

rész I

A kvantummechanikai többtestprobléma alapjai

1 Részecskerendszerek általános leírása

1.1 Hamilton operátor, Schrödinger egyenlet

A részecskék száma: N .

A szabadsági fokok száma: $3N$ (belső szabadsági fokoktól eltekintünk).

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 ($[A, B] \equiv AB - BA$),

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

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

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

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

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 esetén:

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

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

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

mennyiséget. 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.

A kinetikus energia operátora:

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

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

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

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2; \quad \mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p},$$

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

$$\begin{aligned} L_y &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \operatorname{ctg} \vartheta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ L_x &= -\frac{\hbar}{i} \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \operatorname{ctg} \vartheta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \\ L^2 &= -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}. \\ [L_x, L_y] &= i\hbar L_z; \quad [L^2, L_x] = 0, \\ [L_{jx}, L_{ky}] &= i\hbar L_{kz} \delta_{j,k}; \quad [L_k^2, L_{jx}] = 0, \end{aligned}$$

Tegyük fel, hogy H nem függ az időtől:

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

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

Stacionárius állapot:

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

1.2 Kontinuitási egyenlet

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

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

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

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. Skalárszorzat jelölése: Legyen $\psi_3 = A\psi_2$. Ekkor

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

$$\equiv \langle \psi_1 | A | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 A | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1 | A \psi_2 \rangle.$$

Ha $\psi_3 = B\psi_2$:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | A | \psi_3 \rangle &= \langle \psi_1 | AB | \psi_2 \rangle = \langle \psi_1, AB\psi_2 \rangle = \\ &= \langle A^\dagger \psi_1, B\psi_2 \rangle = \langle \psi_1 A, B\psi_2 \rangle \end{aligned}$$

A későbbiekben gyakran használt jelölés:

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

Mással az $\psi_{ijk} \rightarrow |ijk\rangle$ megfeleltetést használjuk.

Legyen $\{\psi_i\}_i$ 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:

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

Ahonnán látszik, hogy a teljesség

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

alakban írható.

1.3 Megmaradó mennyiségek

Az \mathbf{A} operátor $\langle \Psi_1, \mathbf{A} \Psi_2 \rangle$ mátrixelemének időbeli megváltozása Schrödinger-képpen:

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

Itt felhasználtuk, hogy H önadjungált, azaz

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

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.

Legyen R egy szimmetriaoperátor, azaz legyen $[R, H] = 0$. Legyenek ψ_i és r_i az R teljes és ortonormált sajátfüggvényei és sajátértékei:

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

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

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

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.

Impulzuszmegmaradás törvénye:

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

Ha a külső potenciál zérus:

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

Az impulzumomentum megmaradása:

Zárt rendszer.

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

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \alpha + y \sin \alpha \\ y' &= -x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' &= z \end{aligned}$$

szerint transzformálódnak. Infinitesimalis forgatásokra

$$\begin{aligned} x' &= x + y\delta\alpha \\ y' &= -x\delta\alpha + y \\ z' &= z \end{aligned}$$

Legyen

$$\varphi = \hat{H}\psi$$

A z -tengely körüli forgatásokra:

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

$$\begin{aligned}\hat{L}_z &\equiv \frac{\hbar}{i} \sum_{k=1}^N \left(y_k \frac{\partial}{\partial x_k} - x_k \frac{\partial}{\partial y_k} \right) \\ \hat{\mathbf{L}} &= \sum_{k=1}^N \mathbf{r}_k \times \mathbf{p}_k \\ [\hat{L}_x, \hat{L}_y] &= i\hbar \hat{L}_z \\ [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_x] &= 0\end{aligned}$$

Kihasználva \hat{H} invarianciáját:

$$\varphi(x_1 + y_1 \delta\alpha, y_1 - x_1 \delta\alpha, z_1; \dots) = \hat{H} \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\alpha \hat{L}_z \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$$\begin{aligned}\hat{H} \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{H} &= 0 \\ \frac{d\hat{L}_z}{dt} &= 0\end{aligned}$$

hasonlóan

$$\frac{d\hat{L}_x}{dt} = \frac{d\hat{L}_y}{dt} = 0$$

Centrális külső tér: A koordináta-rendszer kezdőpontját az erőcentrumba helyezzük. \hat{H} forgásszimmetrikus

