd: Landau-Lifshitz: Kvantummechanika)

Skalároperátorok:

Legyen $\hat{Q}_s$ egy skalár operátor, azaz amelyre

$$[\hat{J}_x, \hat{Q}_s] = 0, \quad [\hat{J}_y, \hat{Q}_s] = 0, \quad [\hat{J}_z, \hat{Q}_s] = 0.$$

Ilyen $\hat{Q}_s$ lehet például H , $\hat{J}^2$, stb. $\hat{J}^2$, $\hat{J}_z$ -nek van közös sajátfüggvényrendszere, ezért

$$\hat{Q}_s \psi(n', J, M) = \sum_n \langle nJM | \hat{Q}_s | n'JM \rangle \psi(n, J, M)$$

$$\hat{J}_- \hat{Q}_s \psi(n', J, M) = \sum_n \langle nJM | \hat{Q}_s | n'JM \rangle \mathcal{N}_-(J, M) \psi(n, J, M - 1)$$

Másrészt

$$\hat{J}_- \psi(n', J, M) = \mathcal{N}_-(J, M) \psi(n', J, M - 1)$$

$$\hat{Q}_s \hat{J}_- \psi(n', J, M) = \mathcal{N}_-(J, M) \sum_n \langle nJM - 1 | \hat{Q}_s | n'JM - 1 \rangle \psi(n, J, M - 1)$$

Minthogy

$$\hat{J}_- \hat{Q}_s = \hat{Q}_s \hat{J}_-$$

$$\langle n, J, M | \hat{Q}_s | n', J, M \rangle = \langle n, J, M - 1 | \hat{Q}_s | n', J, M - 1 \rangle,$$

azaz a J, M -ben diagonális mátrixelem független M -től.

Vektoroperátorok:

Legyen $\hat{\mathbf{V}}$ egy vektoroperátor, azaz amelyre

$$\left. \begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{V}_x] &= i\hbar \hat{V}_y \\ [\hat{J}_z, \hat{V}_y] &= -i\hbar \hat{V}_x \\ [\hat{J}_z, \hat{V}_z] &= 0 \end{aligned} \right\} + \text{ciklikus relációk}$$

Klasszikus **kép**: Ha a $\mathbf{J}$ impulzusmomentum megmarad, $\mathbf{V}$ forog a $\mathbf{J}$ körül.

Időátlagban $\mathbf{V}$ -nek csak a $\mathbf{J}$ -vel párhuzamos komponense marad meg:

$$\bar{\mathbf{V}} = \left(\mathbf{V} \cdot \frac{\mathbf{J}}{J} \right) \frac{\mathbf{J}}{J} = \frac{(\mathbf{V} \cdot \mathbf{J})}{J^2} \mathbf{J}$$

($\bar{x}$: x időátlaga)

Ennek kvantummechanikai megfelelője:

Impulzusmomentum sajátállapotok között

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

Vigyázat! Ez nem szigorú egyenlőség! A két oldal csak impulzusmomentum sajátállapotok között egyenlő! (lásd alább)
Mivel $\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{J}}$ egy skalár operátor, ezért

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

illetve

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

Wigner-Eckhart tétel:

(A tétel vektoroperátorokra alkalmazott speciális esete)

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

ahol $\langle J || \hat{\mathbf{V}} || J \rangle$ az ú.n. redukált mátrixelem, ami nem függ M, M' -től.

Felhasználva a tételt:

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

ahonnan kapjuk, hogy

$$\langle J || \hat{\mathbf{V}} || J \rangle = \frac{\langle JM | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{J}} | JM \rangle}{\langle JM | \hat{J}^2 | JM \rangle} \equiv \frac{\langle \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{J}} \rangle}{\langle \hat{J}^2 \rangle}$$

Visszaírva a Wigner-Eckhart tétel fenti alakjába

$$\langle JM' | \hat{\mathbf{V}} | JM \rangle = \frac{\langle \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{J}} \rangle}{\langle \hat{J}^2 \rangle} \langle JM' | \hat{\mathbf{J}} | JM \rangle,$$

azaz az impulzusmomentum sajátállapotok terében:

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

Itt is vigyázat! Csak sajátállapotok terében!

Atomi szintek jellemzése

LS termék, a spektrum finom és hiperfinom szerkezete

- Vizsgáljuk azt az esetet, amikor az L - S nívók közötti távolság nagy a spinpálya energiáknál!
- Ekkor a spin-pálya energiát perturbációként vesszük számításba. (L - S csatolás)
- Nulladrendben a szinteket jellemzi L és S (!). L_z és S_z -től nem függ a spektrum)
- Perturbációszámítás első rendje: $\langle H_{sp} \rangle$ függ J -től, adott L és S mellett: Ez adja a nívók **finomszerkezetét**.
- A nívók multiplicitás: $2S + 1$, ha $S < L$; illetve $2L + 1$, ha $L < S$.

Hiperfinom szerkezet: az energia függ $\hat{\mathbf{F}}^2$ sajátértékétől

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{i}}, \quad \hat{\mathbf{i}} \equiv \text{magspin}$$

Spin pálya kölcsönhatás (finomszerkezet)

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

Gyors út a végeredményhez:

L^2, L_z sajátfüggvényeinek terében:

$$\xi(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{L}}_i = \frac{\langle \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{L}} \rangle}{\langle \hat{L}^2 \rangle} \hat{\mathbf{L}}$$

S^2, S_z sajátfüggvényeinek terében:

$$\hat{\mathbf{S}}_i = \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}} \rangle}{\langle \hat{S}^2 \rangle} \hat{\mathbf{S}}$$

Ezért

$$\hat{H}_{sp} = \underbrace{\left(\sum_{i=1}^N \frac{\langle \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{L}} \rangle \langle \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}} \rangle}{\hbar^4 L(L+1)S(S+1)} \right)}_{\zeta} (\hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}})$$

ζ : a finommultipletre jellemző szám, ami függ az elektronkonfigurációtól, azaz egyéb kvantumszámoktól, de a felhasadásban résztvevő nívók

mindegyikére azonos. A $\hat{\mathbf{J}}\hat{\mathbf{J}} = (\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})(\hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}})$ azonosság miatt

$$= \frac{\zeta}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

Így az elsőrendű perurbációszámítás eredménye:

$$\langle \hat{H}_{sp} \rangle = \frac{\zeta \hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad \text{ahol } J = |L-S|, \dots, L+1.$$

Ugyanerre az eredményre jutunk a Wigner-Eckart tétel segítségével:

$$\begin{aligned} \langle nLM'_L SM'_S | \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{S}}_i | nLM_L SM_S \rangle &= \langle nLM'_L | \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i | nLM_L \rangle \langle nSM'_S | \hat{\mathbf{S}}_i | nSM_S \rangle = \\ &= \langle nL | \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i | nL \rangle \langle nS | \hat{\mathbf{S}}_i | nS \rangle \langle LM'_L | \hat{\mathbf{L}} | LM_L \rangle \langle SM'_S | \hat{\mathbf{S}} | SM_S \rangle \end{aligned}$$

Ezért:

$$\langle nLM'_L SM'_S | \hat{H}_{sp} | nLM_L SM_S \rangle = \zeta(nLS) \langle LM'_L SM'_S | \hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{S}} | LM_L SM_S \rangle$$

$$\zeta(nLS) = \sum_{i=1}^N \langle nL | \xi_i \hat{\mathbf{L}}_i | nL \rangle \langle nS | \hat{\mathbf{S}}_i | nS \rangle$$

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

ahol $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$.

Landé-féle intervallumszabály:

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

$\zeta \hbar^2$ nagyságrendje $\sim 100 \text{cm}^{-1}$.

Például: a vas $(3d)^6(4s)^2 \ ^5D$ termjeire ($L = 2, S = 2$)

	$E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta E \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\hbar^2 \zeta = \Delta E/J \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
5D_4	0.0	-415,9	-103,9
5D_3	415,9	-288,1	-96,1
5D_2	704,0	-184,1	-92,1
5D_1	888,1	-89,9	-89,9
5D_0	978,1		

Spec.: Két részecske (Analitikusan meghatározható):

$$H_{sp} = \xi(\mathbf{r}_1) \hat{\mathbf{L}}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 + \xi(\mathbf{r}_2) \hat{\mathbf{L}}_2 \hat{\mathbf{S}}_2$$

$$\begin{aligned} E_{sp}(n_1 l_1 n_2 l_2 SLJ) &= \langle n_1 l_1 n_2 l_2 SLJ | \hat{H}_{sp} | n_1 l_1 n_2 l_2 SLJ \rangle = \\ &= \zeta(n_1 l_1 n_2 l_2 L) \frac{1}{2} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)] \end{aligned}$$

ahol

$$\zeta(n_1 l_1 n_2 l_2 L) = \frac{1}{4L(L+1)} \{ [L(L+1) + l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)] \zeta(n_1 l_1) + [L(L+1) + l_2(l_2+1) - l_1(l_1+1)] \zeta(n_2 l_2) \}$$

és

$$\zeta(nl) = \hbar^2 \int_0^\infty R_{nl}^2(r) \xi(r) dr.$$

Numerikus példa: Az elsőrendű perturbációszámítás szerint a

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

mennyiségnek J -től függetlennek kell lennie.

Megfigyelt energiaszintekből számítva $\hbar^2 \zeta$ -t:

	$\zeta = [^3P_1 - ^3P_0] \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\zeta = \frac{1}{2}[^3P_2 - ^3P_1] \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
Be 2s 2p	0,68	1,18
Mg 3s 3p	20,06	20,35
Ca 4s 4p	52,16	52,94
Sr 5s 5p	186,83	192,11
Hg 6s 6p	1767,3	2315,3

Tanulság: Be-nál a spin-pálya energiával összemérhetők az egyéb relativisztikus korrekciók. Hg-nál ($Z = 80$) és más nehéz elemeknél az spin-pálya energia nagy, így az LS csatolás már nem használható.

Hiperfinom szerkezet

A hiperfinom szerkezetet okozó egyik legfontosabb kölcsönhatás a mag és az elektronok (mégneses dipól-dipól) kölcsönhatása. Hasonlóan a spin-pálya kölcsönhatáshoz ez:

$$H_{hip} = a \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{J}}$$

A teljes impulzusmomentum (magspinnel együtt):

$$\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}}$$

Mivel $\hat{\mathbf{F}} \cdot \hat{\mathbf{F}} = (\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}}) \cdot (\hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{I}})$, az elsőrendű perturbációszámítás eredménye:

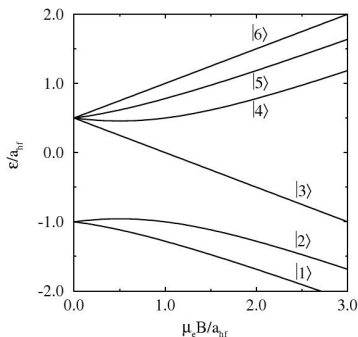
$$\langle nLSJiF | H_{hip} | nLSJiF \rangle = \frac{a\hbar^2}{2} [F(F+1) - J(J+1) - i(i+1)]$$

A Landé-féle intervallumszabály most:

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

A spin-pálya és a hiperfinom felhasadást okozó kölcsönhatás nagyságrendje: $a\hbar^2 \sim 0.1\text{cm}^{-1}$, $\Delta E \sim \zeta(LS)\hbar^2 \sim 100\text{cm}^{-1}$.

Példa:



A ${}^6\text{Li}$ hat hiperfinom állapota a mágneses tér függvényében.

Forrás: M. Houbiers et al., cond-mat/9707006

Atomok mágneses térben

Legyen a mágneses tér vektorpotenciálja $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

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

A Hamilton-operátor egy részecskére:

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

($U(\mathbf{r})$: nem mágneses eredetű) Elektronra: $q = -e$.

Homogén mágneses térben $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ választható

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})\text{-nek.}$$

Mivel ($\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$)

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

így $(\mathbf{B}\mathbf{B})(\mathbf{r}\mathbf{r}) - (\mathbf{B}\mathbf{r})(\mathbf{B}\mathbf{r}) = \mathbf{B}^2 r_{\perp}^2$ miatt

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

Elektronra a spint is figyelembevée (Dirac -egyenletből):

$$\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{B} = 0) - \vec{\mu}\mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}\mathbf{B}^2 r_{\perp}^2,$$

ahol a $\vec{\mu}$ mágneses momentum:

$$\vec{\mu} = -\mu_B(\hat{\mathbf{L}} + g_e\hat{\mathbf{S}})\frac{1}{\hbar}, \quad \mu_B = \frac{\hbar e}{2m}, \quad g_e \approx 2$$

Normális Zeeman effektus: Ha a spin-pálya csatolástól eltekinthetünk ($H_{sp} = 0$) és a mágneses tér viszonylag kicsi.

