

Atom- és molekulafizika

László István, Udvardi László

1. fejezet

Bevezetés

Ez a jegyzet a Budapesti Műszaki- és Gazdaságtudományi Egyetem fizikus szakának mester kurzusain oktatott "Atom- és molekulafizika" nevű tárgyhoz kapcsolódik. Azzal a céllal íródott, hogy segítséget nyújtson a hallgatóknak sokrészecskés rendszerek kvantummechanikai tanulmányozásában. A heti 2 óra előadást és 1 óra gyakorlatot tartalmazó 1 féléves kurzus során a hallgatók megismerkednek az atom és molekulafizika alapfogalmaival és a Hartree–Fock–Roothaan-módszer valamint a sűrűségfüggvényes módszer formalizmusával. Ezen kurzus után a hallgatóknak nem tűnnek érthetetlennek az *ab initio* módszerrel készült közlemények, és megfelelő specializáció esetén hozzáláthatnak a korrelációs energiát is kiszámító módszerek tanulmányozásához is.

A tárgy feltételezi az egyrészecskés rendszereket tárgyaló kvantummechanikai ismereteket, amiket a hallgatók valamely alapszak elvégzésével szereztek meg. Azok részére, akik nem rendelkeznek ezen ismeretek kellően mély használatával, az irodalomjegyzékben megadunk néhány hasznos munkát: [MGY71, NK78, LI88, AB96, GT07]. Ezekből mindenki szükséglete és specializációja szerint pótolhatja a hiányzó ismereteket. Az azonos szintre hozást szolgálja, hogy atom- és molekulafizika jegyzethez kissé szokatlan módon többet foglalkozunk a perturbáció számítás alapfogalmaival és a speciális relativitás elmélet tárgyalásával is.

A tárgy tematikájának összeállításakor Kapuy Ede és Török Ferenc "Az atomok és molekulák kvantumelmélete" [KT75] című munkájából indultunk ki, de támaszkodtunk más művekre is: [LJ69, NSZG79, MI87, SZO96, VTFM02]. Azok részére, akiket mélyebben érdekelnek a legújabb eredmények, megadtunk két angol nyelvű munkát [CJF06, DB08]. László István munkája a 2., 3., 5., 7., 9., 10., 11., 13. (kivéve a 13.5 alfejezet), 14., 15., 17. és 18. fejezetek és Udvardi László írta a 4., 6., 8., 12., 13.5 (alfejezet) és 16. fejezeteket.

2. fejezet

Egy- és több részecskés rendszerek kvantummechanikája

Röviden összefoglaljuk azokat az alapelveket, amelyeket egy részecskés rendszerek kvantummechanikai vizsgálata során szokás alkalmazni. Bár nem célunk a kvantummechanika formális matematikai szigorúsággal való leírása, ezen alapelveket axiómáknak fogjuk nevezni. Kiindulva a szemléletes hullámfüggvény fogalomból, utalást teszünk az absztrakt Hilbert-térre is. Megmutatjuk, hogy sokrészecskés rendszereket "ugyanúgy" kell tárgyalni, mint egy részecskés rendszereket, csak "kis módosításokkal". Megállapítjuk, hogy e módosítások helyességét az eredmények kísérletekkel való összehasonlításával tudjuk eldönteni.

2.1. Általános elvek

2.1.1. A kvantummechanika axiómái

Először [KT75] alapján összefoglaljuk azokat az alapelveket, axiómákat amelyek alkalmazásával egy részecskés rendszerek kvantummechanikai tárgyalása történik, majd megnézzük, hogy ezeket az axiómákat hogyan kell módosítanunk, ha áttérünk sokrészecskés rendszerek vizsgálatára.

Egy részecskés rendszerek kvantummechanika axiómái

1. Axióma: A fizikai rendszer állapotát a $\Psi(\mathbf{r}, t)$ hullámfüggvény írja le, ahol \mathbf{r} a helyvektor és t az idő. Ha $\Psi(\mathbf{r}, t)$ négyzetesen integrálható, vagyis $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dxdydz$ véges mennyiség, akkor $\Psi(\mathbf{r}, t)$ egy kötött állapotot ír le, és az állapotfüggvényt regulárisnak nevezzük.

Absztrakt formalizmusban a fizikai rendszer állapotát a kibővített vagy felöltöztetett Hilbert-térbeli $|\Psi\rangle$ vektor fejezi ki. A Hilbert-tér az euklideszi tér végtelen dimenziós általánosítása [PD02], egy belső szorzattal (skaláris szorzat) ellátott lineáris tér. Ha ez a lineáris tér véges, akkor mi véges Hilbert-térről beszélünk. Kibővített vagy felöltöztetett Hilbert-térnek hívjuk azt a teret, amelyben a szokásos Hilbert-teret kiegészítjük a szórési állapotokkal is [B98]. Egy másik absztrakt formalizmusban a fizikai rendszer állapotát a $\hat{\rho}$ sűrűségoperátor fejezi ki [B98].

Itt megjegyezzük, hogy mivel az elektron rendelkezik úgynevezett belső impulzusmomentummal, a spinnel, állapotát egyedül a $\Psi(\mathbf{r}, t)$ alakú hullámfüggvény nem írja le. Szükségünk van a spin állapotát leíró két dimenziós Hilbert-térre is, mely ortonormált bázisát α -val és β -val jelöljük és a spin z komponensének rendre $\frac{1}{2}$ és $-\frac{1}{2}$ sajátértékeihez tartozó sajátfüggvényei. Így a spint is figyelembe véve, az elektron hullámfüggvényét

$$\Psi(x, y, z, \sigma, t) \quad (2.1)$$

alakban írhatjuk fel, ahol a

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z)\alpha(\sigma) \quad (2.2)$$

hullámfüggvény tartozik az $\frac{1}{2}$ sajátértékhez, és a

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z)\beta(\sigma) \quad (2.3)$$

pedig a $-\frac{1}{2}$ sajátértékhez. Ezzel az elektron állapotfüggvényét két Hilbert-tér, a $\phi(x, y, z)$ háromváltozós térbeli függvények és a spin kétdimenziós Hilbert-terének a direkt szorzataként írtuk fel. Az ilyen függvényeket spinpályáknak nevezzük. Mivel az így kapott új Hilbert-tér is lineáris tér, ezen tér elemeinek bármely komplex számokkal vett lineáris kombinációja is megadja az elektron állapotát.

2. Axióma: Minden A fizikai mennyiséget egy lineáris, hermitikus \hat{A} operátorral írunk le. Tegyük fel, hogy az A mennyiségnek létezik klasszikus megfelelője. Ekkor Schrödinger-féle hozzárendelésben a megfelelő operátort a következő módon készítjük el. Először felírjuk az A mennyiséget klasszikusan a hely és impulzus koordináták függvényében az $A = A(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ alakban, és az x, y, z helykoordinátákat A -ban a helyükön hagyjuk, a p_x, p_y és p_z impulzusokat pedig rendre a $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}$ és $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$ szimbólumokkal helyettesítjük. Ezzel megkaptuk azt az

$$\hat{A} = A(x, y, z, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}) \quad (2.4)$$

operátort, amely az A fizikai mennyiséghez tartozik. Összefoglalva, alkalmaztuk az

$$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z \quad (2.5a)$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (2.5b)$$

operátor hozzárendelést, vagyis

$$\hat{A} = A(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z). \quad (2.6)$$

Az operátorok fenti, úgynevezett Schrödinger-féle hozzárendelése csak egy lehetséges módszer. Általánosan csak azt kell megkövetelnünk, hogy a fizikai mennyiségek operátorait a klasszikus fizikai összefüggésekből kapjuk. Axiómaként előírjuk, hogy a kanonikus impulzusokhoz (p_k) és helykoordinátákhoz (q_l) úgy kell hozzárendelni a megfelelő operátorokat, hogy kielégítsék a

$$\hat{p}_k \hat{q}_l - \hat{q}_l \hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \quad (2.7a)$$

$$\hat{p}_k \hat{p}_l - \hat{p}_l \hat{p}_k = 0 \quad (2.7b)$$

$$\hat{q}_k \hat{q}_l - \hat{q}_l \hat{q}_k = 0 \quad (2.7c)$$

Heisenberg-féle felcserélési törvényeket. Ha a kanonikus helykoordináták és az impulzusok Descartes-koordinátákban vannak megadva, akkor $q_1 = x$, $q_2 = y$, $q_3 = z$, $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$ és $p_3 = p_z$.

Előfordul, hogy olyan mennyiség operátorát kell előállítanunk, amelynek nem létezik klasszikus megfelelője. Ekkor ezen mennyiség operátorát az absztrakt Hilbert-téren készítjük el, figyelembe véve a mennyiségre kapott kísérleti eredményeket. Ilyen mennyiség például az elektron spinje. Kísérletekből arra következtetünk, hogy operátorát a kétdimenziós Hilbert-téren kell előállítanunk analógiában az impulzusmomentum operátoraira kapott tulajdonságokkal.

3. Axióma: A $\Psi(\mathbf{r}, t)$ állapotban az \hat{A} operátor $\langle A \rangle$ középértékét a következő formula adja:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{A}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) dxdydz = (\Psi, \hat{A}\Psi) \quad (2.8)$$

Ugyanez összefüggés a Hilbert téren a következő alakot veszi fel:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi, \hat{A}\Psi \rangle \quad (2.9)$$

vagy

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A}). \quad (2.10)$$

4. Axióma: Egy A fizikai mennyiség mérésének eredményéül a hozzárendelt operátor sajátértékét kapjuk. A mérés után a rendszer hullámfüggvénye ezen sajátértékhez tartozó sajátfüggvény lesz.

Itt a mérésen ideális mérést értünk. Ami azt jelenti, hogy a mérőberendezést makroszkopikusnak tekintjük és feltesszük, hogy a mérés hosszú (elvileg végtelen) ideig tart.

5. Axióma: A $\Psi(\mathbf{r}, t)$ hullámfüggvény időbeli fejlődését a

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.11)$$

időtől függő Schrödinger-egyenlet írja le, ahol \hat{H} a rendszer Hamilton-operátora. Konzervatív rendszerekre ez megegyezik a teljes energia operátorával.

2.2. Az axiómák alkalmazása sokrészecskés rendszerekre

1. Axióma: Az N részecskét tartalmazó fizikai rendszer állapotát a

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) \quad (2.12)$$

hullámfüggvény (állapotfüggvény, Hilbert-térbeli elem) írja le. Most meg kellene mondani, hogy ebben a kifejezésben hogyan kell a részecskék spinjét figyelembe venni. Erre majd később térünk vissza.

2. Axióma: Az N részecskét tartalmazó fizikai rendszer A fizikai mennyiségéhez ugyanúgy rendeljük a lineáris, hermitikus \hat{A} operátort, mint az egyrészecskés esetben. Ha ezen operátor helykoordináták és impulzuskoordinátákkal felírt alakja

$$A = A(x_1, y_1, z_1, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{z_1}, \dots, x_N, y_N, z_N, p_{x_N}, p_{y_N}, p_{z_N}) \quad (2.13)$$

akkor a megfelelő operátort az

$$\hat{A} = A(x_1, y_1, z_1, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_1}, \dots, x_N, y_N, z_N, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_N}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_N}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_N}) \quad (2.14)$$

alak adja, az

$$\hat{x}_k = x_k, \hat{y}_k = y_k, \hat{z}_k = z_k \quad (2.15a)$$

$$\hat{p}_{x_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \hat{p}_{y_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_k}, \hat{p}_{z_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_k} \quad (2.15b)$$

operátor hozzárendelés alkalmazásával, vagyis

$$\hat{A} = A(\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1, \hat{p}_{x_1}, \hat{p}_{y_1}, \hat{p}_{z_1}, \dots, \hat{x}_N, \hat{y}_N, \hat{z}_N, \hat{p}_{x_N}, \hat{p}_{y_N}, \hat{p}_{z_N}) \quad (2.16)$$

Általánosan, N részecske esetén is csak azt kell megkövetelnünk, hogy a kanonikus impulzusokhoz (p_k) és helykoordinátákhoz (q_l) úgy kell hozzárendelni a megfelelő operátorokat, hogy kielégítsék a

$$\hat{p}_k \hat{q}_l - \hat{q}_l \hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \delta_{kl} \quad (2.17a)$$

$$\hat{p}_k \hat{p}_l - \hat{p}_l \hat{p}_k = 0 \quad (2.17b)$$

$$\hat{q}_k \hat{q}_l - \hat{q}_l \hat{q}_k = 0 \quad (2.17c)$$

Heisenberg-féle felcserélési törvényeket. Ha a kanonikus helykoordináták és az impulzusok Descartes-koordinátákban vannak megadva, akkor $q_1 = x_1$, $q_2 = y_1$, $q_3 = z_1$, \dots , $q_{3N-2} = x_N$, $q_{3N-1} = y_N$, $q_{3N} = z_N$, $p_1 = p_x$, $p_2 = p_y$, $p_3 = p_z$, \dots , $p_{3N-2} = p_{x_N}$, $p_{3N-1} = p_{y_N}$, $p_{3N} = p_{z_N}$. A fenti (2.17a)- (2.17c) összefüggésekkel így feltettük, hogy különböző részecskék tetszőleges hely és impulzus koordinátái felcserélhetők. Ennek helyességét a kísérleti eredményekkel való összehasonlítás igazolja.

A 3-ik, 4-ik és 5-ik axióma ugyanabban az alakban fogalmazható meg, mint az egyrészecskés esetben.

2.2.1. Az n elektront és N atommagot tartalmazó rendszer Hamilton-operátora

Tekintsünk egy n elektront és N atommagot tartalmazó konzervatív rendszert. Ekkor a Hamilton-operátor megegyezik a teljes energia operátorával. A 2. axióma alapján a teljes energia klasszikus képlete a következő:

$$E = \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{a=I}^N \frac{\mathbf{p}_a^2}{2M_a} + \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N V(i, a) + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} V(j, i) + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} V(b, a) \quad (2.18)$$

Az elektronokat az i , j az atommagokat pedig az a , b betűk jelölik. Az elektronokat az 1, 2, 3, ... arab számokkal, az atommagokat pedig az I, II, III, IV, V, ... római számokkal indexeljük. Az elektronok tömege m , és M_a az a -ik atommag tömege. Az elektron impulzus négyzete $\mathbf{p}_i^2 = p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2$ és az a -ik atommag impulzus négyzete pedig $\mathbf{p}_a^2 = p_{x_a}^2 + p_{y_a}^2 + p_{z_a}^2$. Az impulzusokat tartalmazó tagok fejezik ki az elektronok és az atommagok kinetikus energiáját. Coulomb-kölcsönhatás segítségével felírva elektronok és atommagok

potenciális energiáját a következő elektron-mag, elektron-elektron és mag-mag kölcsönhatást kifejező formulák a következők:

$$V(i, a) = -\frac{e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} \quad (2.19a)$$

$$V(j, i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \quad (2.19b)$$

$$V(b, a) = \frac{e^2 Z_b Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|} \quad (2.19c)$$

Itt $|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l| = \sqrt{(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2}$ a k és l részecskék közötti távolság, eZ_a az a -ik mag töltése, $-e$ az elektron töltése és ϵ_0 a vákuum elektromos permeabilitása.

Szintén a 2. axióma szerint az (2.15a)- (2.15b) operátor hozzárendeléseket alkalmazva az (2.18) energiában, kapjuk a Hamilton-operátor következő alakját:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a + \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N V(i, a) + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} V(j, i) + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} V(b, a) = \\ &= \hat{O}_1 + \hat{O}_2 \end{aligned} \quad (2.20)$$

Itt

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.21)$$

az i -ik elektron koordinátáira és

$$\Delta_a = \frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \quad (2.22)$$

az a -ik atommag koordinátáira ható Laplace-operátor. A fenti Hamilton-operátorban szereplő \hat{O}_1 operátort egyrészecske operátornak hívjuk, mert olyan tagok összegeként állítható elő amelyek egy részecske koordinátáira hatnak

$$\hat{O}_1 = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \quad (2.23)$$

A következő \hat{O}_2 operátort pedig kétrészecske operátornak hívjuk, mert olyan tagok összegeként állítható elő amelyek két részecske koordinátáira hatnak

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N V(i, a) + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} V(j, i) + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} V(b, a) \quad (2.24)$$

2.3. A közelítő módszerek alkalmazásának szükségessége

Már az egyrészcseke probléma tanulmányozásakor is tapasztaltuk, hogy az esetek többségében numerikus módszereket kell alkalmazni. Tegyük fel, hogy numerikusan akarjuk meghatározni az n részecske $\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$ hullámfüggvényét. Egyelőre eltekintünk a spintől. Ez a hullámfüggvény $3n$ változótól függ. Ha mindegyik változónak csak 100 értéket adunk, az így kapott rácson a Ψ hullámfüggvény

$$D = 100^{3n} = 10^{6n} \quad (2.25)$$

függvényértéket vesz fel. Tételezzük fel azt az ideális esetet, hogy 1 függvényérték tárolására elégséges

$$1A^3 = 10^{-30}m^3 \quad (2.26)$$

Így az n részecske Ψ hullámfüggvényének tárolására

$$V(n) = D10^{-30} = 10^{6n}10^{-30} = 10^{6n-30}m^3 \quad (2.27)$$

térfogatú anyagra van szükségünk.

Vegyünk egyetlen vasatomot, amelyben az elektronok száma $n = 26$. Így a fenti képlet alapján $V(26) = 10^{126}m^3$ térfogatú anyagra van szükségünk, ha a fenti közelítéssel tárolni szeretnénk egyetlen vasatom hullámfüggvényét. Ez meglehetősen nagy térfogat, ugyanis a Föld térfogata is "csak" $V_{Fold} = 1.08 * 10^{21}m^3$. A $V(26) = 10^{126}m^3$ térfogat egy $R = 6.5 * 10^{25}$ fényév sugarú gömbnek felel meg. Jelenlegi tudásunk szerint az univerzum kora $1.37 * 10^{10}$ év. Az ősrobbanás pillanatában elindult fénysugár is "csak" $1.37 * 10^{10}$ fényév távolságot tett meg.

Ellenben, ha feltesszük azt a további közelítést, hogy az n -részcsekes hullámfüggvény felírható n egyrészcsekes hullámfüggvény szorzataként, akkor már nem lesz szükségünk ilyen nagy térfogatra. Ugyanis ha alkalmazzuk a

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n) \approx \psi_1(x_1, y_1, z_1) \dots \psi_n(x_n, y_n, z_n) \quad (2.28)$$

közelítést, akkor

$$D = 100^3n \quad (2.29)$$

rácspont tárolására van szükség. Mivel egyrészcsekes hullámfüggvényre tudjuk, hogy hogyan kell figyelembe venni a spint, (2.1), (2.2) és (2.3), rögtön adódik annak sokrészcsekes értelmezése is. Ha tehát a hullámfüggvény egyrészcseke

függvények szorzata akkor a sokrészecskes függvényben a spinen a következőt értjük:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n) \approx \psi_1(x_1, y_1, z_1, \sigma_1) \dots \psi_n(x_n, y_n, z_n, \sigma_n) \quad (2.30)$$

Ezzel a sokrészecskes hullámfüggvényben a spint visszavezettük a már ismert egyrészecskes definícióra.

2.4. Spinpályák szorzataiból készített hullámfüggvények tulajdonságai

Az előző alfejezetben beláttuk, hogy célszerű sokrészecskes hullámfüggvényeket egyrészecske hullámfüggvények szorzataiként előállítani. Ezek az egyrészecske hullámfüggvények legegyszerűbb esetben a $\psi(x, y, z, \sigma) = \phi(x, y, z)\gamma(\sigma)$ alakú spinpályák, vagyis egy tértől függő függvény $\phi(x, y, z)$ és egy spintől függő függvény $\gamma(\sigma)$ szorzata, ahol mint már említettük, $\gamma(\sigma) = \alpha(\sigma)$ vagy $\gamma(\sigma) = \beta(\sigma)$. Definiálhatjuk spinpályák lineáris kombinációját, másnéven az általánosított spinpályákat a következő formulával:

$$\Psi(x, y, z, \sigma) = c_1\phi_1(x, y, z)\gamma_1(\sigma) + \dots + c_n\phi_n(x, y, z)\gamma_n(\sigma) \quad (2.31)$$

Tegyük fel, hogy a rendszerünk N részecskét tartalmaz, akkor általánosan definiálhatjuk az állapotfüggvényt, mint egyrészecske szorzatfüggvények lineáris kombinációját, vagyis:

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2, \dots, N, t) &= \Psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2, \dots, x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) = \\ &= c_1\Psi_1(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, t)\Psi_2(x_2, y_2, z_2, \sigma_2, t) \dots \Psi_N(x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) + \\ &+ c_2\Psi_{N+1}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, t)\Psi_{N+2}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2, t) \dots \Psi_{2N}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) + \\ &+ c_3\Psi_{2N+1}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, t)\Psi_{2N+2}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2, t) \dots \Psi_{3N}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N, t) + \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (2.32)$$

ahol

$$\Psi_i(x_j, y_j, z_j, \sigma_j) = \phi_i(x_j, y_j, z_j)\gamma_i(\sigma_j) \quad (2.33)$$

ezen kívül használatosak a következő jelölések is:

$$\begin{aligned} \Psi_i(x_j, y_j, z_j, \sigma_j) &= \Psi_i(j) \\ \phi_i(x_j, y_j, z_j) &= \phi_i(j) \\ \gamma_i(\sigma_j) &= \gamma_i(j) \end{aligned} \quad (2.34)$$

A sokrészecskés hullámfüggvények skaláris szorzatának kiszámítási szabályait is könnyen megkapjuk, ha megnézzük, hogyan kell azokat kiszámítani egyrészecskés esetben. Legyen például $\Psi_1 = \phi_1(x, y, z)\gamma_1(\sigma)$ és $\Psi_2 = \phi_2(x, y, z)\gamma_2(\sigma)$ két egyrészecskés hullámfüggvény. ekkor a skaláris szorzatuk,

$$(\Psi_1, \Psi_2) = (\phi_1, \phi_2)(\gamma_1, \gamma_2) \quad (2.35)$$

ahol

$$\begin{aligned} (\phi_1, \phi_2) &= \int \phi_1^*(x, y, z)\phi_2^*(x, y, z)dxdydz \\ (\gamma_1, \gamma_2) &= \int \gamma_1^*(\sigma)\gamma_2(\sigma)d\sigma = \delta_{\gamma_1, \gamma_2} \end{aligned} \quad (2.36)$$

A σ spinváltozóra való integrálás jelölése teljesen formális. A skaláris szorzat értékét a $\delta_{\gamma_1, \gamma_2}$ adja. Erre a formális integrál szimbólumot csak azért vezettük be, hogy a későbbi formulákat egyszerűbben tudjuk felírni. Legyen Ψ_i és Ψ_j két sokrészecskés függvény. Ekkor

$$\begin{aligned} \Psi_i &= \Psi_{i_1}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1)\Psi_{i_2}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2)\dots\Psi_{i_N}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \\ \Psi_j &= \Psi_{j_1}(x_1, y_1, z_1, \sigma_1)\Psi_{j_2}(x_2, y_2, z_2, \sigma_2)\dots\Psi_{j_N}(x_N, y_N, z_N, \sigma_N) \end{aligned} \quad (2.37)$$

ahol (2.33) és (2.34) szerint alkalmaztuk a következő jelöléseket:

$$\begin{aligned} \Psi_{i_k}(x_k, y_k, z_k, \sigma_k) &= \phi_{i_k}(x_k, y_k, z_k)\gamma_{i_k}(\sigma_k) \\ \Psi_{j_k}(x_k, y_k, z_k, \sigma_k) &= \phi_{j_k}(x_k, y_k, z_k)\gamma_{j_k}(\sigma_k) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Így a (Ψ_i, Ψ_j) skaláris szorzatra kapjuk hogy,

$$(\Psi_i, \Psi_j) = (\Psi_{i_1}, \Psi_{j_1})(\Psi_{i_2}, \Psi_{j_2})\dots(\Psi_{i_N}, \Psi_{j_N}) \quad (2.39)$$

ahol az egyrészecskés esetre ismert (2.35) és (2.36) összefüggések alapján

$$\begin{aligned} (\Psi_{i_k}, \Psi_{j_k}) &= (\phi_{i_k}, \phi_{j_k})(\gamma_{i_k}, \gamma_{j_k}) \\ (\phi_{i_k}, \phi_{j_k}) &= \int \phi_{i_k}^*(x, y, z)\phi_{j_k}^*(x, y, z)dx_kdy_kdz_k \\ (\gamma_{i_k}, \gamma_{j_k}) &= \int \gamma_{i_k}^*(\sigma)\gamma_{j_k}(\sigma)d\sigma_k = \delta_{\gamma_{i_k}, \gamma_{j_k}} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Ha a Ψ_i és/vagy Ψ_j hullámfüggvények spinpályák szorzatának lineáris kombinációjaként állíthatók elő, akkor is a fenti összefüggéseket kell alkalmazni, miután felhasználtuk az algebra disztribúciós tulajdonságait.

2.5. A Pauli-elv

A Pauli-elv olyan fizikai rendszerekre vonatkozik, amelyek több azonos részecskét, például több elektront tartalmaznak. Először tekintsük az $f(a, b) = a^2 + b^2$ és a $g(a, b) = a^2 - b^2$ függvényeket. Az $f(a, b)$ függvényt szimmetrikus függvénynek nevezzük az a és b változók felcserélésére való tekintettel, ugyanis

$$f(b, a) = b^2 + a^2 = a^2 + b^2 = f(a, b) \quad (2.41)$$

A $g(a, b)$ függvényt pedig antiszimmetrikusnak nevezzük az a és b változók felcserélésére, mert

$$g(b, a) = b^2 - a^2 = -(a^2 - b^2) = -g(a, b) \quad (2.42)$$

Két azonos részecske

Tekintsük a következő, két azonos részecskét tartalmazó Hamilton-operátort:

$$\hat{H}(1, 2) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m}\Delta_2 + V(1) + V(2) + V(1, 2) \quad (2.43)$$

ahol

$$V(i) = V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.44)$$

és

$$V(2, 1) = V(1, 2) = V(x_1, y_1, z_1, y_2, y_2, z_2) = V(x_2, y_2, z_2, y_1, y_1, z_1) \quad (2.45)$$

Így $\hat{H}(2, 1) = \hat{H}(1, 2)$.

Például, ha nyugalomban lévő atommagokat és két elektront tartalmaz a rendszerünk, akkor $V(i)$ az i -ik elektron kölcsönhatása az atommagokkal, és $V(i, j)$ az i -ik elektron kölcsönhatása a j -ikkel.

Jelöljük \hat{P}_{12} -vel az 1-es és 2-es részecske koordinátáinak a felcserélését, vagyis

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2) = \Psi(2, 1) \quad (2.46)$$

Be fogjuk látni, hogy a \hat{P}_{12} operátor önadjungált, azaz $\hat{P}_{12}^+ = \hat{P}_{12}$.

Hiszen, ha $\phi(1, 2) = \phi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2)$ és $\psi(1, 2) = \psi(x_1, y_1, z_1, \sigma_1, x_2, y_2, z_2, \sigma_2)$, akkor:

$$\begin{aligned} (\phi, \hat{P}_{12}\Psi) &= \int \phi^*(1, 2)\hat{P}_{12}\psi(1, 2)dx_1dy_1dz_1d\sigma_1dx_2dy_2dz_2d\sigma_2 = \\ &= \int \phi^*(1, 2)\psi(2, 1)dx_1dy_1dz_1d\sigma_1dx_2dy_2dz_2d\sigma_2 \end{aligned} \quad (2.47)$$

és

$$\begin{aligned}
(\hat{P}_{12}\phi, \Psi) &= \int (\hat{P}_{12}\phi(1, 2))^* \psi(1, 2) dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\sigma_2 = \\
&= \int \phi^*(2, 1) \psi(1, 2) dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\sigma_2 = \\
&= \int \phi^*(1, 2) \psi(2, 1) dx_2 dy_2 dz_2 d\sigma_2 dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 = \\
&= \int \phi^*(1, 2) \psi(2, 1) dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 dx_2 dy_2 dz_2 d\sigma_2 = (\phi, \hat{P}_{12}\Psi)
\end{aligned} \tag{2.48}$$

ezzel beláttuk, hogy $(\phi, \hat{P}_{12}\Psi) = (\phi, \hat{P}_{12}\Psi)$, vagyis \hat{P}_{12} önadjungált.

A \hat{P}_{12} operátor felcserélhető a $\hat{H}(1, 2)$ szimmetrikus operátorral. Ugyanis ha $\hat{H}(1, 2)\psi(1, 2) = \phi(1, 2)$, következik, hogy:

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{12}\hat{H}(1, 2)\psi(1, 2) &= \\
\hat{P}_{12}\phi(1, 2) &= \phi(2, 1)
\end{aligned} \tag{2.49}$$

és

$$\begin{aligned}
\hat{H}(1, 2)\hat{P}_{12}\psi(1, 2) &= \\
&= \hat{H}(1, 2)\psi(2, 1) = \\
&= \hat{H}(2, 1)\psi(2, 1) = \phi(2, 1)
\end{aligned} \tag{2.50}$$

Tehát mivel $[\hat{H}(1, 2), \hat{P}_{12}] = 0$, létezik a \hat{P}_{12} -nek és $\hat{H}(1, 2)$ -nek közös sajátfüggvény rendszere. Ha $\psi(1, 2)$ a \hat{P}_{12} operátor sajátfüggvénye és a hozzá tartozó sajátérték p , akkor

$$\hat{P}_{12}\Psi(1, 2) = p\Psi(2, 1) \tag{2.51}$$

és

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(1, 2) = \hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\Psi(1, 2) = \hat{P}_{12}p\Psi(2, 1) = p^2\Psi(1, 2) \tag{2.52}$$

de

$$\hat{P}_{12}^2\Psi(1, 2) = \hat{P}_{12}\hat{P}_{12}\Psi(1, 2) = \hat{P}_{12}\Psi(2, 1) = \Psi(1, 2) \tag{2.53}$$

Tehát $p^2 = 1$, vagyis $p = \pm 1$. A $p_s = +1$ sajátértékhez tartozó $\Psi_s(1, 2)$ sajátfüggvény szimmetrikus, a $p_a = -1$ sajátértékhez tartozó $\Psi_a(1, 2)$ sajátfüggvény pedig antiszimmetrikus a két részecske koordinátáira való felcserélésre, hiszen

$$\hat{P}_{12}\Psi_s(1, 2) = \Psi_s(2, 1) \tag{2.54}$$

és

$$\hat{P}_{12}\Psi_a(1, 2) = \Psi_a(2, 1) \tag{2.55}$$

A Pauli-elv

A tapasztalat szerint azonos részecskékből álló rendszerek hullámfüggvénye egész spinű részecskék (bozonok) esetén mindig szimmetrikus, félegész spinű részecskék (fermionok) esetén mindig antiszimmetrikus két részecske összes koordinátájának a felcserélésekor. Azaz

$$\begin{aligned}\Psi(\dots, x_i, y_i, z_i, \sigma_i, \dots, x_j, y_j, z_j, \sigma_j, \dots, t) = \\ = \Psi(\dots, x_j, y_j, z_j, \sigma_j, \dots, x_i, y_i, z_i, \sigma_i, \dots, t)\end{aligned}\tag{2.56}$$

ha az i -ik és j -ik részecske bozon, és

$$\begin{aligned}\Psi(\dots, x_i, y_i, z_i, \sigma_i, \dots, x_j, y_j, z_j, \sigma_j, \dots, t) = \\ = -\Psi(\dots, x_j, y_j, z_j, \sigma_j, \dots, x_i, y_i, z_i, \sigma_i, \dots, t)\end{aligned}\tag{2.57}$$

ha az i -ik és j -ik részecske fermion. Ezt a tulajdonságot nevezzük Pauli-elvnek.

3. fejezet

A Born - Oppenheimer-közelítés

A tudományos szakirodalomban a Born - Oppenheimer-közelítés a következő szövegkörnyezetben szokott előfordulni.

Mivel a magok nagyobb tömegük miatt az elektronoknál sokkal lassabban mozognak, azok az elektronmozgás szempontjából nyugalomban lévőknek tekinthetők. Így nyugvó magok terében a

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N \frac{e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} \frac{e^2 Z_b Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|} \quad (3.1)$$

Hamilton-operátor sajátérték problémáját kell megoldani.

A következőkben megvizsgáljuk, hogy a fenti kijelentésnek mi a háttere, és megismerkedünk a Born - Oppenheimer-közelítés pontosabb megfogalmazásaival. Be fogjuk látni, hogy ezen közelítés mindegyik megfogalmazása tartalmazza a (3.1) egyenletben definiált \hat{H}_e Hamilton-operátor sajátérték problémájának a megoldását.

Először összefoglaljuk az n elektront és N atommagot tartalmazó rendszer vizsgálatánál alkalmazott jelöléseket.

$$\hat{H} = \hat{T}_{nuc} + \hat{T}_e + \hat{V}^B = \hat{T}_{nuc} + \hat{H}_e \quad (3.2)$$

a Hamilton-operátor,

$$\hat{T}_{nuc} = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \quad (3.3)$$

a magok kinetikus energiája,

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (3.4)$$

az elektronok kinetikus energiája és

$$\hat{V}_B = - \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N \frac{e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} \frac{e^2 Z_b Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|} \quad (3.5)$$

a potenciális energia. A már fentebb definiált \hat{H}_e operátor pedig,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}^B \quad (3.6)$$

A megoldandó Schrödinger-egyenlet tehát a következő:

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_{nuc})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.7)$$

ahol $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ jelöli a magkoordinátákat és $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ az elektronkoordinátákat.

3.1. Az adiabatikus közelítés

Mivel az atommagok tömege legalább két nagyságrenddel nagyobb, mint az elektron tömege ($\frac{M_a}{m} > 1836$), a magok az elektronoknál jóval lassabban mozognak. Így várható, hogy az elektronállapotok kiszámításánál a magok jó közelítéssel nyugvónak tekinthetők és az elektronállapot folytonosan követi a magok helyzetének változását. Ezen azt értjük, hogy a lehetséges elektronállapotokat a nyugvó magok terében a

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.8)$$

Schrödinger-egyenlet megoldásával kapjuk. A $\hat{H}_e(\mathbf{R})$ jelölés alatt azt értjük, hogy az $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ elektronkoordinátáktól és $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ magkoordinátáktól függő Hamilton-operátorban az $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ magkoordinátákat rögzítettéknek tekintettük. Így az ϵ_n sajátértékek is függenek attól, hogy éppen hol rögzítettük a magokat. Az $|n, \mathbf{R}\rangle$ sajátfüggvények változói az $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ elektronkoordináták. A sajátfüggvényt és a hozzá tartozó sajátértéket az $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ magkoordináták mint paraméterek jellemzik.