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

Hengerszimmetrikus külső tér:

$$\frac{d\hat{L}_z}{dt} = 0; \quad \frac{d\hat{L}_x}{dt} \neq 0; \quad \frac{d\hat{L}_y}{dt} \neq 0.$$

Paritás megmaradása:

$$\begin{aligned}\hat{P}\psi(x_1, \dots, z_N) &= \psi(-x_1, \dots, -z_N) \\ \hat{P}^2\psi(x_1, \dots, z_N) &= \hat{P}\psi(-x_1, \dots, -z_N) = \psi(x_1, \dots, z_N). \\ \hat{P}^2 &= 1\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}[\hat{P}, \hat{H}] &= 0, \quad \frac{d\hat{P}}{dt} = 0, \\ [\hat{P}, \hat{\mathbf{L}}] &= 0.\end{aligned}$$

Mivel

$$Y_l^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_l^m(\pi - \vartheta, \pi + \varphi),$$

Ezért N független részecske esetén gömbszimmetrikus külső térben:

$$p = (-1)^{\sum_{i=1}^N l_i}.$$

Galilei-invariancia

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i t$$

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

ahol

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

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

Időtükörzés(Mágneses tér zérus)

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

1.4 Spin, spin-pálya kölcsönhatás

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

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z$$

$$[\hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z] = 0$$

Ha a H spinoperátort nem tartalmaz:

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

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

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

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

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

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

Normálás, ortogonalitás:

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

Általában: spinváltozó megadja a spin vetületének értékét a tér egy kiválasztott irányára $\frac{1}{2}\hbar$ egységben.

Spintől függő egyrészecske hullámfüggvények:

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

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:

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

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

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

Közvetlen számolással kapható:

$$\begin{aligned} \sigma_x^{(k)}\sigma_y^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= i s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) \\ \sigma_y^{(k)}\sigma_x^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= -i s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) \\ (\sigma_x^{(k)}\sigma_y^{(k)} - \sigma_y^{(k)}\sigma_x^{(k)})\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= \\ &= 2i s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) = 2i\sigma_z^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) \end{aligned}$$

illetve:

$$\begin{aligned} \sigma_z^{(k)}\sigma_x^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= -s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ \sigma_x^{(k)}\sigma_z^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ (\sigma_z^{(k)}\sigma_x^{(k)} - \sigma_x^{(k)}\sigma_z^{(k)})\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= \\ &= -2s_k \psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) = 2i\sigma_y^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) \end{aligned}$$

Ugyanígy:

$$\begin{aligned} \sigma_y^{(k)}\sigma_z^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= i\psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ \sigma_z^{(k)}\sigma_y^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= -i\psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) \\ (\sigma_y^{(k)}\sigma_z^{(k)} - \sigma_z^{(k)}\sigma_y^{(k)})\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) &= \\ &= 2i\psi(\dots, \mathbf{r}_k, -s_k, \dots) = 2i\sigma_x^{(k)}\psi(\dots, \mathbf{r}_k, s_k, \dots) \end{aligned}$$

Tehát:

$$\sigma_x^{(k)}\sigma_y^{(k)} - \sigma_y^{(k)}\sigma_x^{(k)} = 2i\sigma_z^{(k)}$$

Az azonos k -hoz tartozó többi kommutátor az x, y, z ciklikus felcserélésével kapható. A különböző k -hoz tartozó $\sigma_i^{(k)}$, $i = 1, 2, 3$ operátorok egymással kommutálnak.

Spin-pálya kölcsönhatás

a, Egy elektronra:

Egy elektron esetében saját mágneses momentum: anomális

$$\vec{\mu}_s = -\mu_B 2\mathbf{S} \frac{1}{\hbar}, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 0.927 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

(A 2-es szorzó mutatja a mágneses momentum anomális voltát). Pontosabb számítások szerint

$$\mu_s = g_0 \mu_B \left| \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \right|,$$

ahol

$$g_0 = 2 \left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + o(\alpha^2) \right], \quad (1)$$

az α pedig az úgynevezett finomszerkezeti állandó:

$$\alpha = \frac{e_0^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

A (1) egyenletben az $o(\alpha^2)$ -val jelzett további tagok a magasabbrendű sugárzási korrekciók.