A $-\vec{\mu}\mathbf{B}$ tag miatt fellépő felhasadás (Ekkor m_l és m_s jó kvantumszámok):

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

($m_s = \pm 1/2$). $eB/2m$: az elektron Larmor-féle körfrekvenciája. Elektron rendszerre:

$$\hat{H} = \hat{H}(\mathbf{B} = 0) + \frac{e}{2m}(\hat{\mathbf{L}} + g_e\hat{\mathbf{S}})\mathbf{B} + \frac{e^2}{8m}\mathbf{B}^2 \sum_{i=1}^N r_{i\perp}^2,$$

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i), \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{S}}_i;$$

$$\vec{\mu} = -\mu_B(\hat{\mathbf{L}} + g_e\hat{\mathbf{S}})\frac{1}{\hbar}, \quad g_e \approx 2$$

Így a normális Zeeman-felhasadás:

$$\langle nLM_LSM_S | -\vec{\mu}\mathbf{B} | nLM_LSM_S \rangle = \frac{eB}{2m}(M_L + 2M_S)\hbar = \mu_B B(M_L + 2M_S).$$

Diamágneses tag becslése: $\langle r^2 \rangle \approx 10^{-16} \text{cm}$

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

(1 Gauss = 10^{-4} tesla).

A diamágneses energia nagy rendszámú atomoknál vagy erős mágneses térben az elektrontermek közti különbséget meghaladhatja.

Anomális Zeeman-effektus: Ekkor a mágneses tér olyan, hogy

$$E_{mág} \ll E_{sp}$$

(A mágneses tér okozta felhasadás lényegesen kisebb, mint a spin-pálya felhasadás)

Legyen $B \parallel z$ -tengellyel.

A spinpálya-csatolás nagy, ezért a J^2, J_z, S^2, L^2 sajátfüggvényeinek bázisán kell dolgozni. A számolás eredménye:

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

g_J : Landé-faktor (dimenziótlan)

Származtatás:

$$\langle \hat{L}_z + 2\hat{S}_z \rangle = \langle \hat{J}_z + \hat{S}_z \rangle = \hbar M_J + \langle \hat{S}_z \rangle$$

Mivel impulzusmomentum sajátállapotok között:

$$\mathbf{S} = \frac{\langle \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \rangle}{\langle J^2 \rangle} \mathbf{J}$$

ezért $\mathbf{z}$ komponensét véve és $J^2 \cdot J_z$ sajátfüggvény bázison átlagolva:

$$\langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar M_J}{\hbar^2 J(J+1)} \langle \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{S}} \rangle$$

Mivel $\mathbf{L} \mathbf{L} = (\mathbf{J} - \mathbf{S})(\mathbf{J} - \mathbf{S})$, a $\mathbf{J} \mathbf{S}$ kifejezhető, mint
 $\mathbf{J} \mathbf{S} = (J^2 - L^2 + S^2)/2$, így

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

Visszaírva:

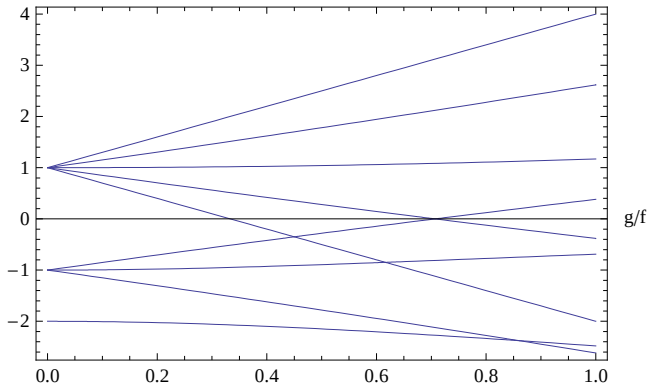
$$\langle H_{\text{mág}} \rangle = \frac{\mu_B B}{\hbar} \left[\hbar M_J + \frac{\hbar M_J}{2J(J+1)} (J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)) \right]$$

Azaz:

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

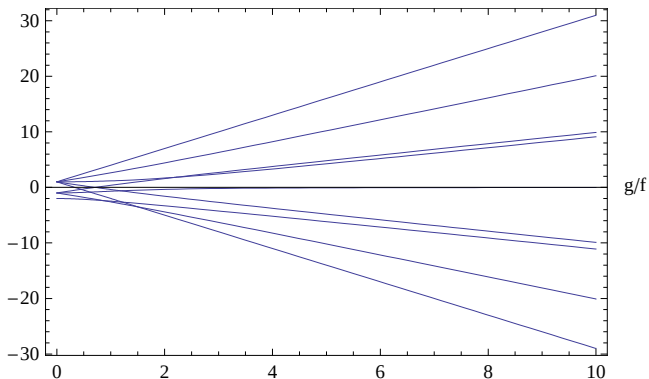
adódik. QED.

3P állapotok Zeeman-felhasadása



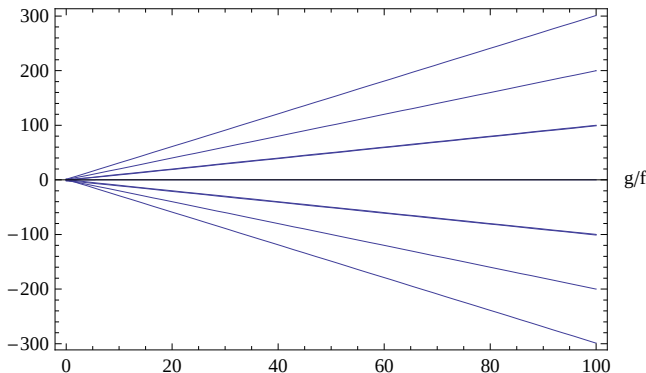
A $H = f\mathbf{LS}/\hbar^2 + g(L_z + 2S_z)/\hbar$ hamilton operátor sajátértékei g/f függvényében a 3P altérben. Függőleges tengely: E/f .

3P állapotok Zeeman-felhasadása



A $H = f\mathbf{LS}/\hbar^2 + g(L_z + 2S_z)/\hbar$ hamilton operátor sajátértékei g/f függvényében a 3P altérben. Függőleges tengely: E/f .

3P állapotok Zeeman-felhasadása

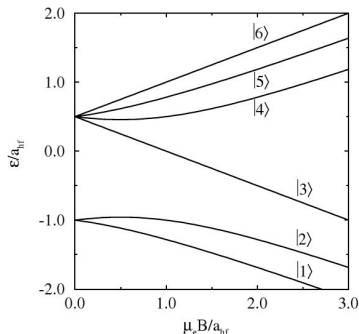


A $H = f\mathbf{LS}/\hbar^2 + g(L_z + 2S_z)/\hbar$ hamilton operátor sajátértékei g/f függvényében a 3P altérben. Függőleges tengely: E/f .

Ebben az altérben $L = 1$, $M_L = -1, 0, 1$, $S = 1$, $M_S = -1, 0, 1$.
($M_L + 2M_S$) lehetséges értékei: $-3, -1, 1, -2, 0, 2, -1, 1, 3$

Zeeman-effektus a magspin figyelembevételével

Példa:



A ${}^6\text{Li}$ hat hiperfinom állapota a mágneses tér függvényében.

Forrás: M. Houbiers et al., cond-mat/9707006

Tegyük fel, hogy B olyan, hogy

$$E_{\text{mág}} \ll E_{\text{hip}}$$

(A mágneses tér okozta felhasadás lényegesen kisebb, mint a hiperfinom felhasadás)

Legyen $\mathbf{J}$ az elektronhéj teljes impulzus-momentuma, $\mathbf{i}$ a magspin. A teljes impulzusmomentum

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

Mágneses térben (a diamágneses tag elhanyagolásával) a Hamilton-operátorhoz a

$$H_{\text{mág}} = -\vec{\mu}\mathbf{B}$$

tag adódik. Az elektronhéj mágneses momentuma:

$$\vec{\mu}_{el} = -g_J\mu_B\mathbf{J}/\hbar; \quad g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

A mag mágneses momentuma:

$$\vec{\mu}_{mag} = g_i\mu_{mag}\mathbf{i}/\hbar; \quad \mu_{mag} = \frac{e\hbar}{2m_p}$$

(m_p : proton tömeg, g_i egységnyi nagyságrendű dimenziótlan).

A teljes mágneses momentum $|\mu_{el}| \gg |\mu_{mag}|$ miatt:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{el} + \vec{\mu}_{mag} \approx \vec{\mu}_{el},$$

Az átlagolásokat hasonlóan végezve, mint az előbbi anomális Zeemann-effektus számolásakor:

$$\langle H_{\text{mág}} \rangle = \langle -\vec{\mu}\mathbf{B} \rangle = \frac{g_J\mu_B B}{\hbar} \langle J_z \rangle$$

Használjuk fel, hogy

$$\langle \hat{J}_z \rangle = \frac{\langle \hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{J}} \rangle}{\langle \hat{\mathbf{F}}^2 \rangle} \langle F_z \rangle = \frac{\hbar M_F}{\hbar^2 F(F+1)} \langle \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{F}} \rangle,$$

és hogy $\hat{\mathbf{I}} = (\hat{\mathbf{F}} - \hat{\mathbf{J}})(\hat{\mathbf{F}} - \hat{\mathbf{J}})$ miatt

$$\langle \hat{\mathbf{J}} \hat{\mathbf{F}} \rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 [F(F+1) + J(J+1) - i(i+1)].$$

Ezért a most vizsgált esetben a mágneses térben fellépő felhasadás mértéke:

$$\langle H_{\text{mág}} \rangle = -\langle \vec{\mu} \mathbf{B} \rangle = g_F \mu_B B M_F,$$

ahol most g_F

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

Sűrűségeloszlás és párkorreláció azonos részecskék rendszerében

Sűrűségoperátor:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

Átlagsűrűség:

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

A spin figyelembevételével:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}, s) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i}$$

A spinfüggő átlagsűrűség:

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

Ha a részecskék megkülönböztethetetlenek:

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, s) &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) \times \\ &\quad \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i} \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \\ &= N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2\end{aligned}$$

Páreloszlás-operátor:

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

Páreloszlás-függvény, spinfüggetlen páreloszlás-függvény:

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

Ha a részecskék megkülönböztethetők:

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= \sum_{s_1, \dots, s_N} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) \times \\
 &\quad \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s, s_i} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta_{s', s_j} \Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \\
 &= N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s'; \mathbf{r}_3, s_3; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2
 \end{aligned}$$

Sűrűségmátrix:

$$\begin{aligned}
 \varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \times \\
 &\quad \times \Psi^*(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) \Psi(\mathbf{r}', s'; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)
 \end{aligned}$$

Ezzel a spinfüggő átlagsűrűség:

$$\varrho(\mathbf{r}, s) = \varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s)$$

A külső potenciál operátora és a sűrűségoperátor kapcsolata:

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) = \sum_s \int d^3r V(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta_{s,s_i} \\ &= \sum_s \int d^3r V(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}, s) = \int d^3r V(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

A külső potenciál átlagértéke:

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

A kölcsönhatási energia és a páreloszlás-operátor kapcsolata:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{P}(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') \\ &= \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\end{aligned}$$

A kölcsönhatási energia átlagértéke:

$$\begin{aligned}\langle \psi, \hat{H}_1 \psi \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d^3 r \int d^3 r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\end{aligned}$$

Hasznos pl. a

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

Coulomb-kölcsönhatás esetén.