3.2. A Born - Oppenheimer-közelítés szorzatfüggvénnyel

Born és Oppenheimer a

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_{nuc})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Schrödinger-egyenlet megoldását

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi_k(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.10)$$

szorzatfüggvény alakjában kereste, ahol a

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.11)$$

egyenletet rögzített magok esetén oldották meg, és

$$(\hat{T}_{nuc} + \epsilon_n(\mathbf{R}))\Phi(\mathbf{R}) = E_{nk}\Phi_k(\mathbf{R}) \quad (3.12)$$

adta a $\Phi_k(\mathbf{R})$ magkoordinátáktól függő sajátfüggvényeket. Ezt a módszert perturbációs számítással alapozták meg. Hátránya, hogy csak kis amplitúdójú mozgásokra alkalmazható, és az elhanyagolt tagok tényleges nagyságát nehéz megbecsülni.

3.3. A Born - Oppenheimer-közelítés szorzatfüggvények lineáris kombinációjával

Born később továbbfejlesztette a módszert, és a

$$(\hat{H}_e + \hat{T}_{nuc})\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.13)$$

Schrödinger-egyenlet megoldását

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.14)$$

alakban kereste. Ez a magkoordináták mindegyik helyzeténél egzakt sorfejtés, ugyanis az $\Phi_n(\mathbf{R})$ elektron állapotfüggvények teljes rendszert alkotnak és ismét a

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle = \epsilon_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.15)$$

egyenlet megoldásával kaptuk őket.

Behelyettesítve a (3.14) hullámfüggvényt a (3.13) Schrödinger-egyenletbe, kapjuk

$$(\hat{T}_{nuc} + \hat{H}_e) \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.16)$$

Felhasználva az (3.15) egyenletet, végrehajthatjuk ezen a következő azonos átalakításokat:

$$\begin{aligned}
\hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle + \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})\hat{H}_e|n, \mathbf{R}\rangle &= E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \\
\hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle + \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})\epsilon_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle &= E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.17) \\
\hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle + \sum_n \epsilon_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle &= E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle
\end{aligned}$$

Ha ezt az egyenletet skalárisan balról megszorozzuk a $\langle n', \mathbf{R}|$ függvénnyel, amely a $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$ elektronkoordinátákra való integrálást jelenti rögzített $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ magkoordináták esetén, a következő kifejezéshez jutunk:

$$\langle n', \mathbf{R}|\hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle + \sum_n \epsilon_n(\mathbf{R})\Phi_n(\mathbf{R})\langle n', \mathbf{R}|n, \mathbf{R}\rangle = E \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})\langle n', \mathbf{R}|n, \mathbf{R}\rangle \quad (3.18)$$

Ha kihasználjuk, hogy $|n, \mathbf{R}\rangle$ ortonormált minden rögzített $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_I, \mathbf{r}_{II}, \dots, \mathbf{r}_a, \dots, \mathbf{r}_N)$ magkoordináta esetén, kapjuk a következő egyenletet:

$$\langle n', \mathbf{R}|\hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle + \epsilon_{n'}(\mathbf{R})\Phi_{n'}(\mathbf{R}) = E\Phi_{n'}(\mathbf{R}) \quad (3.19)$$

Mivel

$$\hat{T}_{nuc} = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_a^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_a^2} \right) \quad (3.20)$$

és

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x_a^2} \Phi_n(\mathbf{R})|n, \mathbf{R}\rangle &= \\
&= \frac{\partial}{\partial x_a} \left(\left(\frac{\partial \Phi_n(\mathbf{R})}{\partial x_a} \right) |n, \mathbf{R}\rangle + \Phi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial |n, \mathbf{R}\rangle}{\partial x_a} \right) = \\
&= \frac{\partial^2 \Phi_n(\mathbf{R})}{\partial x_a^2} |n, \mathbf{R}\rangle + \frac{\partial \Phi_n(\mathbf{R})}{\partial x_a} \frac{\partial |n, \mathbf{R}\rangle}{\partial x_a} + \frac{\partial \Phi_n(\mathbf{R})}{\partial x_a} \frac{\partial |n, \mathbf{R}\rangle}{\partial x_a} + \Phi_n(\mathbf{R}) \frac{\partial^2 |n, \mathbf{R}\rangle}{\partial x_a^2} \quad (3.21)
\end{aligned}$$

kapjuk a következı összefüggéseket

$$\begin{aligned}
\langle n', \mathbf{R} | \hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) | n, \mathbf{R} \rangle &= \\
&= \langle n', \mathbf{R} | (- \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2) \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) | n, \mathbf{R} \rangle = \\
&= \sum_n \langle n', \mathbf{R} | (- \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \Phi_n(\mathbf{R})) | n, \mathbf{R} \rangle + \\
&+ \sum_n 2 \langle n', \mathbf{R} | - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} (\nabla_a \Phi_n(\mathbf{R})) \nabla_a | n, \mathbf{R} \rangle + \\
&+ \sum_n \langle n', \mathbf{R} | \Phi_n(\mathbf{R}) (- \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2) | n, \mathbf{R} \rangle
\end{aligned} \tag{3.22}$$

Ha az így kapott egyenletben \mathbf{r} -szerint integrálunk, akkor adódik

$$\begin{aligned}
\langle n', \mathbf{R} | \hat{T}_{nuc} \sum_n \Phi_n(\mathbf{R}) | n, \mathbf{R} \rangle &= \\
&= \hat{T}_{nuc} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) - \\
&- \sum_n \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} 2 \langle n', \mathbf{R} | \nabla_a | n, \mathbf{R} \rangle \nabla_a \Phi_n(\mathbf{R}) - \\
&- \sum_n \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \langle n', \mathbf{R} | \Delta_a | n, \mathbf{R} \rangle \Phi_n(\mathbf{R})
\end{aligned} \tag{3.23}$$

A (3.23) egyenlet felhasználásával a (3.18) összefüggés a következı alakot veszi fel:

$$\begin{aligned}
&\hat{T}_{nuc} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) - \sum_n \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} 2 \langle n', \mathbf{R} | \nabla_a | n, \mathbf{R} \rangle \nabla_a \Phi_n(\mathbf{R}) - \\
&- \sum_n \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \langle n', \mathbf{R} | \Delta_a | n, \mathbf{R} \rangle \Phi_n(\mathbf{R}) + \epsilon_{n'}(\mathbf{R}) \Phi_{n'}(\mathbf{R}) = E \Phi_{n'}(\mathbf{R})
\end{aligned} \tag{3.24}$$

A $\langle n', \mathbf{R} | \nabla_a | n, \mathbf{R} \rangle$ és $\langle n', \mathbf{R} | \Delta_a | n, \mathbf{R} \rangle$ kifejezések nemdiagonális mátrixelemei-

nek az elhanyagolásával (3.24) így alakul:

$$\{\hat{T}_{nuc} - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} 2\langle n', \mathbf{R} | \nabla_a | n', \mathbf{R} \rangle \nabla_a - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \langle n', \mathbf{R} | \Delta_a | n', \mathbf{R} \rangle + \epsilon_{n'}(\mathbf{R})\} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) = E \Phi_{n'}(\mathbf{R}) \quad (3.25)$$

Ha bevezetjük az $A_a(\mathbf{R}) = \langle n', \mathbf{R} | \nabla_a | n', \mathbf{R} \rangle$ jelölést, akkor (3.25) a következő alakot veszi fel

$$\{- \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} (\nabla_a + A_a(\mathbf{R}))^2 + \tilde{\epsilon}_{n'}(\mathbf{R})\} \Phi_{n'}(\mathbf{R}) = E \Phi_{n'}(\mathbf{R}) \quad (3.26)$$

3.4. A Berry-fázis

Legyen $\hat{H}(\mathbf{R})$ egy olyan Hamilton-operátor, amely adiabatikusan változik az $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ időtől függő paramétereken keresztül. Keressük a

$$\hat{H}(\mathbf{R}(t)) |\Psi(t)\rangle = i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle \quad (3.27)$$

Schrödinger-egyenlet megoldását, feltéve, hogy a rendszer a $t = 0$ időpillanatban a $|\Psi(0)\rangle = |n, \mathbf{R}(0)\rangle$ n-edik sajátállapotban van, azaz

$$\hat{H}(\mathbf{R}(0)) |n, \mathbf{R}(0)\rangle = E_n(\mathbf{R}(0)) |n, \mathbf{R}(0)\rangle \quad (3.28)$$

Be lehet látni, hogy a

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(-i \int_0^t ds E_n(\mathbf{R}(s))) |n, \mathbf{R}(t)\rangle \quad (3.29)$$

kifejezés nem megoldás, ahol

$$\hat{H}(\mathbf{R}(t)) |n, \mathbf{R}(t)\rangle = E_n(\mathbf{R}(t)) |n, \mathbf{R}(t)\rangle. \quad (3.30)$$

Keressük a megoldást

$$|\Psi(t)\rangle = \exp(i\gamma_n(t) - i \int_0^t ds E_n(\mathbf{R}(s))) |n, \mathbf{R}(t)\rangle \quad (3.31)$$

alakban. Az (3.31) kifejezés behelyettesítésével az (3.27) egyenletbe adódik, hogy

$$\frac{\gamma_n(t)}{dt} = i \langle n, \mathbf{R}(t) | \frac{d}{dt} | n, \mathbf{R}(t) \rangle \quad (3.32)$$

Ebből integrálással jön a végeredmény, mint

$$\begin{aligned} \gamma_n(t) &= i \int_0^t \langle n, \mathbf{R}(s) | \frac{d}{ds} | n, \mathbf{R}(s) \rangle = \\ &\quad \mathbf{R}(t) \\ &= i \int_{\mathbf{R}(0)} \langle n, \mathbf{R}(t) | \nabla_{\mathbf{R}} | n, \mathbf{R} \rangle d\mathbf{R} \end{aligned} \quad (3.33)$$

3.5. A Hellmann–Feynman-tétel

A Born–Oppenheimer-közelítés egyik gyakori alkalmazása, amikor molekuladinamikai számolásokban az atomokra ható erőket az elektronrendszerre vonatkozó kvantummechanikai módszerrel számolják, majd kis Δt időtartamot véve az atommagok elmozdulását klasszikus mozgást feltételezve határozzák meg. Ekkor az atommagok mindegyik helyzetében megoldják a Schrödinger-egyenletet, majd az így kapott energiát deriválják a magkoordináták szerint. Numerikus deriválás céljából minden magkoordináta változó újabb helyzetben meg kellene oldani a Schrödinger-egyenletet. A Hellmann–Feynman-tétel alapján a Hamilton-operátor deriváltjának a sajátállapottal vett középértéke is megadja ezt a magokra ható erőket. A tételt általánosan fogjuk kimondani.

Hellmann–Feynman-tétel: Tegyük fel, hogy a \hat{H} Hamilton-operátor függ az $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ paraméterektől és Ψ az egyik sajátfüggvénye, vagyis $\hat{H}\Psi = E\Psi$, ekkor

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} = \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_k} | \Psi \rangle \quad (3.34)$$

Ez rögtön következik a

$$\begin{aligned} \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} \rangle &= \\ &= \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} | E | \Psi \rangle + \langle \Psi | E \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} \rangle = \\ &= E \left\{ \langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} \rangle \right\} = \\ &= E \frac{\partial \langle \Psi | \Psi \rangle}{\partial \alpha_k} = 0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

összefüggésből, ugyanis

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial \alpha_k} &= \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \alpha_k} = \\
&= \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} | \hat{H} | \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_k} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} \rangle = \\
&= \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_k} | \Psi \right\rangle + \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} | \hat{H} | \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \hat{H} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_k} \rangle = \\
&= \left\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha_k} | \Psi \right\rangle + 0.
\end{aligned} \tag{3.36}$$

4. fejezet

Az atom és molekulafizika mértékegységei: atomi egységek

Miután a Born-Oppenheimer közelítésben leválasztottuk a magok mozgását az elektronok mozgásától, írjuk fel egy molekula elektronikus Hamilton operátorát, amelyben az \mathbf{R}_a magkoordináták csak mint paraméterek szerepelnek:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{ke^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{ke^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.1)$$

A dimenzióanalízis segítségével keressük meg azokat a hossz, energia, idő, sebesség egységeket, amelyek jellemzőek a fenti Hamilton operátor által leírt rendszerre! Először is gyűjtsük össze azokat a fizikai állandókat, amelyek a 4.1. számú egyenletben szerepelnek:

	fizikai állandó	mértékegysége
Planck állandó	$\hbar = 1.05457266 \times 10^{-34} Js$	$[\hbar] = Js = \frac{kgm^2}{s}$
Coulomb állandó	$k = 8.987551788 \times 10^9 \frac{Nm^2}{C^2}$	$[k] = \frac{Nm^2}{C^2} = \frac{kgm^3}{s^2C^2}$
elemi töltés	$e = 1.60217733 \times 10^{-19} C$	$[e] = C$
elektron tömege	$m = 9.1093897 \times 10^{-31} kg$	$[m] = kg$

Vizsgáljuk meg, hogy miként tudnánk a fenti állandók segítségével egy hosszúság dimenziójú mennyiséget előállítani. Hosszúság a Planck és a Coulomb állandóban fordul elő, ugyancsak ebben a két konstansban szerepel az idő is. Először szabaduljunk meg az időtől:

$$\frac{[\hbar^2]}{[k]} = \frac{\frac{kg^2m^4}{s^2}}{\frac{kgm^3}{s^2C^2}} = kgmC^2 \quad (4.2)$$

Ebből a mennyiségből az elemi töltés és az elektron tömege segítségével egy-

szerűen képezhetünk hosszúságot:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2} = 0.529 \times 10^{-10} m = 0.529 \text{ \AA} \quad (4.3)$$

A dimenzióanalízis segítségével most kapott, úgynevezett Bohr sugárral már találkoztunk a hidrogén atom kvantummechanikai tárgyalásakor.

A következő lépésben határozzuk meg a molekulafizika karakterisztikus energia skáláját. Az atomok és molekulák tárgyalásánál a legfontosabb kölcsönhatás a Coulomb kölcsönhatás, így kézenfekvőnek tűnik ebből a témakörből választani egy jellegzetes energiát:

$$E_0 = \frac{ke^2}{a_0} \quad (4.4)$$

Természetesen az energiát nem J -ban, hanem elektronvoltban (eV) akarjuk meghatározni, amely az elemi töltésre eső energia:

$$E_0(eV) = \frac{ke}{a_0} = 27.2 \text{ eV} = 1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg} \quad (4.5)$$

A molekulafizikában általában Hartree az energiaegység, míg szilárdtestfizikában gyakran használjuk a Rydberget az energia mértékegységeként.

Az előzőekben definiált hosszúság és energia egységek segítségével írjuk fel az 4.1. számú Hamilton operátort úgy, hogy csak dimenziótlan mennyiségeket tartalmazzon. Hosszúság egységként használjuk a Bohr sugarat: $\mathbf{r}_i = a_0 \tilde{\mathbf{r}}_i$, $\mathbf{R}_a = a_0 \tilde{\mathbf{R}}_a$, ahol $\tilde{\mathbf{r}}_i$ és $\tilde{\mathbf{R}}_a$ a dimenziótlan elektron- és magkoordináták.

$$H = -\frac{\hbar^2}{a_0^2 m} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \tilde{\Delta}_i - \frac{ke^2}{a_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_a|} + \frac{ke^2}{a_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|}. \quad (4.6)$$

Az előző egyenletben felhasználtuk az impulzus operátor koordináta reprezentációbeli alakját:

$\mathbf{p}_i = \frac{\hbar}{i} \nabla_i = \frac{\hbar}{ia_0} \tilde{\nabla}_i$, amelyben $\tilde{\nabla}_i$ az i -dik elektron dimenziótlan $\tilde{\mathbf{r}}_i$ koordinátája szerinti gradiensét jelenti. A kinetikus energia kifejezésében az egyik a_0 helyére helyettesítsük be a Bohr sugár 4.3. számú definícióját. Könnyű belátni, hogy a dimenziótlanított kinetikus energia előtt is az 4.5. egyenletben megadott E_0 energia fog szerepelni. A $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ időfüggetlen Schrödinger egyenletet a következő formában írhatjuk fel:

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \tilde{\Delta}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} \right) |\Psi(\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots \tilde{\mathbf{r}}_N)\rangle = \frac{E}{E_0} |\Psi(\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots \tilde{\mathbf{r}}_N)\rangle \quad (4.7)$$

Vagyis ha a 4.7. számú időfüggetlen Schrödinger egyenletben a hosszúságot atomi egységben, Bohr-ban mérjük, akkor az energia természetes módon Hartree-ban adódik.

Hasonlóan az atomi hosszúságegységhez megkereshetjük a sebesség atomi egységét is. A fizikai állandók táblázatából egyszerűen ellenőrizhetjük, hogy a következő mennyiségnek sebesség dimenziója van:

$$v_0 = \frac{ke^2}{\hbar} = 0.0218769141586 \times 10^8 \text{ m/s} . \quad (4.8)$$

A fenti v_0 sebesség jellemző az atomi folyamatok sebességére. Ha ez a sebesség megközelíti a fény sebességét, akkor a klasszikus kvantummechanikai leírás érvényét veszti és a Schrödinger egyenlet helyett a Dirac egyenlet segítségével kereshetjük meg a rendszer stacionárius állapotait. Határozzuk meg a fény terjedési sebessége és a v_0 atomi sebesség hányadosát: $c/v_0 = 137.13$. Ez az arány megnyugtatóan kicsi, ami persze nem jelenti azt, hogy teljesen megelégedhetünk a relativisztikus hatásokról. A relativisztikus hatásoknak fontos szerepe van, többek között, az egyes molekulák optikai spektrumának kis léptékű, úgy nevezett finom szerkezetének kialakításában. A perturbáció számítás segítségével éppen ennek az aránynak a hatványai szerint fejthetjük sorba az energia korrekciókat, ezért az atomi sebesség és a fénysebesség arányát finomszerkezeti állandónak hívjuk. Térjünk vissza a 4.8.számú képletre:

$$v_0 = \frac{ke^2}{\hbar} = \frac{ke^2}{a_0} \frac{a_0}{\hbar} = \frac{E_0}{p_0} . \quad (4.9)$$

A rendszám növekedésével a rendszerre jellemző energia is nő, ennek megfelelően a tipikus sebesség is egyre jobban megközelíti a fénysebességet és a relativisztikus hatások is egyre fontosabb szerepet kapnak. Gondoljunk csak egy urán atomra, amelynek 92 a rendszáma! A relativisztikus hatásoknak köszönhetjük az arany sárgás színét is.

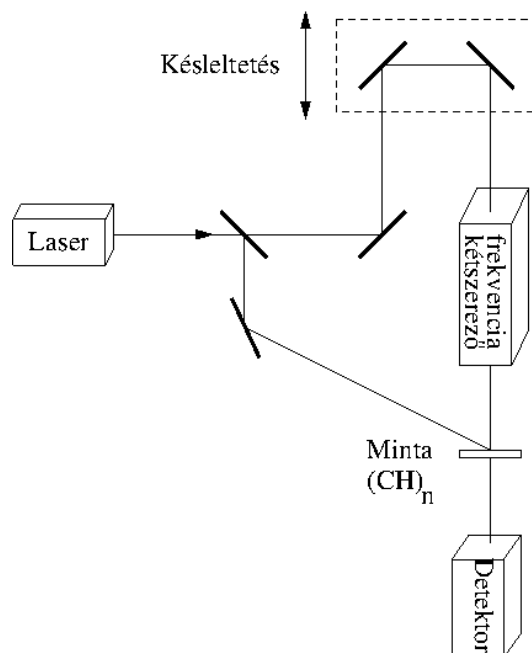
Az atomi folyamatok időskáláját a karakterisztikus távolság és sebesség ismeretében egyszerűen meghatározhatjuk:

$$t_0 = \frac{a_0}{v_0} = \frac{\hbar}{E_0} = 24.198 \times 10^{-18} \text{ s} . \quad (4.10)$$

Az atomi folyamatok jellegzetes ideje tehát az attoszekundumos tartomány. Természetesen a folyamatokra jellemző időskála fordítottan arányos azok energiájával. A vegyérték elektronok változásait jellemző néhány eV energia változással járó folyamatok időskálája kb. egy nagyságrenddel hosszabb, mint azoknak változásoknak az ideje, amelyekben a főkvantumszámok is változnak. A molekulák rezgéseikhez kapcsolódó folyamatok még hosszabb idejűek.

Pump and probe

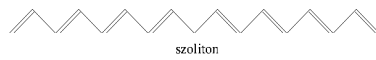
Létezik-e műszer, amellyel ilyen rövid időtartamokat tudunk mérni? Természetesen a hagyományos stopper órák nem jöhetnek szóba, de segítségül hívhatjuk az ultra rövid időtartamú laser impulzusokat. Két impulzusra lesz szükségünk: egyre, amely létrehozza a vizsgálni kívánt jelenséget és egy másikra, amelyikkel a vizsgálatot végezzük. A két impulzus között eltelt időt egyszerűen változtathatjuk a második laser impulzus által megteendő út hosszának a változtatásával. Ezt a mérési eljárást hívjuk angolul "pump and probe" módszernek. A következő ábrán a poliacetilén szoliton gerjesztésének az élettartamát meghatározó mérés[KL88] sematikus képét láthatjuk.



4.1. ábra. Poliacetilén szoliton gerjesztése.

A $(CH)_n$ transz-poliacetilén CH csoportjait szigma kötések és egy delokalizálódott elektron felhő köt össze. Energetikailag kedvezőbb, ha az egyenletes kötéstávolságok helyett rövidebb és hosszabb kötések váltogatják egymást, amint az ábra is mutatja. Ezt a fajta kötéshossz átrendeződést Peiers torzulásnak nevezzük.

Alapállapotban a rövidebb és hosszabb kötések sorban követik egymást. Ha egy szoliton gerjesztünk a láncon, akkor egy ponton a kötések sorrendje megváltozik. A gerjesztés élettartamának a méréséhez először egy intenzív lézerimpulzussal létrehozunk a szoliton. A lézer frekvenciáját úgy választjuk



4.2. ábra. Peiers torzulásnak

meg, hogy a kétszerese a gerjesztett állapot elnyelési sávjába essen. A megkésztetett frekvenciájú második impulzussal mérjük a minta abszorpcióját a késleltetés függvényében. A késleltetés hosszát a fényút hosszának – a tükrök pozíciójának – a változtatásával finoman tudjuk hangolni.

5. fejezet

Determináns alakú hullámfüggvények

Az egyik korábbi fejezetben megmutattuk, hogy sokrészecskés rendszerek hullámfüggvényét célszerű szorzatfüggvények lineáris kombinációjaként felírni (2.32). Majd azt is beláttuk, hogy a hullámfüggvénynek teljesíteni kell a Pauli-elvet. Vagyis azonos részecskékből álló rendszerek hullámfüggvénye egész spinű részecskék (bozonok) esetén mindig szimmetrikus (2.56), félegész spinű részecskék (fermionok) esetén mindig antiszimmetrikus (2.57). A jelen fejezetben azt vizsgáljuk meg, hogy hogyan lehet tetszőleges sokrészecskés függvényből szimmetrikus vagy antiszimmetrikus függvényt készíteni. Ezen műveletek elvégzésére szimmetrizáló és antiszimmetrizáló operátorokat vezetünk be. Megmutatjuk, hogy ha egy egyrészecske függvényekből felépített szorzatfüggvényre hatunk az antiszimmetrizáló operátorral, akkor egy olyan függvényt kapunk, amelyik determináns alakban is felírható. Ezt a hullámfüggvényt hívják Slater-determinánsnak.

5.1. Függvények szimmetrizálása és antiszimmetrizálása

5.1.1. Szimmetrizálás

Tekintsük a $\Psi(1, 2)$ kétrészecskés hullámfüggvényt, amely általában sem nem szimmetrikus sem antiszimmetrikus, ugyanis $\Psi(2, 1) \neq \Psi(1, 2)$ és $\Psi(2, 1) \neq -\Psi(1, 2)$. De ha képezzük a $\Psi_s(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1)$ függvényt, ez már szimmetrikus, ugyanis

$$\Psi_s(2, 1) = \Psi(2, 1) + \Psi(1, 2) = \Psi(1, 2) + \Psi(2, 1) = \Psi_s(1, 2). \quad (5.1)$$

Tekintsük most a $\Psi(1, 2, 3)$ háromrészeckés hullámfüggvényt. Itt a három változó közül 3-féle képpen tudunk kiválasztani 2 változót. Ha ezen változók felcserélésével kapott 4 függvényt összeadjuk, akkor az így nyert függvény nem lesz szimmetrikus. Könnyen belátható, hogy a három részeckét jelölő változók mindegyik permutációját kell venni. Így a szimmetrikus $\Psi_s(1, 2, 3)$ háromrészeckés hullámfüggvény a következő lesz.

$$\begin{aligned}
\Psi_s(1, 2, 3) &= \Psi(1, 2, 3) + \Psi(2, 1, 3) + \Psi(3, 2, 1) + \Psi(1, 3, 2) + \\
&\quad + \Psi(3, 1, 2) + \Psi(2, 3, 1) = \\
&= \hat{I}\Psi(1, 2, 3) + \hat{P}_{12}\Psi(1, 2, 3) + \hat{P}_{13}\Psi(1, 2, 3) + \hat{P}_{23}\Psi(1, 2, 3) + \\
&\quad + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13}\Psi(1, 2, 3) + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23}\Psi(1, 2, 3) = \\
&= (\hat{I} + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{13} + \hat{P}_{23} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23})\Psi(1, 2, 3) = \quad (5.2) \\
&= \left[\binom{123}{123} + \binom{123}{213} + \binom{123}{321} + \binom{123}{132} + \binom{123}{231} + \binom{123}{312} \right] \Psi(1, 2, 3) = \\
&= \sum_{i_1 i_2 i_3} \binom{123}{i_1 i_2 i_3} \Psi(1, 2, 3) = \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} \Psi(1, 2, 3)
\end{aligned}$$

Ahol $\sum_{i_1 i_2 i_3}$ és \sum_{α} az összes három elemű permutációra való összegezést jelenti és

$$\binom{123}{i_1 i_2 i_3} \Psi(1, 2, 3) = \Psi(i_1 i_2 i_3) \quad (5.3)$$

Ezek után már könnyen felírhatjuk az n részeckét tartalmazó $\Psi(1, 2, \dots, n)$ szimmetrizált hullámfüggvényét a

$$\begin{aligned}
\Psi_s(1, 2, \dots, n) &= \\
&= \sum_{i_1 i_2 \dots i_n} \binom{12\dots n}{i_1 i_2 \dots i_n} \Psi(1, 2, \dots, n) = \quad (5.4) \\
&= \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} \Psi(1, 2, \dots, n)
\end{aligned}$$

alakban, ahol az összegezés az összes n elemű permutációra történik.

5.1.2. Antiszimmetrizálás

Tekintsük ismét a $\Psi(1, 2)$ kétrészeckés hullámfüggvényt. Általános esetben $\Psi(2, 1) \neq -\Psi(1, 2)$. Most viszont a $\Psi_a(1, 2) = \Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)$ függvényről látható be könnyen, hogy antiszimmetrikus. Ugyanis

$$\Psi_a(2, 1) = \Psi(2, 1) - \Psi(1, 2) = -(\Psi(1, 2) - \Psi(2, 1)) = -\Psi_a(1, 2). \quad (5.5)$$

Tekintsük a $\Psi(1, 2, 3)$ háromrészecskés hullámfüggvényt. Ebből fogunk antiszimmetrikus függvényt készíteni. A kétrészecskés esetből látjuk, hogy nem elég az összes permutációval kapott függvény összeadása, hanem szükséges, hogy (-1) különböző hatványaival is szorozzunk. Mégpedig (-1) annyiadik hatványával, ahány részecskepár felcseréléssel (transzpozíció) az adott permutáció előállítható. Ez a szám mindegyik permutációra egyértelműen vagy páros ($p = 0$), vagy páratlan ($p = 1$) és értékét, a permutáció paritásának nevezzük. Ezért az antiszimmetrikus $\Psi_a(1, 2, 3)$ háromrészecskés hullámfüggvény a következő lesz:

$$\begin{aligned}
\Psi_a(1, 2, 3) &= \Psi(1, 2, 3) - \Psi(2, 1, 3) - \Psi(3, 2, 1) - \Psi(1, 3, 2) + \\
&\quad + \Psi(3, 1, 2) + \Psi(2, 3, 1) = \\
&= \hat{I}\Psi(1, 2, 3) - \hat{P}_{12}\Psi(1, 2, 3) - \hat{P}_{13}\Psi(1, 2, 3) - \hat{P}_{23}\Psi(1, 2, 3) + \\
&\quad + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13}\Psi(1, 2, 3) + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23}\Psi(1, 2, 3) = \\
&= (\hat{I} - \hat{P}_{12} - \hat{P}_{13} - \hat{P}_{23} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{13} + \hat{P}_{12}\hat{P}_{23})\Psi(1, 2, 3) = \\
&= (\hat{I} + (-1)\hat{P}_{12} + (-1)\hat{P}_{13} + (-1)\hat{P}_{23} + (-1)^2\hat{P}_{12}\hat{P}_{13} + (-1)^2\hat{P}_{12}\hat{P}_{23})\Psi(1, 2, 3) = \\
&= \left[\binom{123}{123} - \binom{123}{213} - \binom{123}{321} - \binom{123}{132} + \binom{123}{231} + \binom{123}{321} \right] \Psi(1, 2, 3) = \\
&= \sum_{i_1 i_2 i_3} (-1)^p \binom{123}{i_1 i_2 i_3} \Psi(1, 2, 3) = \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \Psi(1, 2, 3)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Ahol $\sum_{i_1 i_2 i_3}$ és \sum_{α} ismét az összes három elemű permutációra való összegezést jelenti. Ezek alapján az n részecskét tartalmazó $\Psi(1, 2, \dots, n)$ hullámfüggvény antiszimmetrikus alakja a következő:

$$\begin{aligned}
\Psi_a(1, 2, \dots, n) &= \\
&= \sum_{i_1 i_2 \dots i_n} (-1)^p \binom{12\dots n}{i_1 i_2 \dots i_n} \Psi(1, 2, \dots, n) = \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \Psi(1, 2, \dots, n)
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Az összegeзések ismét az összes n elemű permutációra történnek.

5.1.3. Szorzatfüggvények antiszimmetrizálása. A Slater-determináns

Tegyük fel, hogy a kétrészecskés hullámfüggvényünk egyrészecske függvények szorzata, vagyis $\Psi(1, 2) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)$. Az előbbieк szerint, ha ezt anti-

szimmetrizáljuk, kapjuk hogy:

$$\begin{aligned}\Psi_a(1, 2) &= \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1) = \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (5.8)$$

Ha most a (5.7) összefüggést alkalmazzuk a

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(N) \quad (5.9)$$

szorzatfüggvényre kapjuk hogy

$$\begin{aligned}\Psi_a(1, 2, \dots, n) &= \\ &= \sum_{i_1 i_2 \dots i_n} (-1)^p \binom{12\dots n}{i_1 i_2 \dots i_n} \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n) = \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n)\end{aligned}\quad (5.10)$$

Ez utóbbi kifejezés pedig nem más, mint a determináns definíciója, ezért

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n) &= \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \dots & \Psi_1(n) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \dots & \Psi_2(n) \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \Psi_n(1) & \Psi_n(2) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \dots & \Psi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (5.11)$$

A hullámfüggvénynek ezt az alakját hívjuk Slater-determinánsnak. Mivel a determináns értéke nem változik meg, ha a mátrixát tükrözzük a diagonálisára, kétféleképpen is felírhatjuk ezt a determinánst.

Célszerű definiálni az

$$\hat{A}_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \quad (5.12)$$

antiszimmetrizáló operátort.

5.1.4. Az \hat{A}_n antiszimmetrizáló operátorral kapcsolatos tulajdonságok

1. Ha $\hat{P}_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix}$, akkor $\hat{P}_\alpha^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix}$. Ugyanis

$$\hat{P}_\alpha^{-1} \hat{P}_\alpha = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

2. Ha $\hat{A}(1, 2, \dots, n)$ egy szimmetrikus operátor és $\hat{P}_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix}$, akkor

$$[\hat{A}(1, 2, \dots, n), \hat{P}_\alpha] = 0 \quad (5.14)$$

Bizonyítás:

$$\begin{aligned} \hat{A}(1, 2, \dots, n) \hat{P}_\alpha \Psi(1, 2, \dots, n) &= \\ &= \hat{A}(1, 2, \dots, n) \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix} \Psi(1, 2, \dots, n) = \\ &= \hat{A}(1, 2, \dots, n) \Psi(i_1, i_2, \dots, i_n) = \\ &= \hat{A}(i_1, i_2, \dots, i_n) \Psi(i_1, i_2, \dots, i_n) = \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix} \hat{A}(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) = \\ &= \hat{P}_\alpha \hat{A}(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Tehát $\hat{A}(1, 2, \dots, n) \hat{P}_\alpha \Psi(1, 2, \dots, n) = \hat{P}_\alpha \hat{A}(1, 2, \dots, n) \Psi(1, 2, \dots, n)$, vagyis

$$[\hat{A}(1, 2, \dots, n), \hat{P}_\alpha] = 0.$$

3. Az $\hat{A}_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_\alpha (-1)^p \hat{P}_\alpha$ antiszimmetrizáló operátor önadjungált.

Bizonyítás:

Legyen $\Psi(1, 2, \dots, n)$ és $\Phi(1, 2, \dots, n)$ két n -részecskés állapotfüggvény. Fel fogjuk használni a változók átjelöléséből következő

$$\begin{aligned} &\int (\hat{P}_\alpha \Psi^*(1, 2, \dots, n)) \phi(1, 2, \dots, n) d1 d2 \dots dn = \\ &= \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \hat{P}_\alpha^{-1} \phi(1, 2, \dots, n) d1 d2 \dots dn \end{aligned} \quad (5.16)$$

azonosságot és azt, hogy $\hat{P}_\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ i_1 & i_2 & \dots & i_n \end{pmatrix}$ és $\hat{P}_\alpha^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \dots & i_n \\ 1 & 2 & \dots & n \end{pmatrix}$ paritása megegyezik. Így

$$\begin{aligned}
(\hat{A}_n \Psi, \Phi) &= \\
&= \int (\hat{A}_n \Psi)^* \Phi d1 d2 \dots dn = \\
&= \int (\hat{A}_n \Psi^*) \Phi d1 d2 \dots dn = \\
&= \int \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_\alpha \Psi^*(1, 2, \dots, n) \right) \Phi(1, 2, \dots, n) d1 d2 \dots dn = \\
&= \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_\alpha^{-1} \Phi(1, 2, \dots, n) \right) d1 d2 \dots dn
\end{aligned} \tag{5.17}$$

Itt az utolsó lépésben az összegezés mindegyik tagját megszoroztuk P_α^{-1} -el. Ez megfelel az integrálási változók átjelölésének, ami természetesen nem változtatja meg az integrál értékét. Kihasználtuk továbbá, hogy P_α és P_α^{-1} paritása ugyanaz. A következő átalakítások első lépésében azt fogjuk kihasználni, hogy az összes inverz permutáció összege megegyezik az összes permutáció összegével. Folytatva az átalakítást kapjuk:

$$\begin{aligned}
(\hat{A}_n \Psi, \Phi) &= \\
&= \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_\alpha^{-1} \Phi(1, 2, \dots, n) \right) d1 d2 \dots dn = \\
&= \int \Psi^*(1, 2, \dots, n) \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_\alpha \Phi(1, 2, \dots, n) \right) d1 d2 \dots dn = \\
&= \int \hat{A}_n \Psi^* \hat{A}_n \Phi d1 d2 \dots dn = \\
&= (\Psi, \hat{A}_n \Phi)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

Tehát $\hat{A}_n^\dagger = \hat{A}_n$, vagyis az \hat{A}_n operátor önadjungált.