Visszatérve a spin-pálya kölcsönhatás eredetére: Mozogjon a "mágnes" \mathbf{p} impulzussal \mathbf{E} elektromos térben. Az észlelt \mathbf{B} mágneses tér:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{E} \times \mathbf{p}) \frac{1}{mc^2}$$

Az elektron saját mágneses momentumából eredő energiája mágneses térben szintén anomális:

$$H_m = -\frac{1}{2} \vec{\mu}_s \mathbf{B}.$$

Felhasználva, hogy az \mathbf{E} elektromos tér

$$(-e)\mathbf{E} = -\vec{\nabla}V,$$

azt kapjuk a fenti összefüggésekből, hogy

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

Centrális erőterben

$$(-e)\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

így

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

Relativisztikus effektusok becslése:

A Bohr elmélet szerint ($\hbar = 1$)

$$L = v_n r_n = n; \quad r_n = \frac{n^2}{Z}; \quad v_n = \frac{n}{r_n} = \frac{Z}{n}.$$

atomi egységekben $c = 137$,

$$\left(\frac{v_n}{c} \right)^2 = \left(\frac{Z}{137n} \right)^2.$$

Kis Z értékekre a nemrelativisztikus elmélet jó közelítést ad.

Hidrogénszerű ionok esetében

$$\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} = -\frac{Ze_0^2}{r^3}.$$

$$\mathbf{S} \mathbf{L} = \frac{1}{2} L_n = \frac{1}{2} n$$

A spin-pálya energia becslése így:

$$E_{sp} \approx \frac{Z^4}{4(137)^2 n^5},$$

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

A spinpálya kölcsönhatás energiájának meghatározása
perturbációs számítással

\hat{H}_{sp} -t perturbációnak tekintjük. \hat{H}_{sp} felcserélhető \hat{S}^2 , \hat{L}^2 , \hat{J}^2 , \hat{J}_z -vel (\hat{S}_z és \hat{L}_z -vel nem).

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

Gömbszimmetrikus potenciálban:

$$\Phi_{nljm_j}(r, \vartheta, \varphi, s) = \frac{1}{r} R_{nl_j}(r) \phi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, s)$$

$j = l + \frac{1}{2}$ esetén:

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

$j = l - \frac{1}{2}$ esetén:

$$\begin{aligned} \phi_{l_j m_j}(\vartheta, \varphi, s) &= -\sqrt{\frac{j-m_j+1}{2(j+1)}} Y_l^{m_j-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \alpha(s) \\ &\quad + \sqrt{\frac{j+m_j+1}{2(j+1)}} Y_l^{m_j+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \beta(s) \end{aligned}$$

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

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

ahol

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

Finom szerkezet:

$l \neq 0$:

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

$l = 0, j = \frac{1}{2}$ esetén:

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

Legyen

$$\begin{aligned}V(r) &= -\frac{Ze_0^2}{r}; \quad e_0^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}. \\ \zeta(nl) &= \frac{e_0^2}{m^2 c^2 a_0^3} \frac{Z^4}{n^3 l(2l+1)(l+1)}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m\epsilon_0^2} \\ \delta T_{nl} &= \frac{\delta E(nl)}{hc} = R \frac{\alpha^2 Z^4}{n^3 l(l+1)} \\ R &= \frac{1}{2} \frac{e_0^2}{a_0} \frac{1}{hc} = 109737 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

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

$Z = Z_{2p}$, ahol $Z = Z_{2p}$ -t meghatározó egyenlet

$$T_{2p} = R \frac{Z_{2p}^2}{4}$$

(T_{2p} : a mért érték).

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

	számított	mért
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

Megjegyzés: A hidrogén atom finomszerkezetét így nem kapjuk helyesen, mert más relativisztikus korrekciók ugyanolyan nagyságrendűek, mint a spinpálya energia.

b, Részecske-rendszerre:

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

ahol \mathbf{A} pszeudovektor. Ez az energia tag felcserélhető a \mathbf{J} teljes impulzusmomentummal

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

azaz végeredményben azt kapjuk, hogy a \mathbf{J} mozgásállandó:

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

Független részecskék esetén

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

Centrális erőterben

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

1.5 Impulzusmomentum tulajdonságai, skalár és vektor operátorok

Teljes impulzus momentum

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \\ \hat{J}_x \hat{J}_y - \hat{J}_y \hat{J}_x &= i\hbar \hat{J}_z \\ \hat{\mathbf{J}}^2 \hat{J}_x - \hat{J}_x \hat{\mathbf{J}}^2 &= 0\end{aligned}$$

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

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

Pályaimpulzusmomentum: $J = L$ egész. Jelölés:

$$L = 0 \quad , \quad 1 \quad , \quad 2 \quad , \quad 3 \quad , \quad 4 \\ S \quad P \quad D \quad F \quad G$$

A teljes impulzusmomentum lehetséges értékei:

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

Lehetséges állapotok száma:

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_J (2J+1)$$

Vezessük be a következő operátorokat:

$$\begin{aligned}\hat{J}_+ &\equiv \hat{J}_x + i\hat{J}_y \\ \hat{J}_- &\equiv \hat{J}_x - i\hat{J}_y\end{aligned}$$

Ezek tulajdonságai

$$\begin{aligned}\hat{J}_z \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_z &= \hbar \hat{J}_+ \\ \hat{J}_z \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_z &= -\hbar \hat{J}_- \\ \hat{J}_z \hat{J}_+ |J, M\rangle &= \hat{J}_+ (\hat{J}_z + 1) |J, M\rangle = \hbar(M+1) \hat{J}_+ |J, M\rangle \\ \hat{J}_+ |J, M\rangle &= \mathcal{N}_+(J, M) |J, M+1\rangle\end{aligned}$$

Hasonlóan belátható

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

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

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

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

Mint ahogy

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

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

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

Vektoroperátorok:

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

$$\begin{aligned}\hat{J}_z \hat{V}_x - \hat{V}_x \hat{J}_z &= i\hbar \hat{V}_y \\ \hat{J}_z \hat{V}_y - \hat{V}_y \hat{J}_z &= -i\hbar \hat{V}_x \\ \hat{J}_z \hat{V}_z - \hat{V}_z \hat{J}_z &= 0\end{aligned}$$

Klasszikusan egy \mathbf{V} vektor forog az impulzusmomentum \mathbf{J} vektora körül és időátlagban annak csak az impulzusmomentumra való vetülete marad meg:

$$\mathbf{V} \rightarrow \frac{\mathbf{V} \cdot \mathbf{J}}{J^2} \mathbf{J}$$

Ennek kvantummechanikai megfelelője az, hogy impulzusmomentum sajátállapotok között (Lásd alább)

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

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-Eckart 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 ún. 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:

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

2 Azonos részecskékből álló rendszerek általános tulajdonságai

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

Permutáció, mint mozgásállandó

Tekintsünk N számú azonos részecskét. Tekintsük a következő módon definiált \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: $k \equiv (\mathbf{r}_k, s_k)$. Az így definiált két-részecske felcserélő operátor kommutál a Hamilton operátorral:

$$[\hat{P}_{ij}, \hat{H}] = 0 \quad (2)$$

Ezért $\hat{H}\Psi = E\Psi$ -ből

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

következik, azaz \hat{P}_{ij} sajátvektorai egyben a Hamilton-operátor sajátvektorai is lesznek. Jelöljük r -rel, Ψ -vel \hat{P}_{ij} egy sajátértékét és a hozzátartozó 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

$$r = \pm 1.$$

(2)-ből következik, hogy \hat{P}_{ij} mozgásállandó:

$$\frac{d\hat{P}_{ij}}{dt} = 0,$$

A különböző \hat{P}_{ij} operátorok egymással általában nem felcserélhetőek. Azonban konstruálhatók olyan hullámfüggvények, amelyek bármely két részecske hely- és spinkoordinátájának együttes felcserélésére szimmetrikusak vagy antiszimmetrikusak. Az ilyen állapotfüggvényeket szimmetrikus, illetve antiszimmetrikus állapotfüggvényeknek nevezzük.

Pauli-elv

- Feles spinnel rendelkező azonos részecskék állapotfüggvényei antiszimmetrikusak.
- Zérus vagy egész spinű azonos részecskék állapotfüggvényei szimmetrikusak.

Az első típusú részecskék fermionok, és a Fermi-Dirac statisztikának tesznek eleget. A második típusú részecskék ezzel szemben bozonok és a Bose-Einstein statisztikát követik.