Független Bose-részecskék alapállapota

Legyenek a bozonok zérus spinűek! A nemkölcönható rendszer (normált) alapállapota:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \varphi(\mathbf{r}_i); \quad \int d^3r |\varphi(\mathbf{r})|^2 = 1.$$

Az sűrűség ebben az állapotban:

$$\begin{aligned} \varrho(\mathbf{r}) &= \langle \Psi, \hat{\varrho}(\mathbf{r}) \Psi \rangle = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \varphi^*(\mathbf{r}_1) \dots \varphi^*(\mathbf{r}_N) \times \\ &\quad \times \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \varphi(\mathbf{r}_1) \dots \varphi(\mathbf{r}_N) = \\ &= \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \\ &= N |\varphi(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

A páreloszlás-függvény ebben az állapotban:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \Psi, \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi \rangle = \int d^3 r_1 \dots d^3 r_N \varphi^*(\mathbf{r}_1) \dots \varphi^*(\mathbf{r}_N) \times \\ &\quad \times \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \varphi(\mathbf{r}_1) \dots \varphi(\mathbf{r}_N) = \\ &= N(N-1) \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N = \\ &= \frac{N(N-1)}{N^2} \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}') = \frac{N-1}{N} \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

A kölcsönhatási energia átlaga:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\ &= \frac{1}{2} \frac{N-1}{N} \int d^3 r \int d^3 r' \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}'). \end{aligned}$$

Slater-determináns alakú fermion hullámfüggvényre

Felhasználjuk a következő azonosságokat:

$$\sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \epsilon_{i_1, \dots, i_N} \epsilon_{i_1, \dots, i_N} = N!$$

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

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

Az egy Slater-determinánssal leírt hullámfüggvény:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \epsilon_{i_1, \dots, i_N} \varphi_{i_1}(\mathbf{r}_1, s_1) \varphi_{i_2}(\mathbf{r}_2, s_2) \dots \varphi_{i_N}(\mathbf{r}_N, s_N)$$

ahol az egyrészesecske hullámfüggvényekről feltesszük, hogy normáltak:

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

A sűrűségmátrix 1 Slateres hullámfüggvény esetén:

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

A sűrűség:

$$\varrho(\mathbf{r}, s) = \varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s) = \sum_{i_1=1}^N |\varphi_{i_1}(\mathbf{r}, s)|^2 = \sum_{i=1}^{\infty} n_i |\varphi_i(\mathbf{r}, s)|^2$$

ahol

$$n_i = \begin{cases} 1, & \text{ha } \varphi_i(\mathbf{r}, s) \text{ szerepel a Slater det.-ben} \\ 0, & \text{egyébként} \end{cases}$$

A páreloszlás függvény:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s'; \mathbf{r}_3, s_3; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2 = \\ &= \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N=1}^N \epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \epsilon_{j_1, j_2, \dots, j_N} \sum_{s_3, \dots, s_N} \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N \times \\ &\quad \times \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \varphi_{i_3}^*(\mathbf{r}_3, s_3) \dots \varphi_{i_N}^*(\mathbf{r}_N, s_N) \times \\ &\quad \times \varphi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \varphi_{j_2}(\mathbf{r}', s') \varphi_{j_3}(\mathbf{r}_3, s_3) \dots \varphi_{j_N}(\mathbf{r}_N, s_N) = \\ &= \frac{1}{(N-2)!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N=1}^N \sum_{j_1, j_2, \dots, j_N=1}^N \epsilon_{i_1, i_2, \dots, i_N} \epsilon_{j_1, j_2, \dots, j_N} \delta_{i_3, j_3} \delta_{i_4, j_4} \dots \delta_{i_N, j_N} \times \\ &\quad \times \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \varphi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \varphi_{j_2}(\mathbf{r}', s') \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= \frac{1}{(N-2)!} \sum_{i_1, i_2=1}^N \sum_{j_1, j_2=1}^N \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \varphi_{j_1}(\mathbf{r}, s) \varphi_{j_2}(\mathbf{r}', s') \times \\
&\quad \times \underbrace{\sum_{i_3, \dots, i_N=1}^N \epsilon_{i_1, i_2, i_3, \dots, i_N} \epsilon_{j_1, j_2, i_3, \dots, i_N}}_{(\delta_{i_1, j_1} \delta_{i_2, j_2} - \delta_{i_1, j_2} \delta_{i_2, j_1}) (N-2)!} = \\
&= \sum_{i_1, i_2=1}^N \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \varphi_{i_1}(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}(\mathbf{r}', s') - \\
&\quad - \sum_{i_1, i_2=1}^N \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}', s') \varphi_{i_2}(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_1}(\mathbf{r}', s') =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = & \underbrace{\left(\sum_{i_1=1}^N |\varphi_{i_1}(\mathbf{r}, s)|^2 \right)}_{\varrho(\mathbf{r}, s)} \underbrace{\left(\sum_{i_2=1}^N |\varphi_{i_2}(\mathbf{r}', s')|^2 \right)}_{\varrho(\mathbf{r}', s')} - \\
 & - \underbrace{\left(\sum_{i_1=1}^N \varphi_{i_1}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_1}(\mathbf{r}', s') \right)}_{\varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s')} \underbrace{\left(\sum_{i_2=1}^N \varphi_{i_2}^*(\mathbf{r}, s) \varphi_{i_2}(\mathbf{r}', s') \right)^*}_{\varrho^*(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s')}
 \end{aligned}$$

Azaz 1 Slateres hullámfüggvény esetén:

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

$$\varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}, s) \varphi_i(\mathbf{r}', s'), \quad \varrho(\mathbf{r}, s) = \varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s).$$

Speciális eset: Ha az egyrészecke függvények

$$\varphi_i(\mathbf{r}, s) = \phi(\mathbf{r}) \chi(s); \quad \chi(s) = \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}$$

alakúak, akkor:

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

azaz ilyenkor nincs korreláció a különböző spinállású részecskék között. Látható az is, hogy az 1-Slateres esetben

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

A kölcsönhatási energia átlaga:

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

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

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

Ezek az 1-Slateres eredmények átírhatók a következő alakba is:

$$C = \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \langle ij | v | ij \rangle,$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \langle ij | v | ji \rangle,$$

ahol a mátrixelem:

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

Speciális eset:

$$\varphi_i(\mathbf{r}, s) = \phi(\mathbf{r}) \times \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases} \quad \text{ugyanakkor} \quad \varphi_j(\mathbf{r}, s) = \phi(\mathbf{r}) \times \begin{cases} \beta(s) \\ \alpha(s) \end{cases}$$

A felső esetben

$$\langle ij|v|ji\rangle = \sum_{s,s'} \int d^3r d^3r' \phi_i^*(\mathbf{r}') \alpha(s') \phi_j^*(\mathbf{r}) \beta(s) v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \beta(s') \phi_i(\mathbf{r}) \alpha(s) = 0.$$

Ugyanúgy az alsó esetben. Azaz: Kicserélődési kölcsönhatás csak azonos spinállású egyrészecske állapotok között lép fel.

Zárt héjak esete (Atomok tárgyalásakor lesz szükség rá)

- 1 Legyenek az egyrészecske hullámfüggvények

$$\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi); \quad \phi(\mathbf{r}, s) = \Phi(\mathbf{r}) \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}$$

alakúak.

- 2 Forduljon elő a Slater-determinánsban adott l esetén az összes m
- 3 Minden helyfüggő rész forduljon elő a Slater-determinánsban α -val és β -val is.
- 4 Az n kvantumszámot definiáljuk úgy, hogy a $R_{nl}(r)$ radiális hullámfüggvény zérushelyeinek száma a $0 < r < \infty$ intervallumon legyen egyenlő $n - l - 1$.

Mivel mind az $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$, összesen $(2l + 1)$ számú állapot betöltött. $L = 0$, $M = 0$, $S = 0$, $S_z = 0$. Felhasználva, hogy

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

ahol ϑ az $\mathbf{r}_1$ és $\mathbf{r}_2$ közti szög, a sűrűségmátrix

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= \sum_i n_i \phi_i^*(\mathbf{r}, s) \phi_i(\mathbf{r}', s') = \\ &= \delta_{s,s'} \sum_i n_i \Phi_i^*(\mathbf{r}) \Phi_i(\mathbf{r}') = \\ &= \delta_{s,s'} \sum_{nl}' \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta) \frac{1}{r} R_{nl}(r) \frac{1}{r'} R_{nl}(r'),\end{aligned}$$

ahol $\sum_{nl}'$: a betöltött állapotokra való összegzés. Látható ebben az esetben, hogy $\rho(\mathbf{r}, s)$ és $P(\mathbf{r}, s, \mathbf{r}', s')$ forgással szemben invariáns.

Variációs elv és variációs módszer

Tekintsük a következő funkcionált:

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

Állítás: Bármely olyan $\tilde{\Psi}$, melyre $E[\Psi]$ stacionárius, azaz amelyre

$$\delta E[\tilde{\Psi}] = 0$$

kielégíti a

$$H\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi}$$

egyenletet, azaz a $\tilde{\Psi}$ állapot H -nak sajátfüggvénye E sajátértékkel.

Bizonyítás: Használjuk fel, hogy Ψ valós és képzetes részének független variálása helyett szabad Ψ -t és Ψ^* -t függetlenül variálnunk. Variálva Ψ^* -ot:

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

Mivel $\delta\Psi^*$ tetszőleges, ezért:

$$0 = H\tilde{\Psi} - E[\tilde{\Psi}]\tilde{\Psi}$$

QED.

Megjegyzés: Ugyanezt kapjuk, ha $\langle\Psi, H\Psi\rangle$ -t variáljuk a $\langle\Psi, \Psi\rangle = 1$ mellékfeltétellel :

$$\delta \{ \langle\Psi, H\Psi\rangle - E\langle\Psi, \Psi\rangle \} = 0;$$

Itt E : egy Lagrange multiplikátor. Ψ^* -szerint variálva szintén a Schrödinger egyenletre jutunk.

Fontos tétel

Tétel: Tetszőleges Ψ -re $E[\Psi]$ mindig nagyobb vagy egyenlő, mint a rendszer E_0 **egzakt** alapállapot energiája:

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

Megjegyzés: Ez a tétel teszi lehetővé atomok és molekulák alapállapotának (alapállapot energiájának) variációs számítással történő meghatározását.

Bizonyítás: Fejtsük ki Ψ -t H sajátfüggvényeinek teljes, ortonormált rendszere szerint:

$$H\chi_n = E_n\chi_n, \quad E_0 \leq E_n$$

$$\Psi = \sum_n a_n \chi_n, \quad \langle \chi_n, \chi_m \rangle = \delta_{n,m}$$

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

Így:

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

QED.

Általánosítás gerjesztett állapotokra

Rendezzük a sajátenergiákat úgy, hogy

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

Legyen Φ tetszőleges. Tekintsük a

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

állapotot. Ez az összes $\chi_0, \dots, \chi_{N-1}$ állapotra ortogonális.

Ekkor

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

Azaz: ha $\langle \Psi, \chi_n \rangle = 0$, $n < N$, akkor $E_N \leq E[\Psi]$.

Variációs módszer (Ritz-módszer)

T.f.h a Schrödinger-egyenlet egy közelítő megoldását valamilyen megszorított függvénytérben keressük, amelyben a hullámfüggvény alakja adott, de az alak néhány (mondjuk n darab) szabad paramétert tartalmaz:

$$\Psi = \Psi(\underbrace{a_1, a_2, \dots, a_n}_{\text{szabad paraméterek}}, \mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N), \quad E[\Psi] = E(a_1, \dots, a_n)$$

Variálva $a_1, \dots, a_N$ szerint: energiában az E_0 alapállapotú energia egy felső korlátját kapjuk. Az adott függvénytérben E_0 legjobb közelítését

$$E[\Psi] = E(a_1, a_2, \dots)$$

energia funkcionál (függvény) minimuma adja. A minimum helyét a

$$\frac{\partial E}{\partial a_i} = 0$$

egyenletek megoldása adja. Jelölje a szimultán egyenleteknek a megoldását: $a_{10}, a_{20}, \dots, a_{n0}$. Az adott függvénytérben az alapállapotú energia közelítő értéke (felső korlátja): $E_0(a_{10}, a_{20}, \dots)$.

Független részecske modell bozonokra

Bose-rendszer alapállapota, Gross-Pitaevskii egyenlet

A Hamilton operátor:

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

Az alapállapoti hullámfüggvény a független részecske modellben (kölcsönhatás nélkül egzakt lenne):

$$\Psi = \varphi(\mathbf{r}_1) \varphi(\mathbf{r}_2) \dots \varphi(\mathbf{r}_N).$$

Ez teljesen szimmetrikus a helykoordináták cseréjére.

Alapgondolat: kölcsönhatás esetén is keressük ilyen alakban a hullámfüggvényt, és az egyelőre határozatlan $\varphi(\mathbf{r})$ egyrészecske függvényt variációsán választjuk meg. Várhatóan jó eredményt ad, ha a kölcsönhatás nem túl erős. Megkötés:

$$\int |\varphi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1$$

Ezzel az alapállapotú hullámfüggvénnyel:

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

φ meghatározása a

$$\delta [\langle \Psi, H\Psi \rangle - E \langle \Psi, \Psi \rangle] / \delta \varphi^*(\mathbf{r}) = 0$$

variációs elvből a következő nemlineáris Schrödinger-egyenletre vezet :

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

Szokásosabb alak (Skálázzunk így):

$$\mu = \frac{E}{N}; \quad \phi(\mathbf{r}) = N^{1/2} \varphi(\mathbf{r}); \quad \int d^3r |\phi(\mathbf{r})|^2 = N$$

μ **jelentése:** Zérus hőmérsékletű kémiai potenciál

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

Nagy N esetén az $1/N$ az 1 mellett elhanyagolható.

Kis energiájú ütközéseknél az atomi kétrészecske potenciál ($v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$) konkrét alakja nem lényeges, az helyettesíthető a

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

potenciállal, ahol a az s -hullámú szórási hossz.

Ekkor az kapjuk, hogy

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

Ez az irodalomban igen sokszor tanulmányozott, ú.n. Gross-Pitaevskii egyenlet.

Független részecske modell fermionokra

A Hartree-Fock módszer

Cél: Variációs módszer révén meghatározni a "legjobban közelítő" egyrészecske hullámfüggvényeket.