4. Bizonyítsuk be, hogy $\hat{A}_n \hat{A}_n = \sqrt{n!} \hat{A}_n$. Bizonyítás:

$$\begin{aligned}
\hat{A}_n \hat{A}_n &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sum_{\alpha'} (-1)^{p'} \hat{P}_{\alpha'} \right) \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\sum_{\alpha} (-1)^p \hat{P}_{\alpha} \right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha'} \left(\frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha} (-1)^{p+p'} \hat{P}_{\alpha'} \hat{P}_{\alpha} \right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{\alpha'} (\hat{A}_n) = \\
&= \frac{n!}{\sqrt{n!}} \hat{A}_n = \sqrt{n!} \hat{A}_n
\end{aligned} \tag{5.19}$$

6. fejezet

Egy- és kétrészecske operátorok mátrixelemei determináns hullámfüggvények között

Vizsgáljuk meg egy molekula Hamilton operátorát azután, hogy a Born-Oppenheimer közelítésnek megfelelően leválasztottuk a magok mozgását.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m}}_{\text{egyrészecske operátorok}} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{kétrészecske operátor}} \quad (6.1)$$

A kinetikus energia operátorát és a magok Coulomb terét leíró operátort felírhatjuk úgy, mint egyrészecske operátorok - olyan operátorok, amelyek csak egy részecske változóitól függenek - összegét. Az elektronok közötti kölcsönhatást azonban csak olyan operátorokkal tudjuk leírni, amelyek két elektron koordinátáitól függenek. Az egy- és kétrészecske operátorokat, tehát, a következőképpen írhatjuk fel:

$$C = \sum_{i=1}^N c(i) \quad W = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N w(i, j) \quad (6.2)$$

A többielektron hullámfüggvényeknek antiszimmetrikusnak kell lenniük a változóik felcserélésével szemben. Az antiszimmetrikus hullámfüggvényeket kifejtethetjük Slater determinánsok szerint:

$$\Phi_K = \mathcal{A} \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) \quad (6.3)$$

Az \mathcal{A} antiszimmetrizáló operátor önadjungált és felcserélhető az egy- és kétrészecske operátorokkal:

$$\mathcal{A}^+ = \mathcal{A} \quad [\mathcal{A}, C] = [\mathcal{A}, W] = 0 \quad (6.4)$$

A feladatunk a következő: határozzuk meg az egy- és kétrészecskes operátorok mátrixelemeit különböző Slater determinánsok között.

$$\Phi_K = \mathcal{A}\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots\dots\varphi_{k_N}(N) \quad (6.5)$$

$$\Phi_L = \mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\dots\dots\varphi_{l_N}(N), \quad (6.6)$$

ahol $\varphi_{k_1}\dots\dots\varphi_{k_N}$ és $\varphi_{l_1}\dots\dots\varphi_{l_N}$ lineárisan független függvényrendszert alkotnak. Először számítsuk ki két Slater determináns skalár szorzatát:

$$\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \langle \mathcal{A}\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots\varphi_{k_N}(N) | \mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (6.7)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots | \mathcal{A}^+ \mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (6.8)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots | \mathcal{A}\mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (6.9)$$

Az előző sorban kihasználtuk az \mathcal{A} antiszimmetrizáló operátor önadjungáltságát.

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots | \mathcal{A}\mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle = \\ & \frac{1}{N!} \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots | \sum_p (-1)^p P \sum_{p'} (-1)^{p'} P' \varphi_{l_1}(1)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \end{aligned} \quad (6.10)$$

A P permutációk csoportot alkotnak, így nyilvánvalóan két permutáció szorzata is egy a csoporton belüli permutációt eredményez. N számú részecske között $N!$ permutáció lehetséges. Az $\sum_p (-1)^p P \sum_{p'} (-1)^{p'} P'$ operáció összesen $N!N!$ permutációt tartalmaz, ezek között azonban csak $N!$ különböző létezik, tehát $\sum_p (-1)^p P \sum_{p'} (-1)^{p'} P' = N! \sum_p (-1)^p P$.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle &= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots\varphi_{k_N}(N) | \sum_p (-1)^p P \varphi_{l_1}(1)\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \\ &= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\dots\varphi_{k_N}(N) | \Delta_l \rangle \end{aligned} \quad (6.11)$$

Az előző egyenletben az skalárszorzat második tagja úgy írható fel, mint a következő mátrix determinánsa:

$$\Delta_l = \begin{vmatrix} \varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(1) & \dots\dots\dots\varphi_{l_N}(1) \\ \varphi_{l_1}(2)\varphi_{l_2}(2) & \dots\dots\dots\varphi_{l_N}(2) \\ \vdots & \vdots \\ \varphi_{l_1}(N)\varphi_{l_2}(N) & \dots\dots\dots\varphi_{l_N}(N) \end{vmatrix} \quad (6.12)$$

A $\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle$ skalárszorzat is egy mátrix determinánsaként állítható elő:

$$\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_1} \rangle & \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_2} \rangle & \dots & \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_N} \rangle \\ \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_1} \rangle & \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_2} \rangle & \dots & \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_N} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_1} \rangle & \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_2} \rangle & \dots & \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_N} \rangle \end{vmatrix} \quad (6.13)$$

Vizsgáljuk most meg azt az esetet, amelyben a $\varphi_{k_1} \dots \varphi_{k_N}$ és $\varphi_{l_1} \dots \varphi_{l_N}$ függvényrendszer ortonormált rendszert alkot: $\langle \varphi_{k_i} | \varphi_{k_j} \rangle = \delta_{ij}$. Ekkor nyilvánvalóan:

$$\langle \Phi_K | \Phi_K \rangle = \begin{vmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{vmatrix} = 1 \quad (6.14)$$

Azt is egyszerűen beláthatjuk, hogy ha bármelyik φ_{k_i} egyrészecske függvényt kicseréljük egy rájuk ortogonális φ_l függvényre, akkor $\langle \Phi_K | \Phi_i^l \rangle = 0$, ahol a Φ_i^l Slater determinánsban az i -dik egyrészecske függvényt kicseréljük φ_l -re:

$$\Phi_i^l = \mathcal{A} \varphi_{k_1}(1) \dots \varphi_l(i) \dots \varphi_{l_N}(N) \quad (6.15)$$

Most határozzuk meg a C egyrészecske operátor $\langle \Phi_K | C | \Phi_L \rangle$ mátrixelemét. Az előző gondolatmenetet felhasználva:

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_L \rangle = \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | C | \Delta_l \rangle \quad (6.16)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | \sum_{i=1}^N c(i) | \Delta_l \rangle \quad (6.17)$$

Akkor tudjuk egyszerűen kiszámolni az integrált, ha sikerül kiemelnünk az i -dik változótól függő függvényeket a determinánsból. Ezt könnyűszerrel megtehetjük a determináns kifejtésével:

$$\Delta_l = \sum_{i'=1}^N (-1)^{i+i'} \varphi_{l'_i}(i) \Delta(i|i') \quad (6.18)$$

$$\Delta(i|i') = \begin{vmatrix} \varphi_{l_1}(1) \varphi_{l_2}(1) \dots & \dots \varphi_{l_{i'-1}}(1) \varphi_{l_{i'+1}}(1) \dots & \dots \varphi_{l_N}(1) \\ \varphi_{l_1}(2) \varphi_{l_2}(2) \dots & \dots \varphi_{l_{i'-1}}(2) \varphi_{l_{i'+1}}(2) \dots & \dots \varphi_{l_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_{l_1}(i-1) \varphi_{l_2}(i-1) \dots & \dots \varphi_{l_{i'-1}}(i-1) \varphi_{l_{i'+1}}(i-1) \dots & \dots \varphi_{l_N}(i-1) \\ \varphi_{l_1}(i+1) \varphi_{l_2}(i+1) \dots & \dots \varphi_{l_{i'-1}}(i+1) \varphi_{l_{i'+1}}(i+1) \dots & \dots \varphi_{l_N}(i+1) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varphi_{l_1}(N) \varphi_{l_2}(N) \dots & \dots \varphi_{l_{i'-1}}(N) \varphi_{l_{i'+1}}(N) \dots & \dots \varphi_{l_N}(N) \end{vmatrix}$$

Tehát a $\Delta(i|i')$ aldeterminánst úgy kapjuk a Δ_l determinánsból, hogy elhagyjuk a mátrix i -ik sorát és i' oszlopát. Visszaírva a mátrixelembe a következő kifejezés adódik:

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_L \rangle = \sum_{i,i'=1}^N \langle \varphi_{k_i} | c | \varphi_{l_{i'}} \rangle D_{KL}(i|i') \quad (6.19)$$

ahol a $D_{KL}(i|i')$ a 6.13 számú egyenletben szereplő determináns azon aldeterminánsa, amelyből kihagytuk az i -dik sorát és i' -dik oszlopát.

Nézzük meg, hogy miként alakul a mátrixelem, ha a Slater determinánsokat ortonormált függvények alkotják. Ekkor a $D_{KL}(i|i')$ aldetermináns egy egység mátrix determinánsa lesz:

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_K \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{k_i} | c | \varphi_{l_i} \rangle \quad (6.20)$$

Ha a bal- és jobboldali Slater determinánsok csak egy egyrészecske hullámfüggvényben különböznek egymástól, vagyis a φ_{k_j} függvényt a jobboldalon kicseréljük egy φ_l függvényre ($\langle \varphi_{k_i} | \varphi_l \rangle = 0 \quad \forall k_i$), akkor a $D_{KL}(i|i')$ aldeterminánshoz tartozó mátrixban csak akkor nem lesz nulla a diagonálisban, ha $i = j$ és $i' = l$.

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_j^l \rangle = \langle \varphi_{k_j} | c | \varphi_l \rangle \quad (6.21)$$

Könnyen beláthatjuk, hogy ha több mint egy egyrészecske hullámfüggvényben különböznek a Slater determinánsok a jobb és baloldalon, akkor a mátrixelem nulla lesz.

Kétrészecske operátorok esetén hasonlóan járunk el:

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_L \rangle = \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | W | \Delta_l \rangle \quad (6.22)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | \sum_{i=1, j \neq i}^N w(i, j) | \Delta_l \rangle \quad (6.23)$$

A Δ_l determinánst hasonlóan fejtjük az aldeterminánsai segítségével:

$$\Delta_l = \sum_{i,j=1}^N \sum_{i \neq j} (-1)^{i+i'+j+j'} \left(\varphi_{l'_i}(i) \varphi_{l'_j}(j) - \varphi_{l'_i}(j) \varphi_{l'_j}(i) \right) \Delta_l(ij|i'j') \quad (6.24)$$

A $\Delta_l(ij|i'j')$ aldeterminánst a 6.12 számú egyenletben szereplő determinánsból úgy kapjuk, hogy elhagyjuk az i - és j -dik sorát valamint a i' - és j' -dik oszlopát. A mátrixelem a következő alakú lesz:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | W | \Phi_L \rangle = & \sum_{i,j,i'j'=1}^N (-1)^{i+i'+j+j'} \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i, j) | \varphi_{l'_i}(1) \varphi_{l'_j}(2) \rangle \right. \\ & \left. - \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i, j) | \varphi_{l'_i}(2) \varphi_{l'_j}(1) \rangle \right) D_{KL}(ij|i'j') \end{aligned}$$

A $D_{KL}(ij|i'j')$ aldeterminánst a 6.13-as egyenletben szereplő determináns i - és j -dik sorának és i' - és j' -dik oszlopának elhagyásával kapjuk. Vizsgáljuk azt az esetet, ha az egyrészecske hullámfüggvények ortonormált rendszert alkotnak. Ebben az esetben a 6.13. egyenletben egy N dimenziós egységmátrix determinánsát kapjuk. Ha i és i' valamint j és j' különbözik, akkor összesen négy darab 1-est hagyunk ki az egységmátrixból, tehát az $(N-2) \times (N-2)$ egységmátrixban biztosan lesz nulla elem, így az $D_{KK}(ij|i'j')$ aldetermináns nulla lesz.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | W | \Phi_K \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(2) \varphi_{k_j}(1) \rangle \right) \end{aligned} \quad (6.25)$$

Itt megjegyezzük, hogy az összegből nem szükséges kizárni az $i = j$ esetet, hiszen ekkor éppen eltűnik a mátrixelem. Ha a jobboldali Slater determinánsból kicserélünk egy egyrészecske hullámfüggvényt, $\varphi_{k_j} \rightarrow \varphi_l$, akkor a 6.13 mátrixban az a j -dik diagonális elem nulla lesz. Vagyis, ha a $D_{KK}(ij|ij)$ aldeterminánsban nem a j -dik sort és oszlopot hagyjuk el, akkor nyilván nulla lesz az értéke.

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_j^l \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(1) \varphi_l(2) \rangle \right) \quad (6.26)$$

$$- \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(2) \varphi_l(1) \rangle \quad (6.27)$$

Ha két egyrészecske hullámfüggvényt cserélünk ki, akkor csak egyetlen esetben nem tűnik el az aldetermináns, vagyis:

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_{ij}^{ml} \rangle = \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_m(1) \varphi_l(2) \rangle \right) \quad (6.28)$$

$$- \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_m(2) \varphi_l(1) \rangle \quad (6.29)$$

Ha jobb- és baloldali Slater determinánsok több mint két egyrészecske függvényben különböznek, akkor a kételektron operátorok mátrixeleme eltűnik.

Feladatok:

1. Határozzuk meg egy molekula Hamilton operátorának várhatóértékét egy Slater determináns esetében!

megoldás:

A molekula Hamilton operátora atomi egységekben a következő alakú:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (6.30)$$

A Hamilton operátor első két tagja egyrészecske operátor az utolsó tagja pedig kétrészecske operátor. Az első két tagra a 6.21 számú egyenletet alkalmazva a

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \varphi_i \right\rangle - \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (6.31)$$

kifejezést kapjuk. A Coulomb kölcsönhatás várható értékének meghatározására a 6.25 számú képletet alkalmazzuk:

$$\sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle - \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle. \quad (6.32)$$

A teljes integrál tehát a két tag összege lesz:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \varphi_i \right\rangle - \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \\ &+ \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle \\ &- \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (6.33)$$

2. Határozzuk meg az ortonormált $\{\varphi_i\}$ egyrészecskefüggvényekből álló Slater determinánshoz tartozó redukált egyrészecske sűrűségmátrixot!

megoldás:

A $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ hullámfüggvényhez tartozó redukált egyrészecskes sűrűségmátrix definíciója a következő:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2, d^3r_3, \dots, d^3r_N. \quad (6.34)$$

Az integrál elvégzéséhez használjuk fel a Slater determináns 6.18 számú kifejtését:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N (-1)^{i+j} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \langle \Delta(1|i) | \Delta(1|j) \rangle \quad (6.35)$$

A fenti képletben a determinánsok skalárszorzata csak akkor nem tűnik el, ha mindkét determináns ugyanazokat az egyrészecske hullámfüggvényeket tartalmazza: $\langle \Delta(1|i) | \Delta(1|j) \rangle = \delta_{ij}$. Ezt felhasználva a sűrűségmátrix

a következő alakú lesz:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (6.36)$$

7. fejezet

A variációs elv

Most már tudjuk, hogy hogyan kell olyan hullámfüggvényeket készíteni egy-részecske függvények szorzatainak a segítségével, amelyek teljesítik a Pauli-elvet is. Szimmetrikus és antiszimmetrikus függvények készítése céljából bevezettük a szimmetrizáló és antiszimmetrizáló operátorokat. Már csak az a kérdés, hogy egy adott fizikai rendszer, atom, molekula vagy szilárdtest tulajdonságainak a meghatározása céljából, hogyan tudjuk meghatározni a vizsgált probléma szempontjából legjobb közelítő hullámfüggvényt. Erre ad választ a variációs elv, ugyanis segítségével ki tudjuk választani egy függvénycsalád azon elemét, amelyik legjobban megközelíti a kívánt hullámfüggvényt.

7.1. A szűkebb értelemben vett variációs elv

Alulról korlátos teljes energiával rendelkező kvantummechanikai rendszerek tetszőleges Ψ hullámfüggvényére igaz a következő összefüggés.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (7.1)$$

ahol \hat{H} a Hamilton-operátor és E_0 a legkisebb sajátértéke, ha az létezik. Bizonyítás:

Legyen Ψ_i a \hat{H} hamilton-operátor E_i sajátértékéhez tartozó sajátfüggvénye, vagyis $\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$, $i = 0, 1, 2, \dots$. Mint tudjuk, a sajátfüggvények ortogonálisak. Tegyük fel, hogy normáltak is, azaz $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Alkalmazzuk a $\Psi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i$ sorfejtést (7.1) számlálójára és nevezőjére.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i \middle| \sum_{j=0}^{\infty} c_j \Psi_j \right\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2
\end{aligned} \tag{7.2}$$

és

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i \middle| \hat{H} \middle| \sum_{j=0}^{\infty} c_j \Psi_j \right\rangle = \\
&= \left\langle \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i \middle| \sum_{j=0}^{\infty} c_j \hat{H} \Psi_j \right\rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j \langle \Psi_i | E_j \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \\
&= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0 = E_0 \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2
\end{aligned} \tag{7.3}$$

Tehát

$$\begin{aligned}
E &= \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i}{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2} \geq \\
&\geq \frac{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_0}{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2} = E_0 \frac{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2}{\sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2} = E_0
\end{aligned} \tag{7.4}$$

Hasonlóan bizonyítható be gerjesztett állapotokra az az összefüggés, hogy ha a Ψ próbafüggvényre teljesül a $\langle \Psi | \Psi_i \rangle = 0$ összefüggés az $i = 0, 1, \dots, (k-1)$ értékekre, akkor

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_k \tag{7.5}$$

7.1.1. Az Eckart-egyenlőtlenség

Beláttuk, hogy a variációs elv segítségével tetszőleges pontossággal meg tudjuk közelíteni az alapállapotú energiát, vagy bizonyos ortogonalitási feltételek teljesülése esetén a gerjesztett állapotok energiáit is. A fenti bizonyításból még nem következik, hogy ha egy próbafüggvény jó közelítő értéket ad a sajátértékekre, akkor jól megközelíti a megfelelő sajátfüggvényt is. Az Eckart-egyenlőtlenségből következik, hogy ha egy függvény jó közelítést szolgáltat a sajátértékekre, akkor az jól megközelíti a hullámfüggvényt is.

Az Eckart-egyenlőtlenség

Legyen ismét Ψ a közelítő hullámfüggvény, és teljesüljön rá a

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (7.6)$$

feltétel. Legyen továbbá Ψ normált is ($\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$). Ekkor teljesül a

$$|c_0|^2 \geq \frac{E_1 - E}{E_1 - E_0} \quad (7.7)$$

egyenlőtlenség. Most ismét sorbafejtettük a Ψ próbafüggvényt a \hat{H} Hamilton-operátor sajátfüggvényei szerint az $\Psi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i$ alakban, ahol az E_i sajátértékekre igaz az $E_0 < E_1 \leq E_i$, ha $1 \leq i$.

Bizonyítás:

A Ψ normáltságából következik, hogy $\langle \Psi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 = 1$ és $\sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = 1 - |c_0|^2$. Ezt felhasználva írhatjuk,

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=0}^{\infty} |c_i|^2 E_i = \\ &= |c_0|^2 E_0 + \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 E_i \geq |c_0|^2 E_0 + E_1 \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 = \\ &= |c_0|^2 E_0 + E_1 (1 - |c_0|^2) \end{aligned} \quad (7.8)$$

Ebből pedig következik a

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (7.9)$$

keresett összefüggés. Tehát ha az energia (E) tart az alapállapotú energiához (E_0), akkor a $|c_0|$ együttható is tart 1-hez. Vagyis határesetben Ψ csak az alapállapotú Ψ_0 hullámfüggvényt fogja tartalmazni.

7.2. A tágabb értelemben vett variációs elv

A Schrödinger-egyenlet megfogalmazható variációs elv formájában is. Mielőtt ezt bemutatnánk, szólunk néhány szót a variálási és differenciálási szabályok hasonlóságáról. Ez a hasonlóság nagyon megkönnyíti számos variáció számítási szabály és összefüggés levezetését. A energia

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (7.10)$$

kifejezését energia funkcionálnak nevezzük. A funkcionálon olyan leképezést értünk, amely függvényhez valós számot rendel. Esetünkben a függvény a Ψ hullámfüggvény és a valós szám az E energia.

Függvények differenciálja. Az $y = f(x)$ valós-valós függvény differenciálján értjük a dy mennyiséget, ha igaz rá az

$$y(x + \Delta x) - y(x) = dy + O(\Delta x^2) \quad (7.11)$$

összefüggés. Tehát a differencia a függvény elsőrendű megváltozását jelenti Δx -ben. Így igaz a következő összefüggés is:

$$dy = \frac{\partial}{\partial \alpha} [f(x + \alpha \Delta x)]_{\alpha=0} \quad (7.12)$$

Itt α valós szám.

Funkcionálok variációja. Az $J = J(\Psi)$ funkcionál variációján értjük a δJ mennyiséget, ha igaz rá az

$$J(\Psi + \delta \Psi) - J(\Psi) = \delta J + O(\delta \Psi^2) \quad (7.13)$$

összefüggés. Itt $\delta \Psi = \eta \Phi$, a Ψ függvény megváltozása. A pozitív valós η nullához tart és Φ valamely véges függvény. A δJ a funkcionál elsőrendű megváltozását jelenti $\delta \Psi$ -ben. Most is igaz egy (7.12) -hez hasonló kifejezés:

$$\delta J = \frac{\partial}{\partial \alpha} [J(\Psi + \alpha \delta \Psi)]_{\alpha=0} \quad (7.14)$$

Az (7.12) és (7.14) egyenletekből következik, hogy az összetett függvényre (szorzat, tört, stb. ...) ismert differenciálási szabályok érvényesek a variációkra is.

Megjegyzés. Legyen $z_1 = a + ib$ és $z_2 = u + iv$ két komplex szám. Levezetésekben gyakran jutunk a $\delta z_1^* z_2 + \delta z_1 z_2^* = 0$ kifejezéshez, amelyet a $\delta z_1^* z_2 = 0$ egyenlettel szoktak helyettesíteni. Ezt azért tehetjük meg, mert mind a kettő egyenletből az következik, hogy $z_2 = 0$. Ugyanis,

$$\begin{aligned} \delta z_1^* z_2 + C.C. &= 0 \\ \delta z_1^* z_2 + \delta z_1 z_2^* &= 0 \\ (\delta a - i\delta b)(u + iv) + (\delta a + i\delta b)(u - iv) &= 0 \\ \delta a u + i\delta a v - i\delta b u + \delta b v + \delta a u + i\delta b u - i\delta a v + \delta b v &= 0 \\ 2\delta a u + 2\delta b v &= 0 \end{aligned} \quad (7.15)$$

Az utolsó egyenletből következik, hogy $u = 0$ és $v = 0$, vagyis $z_2 = 0$. Hiszen δa és δb tetszőleges értéket felvehet egymástól függetlenül. Ha pedig elhagyjuk a $C.C.$ tagot, akkor

$$\begin{aligned}
\delta z_1^* z_2 &= 0 \\
(\delta a - i\delta b)(u + iv) &= 0 \\
\delta a u + i\delta a v - i\delta b u + \delta b v &= 0 \\
\delta a(u + iv) - \delta b i(u + iv) &= 0 \\
\delta a z_2 - \delta b i z_2 &= 0
\end{aligned} \tag{7.16}$$

Megint azt kapjuk, hogy $z_2 = 0$, ugyanis δa és δb tetszőleges értéket felvehet egymástól függetlenül.

A Schrödinger-egyenlet A Schrödinger-egyenlet mint variációs probléma is megfogalmazható: Keresendő az a hullámfüggvény, amelyre az energia (energia várható értéke, energia funkcionál) stacionárius. Azaz

$$\delta E = \delta \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = 0 \tag{7.17}$$

Bizonyítás:

$$\begin{aligned}
0 = \delta E &= \delta \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = \\
&= \frac{\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle]}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \delta \left\{ \frac{1}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = \\
&= \frac{\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} + \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle (-1) \frac{\delta[\langle \Psi | \Psi \rangle]}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = \\
&= \frac{(\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H} | \delta \Psi \rangle) \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle (\langle \delta \Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta \Psi \rangle)}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = \\
&= \frac{\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta \Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} + \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \delta \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \delta \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = \\
&= \frac{\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta \Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} + C.C.
\end{aligned} \tag{7.18}$$

A fenti megjegyzés alapján az egyenletünk utolsó alakjából elhagyhatjuk a komplex konjugált ($C.C.$) tagot. Egyszerű átalakításokkal a következő leveze-

tésekben kapjuk a Schrödinger-egyenletet:

$$\begin{aligned}
& \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} + C.C. = 0 \\
& \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle^2} = 0 \\
& \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \\
& \frac{\langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} - \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \langle \delta\Psi | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = 0 \\
& \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \langle \delta\Psi | \Psi \rangle = 0 \\
& \langle \delta\Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \delta\Psi | \Psi \rangle = 0 \\
& \langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \\
& (\hat{H} - E) | \Psi \rangle = 0 \\
& (\hat{H} - E) | \Psi \rangle = 0 \\
& \hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle
\end{aligned} \tag{7.19}$$

7.3. A lineáris variációs (Ritz) módszer

A Ritz-féle variációs módszernél azt kérdezzük, hogy adott m darab ϕ bázisfüggvény mely lineáris kombinációja közelíti meg legjobban az alapállapotú hullámfüggvényt. Tehát a $\hat{H}\Psi = E\Psi$ Schrödinger-egyenlet megoldását $\Psi = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$ alakban keressük és a c_i együtthatókat úgy határozzuk meg, hogy:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{7.20}$$

minimális legyen. Ekkor a hullámfüggvény variációját $\delta\Psi = \sum_{i=1}^m \delta c_i \phi_i$ alakban vehetjük fel. Ezt behelyettesítve a fenti (7.19) levezetés

$$\langle \delta\Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \tag{7.21}$$

sorába, adódik:

$$\langle (\sum_{i=1}^m \delta c_i \phi_i) | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \tag{7.22}$$

Mivel a variációk egymástól függetlenek, feltehetjük, hogy $\delta c_i = 0$, ha $i \neq k$ de $\delta c_k \neq 0$. Ekkor adódik,

$$\langle \phi_k | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \quad (7.23)$$

Mivel ezt megtehetjük mindegyik index változóra, a következő egyenletrendszert kapjuk:

$$\langle \phi_i | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \quad (i=1,2,\dots,m) \quad (7.24)$$

Behelyettesítve ide a $\Psi = \sum_{i=1}^m c_i \phi_i$ kifejezést, adódnak a következő összefüggések:

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | \hat{H} - E | \sum_{j=1}^m c_j \phi_j \rangle &= 0 \\ \sum_{j=1}^m \langle \phi_i | \hat{H} - E | \phi_j \rangle c_j &= 0 \\ \sum_{j=1}^m (\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle - E \langle \phi_i | \phi_j \rangle) c_j &= 0 \\ \sum_{j=1}^m (H_{ij} - E S_{ij}) c_j &= 0 \end{aligned} \quad (7.25)$$

Ahol $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ és $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ a \mathbf{H} , valamint \mathbf{S} m-szer m-es mátrixok mátrixelemei. Ha továbbá \mathbf{c} a c_i együtthatókból képezett oszlopvektor, akkor a megoldandó sajátérték feladat a

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c} \quad (7.26)$$

alakban is felírható.

8. fejezet

Néhány példa a variációs elv alkalmazására

A molekulák és atomok stacionárius állapotait leíró Hamilton operátor alulról korlátos, így létezik variációs elv az alapállapot hullámfüggvényére és energiájára. A variációs elv alapján becsüljük meg először a hidrogén atom alapállapot energiáját. A Hamilton operátort a következő alakban adhatjuk meg:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r} . \quad (8.1)$$

Célszerű áttérnünk polárkoordinátákra:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} . \quad (8.2)$$

A variációs elv értelmében a rendszer

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (8.3)$$

energiáját minimalizálja az optimális alapállapot hullámfüggvény. Tekintsük a következő $\varphi = e^{-\alpha r}$ próbafüggvényt, amelynek paramétere az α kitevő. Az optimális választásnál az energia paraméter szerinti deriváltja eltűnik:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = 0 \quad (8.4)$$

A derivált kiszámításához számítsuk ki a 8.4 számú egyenletben fellépő integrálokat. Kezdjük a próbafüggvény normájával:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_0^\infty e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{2}{(2\alpha)^3} = \frac{1}{4\alpha^3} \quad (8.5)$$

A 8.4. egyenlet számlálójának kiszámításához először határozzuk meg a Hamilton operátor hatását a próbafüggvényre:

$$H|\varphi\rangle = -\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} = \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\alpha e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} = \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}(2r\alpha - r^2\alpha^2)e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} \quad (8.6)$$

A Hamilton operátor várhatóértékére a következő integrált kapjuk:

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}(2r\alpha - r^2\alpha^2)e^{-2\alpha r}r^2dr - \int_0^\infty \frac{1}{r}e^{-2\alpha r}r^2dr = \frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2} \quad (8.7)$$

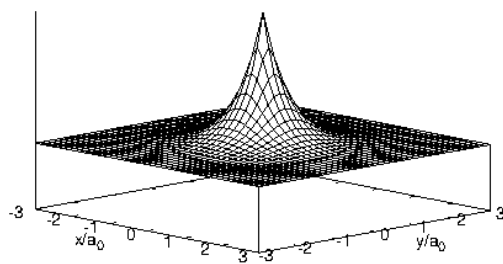
A 8.2 számú egyenlet energiájára a következő eredményt kapjuk az α optimalizációs paraméter függvényében:

$$E(\alpha) = \left(\frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2}\right)4\alpha^3 = \frac{1}{2}\alpha^2 - \alpha \quad (8.8)$$

Az optimális esetben az energia deriváltja eltűnik:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \alpha - 1 = 0, \quad \alpha = 1 \quad (8.9)$$

Ha az optimális α paramétert behelyettesítjük 8.8 számú képletbe, akkor a hidrogén atom alapállapotú energiájára a pontos $E = -1/2$ értéket kapjuk atomi egységben, vagyis Hartree-ban. Az egyezés annak köszönhető, hogy a próbafüggvényt éppen a pontos alapállapotú hullámfüggvény alakjával megegyező alakban kerestük.



8.1. ábra. A hidrogénatom alapállapotú hullámfüggvénye

Mielőtt megvizsgálánk azt, hogy mi történik akkor, ha nem a legoptimálisabb alakban keressük az alapállapotú hullámfüggvényt, tekintsük át a pontos

hullámfüggvény néhány tulajdonságát. A potenciális energiának szingularitása van az $r = 0$ pontban, amelyet a kinetikus energiának kell kompenzálnia. Koordináta reprezentációban a kinetikus energia operátora a Laplace operátor, amely a hullámfüggvény görbületét méri. Tehát a hullámfüggvénynek olyan alakúnak kell lennie, amely görbülete szinguláris - tű hegyes - a potenciális energia szingularitásának a helyén.

A $\varphi = e^{-\alpha r}$ függvény éppen teljesíti ezt a feltételt. Nyilvánvalóan minden függvény görbülete szinguláris az origóban, amely r -szerinti deriváltja nem tűnik el ugyanitt. Általánosságban megmutatható, hogy ha a potenciális energia $Z/|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|$ szerint szinguláris az \mathbf{r}_0 -pontban, akkor a hullámfüggvény r -szerinti deriváltja Z kell, hogy legyen ugyanebben a pontban. Ezt a feltételt hívjuk Kato féle *cusp* feltételnek.

Válasszuk most a próbafüggvényünket $\varphi = e^{-\alpha r^2}$ alakban. A Gauss függvény nem teljesíti a *cusp* feltételt, ezért elvárásaink szerint az exponens variálásával az alapállapot energiánál nagyobb energiát kell kapnunk. Először számítsuk ki a függvény normanégyszetét:

$$\int_0^\infty e^{-2\alpha r^2} r^2 dr = \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}$$

A számításaink során a következő összefüggést fogjuk használni:

$$\int_0^\infty x^n e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(n+1)!!\sqrt{\pi}}{2^{n/2}\alpha^{\frac{n+1}{2}}}$$

A következő lépésben határozzuk meg a Laplace operátor hatását a próbafüggvényre:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} 2\alpha r^3 e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-\alpha r^2}. \quad (8.10)$$

Ennek alapján a kinetikus energia várható értékét a következő integrállal határozhatjuk meg:

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-2\alpha r^2} dr = \left(\alpha \frac{3\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - 2\alpha^2 \frac{3\sqrt{\pi}}{8(2\alpha)^{\frac{5}{2}}} \right) = \frac{3}{2} \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (8.11)$$

Határozzuk meg a potenciális energiát is:

$$\int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2\alpha r^2} r^2 dr = -\frac{1}{4\alpha} e^{-2\alpha r^2} \Big|_0^\infty = -\frac{1}{4\alpha} \quad (8.12)$$

Az előző integrálokat összefoglalva az anergiára a következő kifejezést kapjuk:

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\frac{3}{2}\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\alpha}}{\frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}} = \frac{3}{2}\alpha - \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}\alpha^{\frac{1}{2}} \quad (8.13)$$

Az energia deriváltjának el kell tűnnie az optimumnál:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi\alpha}} = 0, \quad \alpha = \frac{8}{9\pi}, \quad E = -\frac{8}{6\pi} = -0.425, \quad (8.14)$$

tehát a Gauss típusú próbafüggvénnyel lényegesen nagyobb energiát kaptunk mint az egzakt alapállapot energiája.