Például, két független részecske ϕ_a és ϕ_b állapotfüggvényéből a következő állapotfüggvényeket konstruálhatjuk:

$$\begin{aligned}\Psi_F &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(1) - \phi_a(2)\phi_b(1)] \\ \Psi_B &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(1) + \phi_a(2)\phi_b(1)]\end{aligned}$$

Ezek Ψ_F és Ψ_B antiszimmetrikus és szimmetrikus állapotfüggvények normáltak, azaz $\langle \Psi_{F,B}, \Psi_{F,B} \rangle = 1$, ha

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

Fontos megjegyeznünk, hogy két azonos hullámfüggvényből csak szimmetrikus kombinációt tudunk képezni, mivel $\phi_a \equiv \phi_b$ esetén $\Psi_F = 0$.

2.2 Fermion-hullámfüggvény szeparálása helytől és spintől függő tényezőkre

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

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

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

Két $\frac{1}{2}$ spinű fermion:

Két-elektron spinfüggvények

Jelölésük: $^{2l_s+1}\chi_{m_s}(s_1, s_2)$, ahol

$$\begin{aligned}(\hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2)^2 \chi &= \hbar^2 l_s(l_s + 1) \chi \\ (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) \chi &= \hbar m_s \chi\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}{}^3\chi_1(s_1, s_2) &= \alpha(s_1)\alpha(s_2) \\ {}^3\chi_0(s_1, s_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) + \beta(s_1)\alpha(s_2)] \\ {}^3\chi_{-1}(s_1, s_2) &= \beta(s_1)\beta(s_2) \\ {}^1\chi_0(s_1, s_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(s_1)\beta(s_2) - \beta(s_1)\alpha(s_2)]\end{aligned}$$

Kettőnél több $\frac{1}{2}$ spinű részecske esetén a spinfüggvény nem lehet teljesen antiszimmetrikus. Két fermionra:

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

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

Független részecskék állapotai (Fermionok):

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

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

ahol feltettük, hogy

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

${}^{\frac{1}{2}}\Psi_{ab}$ magasabb szimmetriát mutat, mint a két determináns külön-külön.

N független fermionra a Slater determináns:

$$\Psi^F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\alpha_1}(1) & \varphi_{\alpha_1}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_1}(N) \\ \varphi_{\alpha_2}(1) & \varphi_{\alpha_2}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\alpha_N}(1) & \varphi_{\alpha_N}(2) & \cdots & \varphi_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}$$

$\varphi_k, k = 1, 2, \dots$: ortonormált függvényrendszer.
 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$: tetszőleges N sorozat.

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

$\sum_{(\alpha)}$: az α_i -k permutációjára való összegezés.
 P_α : felcserélések száma, amelyek segítségével az (α) permutáció előállítható, a permutáció párossága.

$$\langle \Psi^F, \Psi^F \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{(\alpha)} \sum_{(\beta)} (-1)^{P_\alpha} (-1)^{P_\beta} \delta_{\alpha_1, \beta_1} \dots \delta_{\alpha_N, \beta_N}$$

Bose-rendszerre:

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

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_N}^B(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{[N! \prod_i n_i!]^{1/2}} \sum_{(\alpha)} \prod_1^N \varphi_{\alpha_i}(i)$$

Visszatérve a fermionok esetére:

Annak ellenére, hogy H ebben a közelítésben nem tartalmazza a spinoperátorokat, az energia függ az eredő spin értéktől, mert az meghatározza a helykoordinátáktól függő rész szimmetriáját. Ez demonstrálható elsőrendű perturbációs számítással, ahol feltesszük, hogy a spin-degeneráción kívül egyéb degeneráció nincs jelen.

Perturbációs számítás

$$H = H_0 + v(1, 2)$$

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

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

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

$$E_{aa} = 2E_a + E_{aa}^{(1)}$$

$$E_{aa}^{(1)} \equiv C_a = \int |\Phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\Phi_a(\mathbf{r}_2)|^2 v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

$${}^3 E_{ab} = E_a + E_b + {}^3 E_{ab}^{(1)}; \quad {}^1 E_{ab} = E_a + E_b + {}^1 E_{ab}^{(1)}$$

$${}^3 E_{ab}^{(1)} = C_{ab} - K_{ab}; \quad {}^1 E_{ab}^{(1)} = C_{ab} + K_{ab}$$