Variációs hullámfüggvény:

- a Hartree-módszerben:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1, s_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2, s_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N, s_N),$$

- a Hartree-Fock módszerben: (Slater-determináns alakú)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i_1, \dots, i_N=1}^N \epsilon_{i_1, \dots, i_N} \varphi_{i_1}(\mathbf{r}_1, s_1) \varphi_{i_2}(\mathbf{r}_2, s_2) \dots \varphi_{i_N}(\mathbf{r}_N, s_N),$$

a

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

mellékfeltételek mellett.

A Hamilton operátor:

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

Meghatározandó az

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

funkcionál minimuma.

Az $\varepsilon_{j,i}$ **Langrange-multiplikátorok** a $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{i,j}$ kényszerek miatt kellene.

Láttuk, hogy:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_s \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}, s) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}, s) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \varphi_i^*(\mathbf{r}, s) \varphi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}, s) \varphi_j(\mathbf{r}', s') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{s,s'} \int d^3r \int d^3r' \varphi_i^*(\mathbf{r}, s) \varphi_j^*(\mathbf{r}', s') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}, s) \varphi_i(\mathbf{r}', s') \end{aligned}$$

E_{HF} első variációját véve $\varphi_i^*(\mathbf{r}, s)$:

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

($i = 1, \dots, N, s = \pm 1$) illetve $\varphi_i(\mathbf{r}, s)$ szerint:

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

Képezve (1)-(2)*-t

$$\sum_{j=1}^N (\varepsilon_{j,i} - \varepsilon_{i,j}^*) \varphi_j(\mathbf{r}, s)$$

Mivel a $\varphi_j(\mathbf{r}, s)$ -k lineárisan függetlenek (Egyébként a Slater-determináns zérus lenne):

$$\varepsilon_{j,i} = \varepsilon_{i,j}^*$$

tehát a $\varepsilon_{i,j}$ mátrix önadjungált, ezért unitér transzformációval diagonalizálható.

Az unitér transzformációt elvégezve, az új egyrészecske bázisban ugyanolyan alakú (1)-(2) egyenleteket kapunk, csak most (1) és (2) jobb oldalán (valós) diagonális mátrix áll:

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

($i = 1, \dots, N$). Ezek a (megszorítás nélküli) **Hartree-Fock egyenletek**

Más alakok (átterve a végtelen elemű bázisra és a betöltési számokra):



$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + U_k(\mathbf{r}) - \hat{K}_k \right] \varphi_k(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}, s)$$

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

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

• Legyen

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

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

Mivel $(U_k(\mathbf{r}) - \hat{K}_k) \varphi_k(\mathbf{r}, s) = (U(\mathbf{r}) - \hat{K}) \varphi_k(\mathbf{r}, s)$, így a Hartree-Fock egyenletek másik alakja:

$$H^{\text{HF}} \varphi_k(\mathbf{r}, s) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}, s)$$

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

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

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

$$\varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = \sum_i n_i \varphi_i^*(\mathbf{r}', s') \varphi_i(\mathbf{r}, s)$$

$$\varrho(\mathbf{r}, s) = \varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}, s)$$

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

Megoldás:

- ➊ Veszünk egy kezdeti $\{\varphi_i(\mathbf{r}, s)\}_{i=1}^N$ kezdeti (egymásra ortogonális) egyrészecske függvény rendszert!
- ➋ Kiszámoljuk $\varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') \rightarrow \varrho(\mathbf{r}, s) \rightarrow \varrho(\mathbf{r})$. (Most már $U(\mathbf{r})$ és $\hat{K}$ hatása ismert)
- ➌ Megoldjuk a $H^{\text{HF}}\varphi_k = \epsilon_k\varphi_k$ (lineáris) problémát a φ_k, ϵ_k -kra
- ➍ Az új φ_k -kkal update-oljuk $\varrho(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s')$ -t

- 6 Ha a közelítés elég pontos: VÉGE, ha nem: Goto 2

Az önkonzisztens iterációt leállítjuk, ha φ_k, ϵ_k már nem változik.

Megjegyzések:

- A φ_k függvények sajátfüggvényei a H^{HF} operátornak, így az ortogonalitás nem-degenerált esetben (az összes ϵ_k különböző) teljesül, illetve a degenerált esetben teljesíthető.
- Ha az egyrészecske hullámfüggvények

$$\varphi_k(\mathbf{r}, s) = \phi_k(\mathbf{r})\chi(s); \quad \chi(s) = \begin{cases} \alpha(s) \\ \beta(s) \end{cases}$$

alakúak, akkor

$$\hat{K}\phi_k(\mathbf{r})\alpha(s) = \int d^3r' \varrho(\mathbf{r}', 1; \mathbf{r}, 1)v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r}')\alpha(s),$$

$$\hat{K}\phi_k(\mathbf{r})\beta(s) = \int d^3r' \varrho(\mathbf{r}', -1; \mathbf{r}, -1)v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\phi_k(\mathbf{r}')\beta(s),$$

ezért

$$\hat{K}\varphi_k(\mathbf{r}, \pm 1) = \int d^3r' \varrho(\mathbf{r}', \pm 1; \mathbf{r}, \pm 1)v(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\varphi_k(\mathbf{r}', \pm 1),$$

azaz kicserélődési energia csak azonos spinirányú részecskék között lép fel.

Zárt héj (általában zárt héjak)

A zárt héjat korábban definiáltuk.

$$\varrho(\mathbf{r}', 1; \mathbf{r}, 1) = \varrho(\mathbf{r}', -1; \mathbf{r}, -1) = \frac{1}{2} \varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$$

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

Ekkor

$$\begin{aligned} H_{zh}^{\text{HF}} \phi_k(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \phi_k(\mathbf{r}) + \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}') d^3 r' \phi_k(\mathbf{r}) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}') = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{Ze_0^2}{r}, \quad v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Korábban láttuk, hogy $\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ forgásszimmetrikus, ezért ϕ_k -t

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

alakban vehetjük fel. A törzs $\equiv$ zárt héjak.

Törzs + 1 elektron (az $N + 1$ -ik)

Közelítés: (Jó eredményt ad)

- A külső elektron visszahatását a törzsre elhanyagolva.
- A törzselektronok és a külső elektron közti kicsírlődési kölcsönhatás elhanyagolva.

$$\begin{aligned} H_{zh}^{\text{HF}} \phi_{N+1}(\mathbf{r}) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{zh}(\mathbf{r}') d^3 r' \right] \phi_{N+1}(\mathbf{r}) - \\ &\quad - \frac{1}{2} \int v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho_{zh}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{N+1}(\mathbf{r}') = \epsilon_{N+1} \phi_{N+1}(\mathbf{r}) \\ \phi_{N+1}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{r} R_{N+1}(r) Y_l^m(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Több elektron a törzsön kívül:

Az előző közelítéshez hasonlóan a külső elektronok a

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})$$

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

effektív térben mozognak. A külső elektronok közti kicserélődési energia vezet az LS -termekre.

Hartree közelítés a törzselektronokra:

$$\Psi = \prod_{j=1}^N \varphi_j(\mathbf{r}_j, s_j)$$

A $\varphi_j(\mathbf{r}_j, s_j)$ függvények különbözőek. (Ez a Ψ nem teljesíti a Pauli-elvet)
A variálást elvégezve a Hartree egyenletek a

$$K_k = 0,$$

$$U_k = \sum_{s'} \sum_{\substack{j \\ j \neq k}} n_j \int d^3 r' |\varphi_j(\mathbf{r}', s')|^2 v(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

helyettesítéssel kaphatóak a HF-egyenletekből.

Atomok elektronszerkezete

A He-szerű ionok alapállapotának számítása

Perturbációsan

Lásd a gyakorlat anyagát

Variációsan

Perturbációsan a következő (normált) hullámfüggvényt használtuk:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, s_1; \mathbf{r}_2, s_2) = \underbrace{\Phi(1, 0, 0|\mathbf{r}_1)\Phi(1, 0, 0|\mathbf{r}_2)}^1 \chi(s_1, s_2) \equiv \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, Z)^1 \chi(s_1, s_2)$$

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

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, Z) = \frac{1}{\pi} \frac{Z^3}{a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}$$

Tekintsük $\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, Z)$ -ben Z -t variációs paraméternek! $Z = Z'$
Azaz feladatunk $\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$ minimalizálása, ahol

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e_0^2 Z}{r_1} - \frac{e_0^2 Z}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}}$$

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, Z') = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z'}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z'}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad \langle (\Phi_0 | \Phi_0) \rangle = 1)$$

Mivel Φ_0 kielégíti a

$$H_0 \Phi_0 = -Z'^2 \frac{e_0^2}{a_0} \Phi_0,$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - e_0^2 Z' \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

egyenletet, ezért H -t írjuk a következő alakba

$$H = H_0 + H_1, \quad H_1 = \frac{e_0^2}{r_{12}} - (Z - Z')e_0^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Az átlagértékek:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_0 \rangle = -\frac{e_0^2}{a_0} Z'^2,$$

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_0 | H_1 | \Phi_0 \rangle &= \frac{Z'^6 e_0^2}{\pi^2 a_0^6} \int \frac{\exp \left[-\frac{2Z'}{a_0} (r_1 + r_2) \right]}{r_{12}} d^3 r_1 d^3 r_2 - \\
&\quad - 2(Z - Z') \frac{e_0^2 Z'^3}{\pi a_0^3} \int \frac{\exp \left(-2 \frac{Z'}{a_0} r \right)}{r} d^3 r = \\
&= \frac{5}{8} \frac{e_0^2}{a_0} Z' - 2(Z - Z') Z' \frac{e_0^2}{a_0}
\end{aligned}$$

A teljes energia Z' függvényében:

$$E(Z') = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \frac{e_0^2}{a_0} \left(Z'^2 + \frac{5}{8} Z' - 2ZZ' \right) =$$

A legjobb becslés az alapállapot energiára a fenti variációs feltevésből a

$$\frac{\partial E(Z')}{\partial Z'} = 2Z' + \frac{5}{8} - 2Z = 0$$

egyenlet megoldásából, azaz

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

esetén kapható.

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

$$E_0^V = E \left(Z' = Z - \frac{5}{16} \right) = -\frac{e_0^2}{a_0} \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 = E_0^P - \frac{25}{256} \frac{e_0^2}{a_0} = E_0^P - 0,09765 \frac{e_0^2}{a_0}$$

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

He-szerű ionok alapállapot energiái (e_0^2/a_0 egységekben):

	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺
Mért	-2,904	-7,280	-13,655	-22,031	-32,406	-44,782	-59,156
Perturbációs	-2,750	-7,125	-13,500	-21,875	-32,250	-44,625	-59,000
Variációs	-2,848	-7,223	-13,598	-21,973	-32,348	-44,723	-59,098

Az ionizációs energia a He-szerű ionokra:

$$J = -(E_{0He} - E_{0H}), \quad E_{0H} = -\frac{e_0^2}{a_0} \frac{Z^2}{2}$$

Két elektront tartalmazó Z magtöltésű ionra (He esetén atomra) azt kapjuk, hogy

$$J_{var} = J_{pert} + \frac{25}{256} \frac{e_0^2}{a_0}$$

A következő táblázatban különböző Z -re a perturbációs számítással, illetve a fenti variáció-számítással kapott ionizációs energiákat tüntetjük fel (e_0^2/a_0 egységekben) a mért értékekkel együtt különböző ionokra. (A táblázatban $J^{(0)} = Z^2/2$, $J^{(1)} = Z^2/2 - 5Z/8$ a perturbációs számítás zérus illetve első rendű eredményei, $J^\nu = J^{(1)} + 25/256$: a fenti variációs számítás eredménye, J^m : a mért ionizációs energia)

	Z	$J^{(0)}$	$J^{(1)}$	J^ν	J^m	$J^m - J^{(1)}$
H	1	0,500	-0,125	-0,027	0,026	0,151
He	2	2,000	0,750	0,848	0,904	0,154
Li ⁺	3	4,500	2,625	2,723	2,780	0,155
Be ²⁺	4	8,000	5,500	5,598	5,655	0,155
B ³⁺	5	12,500	9,375	9,473	9,531	0,156
C ⁴⁺	6	18,000	14,250	14,348	14,409	0,159
N ⁵⁺	7	24,500	20,125		20,288	0,163
O ⁶⁺	8	32,000	27,000		27,169	0,169
F ⁷⁺	9	40,500	34,875		35,053	0,178

Más variációs ansatz a He-szerű ionok alapállapotú hullámfüggvényének térfüggő részére:

$$\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \alpha, \beta) = \frac{u(\alpha|\mathbf{r}_1)u(\beta|\mathbf{r}_2) + u(\beta|\mathbf{r}_1)u(\alpha|\mathbf{r}_2)}{[2(1 + S^2)]^{1/2}},$$

ahol α, β variációs paraméterek:

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

S : a Φ_0 normáltságát biztosító átfedési integrál:

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

$\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle$. Az energiafunkcionál:

$$E = E(\alpha, x) = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \frac{e_0^2}{a_0} [\alpha^2 M(x) - \alpha L(x)],$$

$$M(x) = x + \frac{(1 - x)^2}{2(1 + S^2)},$$

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

Variálendő: α és β , vagy α és x (ez a célszerűbb)

$$0 = \frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{e_0^2}{a_0} \left[\underbrace{2\alpha M(x) - L(x)}_{=0} \right]; \quad \Rightarrow \alpha = \frac{L(x)}{2M(x)}$$

Az alapállapot energiája x függvényében:

$$E(x) = E\left(\alpha = \frac{L(x)}{2M(x)}, x\right) = -\frac{e_0^2}{a_0} \frac{(L(x))^2}{4M(x)}.$$

Most már csak x függvényében kell minimalizálni.