Hasonlóan kaphatunk variációs becslést a helium atom alapállapotára is. Próbafüggvénynek válasszunk exponenciálisan lecsengő Slater típusú függvényt. A szingulett alapállapotú független részecske hullámfüggvényt, jelen esetben a próbafüggvényünket, a következő alakban keressük:

$$\Phi(r_1, r_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) = 4\alpha^3 e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (8.15)$$

Írjuk fel hélium atom Hamilton operátorát atomi egységekben:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (8.16)$$

Az energia várható értéke a 8.15 számú függvénnyel egyszerűen számolható:

$$E = 2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \varphi(r_1)\varphi(r_2) \right\rangle \quad (8.17)$$

Szerencsére az integrálok jó részét már a hidrogén atom esetében meghatároztuk:

$$2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle = \alpha^2, \quad 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle = 4\alpha, \quad (8.18)$$

az egyedüli komplikációt az 8.17. számú egyenlet utolsó tagjának, az úgynevezett Coulomb integrálnak a kiszámítása okozza. Az integrál elvégzéséhez használjuk az $1/|r_1 - r_2|$ multipól sorfejtését:

$$\frac{1}{|r - r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta', \varphi'), \quad (8.19)$$

ahol (r, ϑ, φ) a \mathbf{r} vektor gömbi koordinátái, $r_{<}$ és $r_{>}$ rendre a kisebb és a nagyobb az r és r' közül. Miután a $\varphi(r)$ gömbszimmetrikus, csak az $l = 0$

tagoknak lesz járuléka az 8.19. kifejtésből.

$$\begin{aligned}
& \left\langle \varphi(r)\varphi(r') \left| \frac{1}{|r-r'|} \right| \varphi(r)\varphi(r') \right\rangle = \\
& = (4\alpha^3)^2 \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\infty r'^2 dr' e^{-2\alpha r} e^{-2\alpha r'} \frac{1}{|r-r'|} = \\
& = 2(4\alpha^3)^2 \int_0^\infty r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'}
\end{aligned} \tag{8.20}$$

Az integrálás során először az $r < r'$ félsíkra integrálunk, majd a másik félsíkra. A szimmetria miatt a két integrál megegyezik, innen származik a kettes faktor az 8.20. integrál elején.

$$\begin{aligned}
& 2(4\alpha^3)^2 \int_0^\infty r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'} = 2(4\alpha^3)^2 \int_0^\infty r^2 dr e^{-2\alpha r} \left(\frac{1}{4\alpha^3} - \left(\frac{1}{4\alpha^3} + \frac{r}{2\alpha^2} + \frac{r^2}{2\alpha} \right) e^{-2\alpha r} \right) \\
& = 2(4\alpha^3)^2 \int_0^\infty \frac{r}{4\alpha^3} e^{-2\alpha r} dr - 2(4\alpha^3)^2 \int_0^\infty \left(\frac{r}{4\alpha^3} + \frac{r^2}{2\alpha^2} + \frac{r^3}{2\alpha} \right) e^{-4\alpha r} dr \\
& = 32\alpha^3 \left(\frac{1}{4\alpha^3(2\alpha)^2} - \frac{1}{4\alpha^3(4\alpha)^2} - \frac{2}{2\alpha^2(4\alpha)^3} - \frac{6}{2\alpha(4\alpha)^4} \right) = \frac{5}{8}\alpha
\end{aligned} \tag{8.21}$$

Most már minden integrál rendelkezésre áll a 8.17 energia kifejezéshez és annak α szerinti deriváltjához:

$$E(\alpha) = \alpha^2 - 4\alpha + \frac{5}{8}\alpha, \quad \frac{dE}{d\alpha} = 2\alpha - \frac{27}{8}. \tag{8.22}$$

Az optimális α paraméter $\alpha = \frac{27}{16}$ és a hozzá tartozó energia $E = -\left(\frac{27}{16}\right)^2 = -2.847$. A pontos alapállapot energiája -2.903 Hartree, amely néhány század Hartree-val alacsonyabb mint a független részecske modellen alapuló variációs becslésünk, de ne felejtjük el, hogy a 0.056 Hartree elektronvoltban $\Delta E = 1.52 eV$, amely hozzávetőleg 15000 K hőmérsékletnek felel meg! De miért nem megfelelő a hullámfüggvényünk alakja? Ha megvizsgáljuk a 8.16 Hamilton-operátort, akkor észrevehetjük, hogy nem csak a magok potenciális energiája szinguláris, hanem az elektronok közötti taszítás is. Ezt a szingularitást is a kinetikus energiának kell kompenzálnia, ezért a relatív koordinátákban felírt hullámfüggvénynek is teljesíteni kell egy *cusp* feltételt. A mi próbafüggvényünk nyilvánvalóan nem felel meg ennek a követelménynek, ha viszont kiegészítjük egy relatív koordinátától függő szorzófaktorral, lényegesen közelebb kerülhetünk a pontos megoldáshoz. A $\varphi(r_1, r_2) = e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} (1 + c(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|))$ hullámfüggvénnyel az alapállapot energiája $E_0 = -2.891 eV$ -nak adódik, amely kevéssel több mint 1%-kal haladja meg az egzakt értéket.

9. fejezet

A független részecske közelítés

A következő fejezetben azt fogjuk megvizsgálni, hogy ha elektron-rendszert tanulmányozunk, akkor melyik a legjobb független részecske közelítés. Vagyis hogyan tudjuk a sokelektronos hullámfüggvényt egyrészecske függvények szorzataként felírni. Az előző fejezetben beláttuk, hogy elektronrendszer hullámfüggvényének teljesítenie kell a Pauli-elvet is, vagyis a hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lennie. Ha egy szorzatfüggvényt antiszimmetrizálunk, a keletkezett függvényt Slater-determináns alakban írhatjuk fel. A Hartree-Fock módszer megmondja, hogy melyik a legjobb Slater-determináns egy elektronrendszer alapállapotának a leírására. Már tudjuk, hogy a legjobb hullámfüggvényeket variációs elvből kaphatjuk meg. Be fogjuk látni, hogy ezekről az egyrészecske függvényekről feltehetjük, hogy ortonormáltak. Ez a feltevés lényegesen egyszerűsíti a kapott formulákat.

9.1. A megszorítás nélküli Hartree-Fock módszer

Feltesszük, hogy az n elektront és N atommagot tartalmazó rendszert Born-Oppenheimer közelítésben a

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}} \right\} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{a,b=1; a \neq b}^N \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} = \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{H}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \hat{H}(0)\end{aligned}\tag{9.1}$$

Hamilton-operátor írja le.

Keressük a $\hat{H}\Phi = E\Phi$ Schrödinger-egyenlet közelítő megoldását a

$$\begin{aligned}\Phi &= \hat{A}_n \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_n(n) = \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \dots & \Psi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix}\end{aligned}\quad (9.2)$$

Slater-determináns alakban, ahol a $\Psi_1(1), \Psi_2(2), \dots, \Psi_i(i), \dots$ függvények az elektronok egyrészecske spinfüggvényei. A Hartree-Fock módszerben azokat az egyrészecske spinfüggvényeket keressük, amelyekre az

$$E = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (9.3)$$

energia középérték minimális. A $\Phi_i(i)$ egyrészecske spinfüggvényekről feltehetjük, hogy ortogonálisak.

Ugyanis tegyük fel, hogy a (9.3) energia minimális az egymásra nem ortogonális $\Psi_1(1), \Psi_2(2), \dots, \Psi_i(i), \dots$ egyrészecske függvényekből felépített (9.2) Slater-determináns esetén. Az $L = \{L_{ij}\}$ lineáris transzformáció segítségével készítsük el a $\Psi'_i = \sum_{k=1}^n \Psi_k L_{ki}$ ortogonális egyrészecske függvényeket. Ekkor

$$\begin{aligned}\Phi' &= \hat{A}_n \Psi'_1(1)\Psi'_2(2)\dots\Psi'_n(n) = \begin{vmatrix} \Psi'_1(1) & \Psi'_2(1) & \dots & \dots & \Psi'_n(1) \\ \Psi'_1(2) & \Psi'_2(2) & \dots & \dots & \Psi'_n(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \Psi'_1(n) & \Psi'_2(n) & \dots & \dots & \Psi'_n(n) \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \dots & \Psi_n(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \dots & \Psi_n(2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \Psi_1(n) & \Psi_2(n) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & \dots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & \dots & L_{2n} \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ L_{n1} & L_{n2} & \dots & \dots & L_{nn} \end{vmatrix} = \Phi C\end{aligned}\quad (9.4)$$

Tehát ha ismerjük a nemortogonális egyrészecske függvényekből felépített Φ' Slater-determinást, az ortogonalizációval kapott Φ determináns csak egy komplex számmal való szorzóval különbözik tőle, és így nem ír le új fizikai állapotot. Ezért a Hartree-Fock-módszerben az

$$\begin{aligned}E_{HF} &= \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} = \\ &= \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle + \hat{H}(0)\end{aligned}\quad (9.5)$$

energia kifejezés minimumát keressük a

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (9.6)$$

ortogonalitási feltételek mellett. Itt alkalmaztuk a

$$\langle \Psi_i(1) | \hat{H}(1) | \Psi_i(1) \rangle = \int \Psi_i^*(1) \hat{H}(1) \Psi_i(1) d1 \quad (9.7)$$

és

$$\langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_i \Psi_j \rangle = \int \int \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d1 d2 \quad (9.8)$$

jelöléseket. Ezt a variációs feladatot a mechanikából már ismert Lagrange-féle multiplikátor módszerrel oldjuk meg. Tehát az E_{HF} helyett az

$$\varepsilon_{HF} = E_{HF} - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (9.9)$$

mennyiséget variáljuk a (9.6) feltételek mellett és az ε_{ij} paraméterek a Langrange-féle multiplikátorok. Elkezdve a variációt, írhatjuk:

$$\delta \varepsilon_{HF} = \delta E_{HF} - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \delta \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad (9.10)$$

Ebből

$$\sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \delta \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \delta \Psi_i | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_i | \delta \Psi_j \rangle) \quad (9.11)$$

A δE_{HF} tagjai pedig így alakulnak:

$$\sum_i \delta \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle = \sum_i \langle \delta \Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \sum_i \langle \Psi_i | \hat{H}(1) | \delta \Psi_i \rangle \quad (9.12)$$

és

$$\begin{aligned} & \delta \left\{ \sum_{i,j} \frac{1}{2} \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle \right\} = \\ & = \sum_{i,j} \left\{ \frac{1}{2} \langle \delta \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \delta \Psi_i \Psi_j \rangle + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2} \langle \Psi_i \delta \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \delta \Psi_j \rangle \right\} = \\ & = \sum_{i,j} \left\{ \langle \delta \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle + \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \delta \Psi_i \Psi_j \rangle \right\} \end{aligned} \quad (9.13)$$

Most lássuk be, hogy $\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}$, vagyis az ε mátrix önadjungált. Ehhez azt fogjuk kihasználni, hogy ε_{HF} valós, mert E_{HF} valós, és a variálás is valós értékekre történik. Így $\varepsilon_{HF} = \varepsilon_{HF}^*$ és $E_{HF} = E_{HF}^*$. Tehát igazak a következő, egymásból következő azonosságok:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{HF} &= \varepsilon_{HF}^* \\
E_{HF} - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) &= E_{HF}^* - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji}^* (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle^* - \delta_{ij}) \\
&= - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) = - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji}^* (\langle \Psi_j | \Psi_i \rangle - \delta_{ij}) \\
&= - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) = - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij}^* (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ji}) \\
&= - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) = - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij}^* (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (9.14) \\
&\quad - \sum_{i,j} \varepsilon_{ji} (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle) = - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij}^* (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle) \\
\sum_{i,j} (\varepsilon_{ij}^* - \varepsilon_{ji}) \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle &= 0 \\
(\varepsilon_{ij}^* - \varepsilon_{ji}) \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle &= 0 \\
\varepsilon_{ij}^* &= \varepsilon_{ji}
\end{aligned}$$

Ezek után (9.11), (9.12) és (9.13) alapján a $\delta\varepsilon_{HF} = 0$ kifejezés így alakul:

$$\begin{aligned}
&\sum_i \langle \delta\Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \sum_{ij} \langle \delta\Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle \delta\Psi_i | \Psi_j \rangle + \\
&\sum_i \langle \Psi_i | \hat{H}(1) | \delta\Psi_i \rangle + \sum_{ij} \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \delta\Psi_i \Psi_j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle \Psi_i | \delta\Psi_j \rangle = \\
&\sum_i \langle \delta\Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \sum_{ij} \langle \delta\Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle \delta\Psi_i | \Psi_j \rangle + C.C. = 0 \quad (9.15)
\end{aligned}$$

A korábbi megjegyzésünk alapján a mennyiség komplex konjugáltja ($C.C.$) elhagyható. Így a $\delta\varepsilon_{HF} = 0$ egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$\sum_i \langle \delta\Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \sum_{ij} \langle \delta\Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle - \sum_{ij} \varepsilon_{ji} \langle \delta\Psi_i | \Psi_j \rangle = 0 \quad (9.16)$$

Ebben a kifejezésben formálisan kiemelve a $\langle \delta\Psi_i |$ függvényt, kapjuk a következő

kifejezést:

$$\sum_i \langle \delta \Psi_i | \left\{ \left\{ \hat{H}(1) + \sum_j \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle \right\} | \Psi_i \rangle - \sum_j \varepsilon_{ji} | \Psi_j \rangle \right\} = 0 \quad (9.17)$$

Mivel $\delta \Psi_i$ tetszőleges lehet, a következő egyenletre jutunk:

$$\left\{ \hat{H}(1) + \sum_j \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle \right\} | \Psi_i \rangle = \sum_j \varepsilon_{ji} | \Psi_j \rangle \quad (9.18)$$

Vezessük be a

$$\hat{h}(1) = \hat{H}(1) + \sum_j \langle \underbrace{\Psi_j}_{i'} | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle \quad (9.19)$$

operátort, melyben a

$$\langle \underbrace{\Psi_j}_{i'} | \frac{1}{r_{12}} | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle = \int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) d2 \quad (9.20)$$

$$\langle \underbrace{\Psi_j}_{i'} | \frac{1}{r_{12}} | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle | \Psi_i \rangle = \int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d2 \quad (9.21)$$

és

$$\langle \Psi_{i'} | \langle \underbrace{\Psi_j}_{i'} | \frac{1}{r_{12}} | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle | \Psi_i \rangle = \int \Psi_{i'}^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d1 d2 \quad (9.22)$$

értelmű jelölést alkalmaztuk. Ennek segítségével a Hartree–Fock-egyenlet a következő alakban is felírható:

$$\hat{h} = \hat{h}(1) \Psi_i(1) = \sum_{j=1} \varepsilon_{ji} \Psi_j(1) \quad i=1,2,\dots,n \quad (9.23)$$

Legyen $\Psi = (\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n)$ egy sorvektor és $\varepsilon = (\varepsilon_{ij})$ egy mátrix. Így a Hartree–Fock-egyenlet írható a $\hat{h}\Psi = \Psi\varepsilon$ alakban.

Mivel ε önadjungált, az $\mathbf{u}^+ \varepsilon \mathbf{u} = \varepsilon$ transzformációval diagonális alakra hozható, ahol \mathbf{u} unitér transzformáció. Bebizonyítható az is, hogy a \hat{h} operátor alakja nem változik a $\Psi_i(1)$ függvények tetszőleges unitér transzformációjának hatására. Így ha $\Psi = \Psi' \mathbf{u}^+$, akkor érvényesek a következő átalakítások:

$$\begin{aligned} \hat{h} \Psi' \mathbf{u}^+ &= \Psi' \mathbf{u}^+ \varepsilon \\ \hat{h} \Psi' &= \Psi' \mathbf{u}^+ \varepsilon \mathbf{u} \\ \hat{h} \Psi' &= \Psi' \varepsilon' \end{aligned} \quad (9.24)$$

Ez utóbbi egyenletet hívják kanonikus Hartree–Fock-egyenletnek. Mivel az ε' mátrix diagonális, a kanonikus Hartree–Fock-egyenlet a következő alakban is felírható:

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1) \quad i=1,2,\dots,n \quad (9.25)$$

10. fejezet

A megszorítás nélküli Hartree–Fock-egyenletek megoldásainak tulajdonságai

Miután már ismerjük azokat az egyenleteket, amelyeket ki kell elégíteni a legjobb (Hartree–Fock) egyrészecske függvényeknek. Most azt fogjuk megvizsgálni, hogy ezen függvények milyen szemléletes fizikai és matematikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Ezt a tulajdonságokat szokták felhasználni a számítási eredmények értelmezésében és magyarázatában.

10.1. Jelölések és definíciók

Tekintsük a

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1) \quad i=1,2,\dots \quad (10.1)$$

kanonikus Hartree–Fock-egyenletet, ahol

$$\hat{h}(1) = \hat{H}(1) + \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle \quad (10.2)$$

és

$$\hat{H}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{a=I}^N \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad (10.3)$$

A Hartree–Fock-energiát pedig kétféleképpen is felírhatjuk:

$$\begin{aligned}
E_{HF} &= \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | \hat{H}(1) | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle = \\
&= \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i | \hat{h}(1) | \Psi_i \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j=0}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle
\end{aligned} \tag{10.4}$$

A fenti (10.2)- (10.4) egyenletekből azt látjuk, hogy a $\hat{h}(1)$ Hartree–Fock-operátor és az E_{HF} Hartree–Fock-energia felírásához csak n sajátfüggvényre van szükségünk. A $\hat{h}(1)$ operátornak azonban több mint n sajátértéke is lehet. A fenti operátor és energia kiszámításához felhasznált $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n$ sajátfüggvényeket betöltött pályáknak nevezzük, és a többi $\Psi_{n+1}, \dots, \Psi_p, \dots$ sajátfüggvény neve pedig virtuális pálya. Megállapodás szerint a betöltött pályákat i, j betűkkel, a virtuális pályákat pedig p, q betűkkel jelöljük. Ha tetszőleges pályáról beszélünk, vagyis nem akarjuk hangsúlyozni, hogy betöltött vagy virtuális pályáról van szó, akkor a jele k, l .

10.2. A kanonikus Hartree–Fock-egyenlet sajátértékeinek néhány egyszerűbb tulajdonsága

- a. Az összes ε_k sajátérték valós, ugyanis \hat{h} önadjungált.
- b. A különböző $\varepsilon_k \neq \varepsilon_l$ sajátértékhez tartozó Ψ_k, Ψ_l sajátfüggvények ortogonálisak.
- c. Ha a ε_k sajátérték ν -szeresen degenerált, vagyis ν számú lineárisan független $\Psi_{k\mu}$ sajátfüggvény tartozik hozzá, akkor a $\Psi_{k\mu}$ -k tetszőleges lineáris kombinációja is az ε_k sajátértékhez tartozó sajátfüggvény, és így a $\Psi_{k\mu}$ függvények is ortogonálissá tehetők.

10.3. A Hartree–Fock-közelítés mint elsőrendű perturbáció számítás

Tekintsük a \hat{h} Hartree–Fock-operátor összes Ψ_k sajátfüggvényét. Ezek száma akár végtelen is lehet. Minden lehetséges módon válasszunk ki ezek közül n sajátfüggvényt, és készítsük el a $\Phi_K = \hat{A}_n \Psi_{k1}(1) \Psi_{k2}(2) \dots \Psi_{kn}(n)$ Slater-determinánsokat. Az így kapott Φ_K hullámfüggvények sajátfüggvényei lesznek a

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) \tag{10.5}$$

operátornak, ahol

$$\hat{h}(i) = \hat{H}(i) + \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_{i'} | \frac{1}{r_{i2}} (1 - \hat{P}_{i2}) | \underbrace{\Psi_j}_{i'} \rangle \quad (10.6)$$

Ugyanis,

$$\hat{H}^0 \Phi_K = E_K^{(0)} \Phi_K \quad (10.7)$$

ahol $E_K^{(0)} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ki}$ a sajátérték. Most nézzük meg, hogy ez a \hat{H}^0 operátor mennyire különbözik az eredeti \hat{H} Hamilton-operátortól.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^n \hat{H}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{H}(i) + \sum_{i=1}^n \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{i2}} (1 - \hat{P}_{i2}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle - \\ &\quad - \sum_{i=1}^n \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{i2}} (1 - \hat{P}_{i2}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \quad (10.8) \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) - \sum_{i=1}^n \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{i2}} (1 - \hat{P}_{i2}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \hat{W} \end{aligned}$$

Itt

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \sum_j^n \langle \underbrace{\Psi_j}_i | \frac{1}{r_{i2}} (1 - \hat{P}_{i2}) | \underbrace{\Psi_j}_i \rangle \quad (10.9)$$

a perturbáció. A $\Psi^{(0)} = \Phi_{HF}$ Hartree–Fock-hullámfüggvény sajátfüggvénye a \hat{H}^0 Hamilton-operátornak, és a hozzá tartozó sajátérték $E_K^{(0)} = \sum_{k=1}^n \varepsilon_k$. Az energia elsőrendű perturbációjára kapjuk:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{W} | \Psi_{HF} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle - \sum_{i,j=1}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle = \quad (10.10) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \langle \Psi_i \Psi_j | \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{P}_{12}) | \Psi_i \Psi_j \rangle \end{aligned}$$

Ebből látjuk, hogy a Hartree–Fock-közelítésben egy lépésben megkaptuk az energia perturbáció számítás szerinti elsőrendű közelítését. Ugyanis

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (10.11)$$

10.4. A Brillouin-tétel

Legyen Φ_{HF} a Hartree-Fock alapállapotú hullámfüggvény Slater-determinánása. Készítsük el azt a Φ_L Slater-determinánst, amely csak 1, vagy 2-nél több virtuális pályát tartalmaz. Ekkor a Brillouin-tétel szerint:

$$\langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_L \rangle = 0 \quad (10.12)$$

A Brillouin tétel következménye, hogy bármely $\sum_i \hat{A}(i)$ egyrészecske operátor elsőrendű korrekciója eltűnik:

$$A^{(1)} = \langle \Phi_{HF} | \sum_i \hat{A}(i) | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \sum_i \hat{A}(i) | \Phi_{HF} \rangle = 0 \quad (10.13)$$

Ugyanis $\Psi^{(1)}$ olyan Slater-determinánsok lineáris kombinációja, amelyek két virtuális pályát tartalmaznak.

10.5. A Koopmans-tétel

Az ε_i sajátértékeknek fizikai értelmet adhatunk. Legyen

$$\hat{H}^{(+)} = \sum_{i=1}^{n-1} \hat{H}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^{n-1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (10.14)$$

az $(n-1)$ elektront tartalmazó rendszer Hamilton-operátora. Készítsük el a következő, $(n-1)$ elektront tartalmazó Slater-determinánst:

$$\Phi_{HF-i} = \hat{A}_{n-1} \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_{i-1}(i-1) \Psi_{i+1}(i) \dots \Psi_n(n-1) \quad (10.15)$$

Itt a Ψ_j egyrészecske függvények az n elektront tartalmazó rendszer Hartree-Fock egyrészecske függvényei. Ekkor

$$E^{i(+)} = \langle \Phi_{HF-i} | \hat{H}^{(+)} | \Phi_{HF-i} \rangle = E_{HF} - \varepsilon_i \quad (10.16)$$

Tehát, ha az $(n-1)$ elektronrendszer alapállapotú hullámfüggvényét egy olyan Slater-determinánssal közelítjük, amely az n elektromos rendszer alapállapotú Hartree-Fock megoldás alapállapotú egyrészecske hullámfüggvényeiből épül fel, úgy, hogy kihagyjuk az i -ik egyrészecske hullámfüggvényt, akkor ezen $(n-1)$ elektront tartalmazó rendszer energiáját az E_{HF} energia és a megfelelő ε_i különbsége adja. Ebben a képből a Ψ_i egyrészecske állapotban lévő elektron energiája ε_i .

Hasonló módon, ha

$$\hat{H}^{(-)} = \sum_{i=1}^{n+1} \hat{H}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^{n+1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (10.17)$$

az $(n+1)$ elektront tartalmazó rendszer Hamilton-operátora és

$$\Phi_{HF+p} = \hat{A}_{n+1} \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \Psi_p(n+1) \quad (10.18)$$

az $(n+1)$ elektront tartalmazó rendszer alapállapotú hullámfüggvényének azon közelítése, amely az n elektronos rendszer Hartree–Fock alapállapotú egyrészecske függvényeit és p -ik virtuális egyrészecske hullámfüggvényt tartalmazza, akkor a megfelelő alapállapotú energia:

$$E^{p(-)} = \langle \Phi_{HF+p} | \hat{H}^{(-)} | \Phi_{HF+p} \rangle = E_{HF} + \varepsilon_p \quad (10.19)$$

Az ε_i neve ionizációs potenciál és a ε_p pedig az elektronaaffinitás.

10.6. A Hartree–Fock-módszer nyílthéjű rendszerekre

Az (10.1) kanonikus Hartree–Fock-egyenletek ε_i különböző sajátértékeinek megfelelő állapotokat nevezzük héjaknak. Előfordulhat, hogy ugyanahhoz a sajátértékhez több sajátfüggvény is tartozik. Azokat az elektronrendszereket hívjuk zárthéjű rendszereknek, amelyeknél ha valamely héj egy sajátfüggvénye szerepel a Hartree–Fock-mátrix felépítésében, akkor ezen héj összes sajátfüggvényét is felhasználtuk \hat{h} -ban. Ha ez nem igaz, akkor beszélünk nyílthéjű rendszerekről. A nyílthéjű rendszerek vizsgálatának külön irodalma van. Itt csak néhány tájékoztató megjegyzést teszünk.

Tehát akkor kapunk nyílthéjű rendszert, amikor valamely héj vagy héjak nem minden egyrészecske függvényét szerepeltetjük a Slater-determinánsban. Vannak olyan rendszerek, amelyek nem is írhatók le zárthéjű determinánssal. Ezen rendszereket csak determinánsok lineáris kombinációjával lehet megadni. A determinánsokban a nyílt héj mindegyik egyrészecske függvényét kell szerepeltetni azonos súllyal.

Ha az egy determinánssal kapható számolási eredményeket pontosabbá akarjuk tenni, akkor a hullámfüggvényt Slater-determinánsok lineáris kombinációjaként írjuk fel. Az együtthatókat ismét variációs számítással határozhatjuk meg.

11. fejezet

Megszorítást tartalmazó Hartree–Fock és Hartree–Fock–Roothaan-módszer

Eddig a Hartree–Fock-módszerben szereplő egyrészecske függvényekről csak azt tételeztük fel, hogy spinpályák. Azzal sem foglalkoztunk, hogy a gyakorlatban hogyan oldjuk meg a rájuk vonatkozó egyenleteket. A gyakorlati számolások azt mutatták meg, hogy az egyrészecske függvényekre további megszorításokat tehetünk. Ezzel kapjuk a megszorítást tartalmazó Hartree–Fock-módszert. A Hartree–Fock–Roothaan-módszerben pedig azt is megmondjuk, hogy ezen egyrészecske függvények milyen, előre megadott bázisfüggvények lineáris kombinációjaként adódjanak. Hagyományosan az így kapott módszert hívják *ab initio* módszernek, ugyanis a kezdeti Hamilton-operátorból indulunk ki és matematikailag kézben tartjuk a számolásokat. Nem *ab initio* módszerek például a félempirikus módszerek, amelyekben bizonyos integrálokat elhagyunk, másokat empirikus formulákkal és paraméterekkel közelítünk. Újabban a majd később ismertetendő sűrűség funkcionális módszereket is *ab initio* módszernek hívják. A fejezet vége felé bemutatjuk a sorfejtésekben alkalmazott bázisfüggvényeket, majd említést teszünk a Hartree–Fock-módszeren túllépő eljárásokról is.

11.1. Megszorítást tartalmazó Hartree–Fock-módszer zárthéjú rendszerekre

Az (10.1) kanonikus Hartree–Fock-egyenletek ε_i különböző sajátértékeinek megfelelő állapotokat nevezzük héjaknak. Előfordulhat, hogy ugyanahhoz a sajátértékhez több sajátfüggvény is tartozik. Azokat az elektronrendszereket

hívjuk zárthéjú rendszereknek, amelyeknél ha valamely héj egy sajátfüggvénye szerepel a Hartree–Fock-mátrix felépítésében, akkor ezen héj összes sajátfüggvényét is felhasználtuk \hat{h} -ban. Ha ez nem igaz, akkor beszélünk nyílthéjú rendszerekről.

A $2n$ elektront tartalmazó zárthéjú elektronrendszer közelítő hullámfüggvényét keressük

$$\Phi_{HF} = \hat{A}_{2n} \phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\dots\phi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\phi_n(2n)\beta(2n) \quad (11.1)$$

alakban. Itt feltettük, hogy a spinpályákban mindegyik ϕ_i tértől függő rész szerepel egyszer α és egyszer β spinnel is. Az (11.1) ϕ_i tértől függő egyrészecske függvényeit ismét variáció számítással határozhatjuk meg. Most már nem részletezzük a számolásokat, csak a végeredményt adjuk meg, amely szerint a ϕ_i függvényeket a

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i(1) \quad i=1,2,\dots \quad (11.2)$$

Hartree-Fock-egyenletek adják, ahol az \hat{F} Fock-operátor alakja:

$$\hat{F} = \hat{H}^{core}(1) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (11.3)$$

és

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{a=I}^N \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad (11.4)$$

A \hat{J}_j operátor a Coulomb-kölcsönhatást, a \hat{K}_j operátor pedig a kicserélődési kölcsönhatás. A definíciós egyenleteik a következők:

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \quad (11.5)$$

és

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j(1) \quad (11.6)$$

Az E_{HF} energia a következő alakban írható fel:

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= \sum_{i=1}^n (\varepsilon_i + H_{ii}) \end{aligned} \quad (11.7)$$

ahol

$$H_{ii} = \int \phi_i^*(1) \hat{H}(1) \phi_i(1) d\tau_1 \quad (11.8)$$

$$J_{ij} = \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (11.9)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_j(1) d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (11.10)$$

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11.11)$$

11.2. A Roothaan-féle egyenletek

A Roothaan-féle módszer esetén a Hartree–Fock-közelítés ϕ_i egyrészecske függvényeit adott egyrészecske függvények lineáris kombinációjaként állítjuk elő. Ha ezen adott egyrészecske függvények atomi pályák, akkor az atomi pályák lineáris kombinációjának a módszerét kapjuk (Linear Combination of Atomic Orbitals = LCAO).

Tehát keressük az egyrészecske függvényeket

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (11.12)$$

alakban, ahol m az atomi pályák száma és χ_{μ} a μ -ik atomi pálya. A $c_{\mu i}$ együtthatókat a már korábban is ismerttetett variáció számítással lehet meghatározni. A kapott egyenletek neve Hartree–Fock–Roothaan-egyenletek. Mielőtt ezeket ismertetnénk, megadunk néhány integrált és összefüggést, amelyek a bázisfüggvények ismeretében kiszámolhatók és segítségükkel adhatók meg a keresett egyenletek. Az

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (11.13)$$

kifejezés neve átfedési integrál. Az atommagok terében mozgó egyetlen elektronra vonatkozó

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{a=I}^N \frac{Z_a}{r_{1a}} \quad (11.14)$$

atomtörzsi Hamilton-operátor mátrixelemeire jön:

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{H}^{core} \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (11.15)$$

Szükségünk van még a

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \int \chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_\lambda^*(2)\chi_\sigma(2)d\tau_1d\tau_2 = [\mu\lambda|\nu\sigma] \quad (11.16)$$

többszintű integrálokra és a

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (11.17)$$

kötésrend mátrixra. Ezek után a Coulomb-kölcsönhatás és a kicserélődési kölcsönhatás J_{ij} és K_{ij} mátrixelemei a

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda i}^* c_{\nu j} c_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (11.18)$$

és

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda i}^* c_{\nu j} c_{\sigma j} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (11.19)$$

alakot vesznek fel.

A Hartree–Fock–Roothaan-egyenletek így a következők:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (11.20)$$

és

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right\} \quad (11.21)$$

a Hartree–Fock–Roothaan-matrixelem. Az E_{HFR} energiát pedig a

$$E_{HFR} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right\} \quad (11.22)$$

formula adja.

11.3. A bázisfüggvények kiválasztása

A fenti Hartree–Fock–Roothaan-módszerben a bázisfüggvényeket többféle módon is meg lehet választani. Ez a választás általában függ a feladatban szereplő atomok számától és az elérni kívánt pontosságtól. Atomok és molekulák tárgyalásánál a két leggyakrabban használt bázis a Slater-típusú függvények (Slater Type Orbital = STO) és a Gauss-típusú függvények (Gauss Type Orbital = GTO).

A Slater-típusú függvények

A Slater-típusú függvények alakja a következő:

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}_a) = R_n(r_a)Y_l^m(\theta_a, \phi_a), \quad l < n, n = 1, 2, 3, \dots \quad (11.23)$$

Ezek radiális része

$$R_n(r_a) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}[(2n)!]^{-\frac{1}{2}}r_a^{n-1}\exp[-\zeta r_a] \quad (11.24)$$

ahol $\mathbf{r}_a = \mathbf{r} - \mathbf{R}_a$ és $\mathbf{R}_a = (X_a, Y_a, Z_a)$ rendszerint az egyik mag helyzete. Azt mondjuk, hogy a bázisfüggvény az $\mathbf{R}_a = (X_a, Y_a, Z_a)$ helyen lévő atomon van centrálva.

A Slater-típusú függvények jól írják le az elektronok tulajdonságait az $r_a \rightarrow 0$ és az $r_a \rightarrow \infty$ határesetekben is. Jelölésükre a hidrogénatom pályáihoz hasonlóan az n fő- és l mellékkvantumszámokat használjuk.

Az $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ értékek jelölése rendre s, p, d, f, g, \dots

A Gauss-típusú függvények

A számítások megkönnyítése céljából bevezették a

$$\gamma_{uvw}(\mathbf{r}_a) = x_a^u y_a^v z_a^w \exp[-\alpha r_a^2] \quad (11.25)$$

Gauss-típusú függvényeket is, ahol az u, v, w kitevők pozitív egész számok, illetve zérusok.

A Gauss-típusú függvények előnye, hogy a velük képzett integrálok könnyebben számolhatók ki, mint a Slater-típusú függvények ugyanilyen integráljai. Hasznos tulajdonságuk, hogy a $\gamma_{000}(\mathbf{r}_a)$ pályák integráljaiból a $\gamma_{uvw}(\mathbf{r}_a)$ pályák integráljai az X_a, Y_a, Z_a szerinti deriválásokkal kiszámíthatók. Hátrányuk, hogy $r_a = 0$ helyen nincs csúcsuk és r_a növekedésével túl gyorsan válnak zérussá.

A Gaussian lobe függvényeket akkor kapjuk, ha valamennyi bázisfüggvényt a

$$\gamma_i(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \exp[-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2] \quad (11.26)$$

függvények $\sum_i a_i \gamma_i$ lineáris kombinációjával fejezzük ki.

Gyakori módszer, hogy az egyes STO-kat GTO-k lineáris kombinációjával állítják elő:

$$\chi_{STO} = \sum_i d_i \chi_{iGTO} \quad (11.27)$$

Az így definiált bázist hívják kontrahált bázisnak. A használt d_i együtthatók előzetesen ki vannak számolva és táblázatokban vannak tárolva. Ebben a bázisban egyesítve vannak a Slater-típusú és Gauss-típusú függvények előnyei. A χ_{iGTO} függvények a primitív Gauss-függvények.