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

Kicszerelődési energia

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

2.3 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:

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

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

$$\rho(\mathbf{r}, s) = N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}_2, s_2; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)|^2$$

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

Páreloszlás függvény és operátor:

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

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

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}') &= \\
&= N(N-1) \sum_{s_3, \dots, s_N} \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}'; \mathbf{r}_3, \mathbf{s}_3; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)|^2 d^3 r_3 \dots d^3 r_N \\
&\quad P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{s, s'} P(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}')
\end{aligned}$$

Célszerű definiálni az egyrészecske sűrűségmátrixot a következőképpen:

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

A külső potenciál operátora és a sűrűségoperátor kapcsolata:

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

A kölcsönhatási energia és a páreloszlás-operátor kapcsolata:

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

A kölcsönhatási energia átlagértéke:

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

Slater-determináns alakú hullámfüggvény esetén:

$$\begin{aligned}
\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{s}) &= N \sum_{s_2, \dots, s_N} \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}_2, \mathbf{s}_2; \dots; \mathbf{r}_N, \mathbf{s}_N)|^2 = \\
&= \frac{N}{N!} \sum_{(\alpha)} \sum_{(\beta)} (-1)^{P_\alpha + P_\beta} \varphi_{\alpha_1}^*(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \varphi_{\beta_1}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \delta_{\alpha_2, \beta_2} \dots \delta_{\alpha_N, \beta_N} \\
&= \sum_i n_i |\varphi_i(\mathbf{r}, \mathbf{s})|^2 \\
n_i &= \begin{cases} 1 & \text{ha } i \in \alpha_1, \dots, \alpha_N \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases}
\end{aligned}$$

A páreloszlás függvénye:

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}') &= \frac{N(N-1)}{N!} \sum_{(\alpha)} \sum_{(\beta)} (-1)^{P_\alpha + P_\beta} \\
&\quad \cdot \varphi_{\alpha_1}^*(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \varphi_{\alpha_2}^*(\mathbf{r}', \mathbf{s}') \varphi_{\beta_1}(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \varphi_{\beta_2}(\mathbf{r}', \mathbf{s}') \delta_{\alpha_3, \beta_3} \dots \delta_{\alpha_N, \beta_N} \\
&\quad \begin{cases} \alpha_1 = \beta_1 \\ \alpha_2 = \beta_2 \end{cases} \quad \begin{cases} \alpha_1 = \beta_1 \\ \alpha_2 = \beta_2 \end{cases} \\
P(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}') &= \varrho(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \varrho(\mathbf{r}', \mathbf{s}') - |\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}')|^2
\end{aligned}$$

Sűrűségmátrix:

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

legyen: $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \phi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{s})$; $\chi(\mathbf{s}) = \alpha(\mathbf{s})$, $\chi(-\mathbf{s}) = \beta(\mathbf{s})$. Ekkor:

$$\begin{aligned}
\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}') &= 0, \quad \text{ha } \mathbf{s} \neq \mathbf{s}' \\
P(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}) &= 0, \quad \text{ha } \mathbf{r} = \mathbf{r}'
\end{aligned}$$

A kölcsönhatási energia átlaga:

$$\begin{aligned}
\langle \psi | H_1 | \psi \rangle &= C - K \\
C &= \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \varrho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varrho(\mathbf{r}'), \\
K &= \frac{1}{2} \sum_{s, s'} \int d^3 r \int d^3 r' v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') |\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{s}; \mathbf{r}', \mathbf{s}')|^2.
\end{aligned}$$

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

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

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

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

Konkrét alkalmazásként tegyük fel, hogy 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, és adott l esetén minden lehetséges m a Slater-determinánsban előfordul. Az n kvantumszámot úgy definiáljuk, hogy a $R_{nl}(r)$ radiális hullámfüggvény zérushelyeinek az száma a $0 < r < \infty$ intervallumon 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 közötti szög, a sűrűségmátrix

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

ahol $\sum_{n,l}$: 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. Belátható, hogy bármely forgásszimmetrikus állapotra igaz, hogy L és S zérus, nem csak a fenti független részecske képben.