$\partial E(x)/\partial x|_{x=x_0} = 0$ -ból meghatározható x_0

$$E_0^v = E(x = x_0)$$

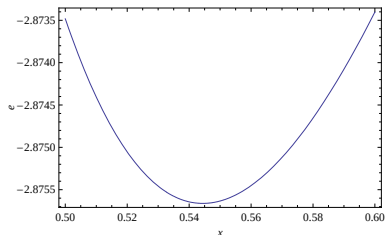
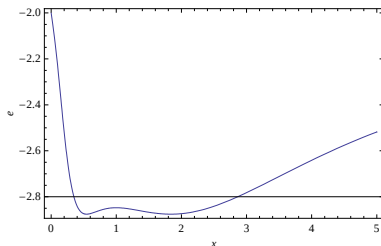
Ez csak numerikusan végezhető el.

Numerikus értékek:

H^- : $x_0 = 0,27$; $\alpha = 1,04$, $E_0 = -0,513e_0^2/a_0$, $J = 0,013e_0^2/a_0$.

He : $x_0 = 0,54$; $\alpha = 2,19$, $E_0 = -2,875e_0^2/a_0$, $J = 0,875e_0^2/a_0$

(1. ansatz: $E_0 = -2.848e_0^2/a_0$, $J = 0.848e_0^2/a_0$). Mind a H^- , mind a He $x_0 \neq 1$, azaz a belső elektron kissé a külső jobban van árnyékolva.



Hylleraas ansatz-a a He-szerű ionok alapállapotú hullámfüggvényének térfüggő részére:

$$\Phi_0 = Ae^{-ks} [1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2 + c_6 su],$$

ahol

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_1 - r_2, \quad u = r_{12},$$

Ez a térfüggő rész szimmetrikus a $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ cserére.

Variálható paraméterek: A (normáltságot biztosítja), $k, c_1, \dots, c_6$.

Hylleraas eredményei (e_0^2/a_0 egységekben):

$$H^-: \quad E_0 = -0,5264 \quad J = 0,0264$$

$$He: \quad E_0 = -2,9032 \quad J = 0,90324$$

He-szerű ionok gerjesztett állapotainak számítása variációs módszerrel

A felvett hullámfüggvénynek ortogonálisnak kell lennie az alapállapot és az alacsonyabb energiájú gerjesztett állapotok hullámfüggvényeire. Ez a 3S , 3P és 1P állapotoknál automatikusan teljesül a spinfüggvények, illetve a helyfüggő részek ortogonalitása miatt (L^2 és L_z különböző sajátértékeihez tartoznak).

(Szintsorrend: 1S (alapállapot), 3S , 3P , 1S , 1P)

Variációs hullámfüggvények (Nem normáltak):

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

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

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

- $\Phi(nlm, Z|\mathbf{r})$: hidrogénszerű állapotok Z magtöltéssel.
- Variációs paraméterek: Z_1 és Z_2 .
- Pl. $\Psi[^1P]$ esetén $Z_1 = 2,003$, $Z_2 = 0,965$

Elvégezve a variálást a numerikus értékek (e_0^2/a_0 egységekben):

$$E^v[{}^3S] = -2,167, \quad \text{Mért: } -2,17523$$

$$E^v[{}^3P] = -2,131, \quad \text{Mért: } -2,1332$$

$$E^v[{}^1P] = -2,122, \quad \text{Mért: } -2,1238$$

Hund-szabályok

Hund empirikusan találta a következő szabályokat:

- 1 Ha az egyéb körülmények azonosak, a legnagyobb eredő spinű állapot lesz a legalacsonyabb energiájú állapot.
- 2 Azonos elektronkonfigurációjú és azonos eredő spinű szintek közül a legnagyobb pálya-impulzusmomentumú lesz a legalacsonyabb energiájú állapot.
- 3 Ha a külső héjon az elektronok száma $\leq 2l + 1$ (azaz a héj legfeljebb félig betöltött), akkor az alapállapotban $J = |L - S|$. Egyébként az alapállapotban $J = L + S$

Példa: A szén (C) alapállapotú $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ konfigurációja:

- 15 állapot (2 db ekvivalens elektron a 2p pályán). Lehetséges

S	L	elfajulás
0	0	1
0	2	5
1	1	9

- $S=1$ (1. Hund szabály)
- $L=1$ (Nincs más lehetőség, nem kell a 2. Hund-szabály)
- $2 < 3 \Rightarrow J = |L - S| = |1 - 1| = 0$

Tehát a szén alapállapota: 3P_0 .

Molekulák elektronszerkezete

- Adiabatikus közelítést alkalmazunk
- 0. közelítésben magok rögzítettek

A Hamilton operátor:

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

- N : elektronok száma
- M : magok száma
- $\mathbf{R}_j$: magok koordinátái
- $\mathbf{r}_i$: elektronok koordinátái

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

- m : elektron tömeg

A H_2^+ molekulaion alapállapota

- Legegyszerűbb eset: $M = 2$, $N = 1$
- Atomi egységeket használunk:
energia: e_0^2/a_0 egységekben
hossz: a_0 (Bohr-sugár egységekben)

Hamilton-operátor:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R},$$

- r_a (r_b): az "a" mag ("b" mag) és az elektron távolsága,
- R : a két mag távolsága (rögzített).

A problémához hasznos a (nyújtott) **elliptikus koordináták** bevezetése

- a -mag $(0, 0, -R/2)$ -ben, b -mag $(0, 0, R/2)$ -ben
- Elektron helye: $\mathbf{r}$, hengerkoordinátákban: ϱ, z, φ
- Nyújtott elliptikus koordináták: ξ, η, φ
- Ponttranszformáció:

$$\varrho = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}, \quad z = \frac{R}{2} \xi \eta$$

$$1 \leq \xi \leq \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1.$$

- $\xi = \text{const.}$: $R/2$ fókusz távolságú konfokális forgásellipszoid
- $\eta = \text{const.}$: $R/2$ fókusz távolságú konfokális forgáshiperboloid

Hasznos összefüggések: (kép)

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= r_a \sin \vartheta_a = r_b \sin \vartheta_b = \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \\ r_b \cos \vartheta_b + \frac{R}{2} &= z \\ r_a \cos \vartheta_a - \frac{R}{2} &= z \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} r_a \cos \vartheta_a &= \frac{R}{2}(\xi\eta + 1) \\ r_b \cos \vartheta_b &= \frac{R}{2}(\xi\eta - 1) \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} r_a &= \frac{R}{2}(\xi + \eta) \\ r_b &= \frac{R}{2}(\xi - \eta) \end{aligned} \right\} \left. \begin{aligned} \xi &= \frac{r_a + r_b}{R} \\ \eta &= \frac{r_a - r_b}{R} \end{aligned} \right\}$$

A Laplace-operátor elliptikus koordinátákban:

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi}(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta}(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

a d^3r térfogatelem pedig

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

Az $R \rightarrow 0$ esetén $r_a, r_b \rightarrow r$ (ábra)

$$\lim_{R \rightarrow 0} \frac{1}{2} \xi R = r,$$

$$\lim_{R \rightarrow 0} \eta = \lim_{R \rightarrow 0} \frac{r_a - r_b}{R} = \cos \vartheta$$

Állítás: R távolságban rögzített Z_a és Z_b töltésű magok terében 1 elektron SE.-problémája elliptikus koordinátákban szeparálódik.

A Hamilton-operátor atomi egységekben (a konstans $Z_a Z_b / R$ energiával eltolva a 0 szintet):

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{Z_b}{r_b} = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{2}{R} \left(\frac{Z_a}{\xi + \eta} - \frac{Z_b}{\xi - \eta} \right)$$

(A magok közötti $Z_a Z_b / R$, az energiában csak egy eltolást jelentő tagot nem írtuk ki)

A Schrödinger-egyenlet alakja:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} + \left(\frac{1}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{1 - \eta^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + R(Z_a + Z_b)\xi - R(Z_a - Z_b)\eta + \frac{1}{2}ER^2(\xi^2 - \eta^2) \right\} \Psi = 0.$$

Ez az egyenlet a

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

alakú hullámfüggvénnyel szeparálható:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + m^2 \right) F(\varphi) = 0.$$

$$F(\varphi) = e^{im\varphi}; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$X(\xi)$ -ra és $Y(\eta)$ -ra a szeparációs egyenletek

$$\frac{1}{X(\xi)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + R(Z_a + Z_b)\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} + \frac{1}{2}ER^2\xi^2 \right] X(\xi) = C$$

$$\frac{1}{Y(\eta)} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} - R(Z_a - Z_b)\eta - \frac{m^2}{1 - \eta^2} + \frac{1}{2}ER^2\eta^2 \right] Y(\eta) = -C$$

Probléma:

- a, C -t kvantálni kell (Csak utána lehet E -t)
- b, X, Y végtelen sor alakjában áll elő

Bár így elvben a H_2^+ probléma egzaktúl megoldható, a módszer már H_2 sem működik.

⇒ Közelítő módszerek kellenek!

Kétatomos molekulák szimmetriái

- **Forgatás** a z tengely körül. Egyelektron hullámfüggvények L_z sajátfüggvényeire választhatók: $\psi \sim e^{im\varphi}$.

Egyelektron hullámfüggvények jelölése:

$$|m|: \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots$$

$$\text{Jelölés:} \quad \sigma \quad \pi \quad \delta \quad \phi \quad \dots$$

Teljes elektronkonfiguráció L_z sf.-e $\hbar\Lambda$ sé.-kel

$$|\Lambda|: \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad \dots$$

$$\text{Jelölés:} \quad \Sigma \quad \Pi \quad \Delta \quad \Phi \quad \dots$$

Minden $|\Lambda| \neq 0$ állapot kétszeresen elfajult.

- **Tükrözés** az y, z -tengelyeken átmenő síkra
Sajátérték: $\sigma_v = \pm 1$; Mindkettőt jelöljük jobbra fölül.
Jelölés: Pl.: Σ^+ ($\sigma_v = +1$), Σ^- ($\sigma_v = -1$)

További szimmetriák, ha a két mag azonos ($Z_a = Z_b$)

- **i (inverzió):** Tükrözés a két mag felezőpontjára (origóra)
 i sajátértékei: ± 1 ; Ha $+1$: gerade, ha -1 : ungerade (németből)
Jelölés: Pl.: Σ_g^+ , Σ_u^+ .
- **Tükrözés** A-B felzósíkjára (Az x, y -tengelyeken átmenő síkra)
Sajátérték: $\sigma_d = \pm 1$; Ha $+1$: nincs csillag, Ha -1 : van csillag
Jelölés: Pl.: Σ_g^{+*}

LCAO módszer

(Linear Combination of Atomic Orbitals)

A H_2^+ molekulaion alapállapotának meghatározásához tekintsük a következő variációs alakot:

$$\psi(\underbrace{\sigma_g 1s}_{\text{}}|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} (\phi_{1s}(a|\mathbf{r}) + \phi_{1s}(b|\mathbf{r}))$$

- $\underbrace{}_{\text{}}: \sigma_g^+ (m = 0)$
- (A spinfüggő rész $\alpha(s)$ vagy $\beta(s)$)
- $\phi_{1s}(a, b|\mathbf{r})$: Az "a" (a "b") magra centrált 1s hullámfüggvény:

$$\phi_{1s}(a, b|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{a,b}}, \quad r_{a,b} = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{a,b}|, \quad \mathbf{R}_{a,b} = (0, 0, \pm R/2)$$

- N : Az állapot 1-re normáltságát biztosító tényező.
- $\sigma_g 1s$: $R \rightarrow \infty$ -re 2 db 1s állapotú szeparált hf.-t kapunk
- $1s\sigma_g$: $R \rightarrow 0$ -ra 1s állapotú, hidrogénszerű állapotot kapunk