Valós bázisfüggvények

Az (11.22) egyenlettel megadott STO bázisfüggvények komplexek, mivel az Y_l^m gömbfüggvények komplex függvények. Atomok és molekulák tárgyalásakor van lehetőség arra, hogy a komplex bázisfüggvényekről áttérjünk valósakra, ha kihasználjuk az

$$\begin{aligned} Y_l^a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_l^m + Y_l^{-m}) \\ Y_l^b &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_l^m - Y_l^{-m}) \end{aligned} \quad (11.28)$$

összefüggéseket. Így az

$$Y_0^0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (11.29)$$

adja az

$$s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (11.30)$$

függvényt. A p függvényeket az

$$\begin{aligned} Y_1^0 &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ Y_1^1 &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp[i\phi] \\ Y_1^{-1} &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp[-i\phi] \end{aligned} \quad (11.31)$$

a gömbfüggvények adják a

$$\begin{aligned} p_x &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \\ p_y &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \sin \phi \\ p_z &= \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \cos \phi \end{aligned} \quad (11.32)$$

alakban. A d függvényeket pedig a

$$\begin{aligned} Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\ Y_2^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp[\pm i\phi] \\ Y_2^{\pm 2} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin^2 \theta \exp[\pm 2i\phi] \end{aligned} \quad (11.33)$$

gömbfüggvényekből kapjuk a

$$\begin{aligned}
 d_{z^2} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (1 - 3 \cos^2 \theta) \\
 d_{xz} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos[\phi] \\
 d_{yz} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin[\phi] \\
 d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos[2\phi] \\
 d_{xy} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin[2\phi]
 \end{aligned} \tag{11.34}$$

alakban.

A fenti jelölésekről megjegyezzük, hogy a $p_{f(x,y,z)}$ és a $d_{f(x,y,z)}$ függvények függése a θ és ϕ változóktól ugyanaz, mint a megfelelő $f(x, y, z)$ függvényé.

Néhány, gyakran használt jelölés

A minimális bázisban (minimal basis set) atomonként a lehető legkevesebb bázisfüggvényt alkalmazzuk abból a célból, hogy leírassuk az atom betöltött atomi pályáit. Az úgynevezett kétszeres zéta (double zeta vagy DZ) bázis az atomi pályákat megkétszerezi. Hasonlóan a TZ , QZ , PZ bázisban a függvények száma három, négy illetve ötszöröse a minimális bázis függvényeinek.

Az $STO - NG$ bázisban minden minimális atompályát N darab primitív Gauss-függvénnyel fejtünk sorba. A felhasított vegyérték (split valence) bázisban a belső héjak egyszeres zéta, a vegyértékhéjak DZ vagy TZ minőségűek.

A $K - LMG$ bázisban a belső héjakat K Gauss-függvénnyel fejtjük sorba. A vegyértékhéjban dupla zéta van és az egyes bázisfüggvényeket L illetve M Gauss-al fejtjük sorba.

Polarizációs függvényeket használunk, amikor d típusú függvényeket adunk a 2-nél nagyobb atomszámú függvényekhez (jele: $(*)$), illetve ha ezen kívül a H és He atomok függvényeit kiegészítjük p típusú függvényekkel is, akkor jele: $(**)$.

Atomi pályák hibridizációja

Eddigi megfontolásaink során feltételeztük, hogy az LCAO MO-k felépítésében szereplő AO-k egyszerű s , p , d , stb. ... pályák. A többatomos molekulák elméleti tárgyalása vezetett arra a felismerésre, hogy bizonyos, a geometriai

és az elektronszerkezetet jellemző modell könnyebben kezelhető, ha a többatomos molekulák egyes kötéseit olyan kétcentrumos LCAO MO-kal írjuk le, amelyekben az egyes AO-kat az eddig használt s, p_x, p_y, p_z stb. függvények lineáris kombinációja útján állítjuk elő. Az ilyen AO-kat nevezik hibrid (kevert) atompályáknak. Az $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronkonfigurációjú szénatomnak a következő hibridizációi ismertek:

Az sp^3 hibridizáció gyémántban

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \\ \sigma_2 &= \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z) \\ \sigma_3 &= \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \\ \sigma_4 &= \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)\end{aligned}\tag{11.35}$$

Az sp^2 hibridizáció grafitban

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s + \sqrt{\frac{2}{3}}p_x \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y \\ \sigma_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y\end{aligned}\tag{11.36}$$

Az sp hibridizáció acetilénben (C_2H_2)

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_x) \\ \sigma_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_x)\end{aligned}\tag{11.37}$$

Az sp^n hibridizáció az $\mathbf{u}=(u_x, u_y, u_z)$ egységvektor irányában

$$\sigma = \left\{ \frac{1}{\sqrt{1+n}} \right\} (s + \sqrt{n}(p_x u_x + p_y u_y + p_z u_z))\tag{11.38}$$

12. fejezet

Néhány példa a Hartree-Fock egyenletre

1. Mutassuk meg, hogy He atom esetén a szingulett alapállapot szorzat hullámfüggvény variálásával a Hartree-Fock egyenletet kapjuk!

megoldás:

Általánosságban a megszorításos kanonikus Hartree-Fock egyenleteknek a következő alakja atomi egységekben:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \varphi_i(\mathbf{r}) + 2 \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi_i(\mathbf{r}) \\ & - \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'^3 = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (12.1)$$

A He atom alapállapota esetében az egyrészecske állapotokat jelölő indexek csak egy értéket vehetnek fel, ezért ezeket el is hagyjuk. Ebben az esetben a fenti 12.1 Hartree-Fock egyenletben az utolsó, úgynevezett kicserélődési tag éppen kiejti a Hartree tag felét, tehát az alapállapot HF egyenlete He atomra a következő alakú lesz:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) + \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^* \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}), \quad (12.2)$$

ahol feltételeztük, hogy a He atom magja az origóban helyezkedik el.

Most írjuk fel az alapállapotot a variációs számítás segítségével. A hullámfüggvényt a következő alakban keressük:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}') \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1) \chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (12.3)$$

A He atom Hamilton-operátora atomi egységekben:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (12.4)$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = \quad (12.5a)$$

$$= -\langle \varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle \quad (12.5b)$$

Variáljuk az alapállapot energiát 12.5b számú kifejezését φ^* szerint, és mellékfeltételként rójuk ki a φ egyrészecske függvény normáltságát: $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$.

$$\delta E = -\langle \delta \varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \delta \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + 2 \left\langle \delta \varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle - \lambda(\langle \delta \varphi | \varphi \rangle - 1) = 0 \quad (12.6)$$

Az előző egyenlet alapján az energia δE elsőrendű variációja akkor tűnik el, ha a következő egyenlet teljesül:

$$-\Delta \varphi(\mathbf{r}) - 2\frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^* \varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi(\mathbf{r}) = \lambda \varphi(\mathbf{r}), \quad (12.7)$$

amely $\lambda = 2\varepsilon$ választással éppen megegyezik a He atom 12.2 számú HF egyenletével.

2. Írjuk fel a Hartree-Fock egyenleteket az elsőrendű redukált sűrűség mátrix segítségével!

megoldás:

Ha a sokelektronos hullámfüggvény $\{\varphi_i\}$ kétszeresen betöltött egyelektron hullámfüggvényekből alkotott Slater determináns alakban adott, akkor az egyelektronos redukált sűrűségmátrix a következő alakú lesz:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{j \in occ.} \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}'). \quad (12.8)$$

A 12.1 számú Hartree-Fock egyenletben könnyen felismerhetjük a fenti sűrűségmátrixot:

$$-\frac{1}{2}\Delta \varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \varphi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \varphi_i(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{(1)}(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'^3 = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}).$$

3. A Moshinsky atom esetében két harmonikus potenciálban mozgó részecske harmonikus potenciállal hat kölcsön egymással. A probléma Hamilton-operátorát a következőképpen adhatjuk meg:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2(r_1^2 + r_2^2) + \frac{1}{2}m\omega^2(r_1 - r_2)^2 \quad (12.9)$$

Határozzuk meg az egzakt és a Hartree-Fock alapállapot energiát!

megoldás:

Egzakt megoldás:

Vezessük be az $r = r_1 - r_2$ relatív és $R = r_1 + r_2$ összeg koordinátákat és a hozzájuk tartozó impulzusokat: $p = p_1 - p_2$, $P = p_1 + p_2$. Írjuk fel az impulzusoperátorokat az új koordináták segítségével:

$$p_1 = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial R}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial r_1} \frac{\partial}{\partial r} \right) = P + p \quad (12.10)$$

$$p_2 = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial R}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial r}{\partial r_2} \frac{\partial}{\partial r} \right) = P - p \quad (12.11)$$

A Hamilton-operátort a következőképpen írhatjuk fel:

$$H = \frac{P^2}{m} + \frac{p^2}{m} + \frac{1}{4}m\Omega^2(R^2 + r^2) + \frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (12.12)$$

A fenti operátor nyilvánvalóan szeparálható két független harmonikus oszcillátor Hamilton-operátorának az összegére:

$$H = 2 \left(\frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\frac{\Omega}{2} \right)^2 R^2 \right) + 2 \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m \left(\left(\frac{\Omega}{2} \right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2 \right) r^2 \right) \quad (12.13)$$

A megoldásokat szorzatalakban írhatjuk fel:

$$\Psi_{n,m}(r_1, r_2) = \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2), \quad (12.14)$$

ahol ψ és ϕ a harmonikus oszcillátor megoldásai.

$$\psi_n(r) = 1/N e^{-\left(\frac{r}{X_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{X_0}\right), \quad X_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\Omega}} \quad (12.15)$$

$$\phi_n(r) = 1/N e^{-\left(\frac{r}{x_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{x_0}\right) \quad (12.16)$$

$$x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}, \quad \omega_0 = \sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (12.17)$$

Szem előtt tartva, hogy a teljes hullámfüggvénynek antiszimmetrikusnak kell lenni, az antiszimmetrikus $S = 0$ spin részhez szimmetrikus térbeli rész tartozik, míg a szimmetrikus $S = 1$ állapothoz a térbeli résznek antiszimmetrikusnak kell lennie:

$$\begin{aligned} S = 0 \quad \Psi_{n,m}(r_1, r_2) &= \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad m \text{ even} \\ S = 1 \quad \Psi_{n,m}(r_1, r_2) &= \psi_n(r_1 + r_2)\phi_m(r_1 - r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right) \quad m \text{ odd} \end{aligned}$$

Az állapotokhoz tartozó energiát a következőképpen kaphatjuk meg:

$$E_{n,m} = \frac{1}{2}(2n+1)\hbar\Omega + (2m+1)\hbar\sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (12.18)$$

Hartree-Fock megoldás

Keressük az $S = 0$ szingulet alapállapotot:

$$\Phi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (12.19)$$

Miután szingulet állapotban a két részecskének ellenkező spinje van, nincsen közöttük kicserélődés, és a HF egyenletet a következőképpen írhatjuk fel:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle \phi | (r - r')^2 | \phi \rangle \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (12.20)$$

A HF egyenleteket önkonzisztens iterációval oldhatjuk meg. Kezdő egyrészeske hullámfüggvénynek válasszuk a kölcsönhatás mentes megoldást.

Ekkor

$\langle \phi | r | \phi \rangle = 0$, $\langle \phi | r^2 | \phi \rangle = \frac{x_0^2}{2}$, ahol $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\Omega}}$. Helyettesítsük be a HF egyenletbe:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (12.21)$$

vagyis:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(\Omega^2 + \omega^2) r^2 \right) \phi_i(r) = (\varepsilon_i - \frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2) \phi_i(r) \quad (12.22)$$

Az első iteráció után tehát egy olyan harmonikus oszcillátor Schrödinger-egyenletét kaptuk, amelynek sajátfrekvenciája $\omega_0 = \sqrt{\Omega^2 + \omega^2}$ és az energiája eltolódott $\frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2$ -tel.

13. fejezet

Tömegközéppont mozgásának leválasztása és az atomok elektronszerkezete

Kvantummechanikai bevezető előadásokban a hidrogénatom tárgyalása során fel szoktuk tételezni, hogy a proton tömege sokkal nagyobb az elektron tömegénél, és gyakorlatilag végtelennek tekinthető. A koordináta rendszer origóját a protonra helyezzük. Most azzal foglalkozunk, hogy ez a közelítés mennyire jogos atomok és molekulák esetén. Majd az atomok elektronrendszerének leírásakor használatos általános fogalmakat ismertetjük. Röviden foglalkozunk az atomok periódusos rendszerével is.

13.1. A tömegközéppont mozgásának a leválasztása

Írjuk fel ismét az n elektront és N atommagot tartalmazó rendszer Hamilton-operátorát a következő alakban:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nucn} + \hat{T}_e + \hat{V}^B = \hat{T}_{nucn} + \hat{H}_e \quad (13.1)$$

a Hamilton-operátor,

$$\hat{T}_{nuc} = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a = - \sum_{a=I}^N \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_a^2 \quad (13.2)$$

a magok kinetikus energiája,

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (13.3)$$

az elektronok kinetikus energiája,

$$\hat{V}_B = - \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N \frac{e^2 Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_{j>i}^n \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} + \sum_{b>a}^N \sum_{a=I}^{N-1} \frac{e^2 Z_b Z_a}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|} \quad (13.4)$$

a potenciális energia, és

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}^B \quad (13.5)$$

a már korábban definiált \hat{H}_e operátor.

Vezessük be a rendszer súlypontjának \mathbf{R} koordinátáját az

$$\mathbf{R} = \frac{\sum_{a=I}^N m_a \mathbf{r}_a + \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i}{M} \quad (13.6)$$

alakban, ahol $M = \sum_{a=I}^N m_a + n$. Az \mathbf{r}_i $i = 1, \dots, n$ elektronkoordináták és az \mathbf{r}_a $a = I, \dots, N$ magkoordináták helyett vezessük be a következő relatív koordinátákat a fenti súlyponti koordináta mellett. Ekkor kapjuk az

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_i &= \mathbf{r}_i - \mathbf{R} & (i=1, \dots, n) \\ \mathbf{r}'_a &= \mathbf{r}_a - \mathbf{R} & (a=I, \dots, N-1) \\ \mathbf{r}'_N &= \mathbf{R} \end{aligned} \quad (13.7)$$

koordinátákat. Ezen koordinátákban a Hamilton-operátor alakja:

$$\hat{H}' = \hat{H}^K + \hat{H}^B \quad (13.8)$$

ahol

$$\begin{aligned} \hat{H}^K &= - \frac{1}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} \\ \hat{H}^B &= \hat{T}'_{nuc} + \hat{T}'_e + \hat{V}^B \\ \hat{T}'_{nuc} &= - \frac{1}{2} \sum_{a=I}^{N-1} \left\{ \frac{1}{m_a} - \frac{1}{M} \right\} \Delta'_a + \frac{1}{2M} \sum_{a,b=I, a \neq b}^{N-1} \nabla'_a \nabla'_b \\ \hat{T}'_e &= - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{1} + \frac{1}{M} \right\} \Delta'_i + \frac{1}{2M} \sum_{i,j=1, i \neq j}^n \nabla'_i \nabla'_j \end{aligned} \quad (13.9)$$

Most keressük a

$$\begin{aligned} \hat{H}' \Psi &= E \Psi \\ (\hat{H}^K + \hat{H}^B) \Psi &= E \Psi \end{aligned} \quad (13.10)$$

Schrödinger-egyenlet megoldását

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_a) = g(\mathbf{R}) \psi^B(\mathbf{r}'_i, \mathbf{r}'_a) \quad (13.11)$$

alakban. A tömegközéppont szabad mozgására vonatkozó

$$-\frac{1}{2M}\Delta_{\mathbf{R}}g(\mathbf{R}) = E^K g(\mathbf{R}) \quad (13.12)$$

Schrödinger-egyenlet megoldását rögtön felírhatjuk a

$$\begin{aligned} g(\mathbf{R}) &= \exp[i\mathbf{P}\mathbf{R}] \\ E^K &= \frac{1}{2M}\mathbf{P}^2 \end{aligned} \quad (13.13)$$

formulákkal. Az többi atommagra és az elektronokra vonatkozó

$$\hat{H}^B \psi^B = E^B \psi^B \quad (13.14)$$

egyenletből jön a hullámfüggvény és az $E = E^K + E^B$ energia hiányzó része.

13.2. A viriáltétel

A kvantummechanikai viriáltétel szerint részecskékből álló rendszerek kötött állapotaiban a kinetikus és a potenciális energia nem független egymástól.

Tekintsük a $\hat{A} = \hat{A}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \mathbf{r}_a, \mathbf{p}_a)$ operátort. Ennek időbeli változásának középértéke a χ energia sajátállapotban

$$\langle \chi | \frac{d\hat{A}}{dt} | \chi \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle \chi | \hat{A}\hat{H} - \hat{H}\hat{A} | \chi \rangle \quad (13.15)$$

Ha ebbe az összefüggésbe behelyettesítjük $\hat{H} = \hat{H}^B$ (13.9) és az $\hat{A} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \mathbf{p}'_i - \sum_{a=I}^{N-1} \mathbf{r}'_a \mathbf{p}'_a$ értéket, a következő formulát kapjuk, melyet kvantummechanikai viriáltételnek neveznek:

$$2\langle \chi | \hat{T}' | \chi \rangle - \sum_{i=1}^n \langle \chi | \mathbf{r}'_i \nabla'_i \hat{V}^B | \chi \rangle - \sum_{a=I}^{N-1} \langle \chi | \mathbf{r}'_a \nabla'_a \hat{V}^B | \chi \rangle = 0 \quad (13.16)$$

Ha kihasználjuk, hogy \hat{V}^B a Coulomb-kölcsönhatás, akkor a fenti összefüggés a

$$2\langle \chi | \hat{T}' | \chi \rangle + \langle \chi | \hat{V}^B | \chi \rangle = 0 \quad (13.17)$$

alakra egyszerűsödik. Itt az integrálást minden koordinátára, vagyis az elektronokra és a magokra is el kell végezni. A viriáltétel alakja csak az elektronkoordinátákra való integrálás esetén:

$$2\langle \chi | \hat{T}' | \chi \rangle + \langle \chi | \hat{V}^B | \chi \rangle + \sum_{a=I}^N \mathbf{r}_a \nabla_a E_\chi(\mathbf{r}_a) = 0 \quad (13.18)$$

Itt $E_\chi(\mathbf{r}_a)$ a rendszer energiája a χ állapotban. Ha az atomok egyensúlyi helyzetben vannak, vagyis $\nabla_a E_\chi(\mathbf{r}_a) = 0$, ekkor a viriáltétel alakja:

$$2\langle\chi|\hat{T}'|\chi\rangle + \langle\chi|\hat{V}^B|\chi\rangle = 0 \quad (13.19)$$

de itt már csak az elektronkoordinátákra kell integrálni.

13.3. Az atomok állapotát jellemző fizikai mennyiségek

A fenti eredményeket atomokra alkalmazva, a magok száma $N = 1$, ezért az (13.9) egyenlet alapján most $T'_{nuc} = 0$ és

$$\hat{H}^B = \hat{H}_0 + \hat{H}_M \quad (13.20)$$

ahol

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (13.21)$$

és

$$\hat{H}_M = -\frac{1}{2M} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{1}{2M} \sum_{i,j=1, i \neq j}^n \nabla_i \nabla_j \quad (13.22)$$

A fenti egyenletekben a korábban vesszővel jelzett relatív koordinátákat ismét vesszőtlen betűkkel jelöljük. Ha feltesszük, hogy $M \rightarrow \infty$, vagyis az atommag tömegét végtelennek vesszük, akkor $\hat{H}_M \rightarrow 0$, vagyis $\hat{H}^B = \hat{H}_0$. Ez az eset felel meg annak, amikor azt mondjuk, hogy az atomok elektronrendszerének a problémáját a végtelen nagy tömegű atommagra helyezett koordináta rendszerben oldjuk meg. A következőkben olyan operátorokat keresünk, amelyek felcserélhetők egymással és a Hamilton-operátorral is. Ekkor a Hamilton-operátor sajátállapotai jellemezhetők a vele felcserélhető operátorok kvantumszámaival is, ugyanis létezik közös sajátfüggvény rendszerük.

Ha az i -ik elektron pálya impulzusmomentuma, spinje és teljes impulzusmomentuma rendre $\hat{\mathbf{l}}_i$, $\hat{\mathbf{s}}_i$ és $\hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{l}}_i + \hat{\mathbf{s}}_i$, akkor

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{l}}_i \quad (13.23)$$

az atom teljes pálya impulzusmomentum operátora,

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{s}}_i \quad (13.24)$$

az atom teljes spinjének az operátora és

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^n (\hat{\mathbf{l}}_i + \hat{\mathbf{s}}_i) \quad (13.25)$$

az atom teljes impulzusmomentum operátora. Az atom pálya, spin és teljes impulzusmomentum operátorainak a komponensei között ugyanazok a felcserélési relációk léteznek, mint az egyelektron megfelelő operátorára. Ezen kívül $\hat{\mathbf{S}}$ minden olyan operátorral felcserélhető, amely spinoperátorokat nem tartalmaz. Mivel

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{L}}^2] &= [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0 \\ [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{L}_z] &= [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{S}_z] = [\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{J}_z] = 0 \end{aligned} \quad (13.26)$$

a $\{\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ operátoroknak és a $\{\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ operátoroknak is létezik közös sajátfüggvény rendszere. Hasonlóan, mivel

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{L}}^2] &= [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0 \\ [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{L}_z] &= [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{S}_z] = [\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{J}_z] = 0 \end{aligned} \quad (13.27)$$

a $\{\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ operátoroknak és a $\{\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ operátoroknak is létezik közös sajátfüggvény rendszere.

Ez azt jelenti, hogy a $\hat{\mathbf{H}}^B$ és a $\hat{\mathbf{H}}_0$ operátor sajátállapotai egyformán jellemezhetők a $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ vagy a $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ operátorok kvantumszámaival.

Az $\hat{\mathbf{L}}^2$ és \hat{L}_z operátorok sajátértékei $\hbar^2 L(L+1)$ és $\hbar M$ ahol L a $0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ értékeket veszi fel, melyeket rendre az S, P, D, F, G, H, \dots betűkkel jelöljük, mint a hidrogénatom mellékkvantumszámát, csak a kisbetűket nagybetűkre cseréltük. Ha L adva van, akkor M az $M = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ értékeket veszi fel.

Az $\hat{\mathbf{S}}^2$ és \hat{S}_z operátorok sajátértékei $\hbar^2 S(S+1)$ és $\hbar M_S$ ahol S az $\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \dots, 2, 1, 0$ értékeket veszi fel, ha az elektronok n száma páros, és az $\frac{n}{2}, \frac{n}{2} - 1, \dots, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ értékeket, ha az n páratlan. Ha S adva van, akkor M_S az $M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S$ értékeket veszi fel.

Az $\hat{\mathbf{J}}^2$ és \hat{J}_z operátorok sajátértékei $\hbar^2 J(J+1)$ és $\hbar M_J$, ahol J az $L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$ értékeket veszi fel. Ebből látszik, hogy a J multiplicitása $(2S+1)$, ha $L \geq S$ és $(2L+1)$, ha $L < S$. Ha J adva van, akkor M_J az $M_S = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ értékeket veszi fel.

Relativisztikus közelítésben figyelembe kell még venni a

$$\sum_{i=1}^n \zeta(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{s}}_i \hat{l}_i \quad (13.28)$$

spin-pálya kölcsönhatást is. Ekkor a Hamilton-operátor alakja a következő lesz

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^B + \sum_{i=1}^n \zeta(\mathbf{r}_i) \hat{\mathbf{s}}_i \hat{l}_i \quad (13.29)$$

és nem cserélhető fel az $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$ operátorokkal, de a $\hat{\mathbf{J}}^2$ -el és a \hat{J}_z -el felcserélhető. Ezért a nemrelativisztikus közelítés csak kis spin-pálya kölcsönhatás esetén alkalmazható 0-ad rendű közelítés.

A $\{\hat{\mathbf{H}}^B, \hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$ operátorok felcserélhetők az $\hat{\mathbf{i}}$ paritás operátorral, amit az

$$\hat{\mathbf{i}}f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = f(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \dots, -\mathbf{r}_n) \quad (13.30)$$

összefüggéssel definiálunk. Ezért a $\hat{\mathbf{i}}$ paritás operátorral ábrázolt fizikai mennyiség is mozgásállandó és sajátértékei: $p = \pm 1$.

13.4. Az atomok elektronállapotainak az osztályozása

Ha a $\hat{\mathbf{H}}^B$ vagy a $\hat{\mathbf{H}}_0$ operátorok sajátállapotait az $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z, \hat{i}\}$ operátorok kvantumszámaival jellemezzük, akkor $|\rho, L, S, M, M_S, p\rangle$ a hullámfüggvény és $E_{\rho, L, S, M, M_S, p}$ a hozzátartozó sajátérték. A $\rho = 0, 1, 2, \dots$ kvantumszám hasonló szerepet játszik, mint a hidrogénatomnál az n főkvantumszám. Általában

$$E_{\rho, L, S, M, M_S, p} \neq E_{\rho', L', S', M', M'_S, p'} \quad (13.31)$$

ha a következő azonosságok közül valamelyik nem igaz:

$$\delta_{\rho, \rho'} = 1, \delta_{L, L'} = 1, \delta_{S, S'} = 1, \delta_{p, p'} = 1 \quad (13.32)$$

Tehát

$$E_{\rho, L, S, M, M_S, p} = E_{\rho, L, S, M', M'_S, p} \quad (13.33)$$

azaz rögzített ρ, L, S, p esetén az energia multiplicitása $(2L+1)(2S+1)$. Feltettük, hogy nincs külső mágneses tér.

Ha a $\hat{\mathbf{H}}^B$ vagy a $\hat{\mathbf{H}}_0$ operátorok sajátállapotait az $\{\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{i}\}$ operátorok kvantumszámaival jellemezzük, vagyis $|\rho, L, S, J, M_J, p\rangle$ a hullámfüggvény és $E_{\rho, L, S, J, M_J, p}$ a hozzátartozó sajátérték. Rögzített ρ, L, S, p esetén a multiplicitás megint $(2L+1)(2S+1)$, de a spin-pálya kölcsönhatás hatására a degeneráció részben feloldódik a különböző J szerint. Ez a finomszerkezet. Azokat az állapotokat soroljuk különböző multipliettbe, amelyekre a J különböző de L és S azonos. Ha $S \leq L$, akkor J lehetséges értékeinek a száma $2S+1$.

Ha az elektronállapotok leírhatók a fenti $|\rho, L, S, J, M_J, p\rangle$ hullámfüggvénnyel, akkor beszélünk Russel-Saunders vagy LS csatolásról. Ekkor kicsi a spin-pálya kölcsönhatás. Atomokra ez a $Z < 36$ rendszámokra teljesül. Az állapotot pedig az $^{2S+1}L_J^p$ szimbólummal jelöljük. Az L értékét, mint ahogy azt korábban megemlítettük az S, P, D, F, G, H, \dots betűk fejezik ki.

Ha a spin-pálya kölcsönhatás erős, akkor a fenti osztályozások nem érvényesek, mert az L és S nem definiálható. Ekkor beszélünk JJ csatolásról. Ez a $36 \leq Z$ rendszámok esetén fordul elő.

Ha a magspinnek hatását is figyelembe vesszük, akkor a hiperfinom szerkezetet kapjuk. Durva szerkezetről pedig akkor beszélünk, ha sem a spin-pálya kölcsönhatás, sem a magspin hatása nincs figyelembe véve.

13.5. Néhány példa a finomszerkezetre és a hiperfinom szerkezetre

Ha az egyes atomok és molekulák elnyelési spektrumát pontosan akarjuk leírni, akkor figyelembe kell vennünk a relativisztikus hatásokat is. Relativisztikus leírás esetén a Schrödinger egyenlet helyett a Dirac egyenletet kell megoldani, ha meg akarjuk kapni a rendszer sajátállapotait. Ez többtestprobléma esetében különösen bonyolult, de a Dirac egyenletből kiindulva származtathatunk relativisztikus korrekciókat, amelyeket pl. perturbációszámítás segítségével tudunk figyelembe venni. Az egyik legfontosabb tag az u.n. spinpálya kölcsönhatás. Tudjuk, hogy gömbszimmetria esetében relativisztikus leírás esetében nem a pálya momentum lesz a megmaradó mennyiség, hanem az $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ teljes impulzus momentum. A Hamilton-operátor kiegészül egy $\alpha \mathbf{LS}$ taggal, ahol az α szorzó a kölcsönhatás erősségét jellemzi. Egy $V(r)$ potenciálban mozgó elektron esetén a korrekcióra a következő kifejezést kapjuk:

$$H_{LS} = \frac{\mu_B}{\hbar m_e c^2 r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{LS} \quad (13.34)$$

Célszerű az \mathbf{LS} szorzatot a \mathbf{J} teljes impulzus momentum négyzetével kifejezni:

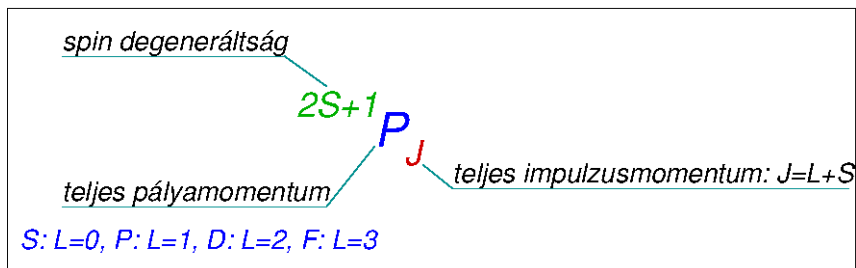
$$\mathbf{LS} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) . \quad (13.35)$$

Könnyen meggyőződhetünk róla, hogy az \mathbf{LS} operátor felcserélhető a \mathbf{J}^2 operátorral, vagyis \mathbf{J}^2 sajátállapotai sajátállapotai lesznek a spin-pálya csatolással kiegészített Hamilton operátornak is. Ha az 13.34. kifejezésbe a hidrogén atom $1/r$ potenciálját helyettesítjük, akkor az egyelektronos, Z rendszámú atom sajátenergiáinak a korrekciójára a következő kifejezést kapjuk:

$$\Delta E_{LS} = Z^4 \frac{\mu_0 g_s \mu_B^2}{4\pi n^3 a_0^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} , \quad (13.36)$$

ahol n , l a főkvantumszám és az pályamomentum, μ_B , a_0 a Bohr magneton és a Bohr sugár és g_s az elektron g faktora, amely közelítőleg 2-vel egyenlő.

Atomok esetében a gömbszimmetria megmarad, de a spin-pálya csatolás hatására a \mathbf{J}^2 lesz a megmaradó mennyiség. Az egyes stacionárius állapotok jellemzésére, tehát, az L , J és S kvantumszámokat használhatjuk:



13.1. ábra.

Feladat:

Több helyről is ismerős lehet a nátrium lámpa kellemes, sárga fénye (13.2. ábra). Ha nagy felbontású spektroszkóppal megvizsgáljuk a kibocsájtott sárga fényt (13.3. ábra), akkor két azonos intenzitású, kicsit eltérő energiájú vonalat találunk 589 nm-es és a 589.6 nm-es hullámhosszon. A felhasadást a spin-pálya csatolás okozza. A két vonal a következő átmeneteknek felel meg:

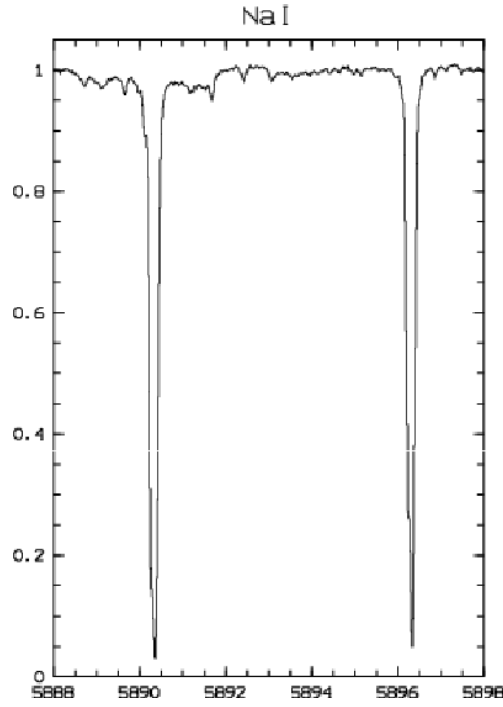
$^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ és $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$. Határozzuk meg a spin-pálya csatolás mértékét!



13.2. ábra. Na lámpa fénye.

A Na atom Hamilton-operátorát a következő alakban adhatjuk meg: $H = H_0 + \alpha \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. A H_0 operátor energia spektruma - a főkvantumszámtól eltekintve - csak L -től függ és nem függ a spintől:

$$\langle ^2P_{3/2} | H_0 | ^2P_{3/2} \rangle = \langle ^2P_{1/2} | H_0 | ^2P_{1/2} \rangle = E_0$$



13.3. ábra. Na D vonalának negyfelbontású spektruma.

$$E_{3/2} = \langle {}^2P_{3/2} | H_0 + \alpha \mathbf{LS} | {}^2P_{3/2} \rangle = E_0 + \langle {}^2P_{3/2} | \alpha \mathbf{LS} | {}^2P_{3/2} \rangle$$

Használjuk ki a 13.34. számú azonosságot:

$$\begin{aligned} \langle {}^2P_{3/2} | \alpha \mathbf{LS} | {}^2P_{3/2} \rangle &= \frac{\alpha}{2} \langle {}^2P_{3/2} | \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 | {}^2P_{3/2} \rangle \\ &= \frac{\alpha}{2} (3/2(3/2 + 1) - 1(1 + 1) - 1/2(1/2 + 1)) = \frac{\alpha}{2} \end{aligned} \quad (13.37)$$

Tehát $E_{3/2} = E_0 + \frac{\alpha}{2}$. Hasonlóan határozhatjuk meg az ${}^2P_{1/2}$ sajátállapot energiáját:

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{\alpha}{2} (1/2(1/2 + 1) - 1(1 + 1) - 1/2(1/2 + 1)) = E_0 - \alpha \quad (13.38)$$

A felhasadás nagysága a két energia különbsége: $\Delta = \frac{3\alpha}{2}$. Számítsuk ki, hogy mekkora ez elektronvoltban!

$$E_{3/2} - E_{1/2} = 2\pi\hbar c \left(\frac{1}{\lambda_{3/2}} - \frac{1}{\lambda_{1/2}} \right) \approx \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_{3/2}} \frac{\lambda_{1/2} - \lambda_{3/2}}{\lambda_{1/2}} \quad (13.39)$$

Természetesen atomi egységekben számolunk: $\hbar = 1$, $c = 137$ és a hullámhosszat Bohr-ban, atomi hosszegységben mérjük.

$$E_{3/2} - E_{1/2} = \frac{2\pi 137}{5890/0.529} \frac{6}{5890} 27.2 eV = 1.22 meV \quad (13.40)$$

A spin-pálya csatolás nagysága $\alpha = \frac{2}{3} \Delta = 0.81 meV$.