Független Bose-részecskék alapállapota

Zérus spint feltételezve:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \langle \Psi, \hat{P}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi \rangle \\ &= N(N-1) \int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3r_3 \dots d^3r_N = \\ &= \frac{N(N-1)}{N^2} \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}') = \frac{N-1}{N} \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}') \end{aligned}$$

A kölcsönhatási energia átlaga:

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

3 Atomi szintek jellemzése

3.1 LS termék, a spektrum finom és hiperfinom szerkezete

Feltesszük, hogy az L - S nívók közötti távolság nagy a spin-pálya energiákhoz képest. Ennek megfelelően 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 az energia): spektroszkópiai term.

$\langle H_{sp} \rangle$ függ J -től, adott L és S mellett: nívók finomszerkezete. Multiplícitás: $2S + 1$, ha $S < L$; $2L + 1$, ha $L < S$.

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

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

Két term közötti átmeneteknek megfelelő vonalak: multipllett.

Spin pálya kölcsönhatás
(finomszerkezet)

$$\begin{aligned} \hat{H}_{sp} &= \sum_{i=1}^N \xi(\mathbf{r}_i) (\hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{S}}_i) \\ \langle nLM'_L SM'_S | \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{S}}_i | nLM_L SM_S \rangle &= \langle nLM'_L | \hat{\mathbf{L}}_i | nLM_L \rangle \langle nSM'_S | \hat{\mathbf{S}}_i | nSM_S \rangle = \\ &= \langle nL || \hat{\mathbf{L}}_i || nL \rangle \langle nS || \hat{\mathbf{S}}_i || nS \rangle \langle LM'_L | \hat{\mathbf{L}}_i | LM_L \rangle \langle SM'_S | \hat{\mathbf{S}}_i | SM_S \rangle \\ \langle nLM'_L SM'_S | \hat{H}_{sp} | nLM_L SM_S \rangle &= \zeta(nLS) \langle LM'_L SM'_S | \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} | LM_L SM_S \rangle \\ \zeta(nLS) &= \sum_{i=1}^N \langle nL || \hat{\mathbf{L}}_i || nL \rangle \langle nS || \hat{\mathbf{S}}_i || nS \rangle \\ \hat{H}_{sp} &= \zeta \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} = \frac{\zeta}{2} \{ \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 \} \\ \hat{\mathbf{J}} &= \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}} \\ \langle LSJM_J | \hat{H}_{sp} | LSJM_J \rangle &= \frac{\zeta \hbar^2}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \end{aligned} \quad (3)$$

ahol $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S$.
Landé-féle intervallumszabály: ($\hbar = 1$)

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

ζ nagyságrendileg $\zeta \sim 100 \text{cm}^{-1}$.

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

	Energia cm^{-1}	Intervallum	$\zeta = \frac{\text{Intervallum}}{J}$
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		

(3) szemléletes származtatása:

Perturbálatlan állapot: $H_{sp} = 0$.

\mathbf{L} sajátfüggvényeinek terében:

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

\mathbf{S} sajátfüggvényeinek terében:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}_i &= \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_i \rangle}{\langle \hat{S}^2 \rangle} \hat{\mathbf{S}} \\ \hat{L}_i \hat{\mathbf{S}}_i &= \frac{\langle \hat{\mathbf{L}}_i \hat{\mathbf{L}}_i \rangle \langle \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{S}}_i \rangle}{\hbar^4 L(L+1)S(S+1)} \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}} \\ H_{sp} &= \zeta \hat{\mathbf{L}} \hat{\mathbf{S}}. \end{aligned}$$

Két részecske:

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

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

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

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

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

J -től függetlennek kell lennie.

Megfigyelt energiaszintekből számítva ζ -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

Be-nál a spin-pálya energiával összemérhető 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

Lehet elektromos és mágneses eredetű. Legfontosabb: elektromos kvadrupól és mágneses dipól kölcsönhatás. Mi a mágneses dipól kölcsönhatással foglalkozunk.

$$H_{\text{hip}} = a \mathbf{i} \cdot \mathbf{J}$$

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

A Landé-féle intervallumszabály:

$$E(F) - E(F-1) = aF$$

$$a \sim 0.1 \text{cm}^{-1}, \Delta E \sim \zeta(LS) \sim 100 \text{cm}^{-1}.$$

Megjegyzés: az elektromos dipól momentum polár vektor, átlaga zérus (azonos paritású állapotok közötti mátrixelem).