Elliptikus koordinátákban:

$$\psi(\sigma_g 1s|\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\pi}} e^{-\frac{1}{2}R\xi} \left[e^{-\frac{1}{2}R\eta} + e^{\frac{1}{2}R\eta} \right] = \frac{2}{\sqrt{N\pi}} e^{-\frac{1}{2}R\xi} \text{ch} \frac{1}{2}R\eta.$$

Az N normálási tényező:

$$N = \int [\phi_{1s}(a|\mathbf{r}) + \phi_{1s}(b|\mathbf{r})]^2 d^3r = 2(1 + S),$$

ahol S a $\phi_{1s}(a|\mathbf{r})$ és $\phi_{1s}(b|\mathbf{r})$ állapotok átfedési integrálja:

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

S kiszámítása elliptikus koordinátákban analitikusan elvégezhető:

$$S = \frac{1}{\pi} \frac{R^3}{8} 2\pi \int_{-1}^1 d\eta \int_1^\infty d\xi e^{-R\xi} (\xi^2 - \eta^2)$$

Először az η -szerinti integrálást célszerű elvégezni:

$$S = \frac{R^3}{4} 2 \int_1^\infty e^{-R\xi} \left(\xi^2 - \frac{1}{3} \right) d\xi,$$

majd a ξ -szerinti integrálás is elvégezhető. Kapjuk, hogy:

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

Az alapállapot energiája:

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

alakba írható, ahol

$$H_{aa} = \int \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) H \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) d^3r, \quad H_{bb} = \int \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}) H \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}) d^3r,$$

$$H_{ab} = \int \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) H \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}) d^3r, \quad H_{ba} = \int \Phi_{1s}(b|\mathbf{r}) H \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) d^3r.$$

Egyszerű belátni, hogy

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

ezért

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

Mivel

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a}\right) \Phi_{1s}(a|\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Phi_{1s}(a|\mathbf{r}),$$

ezért bontsuk fel H -t:

$$H = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a}\right) - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}$$

így

$$H_{aa} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \epsilon_{aa}, \quad H_{ba} = -\frac{1}{2}S + \frac{S}{R} - \epsilon_{ba}.$$

ϵ_{aa} , ϵ_{ba} elliptikus koordinátákban kiszámítható:

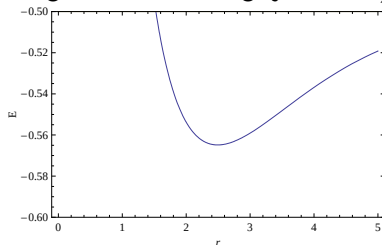
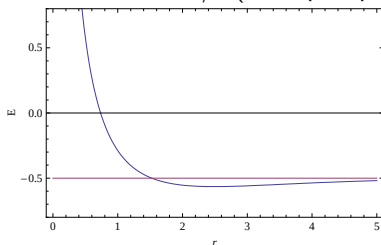
$$\epsilon_{aa} = \int \frac{\Phi_{1s}^2(a|\mathbf{r})}{r_b} d^3r = \frac{1}{R} \{1 - e^{-2R}(1 + R)\}$$

$$\epsilon_{ba} = \int \frac{\Phi_{1s}(a|\mathbf{r})\Phi_{1s}(b|\mathbf{r})}{r_b} d^3r = e^{-R}(1 + R).$$

Eredményül kapjuk, hogy

$$E(R) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} + \epsilon_{ba}}{1 + S} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} + \frac{(R+1)e^{-2R} - R(R+1)e^{-R} - 1}{R[(1+R) + \frac{1}{3}R^2]e^{-R} + 1}.$$

$R \rightarrow \infty$ -re $E = -1/2$ (az alapállapot energiája a H-atom energiájához tart).



Van minimum, azaz a H_2^+ stabilis:

$$\left(\frac{dE}{dR} \right)_{R_0} = 0, \quad R_0 = 2.49 a_0 = 1.32 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 0,132 \text{ nm}$$

$$E_0 \equiv E(R_0) = -0,5648 \text{ (hartree)}.$$

Mért értékek H_2^+ molekulaionra:

$$R_0 = 2,00; \quad E_0 = -0,602635.$$

$$(E_0(R = 2) = -0,5538 \text{ (hartree)}).$$

Az előbbi LCAO **kvalitatív** helyesen írja le a H_2^+ -t. (kötött állapot véges R_0 -nál).

Az elektron tartózkodási valószínűsége az a és b -mag felező merőleges síkjában a $\sigma_g 1s$ állapotban zérustól különböző (Csillagtalan: $\sigma_d = +1$). Az ilyen pályákat **kötőpályáknak** nevezik. (Ellentéte: **lazítópálya**).

Disszociációs energia:

$$D = E(\infty) - E(R_0) = 0,102635(\text{hartree}) > 0.$$

További variációs ansatz-ok a H_2^+ alapállapotára

1

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

Variációs paraméterek: R , Z' variációs paraméter.

Minimumban

$$Z' = 1,228, \quad R_0 = 1,06, \quad D = 2,25 \text{ eV} = 0.082685(\text{hartree})$$

2

Az $1s$ -pálya polarizációs torzítását is figyelembeveszi:

$$\Phi(a|\mathbf{r}) = e^{-Z r_a} + c Z_a e^{-Z r_a/2}, \quad Z_a = r_a \cos \vartheta_a.$$

$$D = 2,71 \text{ eV} = 0.0995894 (\text{hartree}).$$

- 8 Egyszerű, de igen jó ansatz:

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

Minimumban

$$c_1 = 1,35, \quad c_2 = 0,447, \quad R = 2, \quad D = 2,772 \text{ eV} = 0.10187 \text{ (hartree)}$$

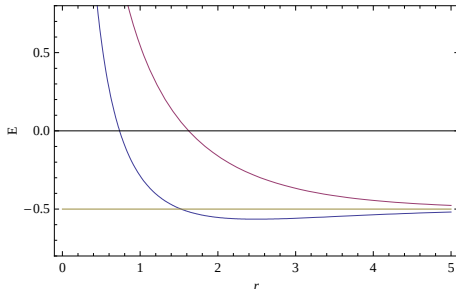
A H_2^+ első gerjesztett állapota

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

Ez ortogonális $\psi(\sigma_g 1s|\mathbf{r})$ -re. Ugyanúgy számolva, mint $\psi(\sigma_g 1s|\mathbf{r})$ -nél:

$$E(\sigma_u^* 1s) = \frac{H_{aa} - H_{ba}}{1 - S} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{R} - \frac{\epsilon_{aa} - \epsilon_{ba}}{1 - S}.$$

A $(\sigma_g 1s)$ és $(\sigma_u^* 1s)$ ansatzok energiagörbéje együtt:



- Az $E(\sigma_u^* 1s)$ energia monoton csökkenő függvénye R -nek, tehát **instabil** állapot.
- Ha $R = 2,00$, $E(\sigma_u^* 1s) = -0,1609$. A mért érték: $-0,1676$.
- A $\sigma_u^* 1s$ lazító pálya.

A fenti LCAO-közelítés elliptikus-koordinátban (szorzat alakú):

$$\Psi(\sigma_u^* 1s | \xi, \eta, \varphi) = \frac{2}{\sqrt{2(1-S)\pi}} e^{-\frac{1}{2}R\xi} \operatorname{sh} \frac{1}{2}R\eta.$$

További gerjesztett állapotok

A $2p$ atomi pályák radiális függvénye:

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

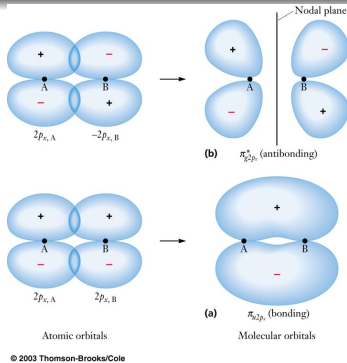
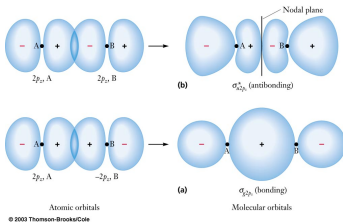
Az atomi pályák szögfüggő részében célszerű valós gömbfüggvényeket használni. Ekkor a (nem normált) LCAO atomi pályák:

$$\Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) = R(r_a) \cos \vartheta_a,$$

$$\Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) = R(r_a) \sin \vartheta_a \cos \varphi_a,$$

$$\Phi_{p_y}(a|\mathbf{r}) = R(r_a) \sin \vartheta_a \sin \varphi_a,$$

(Ugyanígy a " b "-re)



(Forrás: <http://www.chem.umass.edu/>)

Az np atomi pályákból megkapható (nem-normált) LCAO pályák:

$$\Psi(\sigma_u^* np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_z}(b|\mathbf{r}); \quad (\sigma_v = +1),$$

$$\Psi(\sigma_g np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_z}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_z}(b|\mathbf{r}); \quad (\sigma_v = +1),$$

$$\Psi(\pi_u np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r}); \quad (\sigma_v = -1),$$

$$\Psi(\pi_g^* np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r}); \quad (\sigma_v = -1).$$

További két π állapot kapható a fenti két π -pályából a $p_x \rightarrow p_y$ cserével, amelyekben $\sigma_v = -1$.

A H_2 molekula alapállapota és gerjesztett állapotai

A H_2 molekula Hamilton-operátora rögzített magok esetén:

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

A H_2 molekula problémájában a változók nem szeparálhatóak. Atomok esetén jó közelítést kaptunk, ha az elektronfelhő hullámfüggvényét hidrogénszerű atomi pályákból építettük fel. Hasonló eljárást követve H_2 molekula esetén, a molekula elektronjainak együttes hullámfüggvényét a H_2^+ molekulapályáiból építjük fel. Az alapállapot hullámfüggvénye tehát:

$$\Psi = \Psi(\sigma_g 1s|1)\Psi(\sigma_g 1s|2)^1\chi(1,2)$$

(Ez az ú.n. MO: molecular orbit). Mivel a $\Psi(\sigma_g 1s|1)$ állapotok sem ismertek csak végtelen sor alakjában, ezért ezeket a MOLCAO-módszerben hidrogén-szerű atomi pályák lineárkombinációival helyettesítik:

$$\Psi(\sigma_g 1s|1) = \Phi_{1s}(a|1) + \Phi_{1s}(b|1).$$

Az

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

-t minimalizálva Coulson a

$$D \equiv E(\infty) - E(R_0)$$

disszociációs energiára a következő értékeket kapta:

$$R_0 = 1,6a_0 = 0,85 \text{ \AA}; \quad D = 2,65 \text{ eV} = 9,8 \cdot 10^{-2} \frac{e_0^2}{a_0}.$$

A megfigyelt értékek:

$$R_0 = 1,40a_0 = 0,740 \text{ \AA}; \quad D = 4,72 \text{ eV} = 17,46 \cdot 10^{-2} \frac{e_0^2}{a_0}.$$

A fenti hullámfüggvény alakja kissé részletesebben kiírva:

$$\begin{aligned} \Psi = & \left[\Phi_{1s}(a|1)\Phi_{1s}(b|2) + \Phi_{1s}(a|2)\Phi_{1s}(b|1) + \right. \\ & \left. + \Phi_{1s}(a|1)\Phi_{1s}(a|2) + \Phi_{1s}(b|1)\Phi_{1s}(b|2) \right] {}^1\chi(1,2). \end{aligned}$$

Heitler és London e helyett a következő hullámfüggvényt használta:

$$\begin{aligned} \Psi &= \left[\Phi_{1s}(a|1)\Phi_{1s}(b|2) + \Phi_{1s}(a|2)\Phi_{1s}(b|1) \right] {}^1\chi(1,2) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1s}(a|1)\alpha(1) & \Phi_{1s}(b|1)\beta(1) \\ \Phi_{1s}(a|2)\alpha(2) & \Phi_{1s}(b|2)\beta(2) \end{vmatrix} - \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_{1s}(a|1)\beta(1) & \Phi_{1s}(b|1)\alpha(1) \\ \Phi_{1s}(a|2)\beta(2) & \Phi_{1s}(b|2)\alpha(2) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

A Heitler-London hullámmfüggvényt használva az alapállapot energiája

$$E = \frac{I + A}{1 + S^2}$$

alakú, ahol S a

$$\int |\Psi|^2 d^3r_1 d^3r_2 = 2(1 + S^2)$$

normálás miatt fellépő

$$S = \int \Phi(a|1)\Phi(b|1) d^3r_1 = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right)$$

átfedési integrál,

$$I = \int \Phi(a|1)\Phi(b|2)H\Phi(a|1)\Phi(b|2) d^3r_1 d^3r_2,$$

$$A = \int \Phi(a|1)\Phi(b|2)H\Phi(a|2)\Phi(b|1) d^3r_1 d^3r_2.$$

A H_2 Hamilton-operátorában szereplő tagokat alkalmasan csoportosítva

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

alakba írható, ahol

$$\begin{aligned} C &= \int \Phi(a|1)\Phi(b|2) \left\{ -\frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right\} \Phi(a|1)\Phi(b|2) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= -2\epsilon_{aa} + \frac{1}{R} + \int \frac{\Phi^2(a|1)\Phi^2(b|2)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2 \end{aligned}$$

(Az utolsó integrál csak numerikusan végezhető el),

$$\epsilon_{aa} = \int \frac{\Phi^2(a|1)}{r_{b1}} d^3r_1 = \frac{1}{R} (1 - e^{-2R}(1 + R)),$$

$$\begin{aligned} K &= \int \Phi(a|1)\Phi(b|2) \left\{ -\frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right\} \Phi(a|2)\Phi(b|1) d^3r_1 d^3r_2 \\ &= \frac{S^2}{R} - 2S\epsilon_{ab} + \int \frac{\Phi(a|1)\Phi(b|2)\Phi(a|2)\Phi(b|1)}{r_{12}} d^3r_1 d^3r_2, \end{aligned}$$

(Ez utóbbi integrál is csak numerikusan végezhető el)

$$\epsilon_{ab} = \int \frac{\Phi(a|1)\Phi(b|1)}{r_{a1}} d^3r_1 = e^{-R}(1 + R).$$

Az energia minimumot mutat R -függvényében, jelezve azt hogy a H_2 molekula stabilis:

$$R_0 = 0,869\text{\AA} = 1,64a_0, \quad D = 3,140\text{eV} = 11,6 \cdot 10^{-2} \frac{e_0^2}{a_0}.$$

A Heitler-London hullámfüggvényben csak az egyik Slater-determinánst megtartva:

$$R_0 = 1,0, \quad D = 0,4\text{eV} = 1,5 \cdot 10^{-2} \frac{e_0^2}{a_0}.$$

azaz sokkal sekélyebb minimum kapható csak így.