13.6. A centrális tér közelítés atomokra

Eddig az elektronok állapotát leíró egyrészecske függvényeket variáció számítással kaptuk. A néhány kapott formulának szemléletes képet tudunk adni, ha arra gondolunk, hogy mindegyik elektron a többi elektron és az atommag által létrehozott átlagos potenciálban mozog. Erről a potenciálról atomoknál tételezzük fel, hogy gömbszimmetrikus. Így az n elektront és Z rendszámú atommagot tartalmazó rendszer Hamilton-operátora a következő módon közelíthető:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1; i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} = \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j=1; j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right\} \approx \\ &\approx -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_i} + \sum_{i=1}^n V_i(i) = \\ &= \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \Delta_i - Z \frac{1}{r_i} + V_i(i) \right\} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i = \hat{H} \end{aligned} \quad (13.41)$$

A $V_i(r)$ potenciálokat átlagolással kaptuk és feltesszük róluk, hogy gömbszimmetrikusak. Ha

$$\hat{h}_i \Psi_i(i) = \varepsilon_i \Psi_i(i), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (13.42)$$

akkor a $\hat{H}\Psi = E\Psi$ Schrödinger egyenlet megoldása

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_1(1) \Psi_2(2) \dots \Psi_n(n) \\ E &= \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \end{aligned} \quad (13.43)$$

Itt

$$\Psi_i = \phi_i(\mathbf{r}_i) \sigma_i(i) \quad (13.44)$$

ahol $\sigma_i(i)$ az α vagy a β spinfüggvény és a helykoordinátától függő rész, alakja pedig

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = \phi_{n_i, l_i, m_i}(\mathbf{r}_i) = R_{n_i, l_i}(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (13.45)$$

az $R_{n_i, l_i}(r_i)$ függvényt pedig az

$$\frac{d^2 R_{n_i, l_i}}{dr_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{dR_{n_i, l_i}}{dr_i} + \left\{ 2\varepsilon_{n_i, l_i} + \frac{2Z}{r_i} - 2V_i(r_i) - \frac{l_i(l_i + 1)}{r_i^2} \right\} R_{n_i, l_i} = 0 \quad (13.46)$$

egyenlet határozza meg.

Pontosabb közelítésben az (13.43) egyenletben alkalmazni kell az antiszimmetrizáló operátort. Ekkor egy Slater-determináns lesz az alapállapot. A \hat{H} operátort az (9.19) Hartree-operátorból is megkaphatjuk megfelelő átlagolással. Az $n = n_i = 1, 2, 3, 4, \dots$ főkvantumszám értékeire rendre a K, L, M, N betűket használjuk. Az adott n főkvantumszámú csoport elektronjai héjakra oszthatók az $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ értékei szerint, melyeket az s, p, d, f, g, h betűkkel jelöljük. Adott l mellékkvantumszámú héjban $(2l + 1)$ számú pálya van, az l $m_l = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ mágneses kvantumszámú pályák mindegyike szerepelhet α vagy β spinnel. Így bizonyos mértékben a Pauli-elvet is figyelembe tudjuk venni még abban az esetben is, amikor az (13.43) egyenletben nem antiszimmetrizáljuk a hullámfüggvényt. Így a Pauli-elv szerint egy héjban legfeljebb $2(2l + 1)$ elektron foglalhat helyet.

13.7. Az atomi konfigurációk és a periódusos rendszer

Az atom állapotát részben jellemezhetjük a Slater-determinánsban szereplő ϕ_{n_i, l_i, m_i} egyrészecske függvények megadásával. Ilyenkor azt mondjuk, hogy az atom konfigurációját adjuk meg. Például az $(nl)^\nu$ konfigurációban olyan egyrészecske függvényekből építjük fel a Slater-determinánsokat, amelyek főkvantumszáma n és mellékkvantumszáma l . A lehetséges $2(2l + 1)$ függvény közül ν szerepel az egyes determinánsokban. Ha $\nu < 2(2l + 1)$, akkor nyílt héjról beszélünk, és az állapot leírására Slater-determinánsok lineáris kombinációjára van szükség. Ugyanis csak így tudjuk szerepeltetni egyforma súllyal mindegyik egyrészecske függvényt a hullámfüggvényben. Ha nem ezt tesszük, akkor általában elrontjuk az atom (vagy molekula) szimmetriáját.

Például a hidrogén (H), hélium (He), a lítium (Li) és az oxigén alapállapotú konfigurációi rendre $(1s)$, $(1s)^2$, $(1s)^2(2s)$, $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$. Az $n = Z$ elektront tartalmazó Z rendszámú A atom alapállapotú konfigurációját a Hartree-Fock-egyenlet konkrét numerikus megoldásával kapjuk meg. az elemek elektronkonfigurációit táblázatokban szokták közölni.

A számítással nyert elektron konfigurációk többsége megkapható a következő szabályok (felépítési elv, aufbauprinzip) alkalmazásával:

1. Az $n = Z$ elektront tartalmazó Z rendszámú A atom Slater determinánsai n egyrészecske függvényt tartalmaznak.

2. A Pauli-elv miatt nincs két olyan Ψ_i egyrészecske függvény, amelyek ugyanazzal az (n, l, m_l, m_s) kvantumszám négyessel jellemezhetők.

3. A konfigurációban a lehető legkisebb $\varepsilon_{n,l}$ energiájú egyrészecske függvények szerepelnek.

4. Az egyrészecske energiák sorrendjét a következő empirikus szabály alapján határozzuk meg: $\varepsilon_{n_i, l_i} < \varepsilon_{n_j, l_j}$, ha $n_i + l_i < n_j + l_j$, vagy ha $n_i + l_i = n_j + l_j$, de $n_i < n_j$

5. A Hund-szabály szerint az elektronok rögzített n_i és l_i esetén egy alhéj elfajult (degenerált) pályáit egyenként töltik be párhuzamos spinekkel (mind α vagy β) mindaddig, amíg az alhéj félig betöltődik. Ezután kerülnek az ellentétes spinállású elektronok a már félig betöltött pályákra.

6. A félig, vagy teljesen betöltött alhéjak stabilitása nagyobb, mint más alhéjaké.

13.7.1. A periódusos rendszer felépítésének alapjai

Az atomok kémia tulajdonságait a legkülső (a legnagyobb $\varepsilon_{n,l}$ energiájú) héjak határozzák meg. Az azonos mellékvantumszámú külső héjak szerint csoportosított atomok kémiaiilag hasonló viselkedésűek, és a periódusos rendszer ugyanazon oszlopában helyezkednek el. A periódusos rendszer sorait az éppen betöltés alatt lévő főkvantumszámmal jellemezzük. Az atomokban lévő elektronok n száma megegyezik a Z rendszámmal ($Z = n$). A Z rendszám azt mondja meg, hogy a periódusos rendszer hányadik helyén helyezkedik el az atom.

13.7.2. A Slater-szabályok

Slater tapasztalati adatok felhasználásával a $V_i(r_i)$ gömbszimmetrikus potenciálokat a következő alakban vette fel:

$$V_{n,l}(r) = \frac{\sigma_{n,l}}{r} + \frac{1}{2} \frac{(n^* - 1)n^* - l(l + 1)}{r^2} \quad (13.47)$$

ahol $\sigma_{n,l}$ az árnyékolási együttható és n^* az effektív főkvantumszám. Ekkor az (13.41) egyenlet (13.42) és (13.43) megoldását felírhatjuk az

$$R_{n,l}(r) = r^{n^*-1} \exp \left\{ - \frac{(Z - \sigma_{n,l})}{n^*} r \right\} \quad (13.48)$$

Slater-függvények és

$$\varepsilon_{n,l}(r) = -\frac{1}{2} \frac{(Z - \sigma_{n,l})^2}{n^{*2}} \quad (13.49)$$

energia sajátértékek segítségével.

Az $n^* = n$ $n = 1, 2, 3$ esetén. Ha $n = 4$, akkor $n^* = 3.7$, ha $n = 5$, akkor $n^* = 4$, és ha $n = 6$, akkor $n^* = 4.2$.

A $\sigma_{n,l}$ meghatározására a következő szabályokat alkalmazzuk. Először a konfiguráció pályáit csoportosítjuk a következő módon.

$$(1s)(2s2p)(3s3p)(3d)(4s4p)(4d4f) \dots \quad (13.50)$$

1. A fenti csoportokon belül $\sigma_{n,l}$ minden elektronra ugyanaz.
2. Adott csoport $\sigma_{n,l}$ paramétereire az a tőle jobbra lévő csoportok elektronjai nem járulnak hozzá.
3. Adott csoporton belül egy kiszemelt elektron $\sigma_{n,l}$ paraméteréhez a többi elektron egyenként 0.35 járulékot ad, kivéve az $(1s)$ csoportot, ahol a járulék 0.30.
4. Ha a szemügyre vett elektron (sp) csoportba tartozik, akkor az eggyel kisebb főkvantumszámú csoport elektronjai egyenként 0.85-el, az ennél beljebb eső csoport elektronjai pedig egyenként 1.00-val járulnak hozzá $\sigma_{n,l}$ -hez.
5. Ha a szemügyre vett elektron (df) csoportba tartozik, akkor minden beljebb eső csoport elektronja egyenként 1.00-val járulnak hozzá $\sigma_{n,l}$ -hez.

Példaként tekintsük a szénatom $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ konfigurációját. Ekkor $\sigma_{1,0} = 0.3$ és $\sigma_{2,0} = \sigma_{2,1} = 2 \times 0.85 + 3 \times 0.35 = 1.7 + 1.05 = 2.75$.

14. fejezet

Bevezetés a kvantummechanikai perturbációszámításba

Eddig variációs módszereket alkalmaztunk a Schrödinger-egyenlet közelítő megoldására. Abban az esetben, ha a vizsgálandó operátor kicsit tér el egy olyan operátortól, amelyiknek ismerjük a sajátérték problémájának a megoldását, akkor alkalmazhatjuk a perturbációszámítás módszereit. Attól függően, hogy ez a perturbáció függ az időtől vagy nem, beszélünk időtől függő és időtől független perturbációszámításról. A perturbációszámítás módszere pedig azon alapul, hogy a perturbált operátor hullámfüggvényeit a perturbálatlan operátor hullámfüggvényeinek a lineáris kombinációjaként állítjuk elő.

14.1. Időtől független perturbációk nem elfajult állapotok esetén

Tekintsük a $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{W}$ Hamilton-operátort, ahol \hat{H}^0 sajátérték problémájának a megoldása ismert, és \hat{W} kis perturbáció \hat{H}^0 mellett. Megoldandó tehát a

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (14.1)$$

sajátérték egyenlet, és ismert a $\hat{H}^0\Phi_k = E_k^0\Phi_k$ probléma megoldása. Abból a célból, hogy szabályozni tudjuk a \hat{W} operátor hatásának súlyát, az eredeti Hamilton-operátort írjuk a

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{W} \quad (14.2)$$

alakban, ahol $0 \leq \lambda \leq 1$. A keresett sajátfüggvényeket és sajátértékeket fejtsük ki λ hatványai szerint:

$$\begin{aligned}\Psi_k &= \Psi_k^{(0)} + \lambda \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \lambda^3 \Psi_k^{(3)} + \dots \\ E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \lambda^3 E_k^{(3)} + \dots\end{aligned}\quad (14.3)$$

A λ -tól való függést behelyettesítve, a (14.1) egyenlet így alakul:

$$\begin{aligned}(\hat{H}^0 + \lambda \hat{W})(\Psi_k^0 + \lambda \Psi_k^1 + \lambda^2 \Psi_k^2 + \lambda^3 \Psi_k^3 + \dots) = \\ = (E_k^0 + \lambda E_k^1 + \lambda^2 E_k^2 + \lambda^3 E_k^3 + \dots)(\Psi_k^0 + \lambda \Psi_k^1 + \lambda^2 \Psi_k^2 + \lambda^3 \Psi_k^3 + \dots)\end{aligned}\quad (14.4)$$

Itt λ megfelelő hatványainak együtthatói megegyeznek a két oldalon. Ebből jön:

$$\begin{aligned}\lambda^0 : \quad \hat{H}^0 \Psi_k^{(0)} &= E_k^{(0)} \Psi_k^{(0)} \\ \lambda^1 : \quad \hat{H}^0 \Psi_k^{(1)} + \hat{W} \Psi_k^{(0)} &= E_k^{(0)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(0)} \\ \lambda^2 : \quad \hat{H}^0 \Psi_k^{(2)} + \hat{W} \Psi_k^{(1)} &= E_k^{(0)} \Psi_k^{(2)} + E_k^{(1)} \Psi_k^{(1)} + E_k^{(2)} \Psi_k^{(0)}\end{aligned}\quad (14.5)$$

Itt a λ^0 : egyenlet valójában a \hat{H}^0 operátor sajátérték egyenlete, így belőle következik, hogy $\Psi_k^{(0)} = \Phi_k$ és $E_k^{(0)} = E_k^0$. A nulladik közelítés tehát a perturbálatlan feladat megoldásával egyezik meg.

A λ^1 : egyenletből kapjuk az első rendű közelítést. Fejtsük sorba $\Psi_k^{(1)}$ -et a \hat{H}^0 sajátfüggvényei szerint. Azaz $\Psi_k^{(1)} = \sum_l a_{kl}^{(1)} \Phi_l$. Ezt behelyettesítve λ^1 :-be jön

$$\begin{aligned}\hat{H}^0 \sum_l a_{kl}^{(1)} \Phi_l + \hat{W} \Phi_k &= E_k^{(0)} \sum_l a_{kl}^{(1)} \Phi_l + E_k^{(1)} \Phi_k \\ \sum_l E_l^0 a_{kl}^{(1)} \Phi_l + \hat{W} \Phi_k &= E_k^{(0)} \sum_l a_{kl}^{(1)} \Phi_l + E_k^{(1)} \Phi_k \\ \sum_l E_l^0 a_{kl}^{(1)} \langle m|l \rangle + \langle m|\hat{W}|k \rangle &= E_k^{(0)} \sum_l a_{kl}^{(1)} \langle m|l \rangle + E_k^{(1)} \langle m|k \rangle \\ E_m^0 a_{km}^{(1)} + W_{mk} &= E_k^{(0)} a_{km}^{(1)} + E_k^{(1)} \delta_{mk}\end{aligned}\quad (14.6)$$

A fenti első egyenletben kihasználtuk, hogy Φ_l a \hat{H}^0 E_l^0 sajátértékű sajátfüggvénye. Ezzel megkaptuk a második egyenletet, amit balról skalárisan megszoroztunk Φ_m -el, amivel megkaptuk a harmadik egyenletet. Itt bevezettük a $\langle m|l \rangle = \int \Phi_m^* \Phi_l dV$ és $\langle m|\hat{W}|k \rangle = W_{mk} = \int \Phi_m^* \hat{W} \Phi_k dV$ jelöléseket. A sajátfüggvények ortonormáltságából következett a fenti negyedik egyenlet, amely szerint:

$$\begin{aligned}W_{kk} &= E_k^{(1)} & \text{ha } m = k \\ a_{km}^{(1)} &= \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} & \text{ha } m \neq k\end{aligned}\quad (14.7)$$

Tehát elsőrendű közelítésben az energia és a hullámfüggvény alakja:

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^0 + W_{kk} \\ \Psi_k &= \Phi_k + a_{kk}^{(l)} \Phi_k + \sum_{m \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} \Phi_m \end{aligned} \quad (14.8)$$

Az $a_{kk}^{(1)}$ értékét a normálási feltételből kapjuk.

Növekvő rendben hasonlóan számolandók ki a magasabb rendű közelítések.

14.2. Időtől független perturbációk elfajult (degenerált) állapotok esetén

Feltesszük, hogy a \hat{H}^0 Hamilton-operátor E_k sajátértéke p -szeresen degenerált, azaz p darab sajátfüggvény tartozik hozzá. Ezeket $\phi_{k1}, \phi_{k2}, \dots, \phi_{kp}$ -vel jelöljük. A perturbálatlan probléma sajátérték egyenlete tehát,

$$\hat{H}^0 \Phi_k = E_k^0 \Phi_k \quad (14.9)$$

A nemelfajult esethez hasonlóan a

$$\hat{H} \Psi_{kl} = E_k \Psi_{kl} \quad (14.10)$$

sajátérték probléma megoldását

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{W} \quad (14.11)$$

esetén

$$\begin{aligned} \Psi_{kl} &= \Psi_{kl}^{(0)} + \lambda \Psi_{kl}^{(1)} + \lambda^2 \Psi_{kl}^{(2)} + \lambda^3 \Psi_{kl}^{(3)} + \dots \\ E_{kl} &= E_{kl}^{(0)} + \lambda E_{kl}^{(1)} + \lambda^2 E_{kl}^{(2)} + \lambda^3 E_{kl}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (14.12)$$

alakban keressük. Ezeket behelyettesítve a sajátérték egyenletbe, figyelembe vesszük, hogy λ megfelelő hatványainak együtthatói megegyeznek a két oldalon. Így kapjuk, mint az előbb,

$$\begin{aligned} \lambda^0 : \quad & \hat{H}^0 \Psi_{kl}^{(0)} = E_{kl}^{(0)} \Psi_{kl}^{(0)} \\ \lambda^1 : \quad & \hat{H}^0 \Psi_{kl}^{(1)} + \hat{W} \Psi_{kl}^{(0)} = E_{kl}^{(0)} \Psi_{kl}^{(1)} + E_{kl}^{(1)} \Psi_{kl}^{(0)} \\ \lambda^2 : \quad & \hat{H}^0 \Psi_{kl}^{(2)} + \hat{W} \Psi_{kl}^{(1)} = E_{kl}^{(0)} \Psi_{kl}^{(2)} + E_{kl}^{(1)} \Psi_{kl}^{(1)} + E_{kl}^{(2)} \Psi_{kl}^{(0)} \end{aligned} \quad (14.13)$$

Itt a λ^0 : egyenletből mint előbb is jön hogy $\Psi_{kl}^{(0)} = \Phi_{kl}$ és $E_{kl}^{(0)} = E_k^0$. A nulladik közelítés tehát most is a perturbálatlan feladat megoldásával egyezik meg.

A λ^1 : egyenletből kapjuk az első rendű közelítést. Fejtsük sorba $\Psi_{kl}^{(1)}$ -et a \hat{H}^0 sajátfüggvényei szerint. Azaz $\Psi_{kl}^{(1)} = \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \Phi_{rs}$. Ezt behelyettesítve λ^1 :-be jön

$$\begin{aligned}
\hat{H}^0 \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \Phi_{rs} + \hat{W} \Phi_{kl} &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \Phi_{rs} + E_{kl}^{(1)} \Phi_{kl} \\
\sum_{r,s} E_{rs}^0 a_{klrs}^{(1)} \Phi_{rs} + \hat{W} \Phi_{kl} &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \Phi_{rs} + E_{kl}^{(1)} \Phi_{kl} \\
\sum_{r,s} E_{rs}^0 a_{klrs}^{(1)} \langle kj|rs \rangle + \langle kj|\hat{W}|kl \rangle &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \langle kj|rs \rangle + E_{kl}^{(1)} \langle kj|kl \rangle \quad (14.14) \\
E_k^{(0)} a_{klkj}^{(1)} + \langle kj|\hat{W}|kl \rangle &= E_k^{(0)} a_{klkj}^{(1)} + E_{kl}^{(1)} \delta_{kj,kl} \\
\langle kj|\hat{W}|kl \rangle &= E_{kl}^{(1)} \delta_{kj,kl}
\end{aligned}$$

A legfelső egyenletben kihasználtuk, hogy Φ_{rs} a \hat{H}^0 E_{rs}^0 sajátértékű sajátfüggvénye. Ezzel megkaptuk a második egyenletet, amit balról skalárisan megszoroztunk Φ_{kj} -el, és ez adta a harmadik egyenletet. Itt bevezettük a $\langle kj|rs \rangle = \int \Phi_{kj}^* \Phi_{rs} dV$ és $\langle kj|\hat{W}|rs \rangle = W_{kj,rs} = \int \Phi_{kj}^* \hat{W} \Phi_{rs} dV$ jelöléseket. A sajátfüggvények ortonormáltságából következett a fenti negyedik egyenlet és belőle az ötödik. Az ötödik egyenletből az következik, hogy degenerált sajátértékek esetén a fenti levezetés csak akkor érvényes, ha a $\langle kj|\hat{W}|kl \rangle$ mátrix diagonális. Tudjuk, hogy az E_k^0 sajátértékhez tartozó Φ_{kl} sajátfüggvények tetszőleges lineáris kombinációja is az E_k^0 sajátértékhez tartozó sajátfüggvény.

A

$$\bar{\Phi}_{kl} = \sum_s \alpha_{ls} \Phi_{ks} \quad (14.15)$$

transzformációval vezessünk be olyan $\bar{\Phi}_{kl}$ sajátfüggvényeket, amelyek a \hat{W} mátrixát diagonálissá teszik, vagyis

$$\begin{aligned}
\hat{W} \bar{\Phi}_{kl} &= E_{kl}^{(1)} \bar{\Phi}_{kl} \\
\hat{W} \sum_s \alpha_{ls} \Phi_{ks} &= E_{kl}^{(1)} \sum_s \alpha_{ls} \Phi_{ks} \\
\sum_s \langle kj|\hat{W}|ks \rangle \alpha_{ls} &= E_{kl}^{(1)} \sum_s \alpha_{ls} \langle kj|ks \rangle \quad (14.16) \\
\sum_s \langle kj|\hat{W}|ks \rangle \alpha_{ls} &= E_{kl}^{(1)} \alpha_{lj} \quad j = 1, 2, \dots, p
\end{aligned}$$

Ez a \hat{W} perturbáció eredeti Φ_{kl} bázisban felírt mátrixának a sajátérték problémája.

Tehát a perturbációs számítás első rendjében p -szeresen elfajult sajátállapotok esetén az energia-sajátértékekre a következő eredményt kapjuk:

$$E_{kl} = E_k^0 + E_{kl}^{(1)} = E_k^0 + \int \bar{\Phi}_{kl}^* \hat{W} \bar{\Phi}_{kl} dV \quad (14.17)$$

A sajátfüggvények meghatározása céljából ismételjük meg a fenti λ^1 : (14.13) egyenletbe való behelyettesítéseket, de most már a transzformált $\bar{\Phi}_{kl}$ sajátfüggvényekkel. Ekkor, ha $\Psi_{kl}^{(1)} = \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \bar{\Phi}_{rs}$, a λ^1 : egyenlet így alakul:

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \bar{\Phi}_{rs} + \hat{W} \bar{\Phi}_{kl} &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \bar{\Phi}_{rs} + E_{kl}^{(1)} \bar{\Phi}_{kl} \\ \sum_{r,s} E_{rs}^0 a_{klrs}^{(1)} \bar{\Phi}_{rs} + \hat{W} \bar{\Phi}_{kl} &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \bar{\Phi}_{rs} + E_{kl}^{(1)} \bar{\Phi}_{kl} \\ \sum_{r,s} E_{rs}^0 a_{klrs}^{(1)} \langle mj|rs \rangle + \langle mj|\hat{W}|kl \rangle &= E_k^{(0)} \sum_{r,s} a_{klrs}^{(1)} \langle mj|rs \rangle + E_{kl}^{(1)} \langle mj|kl \rangle \\ E_m^0 a_{klmj}^{(1)} + \langle mj|\hat{W}|kl \rangle &= E_k^{(0)} a_{klmj}^{(1)} + E_{kl}^{(1)} \delta_{mj,kl} \\ \langle mj|\hat{W}|kl \rangle &= (E_k^{(0)} - E_m^0) a_{klmj}^{(1)} + E_{kl}^{(1)} \delta_{mj,kl} \end{aligned} \quad (14.18)$$

Vagyis $\langle kl|\hat{W}|kl \rangle = E_{kl}^{(1)}$ és $a_{klmj}^{(1)} = \frac{\langle mj|\hat{W}|kl \rangle}{E_k^{(0)} - E_m^0}$

Így a perturbációs számítás első rendjében p -szeresen elfajult sajátállapotok esetén a sajátfüggvényre a következő eredményt kapjuk:

$$\begin{aligned} \Psi_{kl} &= \bar{\Phi}_{kl} + \Psi_{kl}^{(1)} = \\ &= \bar{\Phi}_{kl} + \sum_m \sum_j \frac{\int \bar{\Phi}_{mj}^* \hat{W} \bar{\Phi}_{kl} dV}{E_k^0 - E_m^0} \bar{\Phi}_{mj} \end{aligned} \quad (14.19)$$

14.3. Időtől függő perturbációs számítás

Feltesszük, hogy a kölcsönhatásmentes fizikai rendszert a \hat{H}^0 időtől független Hamilton-operátor írja le és a $\hat{W}(t)$ perturbáció függ az időtől.

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} \hat{K}(t) & 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & t < 0, t > \tau \end{cases} \quad (14.20)$$

A megoldandó Schrödinger-egyenlet a következő:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + [\hat{H}^0 + \hat{W}(t)] \Psi(t) = 0 \quad (14.21)$$

Ha a perturbálatlan rendszer sajátértékeit és sajátfüggvényeit a

$$\hat{H}^0 \Phi_k = E_k \Phi_k \quad (14.22)$$

egyenlet adja, keressük a megoldást

$$\Psi(t) = \sum_k a_k(t) \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \quad (14.23)$$

alakban. Ezt a próbafüggvényt behelyettesítve a fenti Schrödinger-egyenletbe jön:

$$\begin{aligned} & \frac{\hbar}{i} \left\{ \sum_k \dot{a}_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} + a_k \Phi_k \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_k \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right\} + \\ & \quad + \sum_k (\hat{H}^0 + \hat{W}) a_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = 0 \\ & \frac{\hbar}{i} \left\{ \sum_k \dot{a}_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} + a_k \Phi_k \left\{ -\frac{i}{\hbar} E_k \right\} e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \right\} + \\ & \quad + \sum_k (E_k + \hat{W}) a_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = 0 \\ & \frac{\hbar}{i} \sum_k \dot{a}_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} + \sum_k \hat{W} a_k \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = 0 \\ & \frac{\hbar}{i} \sum_k \dot{a}_k \langle n | k \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} + \sum_k \langle n | \hat{W} | k \rangle a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} = 0 \\ & \frac{\hbar}{i} \dot{a}_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} = - \sum_k \langle n | \hat{W} | k \rangle a_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \end{aligned} \quad (14.24)$$

A fenti utolsó egyenlet adja:

$$\begin{aligned} \dot{a}_n &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle n | \hat{W} | k \rangle a_k e^{-\frac{i}{\hbar} (E_k - E_n) t} \quad n = 1, 2, .. \\ \dot{a}_n &= \frac{1}{i\hbar} \sum_k K_{nk}(t) a_k e^{i\omega_{nk} t} \quad n = 1, 2, .. \end{aligned} \quad (14.25)$$

Ha a rendszer perturbáció előtti állapotáról feltesszük, hogy $a_k(t) = \delta_{km}$, azaz

$$\Psi_i = \Phi_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t} \text{ ha } t \leq 0 \quad (14.26)$$

akkor a kölcsönhatás kikapcsolása után

$$\Psi_f = \sum_k a_{km} \Phi_k e^{-\frac{i}{\hbar} E_k t} \text{ ha } \tau \ll t \quad (14.27)$$

lesz az állapot. Annak a valószínűsége pedig, hogy a rendszer az n -ik stacionárius állapotba kerüljön, $P_{nm} = |a_{nm}(t)|^2$.

Az (14.25) egyenletet iterációval oldjuk meg. A jobb oldalra először behelyettesítjük a Ψ_i állapotot. Megoldjuk az (14.25) egyenletet, majd a kapott megoldást ismét behelyettesítjük az egyenlet jobb oldalába, és addig folytatjuk ezt az iterációt, amíg meg nem kapjuk a Ψ_f végső hullámfüggvényt a kellő pontossággal. Így először

$$\dot{a}_{nm}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} K_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} \quad \text{ha } n = 1, 2, \dots \quad (14.28)$$

adódik, melynek a megoldása

$$a_{nm}^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t K_{nm}(t') e^{i\omega_{nm}t'} dt' \quad \text{ha } n = 1, 2, \dots \quad (14.29)$$

Ha ezt behelyettesítjük az (14.25) egyenlet jobb oldalába, kapjuk a másodrendű közelítés egyenleteit,

$$\begin{aligned} \dot{a}_{nm}^{(2)} = & \frac{1}{i\hbar} K_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} + \\ & + \left\{ \frac{1}{i\hbar} \right\}^2 \sum_{n' \neq m} K_{nn'}(t) e^{i\omega_{nn'}t} \int_0^t K_{n'm}(t') e^{i\omega_{n'm}t'} dt' \end{aligned} \quad (14.30)$$

Ennek megoldása

$$\begin{aligned} a_{nm}^{(2)} = & \frac{1}{i\hbar} \int_0^t K_{nm}(t') e^{i\omega_{nm}t'} dt' + \\ & + \left\{ \frac{1}{i\hbar} \right\}^2 \sum_{n' \neq m} \int_0^t K_{nn'}(t') e^{i\omega_{nn'}t'} \int_0^{t'} K_{n'm}(t'') e^{i\omega_{n'm}t''} dt'' dt' \end{aligned} \quad (14.31)$$

A megoldás behelyettesítésével a differenciálegyenletbe kapjuk a harmadik közelítést. Tovább folytatva az iterációkat, a megoldás végtelen sor alakjában állítódik elő.

Példaként tegyük fel, hogy $K_{nm}(t) = K_{nm}$, vagyis ez a mátrixelem nem függ az időtől. Ekkor

$$\int_0^\tau K_{nm} e^{i\omega_{nm}t} dt = \frac{e^{i\omega_{nm}\tau} - 1}{i\omega_{nm}} K_{nm} \quad (14.32)$$

és így

$$\begin{aligned}
P_{nm}(\tau) &= |a_{nm}|^2 = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^\tau K_{nm}(t) e^{i\omega_{nm}t} dt \right|^2 = \\
&= \frac{2}{\hbar^2} |K_{nm}|^2 \frac{1 - \cos \left\{ \frac{E_n - E_m}{\hbar} \tau \right\}}{\left\{ \frac{E_n - E_m}{\hbar} \right\}^2} = \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} |K_{nm}|^2 \tau \delta(E_n - E_m)
\end{aligned} \tag{14.33}$$

Ugyanis felhasználtuk a $\sin^2 \alpha = \frac{1 - \cos 2\alpha}{2}$ és a $\delta(\alpha) = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \alpha x}{\pi x \alpha^2}$ összefüggéseket. Tehát az időegységre vonatkozó átmeneti valószínűség

$$\frac{P_{nm}(\tau)}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{nm}|^2 \delta(E_n - E_m) \tag{14.34}$$

Ezt az összefüggést hívják Fermi arany szabálynak.

Jelölje $\rho(E_n)$ az E_n energiájú végállapotoknak az egységnyi energiatartományra vonatkozó sűrűségét. Ekkor az időegységre vonatkozó átmeneti valószínűség:

$$P = \int \frac{P_{nm}(\tau)}{\tau} \rho(E_n) dE_n = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |K_{nm}|^2 \rho(E_n) \right\}_{E_n=E_m} \tag{14.35}$$

Ha a $\hat{W}(t)$ perturbáció a τ időtartam alatt periodikusan változik az időben, vagyis

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} \hat{K}(t) e^{\pm i\omega t} & 0 \leq t \leq \tau \\ 0 & t < 0, t > \tau \end{cases} \tag{14.36}$$

akkor

$$P_{nm}(\tau) = \frac{2\pi}{\hbar} |K_{nm}|^2 \tau \delta(E_n - E_m \pm \hbar\omega) \tag{14.37}$$

és

$$\begin{aligned}
P &= \int \frac{P_{nm}(\tau)}{\tau} \rho(E_n) dE_n = \\
&= \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |K_{nm}|^2 \rho(E_n) \right\}_{E_n=E_m \pm \hbar\omega}
\end{aligned} \tag{14.38}$$

14.4. Hidrogénatom homogén elektromos térben. A Stark-effektus

A hidrogénatomot állandó erősségű $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ elektromos térbe helyezzük, tehát

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r} - eEz = \hat{H}^0 + \hat{W} \quad (14.39)$$

a Hamilton-operátor. A perturbálatlan rendszer Hamilton-operátora

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r} \quad (14.40)$$

és

$$\hat{W} = -eEz \quad (14.41)$$

a perturbáció.

A \hat{H}^0 hidrogénatom Hamilton-operátor

$$E_k^0 = E_{nlm} = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (14.42)$$

sajátértékei és a hozzá tartozó

$$\Phi_k = \Psi_{nlm} = R_{nl}Y_l^m(\theta, \phi) \quad (14.43)$$

sajátfüggvényei ismérték. Itt ($n = 1, 2, 3, \dots$) a főkvantumszám, ($l = 0, 1, \dots, (n-1)$) a mellékvantumszám és ($m = -l, (-l+1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$) a mágneses kvantumszám.

Az alapállapothoz ($n = 1$) egyetlen hullámfüggvény tartozik.

$$\Psi_{100} = R_{10}Y_0^0(\theta, \phi) = \left\{ \frac{1}{\pi a_0^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (14.44)$$

Az elsőrendű perturbáció nulla, ugyanis (14.7) szerint

$$W_{100,100} = \int \Psi_{100}^* \hat{W} \Psi_{100} dV = \int \Psi_{100}^* (-eEz) \Psi_{100} dx dy dz = 0 \quad (14.45)$$

Az ($n = 2$) gerjesztett állapot 4-szeresen degenerált. A megfelelő sajátfüggvé-

nyek:

$$\begin{aligned}
\Psi_{200} &= R_{20} Y_0^0(\theta, \phi) = \left\{ \frac{1}{8\pi a_0^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{r}{2a_0} \right\} e^{-\frac{r}{2a_0}} \\
\Psi_{211} &= R_{21} Y_1^1(\theta, \phi) = \left\{ \frac{1}{8\pi a_0^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \left\{ \frac{e^{i\phi}}{\sqrt{2}} \right\} \\
\Psi_{210} &= R_{21} Y_1^0(\theta, \phi) = \left\{ \frac{1}{8\pi a_0^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \\
\Psi_{21,-1} &= R_{21} Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \left\{ \frac{1}{8\pi a_0^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \frac{r}{2a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta \left\{ \frac{e^{-i\phi}}{\sqrt{2}} \right\}
\end{aligned} \tag{14.46}$$

Az elfajult (degenerált) perturbációs számítás első rendjében az (14.16) egyenlettel számolt mátrixelemek közül csak kettő lesz nullától különböző, és pedig

$$W_{210,200} = W_{200,210} = -3eEa_0 \tag{14.47}$$

Azokat a szabályokat, amelyek megmondják, hogy mely mátrixelemek különböznek nullától, kiválasztási szabályoknak hívjuk. Itt a kiválasztási szabály $W_{nlm,nl'm'} \neq 0$, ha $m = m'$, ami csak a fenti mátrixelemekre teljesül. Az energiakorrekciók kiszámítására így a (14.16) egyenlet szerint a következő szekuláris egyenlet gyökeit kell meghatározni:

$$\begin{vmatrix}
-E^{(1)} & -3eEa_0 & 0 & 0 \\
-3eEa_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\
0 & 0 & 0 & -E^{(1)}
\end{vmatrix} = 0 \tag{14.48}$$

Ennek a gyökei $(E^{(1)} = \pm 3eEa_0, 0, 0)$. Mivel a négy gyök közül kettő zérus, az első gerjesztett állapot négyszeres elfajulása csak részben oldódik fel az elektromos tér hatására. Az α_{1s} sajátvektorok meghatározásából így első rendben a következő sajátértékeket és sajátfüggvényeket kapjuk.

$$\begin{aligned}
E_1 &= -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} + 3eEa_0 & \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} + \Psi_{210}) \\
E_2 &= -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} - 3eEa_0 & \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{200} - \Psi_{210}) \\
E_3 &= -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} & \Psi_3 &= \psi_{211} \\
E_4 &= -\frac{\mu e^4}{8\hbar^2} & \Psi_4 &= \psi_{21,-1}
\end{aligned} \tag{14.49}$$

A fenti, úgynevezett lineáris Stark-effektus csak akkor jön létre, ha az energiát az n főkvantumszám egyedül meghatározza. Mivel itt az $l = 1$ és $l = 0$ mellékkvantumszám energiája keveredett Ψ_1 -ben és Ψ_2 -ben, ha a perturbálatlan rendszer energiája a főkvantumszám mellett a mellékkvantumszámtól is függött volna, akkor az elektromos térben első rendben az nem hasadt volna fel. Az energia megváltozása a perturbációszámítás második rendjében jelenne meg.

$$E_{nlm} = E_{nl}^{(0)} + e^2 E^2 \sum_{n', l'} \frac{W_{nlm, n' l' m'} W_{n' l' m', nlm}}{E_{nl}^{(0)} - E_{n' l'}^{(0)}} \quad (14.50)$$

A fenti kifejezésben csak olyan mátrixelemek különböznek zérustól, amelyekre $l' = l \pm 1$. Ezt kihasználva felírható hogy:

$$E_{nlm} = E_{nl}^{(0)} + E^2(\alpha + \beta m^2) \quad (14.51)$$

Itt α és β állandók, m pedig a mágneses kvantumszám. Ezt a jelenséget hívják kvadratikuss Stark-effektusnak.

14.5. Az elektromágneses sugárzás kölcsönhatása atomokkal. Félklasszikus közelítés

Az elektromágneses tér és az atomok vagy más mikrorendszerek egymás közötti kölcsönhatását a kvantumelektrodinamika írja le a tapasztalattal jó egyezésben. A félklasszikus tárgyalás az atomokat a kvantummechanikai időfüggő perturbációszámítás alkalmazásával, az elektromágneses teret pedig a klasszikus elektrodinamika törvényei szerint veszi figyelembe.

Tekintsünk egy \mathbf{A} vektorpotenciállal és Φ skalárpotenciállal leírt külső elektromágneses térbe helyezett hidrogénatomot. Ekkor a \hat{H} Hamilton-operátor a következők szerint alakul:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 + V(r) + e\Phi = \\ &= \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(r) - \frac{e}{2\mu} (\mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}}\mathbf{A}) + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2 + e\Phi = \\ &= \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(r) - \frac{e}{\mu} \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2 - \frac{\hbar e}{2\mu i} \text{div} \mathbf{A} + e\Phi \end{aligned} \quad (14.52)$$

Felhasználtuk, hogy $(\hat{\mathbf{p}}\mathbf{A} - \mathbf{A}\hat{\mathbf{p}}) = \frac{\hbar}{i} \text{div} \mathbf{A}$. Coulomb-mértéket ($\text{div} \mathbf{A} = 0$) és tiszta sugárzási teret ($\Phi = 0$) feltételezve, a Hamilton-operátor a következő

lesz,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \hat{\mathbf{p}}^2 + V(r) - \frac{e}{\mu} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2 \\ &= -\frac{\hbar}{2\mu} \Delta + V(r) - \frac{e}{\mu} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2\end{aligned}\quad (14.53)$$

ahol

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar}{2\mu} \Delta + V(r) \quad (14.54)$$

a perturbálatlan Hamilton-operátor és

$$\hat{W} = -\frac{e}{\mu} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2 \quad (14.55)$$

a perturbáció. Első közelítésben a $\frac{e^2}{2\mu} \mathbf{A}^2$ tagot elhagyjuk, mert csak a másodrendű közelítésben ad járulékot. Így, ha

$$\begin{aligned}\mathbf{A} &= \mathbf{u} A_0 \cos(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t) = \\ &= \frac{\mathbf{u}}{2} A_0 (e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r} + i\omega t} + e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t})\end{aligned}\quad (14.56)$$

a vektorpotenciál és \mathbf{u} a sugárzás polarizációját kifejező egységvektor, akkor a perturbáció

$$\hat{W}(t) = -\frac{e}{\mu} \mathbf{A} \hat{\mathbf{p}} = K e^{i\omega t} + K^* e^{-i\omega t} \quad (14.57)$$

alakú, ahol

$$\begin{aligned}K &= -\frac{e}{2\mu} A_0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}}) \\ K^* &= -\frac{e}{2\mu} A_0 e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}})\end{aligned}\quad (14.58)$$

az együttható. Ebből

$$P_a = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |K_{nm}|^2 \rho(E_n) \right\}_{E_n = E_m - \hbar\omega} \quad (14.59)$$

az abszorpció és

$$P_e = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ |K_{nm}|^2 \rho(E_n) \right\}_{E_n = E_m + \hbar\omega} \quad (14.60)$$

az emisszió valószínűsége, és

$$K_{nm} = -\frac{A_0}{2\mu} [e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}})]_{nm} \quad (14.61)$$

az átmenet mátrixeleme.

Ha ezt a mátrixelemet az $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ közelítéssel számítjuk ki, akkor beszélünk dipól közelítésről. Ugyanis, ha a az atom mérete, akkor a látható és az ultraibolya tartományban $ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \approx 10^{-3}$. Ezért itt $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{(-i\mathbf{k}\mathbf{r})^2}{2!} + \dots \approx 1$. Ezzel

$$K_{nm} = -\frac{A_0}{2\mu}[(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}})]_{nm} = -\frac{A_0}{2\mu}\mathbf{u}(\mathbf{p}_{nm}) \quad (14.62)$$

De az $[\mathbf{r}, \hat{H}^0] = \frac{i\hbar}{\mu}\hat{\mathbf{p}}$ kommutátorból jön

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{nm} &= \frac{i\mu}{e\hbar}(E_n - E_m)\mathbf{r}_{nm}e = \\ &= \frac{i\mu}{e\hbar}(E_n - E_m)\mathbf{d}_{nm} \end{aligned} \quad (14.63)$$

ahol

$$\mathbf{d}_{nm} = e\mathbf{r}_{nm} = e\langle\psi_n|\mathbf{r}|\psi_m\rangle \quad (14.64)$$

az elektromos dipólnyomaték $m \rightarrow n$ átmenetéhez tartozó mátrixeleme. Ezért dipól közelítés a neve ennek a számolásnak. Mivel $K_{nm} \approx A_0$ az emisszió és az abszorpció valószínűsége is a sugárzás intenzitásával arányos.

Az itt bemutatott félklasszikus közelítéssel le lehet írni az abszorpciót és az indukált emissziót. A spontán emisszió leírására már kvantumelektrodinamikára van szükség.

Ha több elektront tartalmazó atomról van szó, akkor a \mathbf{d}_{nm} helyére a $\sum_{i=1}^Z \mathbf{d}_{nm}(i)$ mátrixelem írandó. Dipólsugárzás csak olyan állapotok közötti átmenet során jön létre, amelyre a $K_{nm} = -\frac{A_0}{2\mu}[(\mathbf{u}\hat{\mathbf{p}})]_{nm} = -\frac{A_0}{2\mu}\mathbf{u}(\mathbf{p}_{nm}) \neq 0$. Ha ez a mátrixelem zérus, akkor a két állapot közötti dipólátmenet tiltott. A kiválasztási szabályok mondják meg, hogy melyek azok a feltételek, hogy két állapot között az átmenet megengedett legyen.

Az $\mathbf{u} = (0, 0, 1)$ polarizációs vektorral leírt sugárzás kiválasztási szabályai a ϕ_a és ϕ_b állapotok között: $l_a = l_b \pm 1$, $m_a = m_b$.

Ha a fény cirkulárisan polarizált, akkor az $\mathbf{u}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_1 + i\mathbf{e}_2)$ és $\mathbf{u}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_1 - i\mathbf{e}_2)$ polarizációs vektorokból indulunk ki ($\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)$, $\mathbf{e}_2 = (0, 1, 0)$) és a kiválasztási szabályok $l_a = l_b \pm 1$, $m_a = m_b \pm 1$ lesznek.

Előfordul, hogy dipólsugárzást tiltanak a kiválasztási szabályok, de ha az $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}$ közelítést vesszük figyelembe, ezzel elektromos kvadrupól sugárzást kapunk, aminek a kiválasztási szabályai: $|l_a - l_b| = 2$, $m_a - m_b = 0, \pm 1, \pm 2$.

15. fejezet

A csoportelmélet és a hullámfüggvények szimmetriatulajdonságai

Ha az atom, molekula vagy a szilárdtest rendelkezik valamilyen szimmetriával, akkor annak hatása jelentkezik az elektronrendszer állapotfüggvényének alakjában, vagy a forgási és a rezgési spektrum adataiban is. Az anyag spektroszkópiai tulajdonságainak a leírásában elengedhetetlen a szimmetria alkalmazása. A kvantummechanikában a szimmetria jelenségét a csoportelmélet segítségével tárgyalják. A következőkben ismertetjük a molekulák szimmetria csoportjait és az alapvető csoportelméleti fogalmakat, amelyek ilyen leírásokban használatosak. Bemutatjuk használatukat a legegyszerűbb esetekben.

15.1. Szimmetriaelemek, szimmetriaműveletek

Szimmetriaelemnek nevezzük azokat a geometriai fogalmakat, amelyek segítségével szimmetriaműveletek hajthatók végre. A szimmetriaműveletek pedig egy adott test olyan elmozdításait jelentik, amelyek a testet önmagára képezik le. Először a szimmetriaműveleteket mint az atomokra, pontosabban azok koordinátáira ható transzformációként írjuk le. Ezután definiáljuk a szimmetriaművelet hatását függvényekre és a megfelelő műveletet szimmetria operátornak nevezzük. A következő lépésben operátorokra haddatjuk a szimmetriaműveleteket.

Először azt nézzük meg, hogy milyen szimmetriaműveletek léteznek. Az első szimmetria elem a **szimmetriasík vagy tükörsík**. A szimmetriasíkra való tükrözés **jele:** σ . A $\sigma(x, y, z) = (x', y', z')$ művelet során az (x, y, z) koordinátát tükrözzük az adott tükörsíkra, és így kapjuk az (x', y', z') koordinátát. A

szimmetriacentrum jele : i és hatása $i(x, y, z) = (-x, -y, -z)$. Az n -szeres forgású **szimmetriatengely jele:** C_n . $n = 1, 2, 3, \dots$ ez adott tengely körüli forgatást jelent $\frac{360}{n}$ szöggel. A C_n^p pedig $p \frac{360}{n}$ szöggel való forgatást jelent, ahol $p < n$ egész szám. Ha egy tengely körül tetszőleges szöggel elforgatva a molekulát vagy atomot az önmagával fedésbe kerül, akkor a szimmetriaművelet C_∞ . Ha azt is jelölni akarjuk, hogy egy ilyen tengely körül ϕ szöggel forgattunk, akkor C_∞^ϕ vagy C_ϕ a jel. Az **azonosság jele:** I és művelete $I(x, y, z) = (x, y, z)$. Az n -szeres **forgástükrözés jele:** S_n és definíciója: $S_n = \sigma C_n$. A σ tükrösíkja merőleges a C_n forgástengelyére. Tehát az S_n forgástükrözés során először elvégezzük a C_n forgatást, utána pedig a σ tükrözést.

Bevezetünk néhány speciális jelölést is. A σ_h szimbólummal olyan tükrözést jelölünk, amelynek a tükrösíkja merőleges a legnagyobb forgású C_n forgástengelyre, a főtengetyre. A σ_v pedig olyan σ amely tükrösíkja tartalmazza a főtengetyt. A σ_d szimbólummal pedig olyan σ_v műveletet jelölnek, amely tükrösíkja felezi két olyan C_2 forgatás tengelyei közötti szöget, amely forgatások forgástengelyei merőlegesek a főtengetyre.

15.1.1. A G szimmetriacsoport

Ha két szimmetriaműveletet egymás után elvégezzük, újabb szimmetriaműveletet kapunk. Könnyen belátható, hogy a szimmetriaműveletek csoportot alkotnak. Két szimmetriaművelet szorzatán azt a szimmetriaműveletet értjük, amely megegyezik azzal, amelyet a két művelet egymás után való végrehajtásával kapunk.

Tehát a **G** szimmetriacsoport elemei azon A, B, C, \dots szimmetriaműveletek, amelyekre igazak a következő összefüggések:

1. $A, B \in \mathbf{G} \rightarrow AB \in \mathbf{G}$
2. $A, B \in \mathbf{G} \rightarrow A(BC) = (AB)C$
3. Létezik $I \in \mathbf{G}$ egységelem, amelyre minden $A \in \mathbf{G}$ esetén $IA = AI = A$.
4. Minden $A \in \mathbf{G}$ létezik olyan $A^{-1} \in \mathbf{G}$, amelyre $A^{-1}A = AA^{-1} = I$.

Abel csoport: Olyan **G** amelyre $A, B \in \mathbf{G} \rightarrow (AB) = (BA)$

Egy csoport rendje: h , ha a csoportelemek száma h .

15.1.2. A G szimmetriacsoport meghatározása

Azon csoportok száma, amelyek a molekulák szimmetriáit írja le, véges. A következő algoritmussal eldönthető, hogy egy adott molekula melyik szimmetriacsoportba sorolható. Az IGEN, NEM eldöntendő kérdéssorozat végén megadjuk az adott csoportok jelét.

Lineáris a molekula?

IGEN Van inverziós centruma?

IGEN $D_{\infty h}$

NEM $C_{\infty v}$

NEM Van legalább forgástengelye?

IGEN Több is van?

IGEN Több 2-nél nagyobb rendű is van?

IGEN Van 5-öd rendű tengely?

IGEN Van inverziós centrum?

IGEN I_h

NEM I

NEM Van inverziós centrum?

IGEN Van 4-ed rendű tengely?

IGEN O_h

NEM T_h

IGEN Van 4-ed rendű tengely?

IGEN O

NEM Van tükrösík?

IGEN T_d

NEM T

NEM Van tükrösík?

IGEN A fő tengely tükrösíkra merőleges?

IGEN D_{nh}

NEM D_{nd}

NEM D_n

NEM Van tükrösík?

IGEN A tükrösíkban van forgástengely?

IGEN C_{nv}

NEM C_{nh}

NEM Van forgatva tükrözés?

IGEN S_{2n}

NEM C_n

NEM Van tükrösík?

IGEN C_s

NEM Van inverziós centrum?

IGEN C_i

NEM C_1

15.1.3. A szimmetriaműveletek hatása függvényekre. A szimmetriaoperátorok

Eddig a szimmetriaműveleteket atomokra definiáltuk. Tehát megmondtuk, hogy egy adott R szimmetriaművelet hatására az $\mathbf{r} = (x, y, z)$ koordinátájú pont melyik $\mathbf{r}' = (x', y', z')$ koordinátájú pontba kerül. Azaz $R\mathbf{r} = \mathbf{r}'$. Célszerű ugyanezen szimmetriaművelet függvényre való hatását kifejező \hat{R} operátort úgy elképzelni, hogy az az atom körüli függvényt az atommal együtt "elmozdítja". Tehát $(\hat{R}f)(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r})$.

15.1.4. A szimmetriaműveletek hatása lineáris operátorokra.

Legyen \hat{L} egy lineáris operátor és \hat{R} egy szimmetriaoperátor. Az a kérdés, hogyan célszerű definiálni az \hat{L} operátor \hat{L}' szimmetriatranszformáltját. Mivel

$$\begin{aligned}\hat{R}f &= f' \\ \hat{R}g &= g' \\ \hat{L}f &= g\end{aligned}\tag{15.1}$$

legyen \hat{L}' úgy definiálva, hogy $\hat{L}'f' = g'$. Ekkor

$$\begin{aligned}\hat{L}'f' &= (\hat{L}f)' = g' = \hat{R}g = \\ &= \hat{R}\hat{L}f = \hat{R}\hat{L}\hat{R}^{-1}f' = \hat{L}'f'\end{aligned}\tag{15.2}$$

Ez adja

$$\hat{L}' = \hat{R}\hat{L}\hat{R}^{-1}\tag{15.3}$$

Ha pedig $\hat{L}' = \hat{L}$, akkor $\hat{L}\hat{R} = \hat{R}\hat{L}$, vagyis \hat{L} és \hat{R} felcserélhetők.

15.1.5. A Laplace-operátor

Legyen

$$\hat{L} = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}\tag{15.4}$$

a Laplace-operátor és R egy szimmetriatranszformáció. Általában azt szokták mondani, hogy ránézésre látszik, hogy a fenti Laplace-transzformáció felcserélhető bármely szimmetria operátorral. Most azt vizsgáljuk meg, hogy ez tényleg így van-e. Legyen $R\mathbf{r}' = \mathbf{r}$ és így $\mathbf{r}' = R^{-1}\mathbf{r}'$, ahol $\mathbf{r} = (x_1, x_2, x_3)$ és $\mathbf{r}' = (x'_1, x'_2, x'_3)$. Ekkor $R = \{R_{ij}\}$ és $x_i = \sum_{j=1}^3 R_{ij}x'_j$ ugyanis $[R^{-1}]_{ij} = R_{ji}$ és R unitér. Tehát $x'_i = \sum_{j=1}^3 [R^{-1}]_{ij}x_j = \sum_{j=1}^3 R_{ji}x_j$.

Be fogjuk látni, hogy $\hat{R}\Delta = \Delta\hat{R}$. Először azt nézzük meg, hogy mi az $\hat{R}\Delta$ operátor hatása az $f(\mathbf{r})$ függvényre.

$$\begin{aligned} (\hat{R}\Delta)f(\mathbf{r}) &= \hat{R}(\Delta f(\mathbf{r})) = \hat{R}\left\{\sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 f(x_1, x_2, x_3)}{\partial x_i^2}\right\} = \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_i'^2} \end{aligned} \quad (15.5)$$

Most pedig azzal foglalkozunk, hogy $\Delta\hat{R}$ hatására mi történik $f(\mathbf{r})$ -el.

$$\begin{aligned} (\Delta\hat{R})f(\mathbf{r}) &= \Delta f(R^{-1}\mathbf{r}) = \Delta f(\mathbf{r}') = \\ &= \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_k'^2} \end{aligned} \quad (15.6)$$

Az (15.6) eredményének átalakítására használjuk ki a következő összefüggéseket:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_k} &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x'_i} \frac{\partial x'_i}{\partial x_k} = \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x'_i} R_{ki} \end{aligned} \quad (15.7)$$

és

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_k'^2} &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_k \partial x'_i} R_{ki} = \\ &= \sum_{i,l=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x'_l \partial x'_i} R_{kl} R_{ki} \end{aligned} \quad (15.8)$$

Ezek felhasználásával pedig jön

$$\begin{aligned} (\Delta\hat{R})f(\mathbf{r}) &= \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_k'^2} = \\ &= \sum_{k=1}^3 \sum_{i,l=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x'_l \partial x'_i} R_{kl} R_{ki} = \\ &= \sum_{i,l=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x'_l \partial x'_i} \delta_{il} = \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)}{\partial x_i'^2} \end{aligned} \quad (15.9)$$

Ezzel beláttuk, hogy a Laplace-transzformáció valóban felcserélhető bármely szimmetria operátorral, azaz $\hat{R}\Delta = \Delta\hat{R}$.

15.1.6. Néhány fontosabb definíció

A Hamilton-operátor csoportja: A Hamilton-operátor felcserélhető azokkal a szimmetriaoperátorokkal, amelyek a molekula ekvivalens atommagjait egymásba viszik. Ezen szimmetriaoperátorok csoportot alkotnak. Ezt a csoportot nevezzük a Hamilton-operátor csoportjának és \mathbf{G}_H -val jelöljük.

Mátrix reprezentációk A \mathbf{G} csoport $\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{N}$ operátorainak az f_1, f_2, \dots, f_n ortonormált bázison képzett $n \times n$ -es A, B, \dots, N mátrixainak összességét a \mathbf{G} csoport egy n -dimenziós reprezentációjának nevezzük. Az R_{ik} mátrixelemeket a vektorokra értelmezett skalárszorzással kapjuk, azaz $R_{ik} = \langle f_i | \hat{R} f_k \rangle$.

Ekvivalens reprezentációk: A \mathbf{G} csoport A, B, C, \dots, N és A', B', C', \dots, N' reprezentációját ekvivalens reprezentációknak nevezzük, ha ugyanaz a dimenziójuk, és létezik olyan L lineáris transzformáció, amelyre igaz, hogy $A' = L^{-1}AL$, $B' = L^{-1}BL$, $C' = L^{-1}CL$, \dots , $N' = L^{-1}NL$. Ezt a transzformációt hasonlósági transzformációnak nevezzük.

Egy reprezentáció karaktere: Hasonlósági transzformációval nyert ekvivalens reprezentációban az egymásnak megfelelő mátrixok diagonális elemeinek az összege ugyanaz. Ezt a $\chi(A) = \sum_{i=1}^n A_{ii}$ mennyiséget hívjuk az adott csoportelem karakterének az adott ábrázolásban. Könnyen bebizonyítható, hogy $\chi(AB) = \chi(BA)$ és $\chi(A) = \chi(L^{-1}AL)$.

Reducibilis és irreducibilis ábrázolások (reprezentációk): Legyen a \mathbf{G} csoportnak adva egy n dimenziós reprezentációja az R_n térben. Ha létezik az R_n térnek egy olyan R_m $m < n$ altere, amely invariáns a \mathbf{G} csoportra nézve, akkor azt mondjuk, hogy az R_n térben adott reprezentáció reducibilis. Ha ilyen tér nincsen, akkor a reprezentáció irreducibilis.

Egy csoport osztályai: Egy \mathbf{B} csoportelem az \mathbf{A} csoportelem konjugáltja, ha létezik olyan \mathbf{X} csoportelem, amelyre $\mathbf{B} = \mathbf{XAX}^{-1}$. Az egymással konjugált csoportelemek összessége egy osztályt képez.

15.1.7. Fontosabb tételek

T₁ : Egy csoport irreducibilis reprezentációinak a száma megegyezik a csoport osztályainak a számával.

T₂ : Egy h -ad rendű, r osztállyal rendelkező csoport λ irreducibilis reprezentációjának a dimenziója legyen m_λ , ekkor

$$\sum_{\lambda=1}^r m_\lambda^2 = h \quad (15.10)$$

Azon, hogy a csoport h -ad rendű, azt értjük, hogy h eleme van.

T₃ : Csoport reprezentációinak karaktereire igaz a következő összefüggés:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^r N_k [\chi^\alpha(k)]^* \chi^\beta(k) &= h \delta_{\alpha\beta} \\ \sum_{\lambda=1}^r N_k [\chi^\lambda(k)]^* \chi^\lambda(l) &= h \delta_{kl} \end{aligned} \quad (15.11)$$

Itt $\chi^\alpha(k)$ az α irreducibilis reprezentáció k -ik osztályának a karaktere, és N_k a k -ik osztály elemeinek a száma.

Mátrixreprezentációk redukálása: Ha a Γ reducibilis reprezentáció c_λ -szor tartalmazza a λ irreducibilis reprezentációt, akkor azt a

$$\Gamma = c_\alpha \alpha \oplus c_\beta \beta \oplus \dots \oplus c_\omega \omega \quad (15.12)$$

kifejezés alakjában írjuk fel. Kihasználva a karaktertáblázat ortogonalitását kapjuk:

$$c_\lambda = \frac{1}{h} \sum_{k=1}^r N_k [\chi^\alpha(k)]^* \chi(k) \quad (15.13)$$

és a

$$\hat{P}^\lambda = \sum_R [\chi^\lambda(R)]^* R \quad (15.14)$$

projekciós operátor pedig a λ irreducibilis reprezentációhoz tartozó R_{m_λ} altérbe vetít.

Tétel: A \hat{H} operátornak egy adott sajátértékhez tartozó lineárisan független degenerált sajátfüggvényei a \mathbf{G}_H csoportnak invariáns alterét feszítik ki. A tapasztalat alapján általában a \hat{H} operátor sajátfüggvényei a \mathbf{G}_H irreducibilis reprezentációinak a bázisfüggvényei.

16. fejezet

Molekularezgések

A Born–Oppenheimer közelítésben adiabatikusan szétcsatoljuk a magok lassú mozgását az elektronok gyors mozgásától. A magok mozgására vonatkozó Schrödinger egyenletben a potenciál szerepét az elektronokra vonatkozó Hamilton operátor sajátenergiája játssza, amelyben a magok koordinátái mint paraméterek szerepelnek. Az elektronokra vonatkozó időfüggetlen Schrödinger egyenlet a következő:

$$\left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \sum_{p=1}^M \frac{Z_p}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_p|} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Phi = E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \Phi, \quad (16.1)$$

míg a magokra vonatkozó Schrödinger egyenletet így írhatjuk fel:

$$\left(\sum_{p=1}^M \frac{P_p^2}{2M_p} + V_m(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) \right) \Psi_n = E_n \Psi_n, \quad (16.2)$$

ahol

$$V_m(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) = E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M) + \frac{1}{2} \sum_{p,q}^M \frac{1}{|\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_q|}. \quad (16.3)$$

A magok lényegesebben nehezebbek mint az elektronok, ezért mozgásukra sikerebben alkalmazhatjuk a félklasszikus leírást, mint az elektronokéra. A magok alapállapotban a potenciális energiájuk minimumában vannak. Kis energiás gerjesztések esetén fejtsük sorba a magok V_m potenciális energiáját az egyensúly körül. Az elsőrendű tag nyilvánvalóan eltűnik, hiszen a magok egyensúlyban vannak:

$$V_m \approx V_0 + \frac{1}{2} \sum_{p,q}^M \mathbf{u}_p \left. \frac{\partial^2 V_m}{\partial \mathbf{R}_p \partial \mathbf{R}_q} \right|_{\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_q, \quad (16.4)$$

ahol \mathbf{u}_i az i -dik mag kis elmozdulása, \mathbf{R}_0 pedig az egyensúlyi geometriát jelenti. Tekintsük kvantummechanikai változónak a kis elmozdulásokat, és a sorfejtést felhasználva írjuk fel a magokra vonatkozó Hamilton-operátort:

$$H = \sum_{p=1}^M \frac{P_p^2}{2M_p} + \frac{1}{2} \sum_{p,q} \mathbf{R}_p \frac{\partial^2 V_m}{\partial \mathbf{R}_p \partial \mathbf{R}_q} \Big|_{\mathbf{R}_0} \mathbf{R}_q \quad (16.5)$$

Vezessük be a $\tilde{P}_p = P_p/\sqrt{M_p}$, $\tilde{\mathbf{R}}_p = \mathbf{R}_p\sqrt{M_p}$ változókat. Az új változókra is fennáll az impulzus és koordináta operátorokra érvényes felcserélési reláció

$$[\tilde{P}_{pi}, \tilde{R}_{qj}] = \frac{\hbar}{i} \delta_{pq} \delta_{ij}.$$

Az új változókkal írjuk fel a rendszer Hamilton operátorát:

$$H = \sum_{p=1}^M \frac{\tilde{P}_p^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{pi,qj} \tilde{R}_{pi} D_{pi,qj} \tilde{R}_{qj}, \quad (16.6)$$

ahol

$$D_{pi,qj} = \frac{1}{\sqrt{M_p}} \frac{\partial^2 V_m}{\partial R_{pi} \partial R_{qj}} \Big|_{\mathbf{R}_0} \frac{1}{\sqrt{M_q}}$$

az úgy nevezett dinamikus mátrix. A dinamikus mátrix nyilvánvalóan szimmetrikus mátrix, tehát a sajátértékei valósak lesznek. Az egyensúlyi helyzet akkor stabilis, ha nincs negatív érték közöttük. Az $U_{l,pi}$ unitér transzformáció diagonalizálja a dinamikus mátrixot:

$$d_l = \sum_{p,q=1}^M \sum_{ij=1}^3 U_{l,pi}^t D_{pi,qj} U_{qj,l}. \quad (16.7)$$

Az új $v_l = \sum_{pi} U_{l,pi} u_{pi}$ változók az egyes rezgési módusok lesznek, segítségével a rezgési Hamilton-operátor szétesik független harmonikus oszcillátorok összegére:

$$H = \sum_{l=1}^{3M} \left(\frac{1}{2} \tilde{P}_l^2 + \frac{1}{2} d_l v_l^2 \right). \quad (16.8)$$

A Hamilton-operátor alakjáról leolvashatjuk, hogy az egyes módusok energiája megegyezik a dinamikus mátrix sajátértékeivel. Ha az egyensúlyi helyzet stabil, nincs negatív sajátérték. A molekula eltolása vagy forgatása nem jár energia befektetéssel, ezért ezekhez a módusokhoz – három transzlációs és három rotációs módus – nulla energia tartozik. Tehát átlólánosságban egy M atomból álló molekulának $3M$ módusa van, amelyből 6 nem igazi rezgési módus, hanem eltolás, és forgás. Lineáris molekulák esetén a molekula tengelye körül

elhanyagolható a tehetetlenségi nyomaték, ezért a forgási módusok száma csak kettő lesz. Kéttomos molekulák esetén pl. összesen 6 módusunk van, amelyből 3 eltolási két forgatási és csak egy rezgési, vagyis csak az egyik sajátérték különbözik nullától.

Az egyes módusok klasszikus határesetben a Boltzmann eloszlás szerint töltődnek be. A rezgési energiák az infra tartományba esnek, hőmérsékletben kifejezve közel 1000 K, amely érték elég magas ahhoz, hogy termikus egyensúlyban lényegében csak az alapállapot legyen betöltve szobahőmérsékleten.

Vizsgáljuk meg, hogy a csoportelmélet segítségével hogyan határozhatjuk meg a rezgési módusok számát és tulajdonságait. Azok a szimmetria műveletek, forgások és tükrözések, amelyek a molekulát önmagukba viszik át, csoportot alkotnak. Ne felejtjük el, hogy nem csak az elektronok, hanem az azonos atommagok sem megkülönböztethetők egymástól, így a transzformált molekula azonos az eredeti molekulával. Létezik egy pont, amelyet a molekula összes szimmetria művelete önmagába visz át, ezért az általuk alkotott csoportot pont csoportnak hívjuk. Az egyes szimmetria műveleteket mátrixokkal reprezentálhatjuk. A mátrixok megalkotásához választunk egy bázist, amelyen kifejtjük az egyes műveleteket. Tekintsük példaként az NH_3 ammónia molekulát. A molekula szimmetria csoportja a C_{3v} pont csoport, amelynek karakter tábláját a 16.1 táblázatban láthatjuk.

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

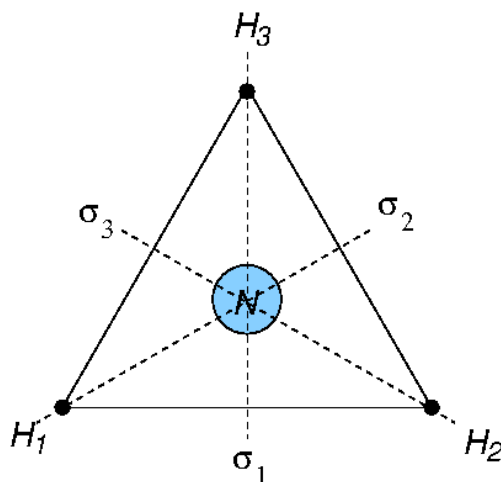
16.1. táblázat. A C_{3v} csoport karakter táblája.

Összesen négy atomunk van, amelyek mindegyike három irányba mozdulhat el. A bázisunk tehát $3 \times 4 = 12$ dimenziós lesz. A csoport az egységműveleten kívül öt másik műveletet tartalmaz: egy 120° -os forgatást és annak négyzetét, C_3 , C_3^2 , valamint három σ_v tükrözést (16.1 számú ábra).

Az egységművelet mátrixa a rezgések bázisán egy 12 dimenziós egységmátrix. A forgás mátrixok megszerkesztéséhez először vizsgáljuk meg, hogy az egyes atomok hová kerülnek a művelet során:

$$\boxed{H_1 \rightarrow H_2 \mid H_2 \rightarrow H_3 \mid H_3 \rightarrow H_1 \mid N \rightarrow N}$$

vagyis az első hidrogén atom a második helyére, a második a harmadik helyére, a harmadik pedig az első helyére kerül, míg a nitrogén atom a helyén marad. Az atomok permutálásán kívül az elmozdulásokat is forgatnunk kell.



16.1. ábra. Az ammónia molekula szimmetria műveletei.

Egy elmozdulás vektort a következő mátrixszal forgathatunk el 120° -kal:

$$\begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

A C_3 forgás mátrixa az egyensúly körüli kis elmozdulások bázisán a következőképpen néz ki:

$$\begin{pmatrix} & H_1 & & H_2 & & H_3 & & N \\ H_1 & 0 & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & & 0 & & 0 \\ H_2 & 0 & & 0 & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & & 0 \\ H_3 & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & & 0 & & 0 \\ N & 0 & & 0 & & 0 & \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

Létezik egy unitér transzformáció, amely az adott bázison kifejtett összes csoport műveletet blokk diagonális alakra hozza. A blokk diagonális alakra hozás

után az egyes irreducibilis ábrázolások többször is előfordulhatnak a különböző blokkok között. A karakterekre vonatkozó ortogonalitási összefüggés felhasználásával meghatározhatjuk, hogy az egyes irreducibilis ábrázolások hányszor fordulnak elő az adott bázison kifejtett reprezentációban.

$$\sum_R \chi_p(R) \chi_q(R) = N \delta_{pq} , \quad (16.9)$$

ahol R a csoport műveleteit jelöli, $\chi_p(R)$ az adott művelet p irreducibilis reprezentációjának a karaktere (az irreducibilis reprezentáció nyoma), N pedig a csoport rangja, vagyis a csoport elemek száma. Tegyük fel, hogy a p irreducibilis reprezentáció n_p -szer szerepel a reducibilis reprezentációban. Az R csoport művelet reducibilis ábrázolásának karaktere, nyoma, $\chi(R) = \sum_p n_p \chi_p(R)$. Számítsuk ki a következő összeget:

$$\sum_R \chi(R) \chi_q(R) = \sum_R \sum_p n_p \chi_p(R) \chi_q(R) = \sum_p N \delta_{pq} n_p = n_q . \quad (16.10)$$

Az előző egyenletben kihasználtuk a 16.9. számú ortogonalitási összefüggést. Ahhoz, hogy az előző, 16.10. számú összefüggést felhasználjuk az egyes irreducibilis ábrázolások számának meghatározásához, ki kell számolnunk az összes csoport művelethez tartozó karaktert. Itt vegyük figyelembe, hogy az egyes osztályokon belül megegyeznek a csoport műveletek karakterei.