Megjegyezzük, hogy a Heitler-London függvény átírható a

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

$$\Psi(\sigma_u^* 1s|1) = \Phi_{1s}(a|1) - \Phi_{1s}(b|1)$$

alakban is. A molekulák nyelvén a Heitler-London hullámfüggvény úgy is megfogalmazható, hogy több konfiguráció lineárkombinációját képezzük (Konfigurációs kölcsönhatás).

A H_2 első gerjesztett állapota

Az MO-módszerben:

$$\begin{aligned}\Psi &= [\Psi(\sigma_g 1s|1)\Psi(\sigma_u^* 1s|2) - \Psi(\sigma_g 1s|2)\Psi(\sigma_u^* 1s|1)] {}^3\chi(1,2) \\ &= 2[-\Phi_{1s}(a|1)\Phi_{1s}(b|2) + \Phi_{1s}(a|2)\Phi_{1s}(b|1)] {}^3\chi(1,2)\end{aligned}$$

A Heitler-London módszerben:

$$\Psi = [\phi_{1s}(a|1)\phi_{1s}(b|2) - \phi_{1s}(a|2)\phi_{1s}(b|1)] {}^3\chi(1,2)$$

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

Variációs módszer

A H_2 alapállapotának hullámfüggvényét a következő módon általánosíthatjuk:

$$\Psi = [\psi(\sigma_g 1s|1)\psi(\sigma_g 1s|2) + C\psi(\sigma_u^* 1s|1)\psi(\sigma_u^* 1s|2)] {}^3\chi(1,2)$$

Mindkét tag ${}^1\Sigma_g^+$ állapot. Részletesen kiírva:

$$\begin{aligned}\Psi &= [\phi(a|1) + \phi(b|1)][\phi(a|2) + \phi(b|2)] {}^1\chi(1,2) + \\ &\quad + C[\phi(a|1) - \phi(b|1)][\phi(a|2) - \phi(b|2)] {}^1\chi(1,2) \\ &= (1 + C)[\phi(a|1)\phi(a|2) + \phi(b|1)\phi(b|2)] {}^1\chi(1,2) + \\ &\quad + (1 - C)[\phi(a|1)\phi(b|2) + \phi(a|2)\phi(b|1)] {}^1\chi(1,2)\end{aligned}$$

A $C = -1$ érték a Heitler-London hullámfüggvényt, a $C = +1$ pedig a tiszta "ionos" állapotot írja le.

C -t variációs paraméternek tekintve, az energia minimumnál:

$$C = -0.727, \quad R_0 = 0.884\text{\AA}, \quad D = 3.21\text{eV}.$$

Az $1s$ hullámfüggvénybe skálafaktort bevezetve:

$$\phi(1s) = e^{-Zr}$$

Az energia-minimumnál:

$$Z = 1.199, \quad C = -0.591, \quad D = 4.00\text{eV}, \quad R_0 = 0.748\text{\AA}.$$

Kéttomos molekulák molekulapályái

A komplex

$$p_+ = \sin \vartheta e^{i\varphi}, \quad p_- = \sin \vartheta e^{-i\varphi}, \quad p_0 = \cos \vartheta$$

atomi szögfüggő részek helyett szokásosabb a következő

$$p_x = \sin \vartheta \cos \varphi, \quad p_y = \sin \vartheta \sin \varphi, \quad p_0 = \cos \vartheta$$

valós kombinációkat használni. Emlékeztetünk arra, hogy (a normálási tényezőt és az előjelet is kiírva) a gömbfüggvények:

$$Y_1^{\pm 1}(\vartheta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}, \quad Y_1^0(\vartheta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta.$$

A következő valós és nem normált atomi pályákat képezhetjük:

$$\begin{aligned} \Phi_{p_0}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \cos \vartheta_a \\ \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \sin \vartheta_a \cos \varphi_a \\ \Phi_{p_y}(a|\mathbf{r}) &= R(r_a) \sin \vartheta_a \sin \varphi_a \end{aligned} \tag{3}$$

ahol az "A" mag és a "B" mag a z tengelyen van. Az origót "A"-ba vagy "B"-be tolva az innen mért gömbi koordináták $(r_a, \vartheta_a, \varphi_a)$ és $(r_b, \vartheta_b, \varphi_b)$. A legegyszerűbb közelítésben:

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

A $2p$ atomi pályák felhasználásával a következő nem-normált molekulapályák képezhetők ($n = 2$):

$$\Psi(\sigma_u^* np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_0}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_0}(b|\mathbf{r}); \quad \sigma_v = +1$$

$$\Psi(\sigma_g np|\mathbf{r}) = \Phi_{p_0}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_0}(b|\mathbf{r}); \quad \sigma_v = +1$$

$$\Psi(\pi_u np_x|\mathbf{r}) = \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) + \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r}); \quad \sigma_v = -1$$

(Egy másik molekulapálya adódik a $p_x \rightarrow p_y$ és $\sigma_v = +1$ cserével)

$$\Psi(\pi_g^* np_x|\mathbf{r}) = \Phi_{p_x}(a|\mathbf{r}) - \Phi_{p_x}(b|\mathbf{r}); \quad \sigma_v = -1$$

(Egy másik molekulapálya adódik a $p_x \rightarrow p_y$ és $\sigma_v = +1$ cserével).

Azonos magú kétatomos molekulák alapállapota

Az első sorban az atom alapállapotát tüntetjük fel.

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

$$(\sigma_g 1s)^2 : \quad {}^1\Sigma_g^+$$

$$He_2 \quad He: (1s)^2 \quad {}^1S_0 \quad \text{zárt héj}$$

$$KK \equiv (\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 : \quad {}^1\Sigma_g^+$$

Két kötő és két lazító molekulapálya.

Nincs kémiai kötés.

$$Li_2 \quad Li: (1s)^2 (2s) \quad {}^2S_{1/2}$$

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

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

$$R_0 = 2,672\text{\AA}; D = 1,03\text{eV}.$$

B_{e_2} Be: $(1s)^2(2s)^2 \quad {}^1S_0$ zárt héj

$$KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 : \quad {}^1\Sigma_g^+$$

Instabil.

B_2 B: $(1s)^2(2s)^2(2p)^1 \quad {}^2P_{1/2}$

$$KK(\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2 : \quad {}^3\Sigma_g^-$$

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

Itt

$$(\pi_u 2p)^2 = (\pi_u 2p_x)(\pi_u 2p_y)$$

$\uparrow \quad \uparrow$

$$R_0 = 1,589\text{\AA}; D = 3,0 \text{ eV}$$

Megjegyzés:

$$(\pi_u 2p_x)^2 : \quad {}^1\Sigma_g^+$$

$\uparrow\downarrow$

magasabb energiájú.

C_2

$$C: (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \quad {}^3P_0$$

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^3(\sigma_g 2p) : \quad {}^3\Pi_u$$

↑

ahol

$$(\pi_u 2p)^3 = (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y), \quad \sigma_v = +1$$

↑↓ ↑

vagy

$$(\pi_u 2p)^3 = (\pi_u 2p_x)(\pi_u 2p_y)^2, \quad \sigma_v = -1$$

↑ ↑↓

megjegyzés:

$$(\pi_u 2p)^4 = (\pi_u 2p_x)^2 (\pi_u 2p_y)^2 : \quad {}^1\Sigma_g^+$$

magasabb energiájú az első Hund-szabály miatt.

 N_2

$$N: (1s)^2(2s)^2(2p)^3 \quad {}^4S_{3/2}$$

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

$D = 9.756$ eV. Erős kötés, minden ($\dots 2p$) kötő pálya betöltött, lazító egy sem.

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

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

$\uparrow\uparrow$

O_2 gáz paramágneses. $D = 5.080$ eV.

$$\boxed{F_2} \quad F: (1s)^2(2s)^2(2p)^5 \quad {}^2P_{3/2}$$

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4 \quad {}^1\Sigma_g^+$$

8 kötő, 6 lazító pálya. $D = 1.6$ eV, $R_0 = 1.43$ Å.

$$\boxed{Ne_2} \quad Ne: (1s)^2(2s)^2(2p)^6 \quad {}^1S_0 \text{ zárt héj.}$$

$$KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$$

kötő pályák száma egyenlő a lazító pályák számával. Nincs kémiai kötés.

Kötések száma egyenlő a kötő és a lazító pályák közötti különbség felével.

Pl.: $H - H$, $Li - Li$, $O = O$, $N \equiv N$.

A kémiai elemek vegyértéke az atomjaikban található kompenzálatlan

spinű elektronok számával egyezik meg.

	<i>H</i>	<i>He</i>	<i>Li</i>	<i>Be</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Ne</i>
spin	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0
vegyérték	1	0	1	2*	1	2; 4*	3	2	1	0

A *-gal megjelölt értékek nem felelnek meg a fentieknek, később fogjuk ezeket megmagyarázni.

Különböző magú kétatomos molekulák

Pl. *HCl* sósav.

$$Cl : KL(3s)^2(3p)^5; \quad K \equiv (1s)^2, L \equiv (2s)^2(2p)^6$$

L_z^2 és σ_v szimmetriaoperátor marad. A $3p_x$ és $3p_y$ pályák nem kombinálódhatnak a hidrogén $1s$ pályájával. A kötő pálya:

$$\psi(2\sigma) = c_1\phi(3p_z Cl) + c_2\phi(1sH)$$

(Ez $^1\Sigma^+$ állapototra vezet). Variációs módszerrel kapjuk, hogy $c_1 > c_2$:
A HCl^- dipolmomentuma 1.03×10^{-18} elektrosztatikus egység. A *HCl* molekula alapállapotának betöltött pályái:

$$KL(1\sigma)^2(1\pi)^4(2\sigma)^2$$

Jó közelítésben:

$$(1\sigma) \approx C/3s; \quad (1\pi) \approx 3p_x, 3p_y,$$

Ezek nem kötő pályák.

Kötéstípusok:

$H - H$: kovalens (azonos magú)

$H - Cl$: kovalens (különböző magú)

$Na - Cl$ ionos (különböző magú)

HCl molekulakristályt, $NaCl$ ionkristályt alkot.

Többatomos molekulák Lokalizált molekulapályák

H_2O :

Az O atom elektronállapotai: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ (3P_2 állapot), ahol $(2p)^4 = (2p_z)^2(2p_x)(2p_y)$. Ez azt sugallja, hogy a hidrogén atomoknak a p_x és p_y pályák hosszanti irányában, azaz az O magot az origóba helyezve a hidrogén magoknak az x és y tengelyen kellene elhelyezkedniük, és a $H - O - H$ kötésszög pedig $\alpha = 90^\circ$ lenne. a -val és b -vel jelölve a két hidrogén magot a fenti kép a következő molekulapályákat adja:

$$\underbrace{(1s)^2(2s)^2(2p_z)^2}_{O} (1s2p_x)^2 (1s2p_y)^2,$$

ahol a kötőpályák:

$$\psi(1s2p_x|\mathbf{r}) = c_1\phi(1s_a|\mathbf{r}) + c_2\phi(2p_x O|\mathbf{r}).$$

$$\psi(1s2p_y|\mathbf{r}) = c_1\phi(1s_b|\mathbf{r}) + c_2\phi(2p_y O|\mathbf{r}).$$

A kötés tengelyében mindkét molekulapálya σ típusú. A mért $H - O - H$ szög: $\alpha = 104.5^\circ$

NH_3 ammónia:

A N atom alapállapotában a betöltött elektronállapotok: $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$ (4S állapot). Tehát három egyszeresen elfoglalt p pálya van. Az ammóniában a kötő pályák:

$$(1s2p_x)(1s2p_y)(1s2p_z)$$

A mért $H - N - H$ szög: $\alpha = 108^\circ$.

Hibridizáció

A C atom alapállapotában a betöltött elektronállapotok: $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ (3P állapot). Ebből $z = 2$ -re következtetnénk. Ellenpéldák:

CH_4 metán

CCl_4 széntetraklorid

A szén energia állapotainak sorrendje:

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

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

Ez utóbbinak az alapállapottól való távolsága:

$$E({}^5S) - E({}^3P) = 4.2\text{eV}.$$

Négy kötés kialakulása kettő helyett fedezi a ${}^3P \rightarrow {}^5S$ átmenetet. A négy kötés egyforma metánban és a széntetrakloridban. Magyarázat a hibridizáció: a $(2s)$ és a $(2p)$ pályák keverednek, ami növeli a kötések erősségét. A tetraédes szimmetriára vezető hibridizáció:

$$\psi_1 = \frac{1}{2} (\phi(2s) + \phi(2p_x) + \phi(2p_y) + \phi(2p_z))$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} (\phi(2s) + \phi(2p_x) - \phi(2p_y) - \phi(2p_z))$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} (\phi(2s) - \phi(2p_x) + \phi(2p_y) - \phi(2p_z))$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} (\phi(2s) - \phi(2p_x) - \phi(2p_y) + \phi(2p_z))$$

Delokalizált elektronállapotok

Benzol: C_6H_6

Legyenek a benzol molekulában a C magok az (xy) síkban, egy egyenlő oldalú szabályos hatszög csúcaiban: jelöljük őket a, b, c, d, e, f -fel! A $C - C - C$ és $H - C - C$ kötésszögek 120° -osak. A szén atomok $(2s)$, $(2p_x)$, $(2p_y)$ pályái most a következőképpen hibridizálódnak:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\phi(2s) + \sqrt{2}\phi(2p_x) \right] \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\phi(2s) - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi(2p_x) + \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(2p_y) \right] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left[\phi(2s) - \frac{\sqrt{2}}{2}\phi(2p_x) - \frac{\sqrt{6}}{2}\phi(2p_y) \right]\end{aligned}$$

A σ típusú kötő molekulapályák, amelyek a hidrogének irányában lokalizáltak: $\psi_2(a) + \phi(1sH)$, $\psi_1(a) + \psi_3(b)$, $\psi_3(a) + \psi_1(f)$, ... stb.

A $(2p_z)$ pályák delokalizált molekulapályát képeznek.

Ciklikus csoport rendje: 6. A csoport operátora $\pi/3$ szögű forgatás a

benzolgyűrű centruma körül.

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{q=1}^6 e^{i\pi q/3} \phi(2p_z q|\mathbf{r}), \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

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

Magmozgások

$$\frac{m}{M} \approx 10^{-3} - 10^{-5}$$

m : elektron tömege , M : mag tömege.

$$a \approx 10^{-10} \text{m}$$

a : a molekula kiterjedése. Az elektrongerjesztés energiájának nagyságrendje:

$$\epsilon_{el} \approx \frac{\hbar^2}{ma^2}$$

A molekula forgásából származó energia nagyságrendje:

$$\epsilon_{rot} \approx \frac{\hbar^2}{Ma^2},$$

ahol Ma^2 a tehetetlenségi momentum. Emlékeztetünk rá, hogy a rotátor energiaszintjei:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\Theta} I(I+1), \quad \text{ahol } I = 0, 1, 2, \dots$$

A molekula rezgési energiájának nagyságrendje:

$$\epsilon_{vib} \approx \hbar\omega,$$

ahol ω -t a következő módon becsülhetjük meg: Maximális potenciális energia $\approx \frac{1}{2}M\omega^2 a^2$

$$M\omega^2 a^2 \approx \frac{\hbar^2}{ma^2}$$
$$\epsilon_{vib} \approx \frac{\hbar^2}{(mM)^{1/2} a^2}$$

Látható, hogy

$$\epsilon_{rot} \ll \epsilon_{vib} \ll \epsilon_{el}.$$

Bevezetve a

$$\kappa \equiv \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$$

jelölést:

$$\epsilon_{rot} \approx \kappa^2 \epsilon_{vib} \approx \kappa^4 \epsilon_{el}$$

Kétatomos molekulák

$$H = H_e + H_{Mag}$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \frac{e_0^2 Z_a}{r_{ai}} - \sum_{i=1}^N \frac{e_0^2 Z_b}{r_{bi}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k=1}^N \frac{e_0^2}{r_{ik}} + \frac{e_0^2}{R} Z_a Z_b$$

$$H_{Mag} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{M_a} \Delta_a + \frac{1}{M_b} \Delta_b \right)$$

relatív mozgás:

$$T_M = T_R + \frac{\hat{G}^2}{2MR^2}; \quad T_R = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right)$$

$$M = \frac{M_a M_b}{M_a + M_b} : \text{ redukált tömeg}$$

Legyen az elektronállapot Σ típusú.

H sajátfüggvénye adiabatikus közelítésben: $\Psi = \Psi_{mag} \Psi_{el}$.

$$H_e \Psi_e(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; R) = E_e(R) \Psi_e$$

$$\Psi = \underbrace{\frac{1}{R} \Psi(R) Y_K^{m_K}(\vartheta, \varphi)}_{\Psi_{mag}} \Psi_e(1, \dots, N; R)$$

$$\Psi_{teljes} = \Psi \chi_{mag},$$

ahol χ_{mag} a magok spinfüggvénye.

$$\langle \Psi_e, H \Psi_e \rangle \Psi_{mag} = E \Psi_{mag}; \quad \langle \Psi_e, \Psi_e \rangle = 1$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2 \Psi(R)}{dR^2} + \frac{\hbar^2 K(K+1)}{2MR^2} \Psi(R) + W(R) \Psi(R) = E \Psi(R)$$

$$W(R) = E_e(R) + w(R)$$

$$\langle \Psi_e, -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \Psi_e \rangle \Psi(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dR^2} \Psi(R) + w(R) \Psi(R)$$

$$\sum_{s_1, \dots, s_N} \int \Psi_e^2(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_N, s_N; R) d^3 r_1 \dots d^3 r_N = 1$$

Ψ_e valósnak vehető. Akkor

$$\langle \Psi_e, \frac{d}{dR} \Psi_e \rangle = 0$$

$$w(R) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{s_1, \dots, s_N} \int \Psi_e \frac{d^2}{dR^2} \Psi_e d^3 r_1 \dots d^3 r_N$$

Ha

$$\Lambda \equiv |M| > 0,$$

azaz az elektronfelhő állapota nem Σ típusú, akkor

$$K > \Lambda \text{ megengedett}$$

és

$$W(R) = E_e(R) + w(R) + w_1(R),$$

ahol $w_1(R)$ további kis járulék.

Harmonikus közelítés:

$$\varrho = R - R_0$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{d\varrho^2} + \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} K(K+1) + W(R_0) + \frac{1}{2} M\omega^2 \varrho^2 \right] F(\varrho) = \varepsilon F(\varrho)$$

$$\left(\frac{d^2 W}{dR^2} \right)_{R=R_0} = M\omega^2; \quad \left(\frac{dW}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

$$\varepsilon = W(R_0) + \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega + \frac{\hbar^2}{2MR_0^2} K(K+1), \quad \nu = 0, 1, 2, \dots$$

Magspinek szerepe

Azonos atomokat, pl. H_2 -t véve. A H atom magspinje $\hbar/2$, az atom bozon. Legyen φ_e szimmetrikus az elektronok és a magok helykoordinátájának egyidejű felcserélésére.

- $^1\Sigma_g^+$ (alap)állapotban: az elektron spinfüggvény $^1\chi$ antiszimmetrikus.

- parahidrogén:

$$^1\chi_{mag}, \quad K = 0, 2, 4, \dots$$

- ortohidrogén:

$$^3\chi_{mag}, \quad K = 1, 3, 5, \dots$$

- $^3\Sigma_u^+$ állapotban: az elektron spinfüggvény $^3\chi$

$$^1\chi_{mag}, \quad K = 1, 3, 5, \dots$$

$$^3\chi_{mag}, \quad K = 0, 2, 4, \dots$$

Ugyanis tükrözéskor a gömbfüggvények $Y_l^m \rightarrow (-1)^l Y_l^m$ szerint viselkednek.

Atomok kölcsönhatása nagy távolságban

Tekinsünk pl. H atomokat.

$$H = H_0 + H_1$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e_0^2}{r_{a1}} - \frac{e_0^2}{r_{b2}}$$

$$H_1 = \frac{e_0^2}{R} + \frac{e_0^2}{r_{12}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} - \frac{e_0^2}{r_{a2}}$$

$$\psi_0 = \Phi(1sa|1)\Phi(1sb|2);$$

az átfedési integrál $S = 0$ a nagy távolság miatt. $R \rightarrow \infty$ -re

$$H_1 \approx H^d = -\frac{3(\mathbf{d}_1\mathbf{n})(\mathbf{d}_2\mathbf{n}) - \mathbf{d}_1\mathbf{d}_2}{R^3},$$

ahol $\mathbf{n}$ az a-ból b-be mutató egységvektor,

$$\mathbf{d}_1\mathbf{n} = e_0 z_{a1}$$

$$\mathbf{d}_2\mathbf{n} = e_0 z_{b2}$$

$$\mathbf{d}_1 = e_0 \mathbf{r}_{a1};$$

$$\mathbf{d}_2 = e_0 \mathbf{r}_{b2};$$

általában pedig $\mathbf{d} = e_0 \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i$. Az

$$w(R) \sim -\frac{1}{R^6}$$

viselkedés másodrendű perturbációszámítással kapható ($w(R)$ a kölcsönhatási energia). Általában igaz $w(R) \sim -1/R^6$, ha az atomok impulzusmomentumának irányára átlagolunk.

Másodrendű perturbációszámítás:

$$E_m^{(2)} = \sum_{\substack{n \\ n \neq m}} \frac{U_{mn}^* U_{nm}}{\varepsilon_m - \varepsilon_n}$$

$$w(R) = \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \frac{|\langle \psi_0, H^d \psi_n \rangle|^2}{\varepsilon_0 - \varepsilon_n}$$

$w(R) < 0$, mert $\varepsilon_0 < \varepsilon_n$ és

$$-w(R) \leq \frac{\sum_{n \neq 0} |\langle \psi_0, H^d \psi_n \rangle|^2}{\varepsilon_n^* - \varepsilon_0}$$

ahol ε_{n^*} : a legalacsonyabb gerjesztett állapot energiája, amelyre $\langle \psi_0, H^d \psi_n \rangle \neq 0$.

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} |\langle \psi_0, H^d \psi_n \rangle|^2 &= \sum_{\substack{n \\ n \neq 0}} \langle \psi_0, H^d \psi_n \rangle \langle \psi_n, H^d \psi_0 \rangle = \\ &= \langle \psi_0, (H^d)^2 \psi_0 \rangle - \underbrace{\langle \psi_0, H^d \psi_0 \rangle^2}_{=0}, \end{aligned}$$

azaz,

$$-w(R) \leq \frac{\langle \psi_0, (H^d)^2 \psi_0 \rangle}{\varepsilon_{n^*} - \varepsilon_0}$$

n^* : mindkét atom a 2 főkvantumszámú állapotba gerjesztődik

$$\varepsilon_0 = -2 \frac{e_0^2}{2a_0}; \quad \varepsilon_{n^*} = -2 \frac{e_0^2}{8a_0}$$

$$(H^d)^2 = \frac{e_0^4}{R^6} (x_{a1}^2 x_{b2}^2 + y_{a1}^2 y_{b2}^2 + 4z_{a1}^2 z_{b2}^2 + K)$$

K : keresztszorzatok, amelyeknek várható értéke zérus.

$$\int x^2 [\Phi(1s|r)]^2 d^3r = a_0^2$$

$$\langle \psi_0, (H^d)^2 \psi_0 \rangle = 6 \frac{e_0^4}{R^6}$$

$$w(R) \geq -\frac{8e_0^2 a_0^5}{R^6}$$

A pontos érték:

$$w(R) = -\frac{6.499}{R^6} e_0^2 a_0^5$$

18
VILLA

Atomok és molekulák fizikája