Mi hasznát vehetjük, ha tudjuk, hogy az egyes irreducibilis reprezentációk hányszor fordulnak elő a rezgéseket leíró elmozdulás vektorok bázisán felépített műveletek mátrixaiban? Térjünk vissza az ammónia molekulára. A molekula rezgések 16.2. számú Hamilton operátora invariáns a C_{3v} csoport minden elemével szemben, vagyis felcserélhető az összes csoport művelettel, tehát közös sajátfüggvény rendszerük van. Természetesen ugyanaz a transzformáció, amely a csoport elemeket redukálja a dinamikus mátrixot is blokk diagonális alakúra hozza. Az egyes blokkokat, illetve a hozzájuk tartozó módusokat az adott irreducibilis reprezentációkkal jellemezhetjük. Ezeket a vektorokat az adott irreducibilis reprezentáció transzformálja a csoport művelet esetén.

Számítsuk ki a C_3 forgatás 12 dimenziós mátrixának a nyomát! Ebből a mátrixból elegendő azokat a blokkokat figyelembe venni, amelyek diagonálisak, vagyis csak azokhoz az atomokhoz tartozó blokkokat, amelyeket a csoport művelet önmagába visz át. A 120° -os forgatás esetén a forgás mátrix nyoma eltűnik, így a teljes mátrix nyoma is nulla.

17. fejezet

A sűrűségfunkcionál elmélet alapjai

Az eddig vizsgált sokrészecskés rendszerek tulajdonságainak a leírására a hullámfüggvényt használtuk. Láttuk, hogy ha n részecskénk van, akkor a hullámfüggvénynek legalább $3n$ változója van, és még a spin nincs is figyelembe véve. Ebben a fejezetben azt nézzük meg, milyen információkat kaphatunk az elektronsűrűségből, amelynek csupán 3 változója van. Ezután a sűrűségmátrix bevezetésével olyan részrendszerek leírását mutatjuk meg, melyeket a környezettel való kölcsönhatás miatt nem lehet hullámfüggvénnyel leírni. Ezek a kevert állapotok.

17.1. A sűrűség funkcionál elmélet

17.1.1. A $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség mint alapváltozó

Tekintsük a

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{a=I}^N \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{j>i=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} = \\ &= \sum_{i=1}^n \hat{T}_i - \sum_i^n v(\mathbf{r}_i) + \sum_{j>i=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}}\end{aligned}\tag{17.1}$$

Hamilton-operátor $\hat{H}\Psi = E\Psi$ Schrödinger-egyenletét. \hat{T} az elektronok kinetikus energiájának az operátora és \hat{U} az elektron-elektron kölcsönhatás. Az elektronrendszer szempontjából a magok által létrehozott \hat{V} potenciált külső

potenciálnak tekintjük. A $\Psi(1, 2, \dots, n)$ normált sajátfüggvényhez a

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(1, 2, 3, \dots, n) \Psi(1, 2, 3, \dots, n) d\sigma_1 d2 d3 \dots dn \quad (17.2)$$

elektronsűrűséget rendeljük. Alkalmaztuk az $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$ jelölést.

Lemma (Hohenberg-Kohn): A kölcsönható, alapállapotú elektronrendszer valamely $v(\mathbf{r})$ külső potenciállal kapott $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűsége egyértelműen meghatározza a $v(\mathbf{r})$ külső potenciált egy additív konstanstól eltekintve.

Bizonyítás:

Vegyük észre, hogy

$$\begin{aligned} (\Psi, \hat{V}\Psi) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(1, 2, 3, \dots, n) \left(\sum_{i=1}^n v(\mathbf{r}_i) \right) \Psi(1, 2, 3, \dots, n) d1 d2 d3 \dots dn = \\ &= n \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(1, 2, 3, \dots, n) v(\mathbf{r}_1) \Psi(1, 2, 3, \dots, n) d\mathbf{r}_1 d\sigma_1 d2 d3 \dots dn = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (17.3)$$

Legyen $\rho(\mathbf{r})$ a $v(\mathbf{r})$ külső potenciálban lévő n elektron sűrűsége az E_1 energiának megfelelő $\Psi_1(1, 2, \dots, n)$ alapállapotban. Ekkor,

$$\begin{aligned} E_1 &= (\Psi_1, \hat{H}_1 \Psi_1) = \\ &= (\Psi_1, (\hat{T} + \hat{V}_1 + \hat{U}) \Psi_1) = \\ &= (\Psi_1, \hat{V}_1 \Psi_1) + (\Psi_1, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_1) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_1, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_1) \end{aligned} \quad (17.4)$$

Tegyük fel, hogy létezik egy olyan $v_2(\mathbf{r}) \neq v_1(\mathbf{r}) + C$ ($C = \text{konstans}$) potenciál, amelyhez tartozó $\Psi_2 \neq e^{i\theta} \Psi_1$ alapállapotú hullámfüggvény ugyanazt a $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűséget állítja elő. Ekkor,

$$\begin{aligned} E_2 &= (\Psi_2, \hat{H}_2 \Psi_2) = \\ &= (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{V}_2 + \hat{U}) \Psi_2) = \\ &= (\Psi_2, \hat{V}_2 \Psi_2) + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_2) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_2) \end{aligned} \quad (17.5)$$

Mivel $\Psi_2 \neq e^{i\theta}\Psi_1$ nem alapállapota \hat{H}_1 -nek,

$$\begin{aligned}
E_1 &= (\Psi_1, \hat{H}_1 \Psi_1) < (\Psi_2, \hat{H}_1 \Psi_2) = \\
&= (\Psi_2, \hat{V}_1 \Psi_2) + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_2) = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_2) = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} v_1(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int_{-\infty}^{+\infty} v_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
&+ \int_{-\infty}^{+\infty} v_2(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{U}) \Psi_2) = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_2, (\hat{T} + \hat{V}_2 + \hat{U}) \Psi_2) = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + (\Psi_2, \hat{H}_2 \Psi_2) = \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_2
\end{aligned} \tag{17.6}$$

Azaz,

$$E_1 < \int_{-\infty}^{+\infty} (v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_2 \tag{17.7}$$

Hasonló módon kapjuk, hogy

$$E_2 < \int_{-\infty}^{+\infty} (v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_1 \tag{17.8}$$

Ezen két egyenlőtlenség összeadásával létrejön

$$E_1 + E_2 < E_1 + E_2 \tag{17.9}$$

Ez pedig ellentmondás, vagyis feltevésünkkel ellentétben $v_2(\mathbf{r}) = v_1(\mathbf{r}) + C$.

Mivel $\rho(\mathbf{r})$ meghatározza mind az n elektronszámot és a $v(\mathbf{r})$ potenciált, következik belőle a \hat{H} hamilton-operátor és rajta keresztül a rendszer minden tulajdonsága.

17.1.2. A Hohenberg–Kohn variációs elv

A variációs elv szerint az alapállapoti E energiát az

$$E = \min_{\tilde{\Psi}} (\tilde{\Psi}, \hat{H} \tilde{\Psi}) \tag{17.10}$$

variációs elvből kaphatjuk meg, ahol $\tilde{\Psi}$ egy normált próbafüggvény

A minimalizálást két lépésben végezzük el a következő módon. A $\tilde{\Psi}$ egyértelműen meghatározza a $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ elektronsűrűséget. Rögzített $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ sűrűségre ezen sűrűséget előállító $\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}$ függvényekre minimalizálunk:

$$\begin{aligned} E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] &= \min_{\alpha} (\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}, \hat{H}_1 \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}) = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_1(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (17.11)$$

ahol

$$F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \min_{\alpha} (\Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}, \hat{H} \Psi_{\tilde{\rho}}^{\alpha}) \quad (17.12)$$

A második lépésben határozzuk meg az alapállapotú energiát

$$\begin{aligned} E &= \min_{\tilde{\rho}} E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \\ &= \min_{\tilde{\rho}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} v_1(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \right) \end{aligned} \quad (17.13)$$

17.1.3. A Kohn–Sham-egyenletek

Keressük az

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int_{-\infty}^{+\infty} v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (17.14)$$

funkcionál minimumát az

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \quad (17.15)$$

feltétel mellett (n az elektronszám).

A Lagrange-féle multiplikátor módszert alkalmazva a következő variációs feladathoz jutunk:

$$\delta[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right)] = 0 \quad (17.16)$$

Ebből jön

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = \mu \quad (17.17)$$

Sajnos az $F[\rho]$ nem ismert. Legyen

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (17.18)$$

Ekkor

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi_i \rangle \quad (17.19)$$

Az $E_c = T_s[\rho] - T[\rho]$ különbséget beleértjük a kicserélődési részbe. Így az

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (17.20)$$

funkcionál minimumát keressük a

$$(\phi_i, \phi_j) = \delta_{ij} \quad (17.21)$$

ortogonalitási feltétel mellett. Itt

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (17.22)$$

Ekkor a Kohn–Sham-egyenletek a következők:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + v_{eff} \right\} \phi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \phi_j \quad (17.23)$$

ahol

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (17.24)$$

Amint már korábban említettük, az $F[\rho]$ alakja nem ismert. Ebből következik, hogy $E_{xc}[\rho]$ alakját sem ismerjük. Ezért a konkrét számolásokban az $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ tagra empirikus formulákat használnak. Ezzel a módszerrel kielégítő pontossággal lehetséges nagyobb rendszerek vizsgálata.

17.2. A sűrűségmátrix

Léteznek olyan kvantummechanikai rendszerek, melyek leírására nem alkalmas a hullámfüggvény. Ezen rendszerek leírására használják a sűrűségmátrixot. Első olvasásra értelmetlennek tűnhet ez a kijelentés, hiszen amikor felsoroltuk a kvantummechanika axiómáit, ott szerepelt a hullámfüggvény léte is. Az elmentmondást az oldja fel, hogy azokban az esetekben, amikor nem használható a hullámfüggvény, a vizsgált fizikai rendszer része egy nagyobb fizikai rendszernek, amelyre viszont létezik hullámfüggvény. A sűrűségmátrixot azért kell bevezetni, hogy a tanulmányozni kívánt kisebb fizikai rendszer tulajdonságait úgy tudjuk meghatározni, hogy nem lépünk ki a nagyobb rendszerbe.

Legyen S egy zárt fizikai rendszer és S' egy alrendszere, vagyis $S' \subset S$. Tegyük fel, hogy az S rendszert leíró hullámfüggvény $\Psi(q, x)$, ahol x az S' koordinátáinak az összességét jelöli, q pedig az S többi koordinátája. A $\Psi(q, x)$ általában nem esik szét csak az x és csak a q koordinátáktól függő függvények

szorzatára, ezért mondhatjuk, hogy a vizsgált S' rendszernek nincs hullámfüggvénye.

Legyen f az S' részrendszerre vonatkozó valamilyen fizikai mennyiség, melynek \hat{f} az operátora, és \hat{f} csak az S' rendszer x koordinátáira hat. Ekkor definíció szerint az $\langle f \rangle$ középértéket az

$$\langle f \rangle = \int \int \Psi^*(q, x) \hat{f} \Psi(q, x) dq dx \quad (17.25)$$

adja. Vezessük be a

$$\rho(x, x') = \int \Psi(q, x) \Psi^*(q, x') dq \quad (17.26)$$

függvényt. A $\rho(x, x')$ mennyiséget az S' sűrűségmátrixának nevezzük. A definícióból következik, hogy $\rho(x, x')$ hermitikus, ugyanis

$$\rho^*(x, x') = \rho(x', x) \quad (17.27)$$

A sűrűségmátrix csak az S' koordinátáitól függ, és segítségével az \hat{f} operátor középértéke a következő módon számítandó ki:

$$\begin{aligned} \langle f \rangle &= \int \int \Psi^*(q, x) \hat{f} \Psi(q, x) dq dx = \\ &= \int \int [\hat{f} \Psi(q, x) \Psi^*(q, x')]_{x'=x} dq dx = \\ &= \int [\hat{f} \rho(x, x')]_{x'=x} dx \end{aligned} \quad (17.28)$$

A sűrűségmátrix ismeretében az S' rendszert jellemző bármely fizikai mennyiség átlagértéke kiszámítható. A kvantummechanika posztulátumait a sűrűségmátrix segítségével is meg lehet fogalmazni. Ez a kvantummechanikai leírás legáltalánosabb formája. Maga a hullámfüggvénnyel való leírás a $\rho(x, x') = \Psi(x) \Psi^*(x')$ sűrűségmátrixnak megfelelő speciális eset. A hullámfüggvénnyel rendelkező állapotokat tiszta állapotoknak nevezzük. A csak sűrűségmátrix segítségével leírható állapotokat kevert állapotoknak nevezzük.

17.2.1. A $\rho(x, x', t)$ -t meghatározó lineáris differenciálegyenlet

Mivel tiszta állapotban tudjuk, hogy a hullámfüggvény időbeli és térbeli változását az időtől függő Schrödinger-egyenlet írja le, induljunk ki ebből a

speciális esetből. Legyen $\rho(x, x', t) = \Psi(x, t)\Psi^*(x', t)$. Így

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} &= i\hbar \Psi^*(x', t) \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} + i\hbar \Psi(x, t) \frac{\partial \Psi^*(x', t)}{\partial t} = \\ &= \Psi^*(x', t) \hat{H} \Psi(x, t) - \Psi(x, t) \hat{H}' \Psi^*(x', t) = \\ &= (\hat{H} - \hat{H}'^*) \rho(x, x', t) \end{aligned} \quad (17.29)$$

Ebből már könnyen kiolvasható a keresett egyenlet:

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = (\hat{H} - \hat{H}'^*) \rho(x, x', t) \quad (17.30)$$

17.2.2. A $\rho(x, x', t)$ sűrűségmátrix sorbafejtése tiszta állapotok szerint

Legyen $\Psi_n(x, t)$ az S' alrendszeren ható \hat{H} Hamilton-operátor sajátfüggvény rendszere. Ekkor

$$\begin{aligned} \rho(x, x', t) &= \sum_m \sum_n a_{mn} \Psi^*(x', t) \Psi_m(x, t) = \\ &= \sum_m \sum_n a_{mn} \Psi^*(x') \Psi_m(x) e^{\frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)t} \end{aligned} \quad (17.31)$$

Az a_{nm} sorfejtési együtthatók az

$$\begin{aligned} a_{nn} &\geq 0 \\ a_{nn} a_{mm} &\geq |a_{mn}|^2 \end{aligned} \quad (17.32)$$

egyenlőtlenségeknek tesznek eleget. Tiszta állapotban

$$(a^2)_{mn} = a_{mn} \quad (17.33)$$

Ugyanis, ha $a_{mn} = a_m a_n^*$ akkor

$$\begin{aligned} (a^2)_{mn} &= \sum_k a_{mk} a_{kn} = \sum_k a_k^* a_m a_n^* a_k = \\ &= a_m a_n^* \sum_k |a_k|^2 = a_m a_n^* = a_{mn} \end{aligned} \quad (17.34)$$

Azaz a sűrűségmátrix tiszta állapotban megegyezik önmaga négyzetével.

18. fejezet

Relativisztikus kvantummechanika

18.1. A relativitáselmélet alapjai

18.1.1. A Galilei-transzformáció és a relativitás elve a mechanikában

A Newton-egyenletek csak bizonyos vonatkoztatási rendszerekben, az inerciarendszerekben írhatók fel. Ezt fejezi ki a Galilei-féle relativitás elve, amely a következő:

A Galilei-féle relativitás elve: Az egymáshoz képest egyenes vonalú, egyenletes mozgást végző vonatkoztatási rendszerek teljesen egyenértékűek a mechanikai jelenségek szempontjából. Ha az egyik rendszer inerciarendszer, akkor a másik is az. Az egyik inerciarendszer hely- és időkoordinátáit a Galilei-transzformáció adja meg a másik inerciarendszerben.

Ha speciálisan a K és K' inerciarendszerek tengelyei párhuzamosak, és a K' állandó v sebességgel mozog a K rendszer x tengelyének az irányában, akkor a két inerciarendszer hely- és időkoordinátái között a Galilei-transzformáció a következő:

$$\begin{aligned}x' &= x - vt \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= t\end{aligned}\tag{18.1}$$

18.1.2. A Lorentz-transzformáció és a speciális relativitás elve

Az elektromosságtan alapegyenletei a Maxwell-egyenletek. Mivel ezen egyenletek megváltoznak a Galilei-transzformáció hatására, kezdetben éternek nevez-

ték azt a vonatkoztatási rendszert, amelyben érvényesek. Ugyanakkor megke-resték azokat a transzformációs formulákat is, melyek nem változtatják meg a Maxwell-egyenletek alakját, ha áttérünk egyik inerciarendszerről a másikra. Ezeket a transzformációs formulákat nevezzük Lorentz-transzformációnak. Közben az éter fogalma tarthatatlanná vált. Így megfogalmazhatjuk Einstein nyomán a speciális relativitás elvét:

A speciális relativitás elve: Valamely lezármaztatott fizikai mennyiséget egy formula csakis akkor értelmez helyesen, valamely törvényt pedig egy egyenlet (vagy egyenlőtlenség) csakis akkor ír le hűen, ha a formulának, egyenletnek (vagy egyenlőtlenségnek) alakját a Lorentz-transzformáció nem változtatja meg. Vagyis a formula Lorentz-kovariáns. Egy skaláris mennyiséget Lorentz-invariánsnak nevezünk, ha számértékét a Lorentz-transzformáció nem változtatja meg.

Ha speciálisan a K és K' inerciarendszerek tengelyei párhuzamosak, és a K' rendszer állandó v sebességgel mozog a K inerciarendszer x tengelyének az irányában, és c -vel jelöljük a vákuumbeli fénysebességet, akkor a két inerciarendszer hely- és időkoordinátái között **a Lorentz-transzformáció a következő:**

$$\begin{aligned}x' &= \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\y' &= y \\z' &= z \\t' &= \frac{t - \frac{vx}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\end{aligned}\tag{18.2}$$

Tekintsünk két eseményt. Az egyiket a t_1, x_1, y_1, z_1 koordináták jellemzik, a másik koordinátái pedig t_2, x_2, y_2, z_2 . Az

$$s_{12} = \sqrt{c^2(t_2 - t_1)^2 - (x_2 - x_1)^2 - (y_2 - y_1)^2 - (z_2 - z_1)^2}\tag{18.3}$$

mennyiséget e két esemény távolságának nevezzük. Számértéke nem változik meg a Lorentz-transzformáció hatására, ugyanúgy, ahogy két pont Pithagorasz-tétellel számolt euklideszi távolsága is változatlan, ha elforgatjuk a koordináta rendszert.

18.1.3. Négyesvektorok és koordinátáik

A mechanika Newton-törvényeit a Galilei-transzformáció, az elektromosság Maxwell-egyenleteit pedig a Lorentz-transzformáció hagyja változatlanul, ha áttérünk egyik inerciarendszerről a másikra. A Lorentz-transzformáció az

általánosabb, mert belőle a fénysebességhez képest kis sebességek esetén megkapható a Galilei-transzformáció. Ebből az sejthető, hogy a Newton-törvények is valamilyen, csak kis sebességeknél érvényes változatai olyan törvényeknek, amelyek nem változnak meg Lorentz-transzformációval. Ha igaz a speciális relativitás elve, akkor ilyen törvényeknek létezniük kell. Keressük meg ezeket a törvényeket. Ebből a célból célszerű bevezetni a négyesvektorokat.

Egy esemény (ct, x, y, z) koordinátáit úgy foghatjuk fel, mint a négydimenziós tér egy helyzetvektorának négy komponensét. E vektort és komponenseit x^μ -vel jelöljük, ahol μ lehetséges értékei 0, 1, 2, 3 és $x^0 = ct$, $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$.

Ennek a vektornak a hosszát az (18.3) összefüggés alapján definiáljuk, mint

$$s^2 = (x^0)^2 - (x^1)^2 - (x^2)^2 - (x^3)^2 \quad (18.4)$$

A négyesvektor: Általánosságban az A^μ négyesvektornak nevezzük az A^0, A^1, A^2, A^3 négy mennyiség összességét, ha azok inerciarendszerek között ugyanúgy Lorentz-transzformáció szerint transzformálódnak, mint az x^μ négyes helyzetvektor komponensei. Az x^μ négyes helyzetvekvort az esemény négyesvektorának nevezzük. A korábban is említett speciálisan felvett koordináta-rendszerek esetén ez:

$$\begin{aligned} A'^0 &= \frac{A^0 - \frac{vA^1}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\ A'^1 &= \frac{A^1 - \frac{vA^0}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \\ A'^2 &= A^2 \\ A'^3 &= A^3 \end{aligned} \quad (18.5)$$

Az A^μ négyesvektor négyzetét az

$$s^2 = (A^0)^2 - (A^1)^2 - (A^2)^2 - (A^3)^2 \quad (18.6)$$

összeg adja. az írásmód egyszerűsítése érdekében célszerű bevezetni a következő lent indexelt mennyiségeket: $A_0 = A^0$, $A_1 = -A^1$, $A_2 = -A^2$, $A_3 = -A^3$.

Az A^μ az A négyesvektor kontravariáns, az A_μ a kovariáns felírását jelenti. Ezt felhasználva, a négyesvektor hosszának négyzete így alakul:

$$s^2 = \sum_{\mu=0}^3 A^\mu A_\mu = A^0 A_0 + A^1 A_1 + A^2 A_2 + A^3 A_3 = A^\mu A_\mu \quad (18.7)$$

Itt alkalmaztuk az Einstein-féle konvenciót, amikor a $\sum_{\mu=0}^3 A^\mu A_\mu$ kifejezést $A^\mu A_\mu$ -el helyettesítettük. Eszerint ha egy kifejezésben valamely index kétszer

(felső és alsó indexként is) szerepel, akkor erre az indexre \sum_0^3 összegezést értünk. Ezeket a szummákat a későbbiekben nem írjuk ki. Az $A^\mu A_\mu$ kifejezés úgy is értelmezhető, mint A^μ vagy A_μ önmagával való skaláris szorzata. Az A^μ és B^μ négyesvektorok skaláris szorzatán így a következőt értjük:

$$A^\mu B_\mu = A^0 B_0 + A^1 B_1 + A^2 B_2 + A^3 B_3 \quad (18.8)$$

Például, ha $x^\mu = (ct, \mathbf{r})$, akkor $x_\mu = (ct, -\mathbf{r})$ és így $x^\mu x_\mu = c^2 t^2 - r^2$

Ha bevezetjük a

$$g_{\mu\nu} = g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (18.9)$$

metrikus tenzort, akkor igazak a következő összefüggések:

$$\begin{aligned} g_{\mu\nu} A^\nu &= A_\mu \\ g^{\mu\nu} A_\nu &= A^\mu \\ A^\mu A_\mu &= g_{\mu\nu} A^\mu A^\nu = g^{\mu\nu} A_\mu A_\nu \end{aligned} \quad (18.10)$$

18.1.4. A sajátidő és a négyesvektorok különbsége

Egy részecske két eseménye közötti $d\tau$ sajátidőn azt az időt értjük, amelyet a részecskéhez rendelt koordináta-rendszerben mérünk.

Mivel

$$ds^2 = dx^\mu dx_\mu \quad (18.11)$$

Lorentz-invariáns, írhatjuk, hogy

$$dx^\mu dx_\mu = c^2 d\tau^2 \quad (18.12)$$

Ebből jön

$$\begin{aligned} d\tau &= \frac{1}{c} \sqrt{dx^\mu dx_\mu} = \\ &= \frac{1}{c} \sqrt{c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2} = \\ &= dt \sqrt{1 - \frac{dx^2 + dy^2 + dz^2}{c^2 dt^2}} = \\ &= dt \sqrt{1 - \left\{ \frac{dx}{cdt} \right\}^2 - \left\{ \frac{dy}{cdt} \right\}^2 - \left\{ \frac{dz}{cdt} \right\}^2} = \\ &= dt \sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}} \end{aligned} \quad (18.13)$$

Itt a részecske sebességét az \mathbf{u} betűvel jelöljük, hogy megkülönböztessük az inerciarendszerek egymáshoz viszonyított \mathbf{v} sebességétől. Ezt a megkülönböztetést a későbbiekben is meg fogjuk tenni.

Mivel a $d\tau$ sajátidő megválasztását mindig ugyanabban a koordináta-rendszerben mérjük, amelyben a részecske nyugalomban van, $d\tau$ is Lorentz-invariáns.

A Lorentz-transzformáció linearitásából következik, hogy ha x^μ négyesvektor, akkor dx^μ is az.

A továbbiakban, ha görög betűket írunk indexbe, mint $\mu, \nu, \lambda, \sigma, \dots$ ezek a 0, 1, 2 és 3 értékeket veszik fel. A latin i, j, k, l, \dots indexek pedig a 1, 2 és 3 értékeket jelölik.

18.2. A mechanika kovariáns megfogalmazása

A Lorentz-transzformáció kis sebességek esetén megegyezik a Galilei-transzformációval. A mechanika kovariáns mennyiségeit hasonló módon fogjuk definiálni, mint a nem kovariáns alakban, csak a definiáló formulákat úgy fogjuk átalakítani, hogy a kapott törvények és definíciók a Lorentz-transzformáció szerint transzformálódjanak. A kísérleti adatokkal való összehasonlítás dönti el, hogy az így definiált mennyiségek a természet törvényeinek megfelelnek-e vagy nem.

18.2.1. A kovariáns sebesség

A sebesség definíciója nem kovariáns alakban $\mathbf{u} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$. Ennek a definíciónak a mintájára definiáljuk a négyessebességet az $u^\mu = \frac{dx^\mu}{d\tau}$ alakban. Mint korábban megjegyeztük, a számlálóban dx^μ négyesvektor és a nevezőben a $d\tau$ sajátidő független az inerciarendszertől, mert a részecskéhez rögzített koordináta-rendszerben kell mérni. Tehát,

$$\begin{aligned} u^\mu &= \frac{dx^\mu}{d\tau} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \frac{dx^\mu}{dt} = \\ &= \left\{ \frac{c \frac{dt}{dt}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}, \frac{\frac{d\mathbf{r}}{dt}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \right\} \\ &= \left\{ \frac{c}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}, \frac{\mathbf{u}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \right\} \end{aligned} \quad (18.14)$$

Tehát a kovariáns sebesség 0-ik komponense a fénysebesség, és az utolsó három komponense pedig az eddig is ismert nem kovariáns sebesség. Ezen kívül

mindegyik komponens osztva van $\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}$ -al.

18.2.2. A kovariáns impulzus

Ha az impulzus azon definíciójából indulunk ki, amely szerint egyenlő a sebesség és a tömeg szorzatával, akkor mivel már fentebb definiáltuk a négyessebességet, ha azt megszorozzuk a részecske m_0 nyugalmi tömegével, ami Lorentz-invariáns, a kapott $p^\mu = m_0 u^\mu$ mennyiség lesz a négyesimpulzus. Fontosabb összefüggések:

$$\begin{aligned} p^\mu &= m_0 u^\mu \\ &= \left\{ \frac{m_0 c}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}, \frac{m_0 \mathbf{u}}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \right\} = \\ &= (mc, m\mathbf{u}) = (mc, \mathbf{p}) = \left(\frac{E}{c}, \mathbf{p} \right) \end{aligned} \quad (18.15)$$

ahol $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}}$ a relativisztikus tömeg és \mathbf{p} a relativisztikus tömegből és a nem relativisztikus \mathbf{u} sebességből számolt impulzus, amely kis sebességekre az $m_0 \mathbf{u}$ klasszikus impulzusba megy át. Az (18.15) összefüggések utolsó egyenlőségéből jön az ismert $E = mc^2$ formula a relativisztikus energiára.

18.2.3. Newton II. axiómájának kovariáns alakja, a kovariáns erő

Newton II. axiómájának kovariáns alakja $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$. Vagyis az erő megegyezik az impulzus idő szerinti deriváltjával. Az fentiek alapján így a K^μ négyeserőnek a négyesimpulzus sajátidő szerinti deriváltjával kell egyenlőnek lenni. Tehát

$$\begin{aligned} K^\mu &= \frac{dp^\mu}{d\tau} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \frac{dp^\mu}{dt} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \left(\frac{1}{c} \frac{dE}{dt}, \frac{d\mathbf{p}}{dt} \right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{u^2}{c^2}}} \left(\frac{\mathbf{F}\mathbf{u}}{c}, \mathbf{F} \right) \end{aligned} \quad (18.16)$$

Itt \mathbf{F} a nem relativisztikus erő és $\mathbf{F}\mathbf{u}$ ezen erő teljesítménye.

18.3. Relativisztikus kvantummechanika

A relativisztikus kvantummechanika formuláinak a felírására ugyanazokat a posztulátumokat fogjuk használni, amelyeket a 2. fejezetben felsoroltunk. A kapott eredményeket mindig össze kell hasonlítani a kísérleti eredményekkel abból a célból, hogy ellenőrizzük, hogy a kapott összefüggések megfelelnek-e a valóságnak. Például a relativisztikus elektron tulajdonságait a Dirac-egyenlet írja le. A fenti axiómák alkalmazása azonban a Klein–Gordon-egyenletet adja. Mivel ez nem az elektron egyenlete, Dirac nyomán további megfontolásokra lesz szükség.

Tudjuk, hogy Z töltésű atommagot tartalmazó hidrogénszerű atomban az $1s$ elektron energiája atomi egységekben $E = -\frac{Z^2}{2}$. A viriáltétel szerint a T átlagos kinetikus energia és a V átlagos potenciális energiára igaz, hogy $2T + V = 0$ (13.17). Mivel $E = T + V$, kapjuk továbbá, hogy $E = T + V = T - 2T = -T$. Ha kihasználjuk, hogy a klasszikus kinetikus energia $T = \frac{m}{2}v^2$, ahol v a sebesség, és atomi egységekben az elektron tömege $m = 1$ és $c = 137.036$ a fénysebesség, az $E = -T$ összefüggésből jön, hogy

$$\begin{aligned} -\frac{Z^2}{2} &= -\frac{1}{2}v^2 \\ c &= 137.036 \\ \frac{v^2}{c^2} &= \left\{ \frac{Z}{137.036} \right\}^2 \end{aligned} \tag{18.17}$$

Ebből látszik, hogy nemrelativisztikus kvantummechanikából az következik, hogy $Z > 137.036$ rendszámú atomokra az elektron sebességére nagyobb értéket kapnánk, mint a fénysebesség. A speciális relativitáselmélet formuláiból következik, hogy ilyen sebességre nem lehet felgyorsítani az elektront. A tapasztalat szerint ($Z \leq 36$) rendszámra elhanyagolhatók a relativisztikus hatások, az ötödik sorban, ahol ($37 \leq Z \leq 54$) átmeneti esetek fordulnak elő, vagyis néhány esetben figyelembe kell venni a relativisztikus hatásokat, máskor elhanyagolhatók. A hatodik sortól $54 \leq Z$ jelentősek a relativisztikus hatások.

18.3.1. A Klein–Gordon-egyenlet

Tekintve a

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right\} + V \right\} \Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \tag{18.18}$$

Schrödinger-egyenletet, azonnal látszik, hogy nem kovariáns, hiszen az idő szerint első, a helykoordináta szerint pedig második deriváltat tartalmaz.

Ha meg akarjuk találni valamely részecske relativisztikus kvantummechanikai operátorát és annak sajátérték egyenletét, a kvantummechanika 2. posztulátuma szerint a megfelelő fizikai mennyiség klasszikus formulájából kell kiindulni. Ennek impulzusokkal és helykoordinátákkal felírt alakjában kell az

$$\hat{x}_k = x_k, \hat{y}_k = y_k, \hat{z}_k = z_k \quad (18.19a)$$

$$\hat{p}_{x_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \hat{p}_{y_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y_k}, \hat{p}_{z_k} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z_k} \quad (18.19b)$$

operátorhozzárendelést végrehajtani.

Eszerint, ha az energiát szeretnénk relativisztikusan tárgyalni, keresni kell egy olyan klasszikus relativisztikus formulát, amelyik a koordinátákat, impulzusokat és az energiát tartalmazza. Erre a (18.15) kifejezés alapján felírt

$$p^\mu p_\mu = p^0 p_0 + p^1 p_1 + p^2 p_2 + p^3 p_3 = \frac{E^2}{c^2} - p^2 = m_0^2 c^2 \quad (18.20)$$

összefüggés látszik alkalmasnak, ugyanis p^2 -et komponensekként felírva, jön:

$$\frac{E^2}{c^2} - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2 = m_0^2 c^2 \quad (18.21)$$

Ebben megvalósítva az (18.19b) operátor hozzárendeléseket, kapjuk az

$$\nabla^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0 \quad (18.22)$$

egyenletet, amelyet Klein–Gordon-egyenletnek neveznek és a 0 spinű részecskét írja le. Itt a

$$W = -\frac{\hbar}{2mic^2} \left\{ \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right\} \quad (18.23)$$

sűrűség nem pozitív definit. Az

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2mi} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \quad (18.24)$$

valószínűségi sűrűség áramra viszont igaz a

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \mathbf{S} = 0 \quad (18.25)$$

kontinuitási egyenlet. Az elektron fermion és spinje $\frac{1}{2}$, ezért relativisztikus egyenletének felírásakor további ötletre van szükség.

18.3.2. A Dirac-egyenlet

Mivel a Klein–Gordon-egyenletre kapott W valószínűségi sűrűség negatív is lehet, és a hidrogénatomra kapott relativisztikus korrekció nem egyezik a kísérlettel, Dirac új relativisztikus egyenletet keresett az elektronra. Az volt a célja, hogy az egyenlet az idő szerint csak első deriváltat tartalmazzon. Ismét az (18.20) egyenlet

$$p^0 p_0 + p^1 p_1 + p^2 p_2 + p^3 p_3 = m_0^2 c^2 \quad (18.26)$$

alakjából indult ki. Amikor a Klein–Gordon-egyenletet kaptuk, ebbe helyettesítettük a (18.19b) operátor hozzárendelést. Az idő szerint kétszeres deriválást kaptunk, mert mindegyik komponens a négyzetben szerepelt. Dirac vette az (18.26) egyenlet négyzetgyökét. Vagyis feltette az

$$(\gamma^0 p_0 + \gamma^1 p_1 + \gamma^2 p_2 + \gamma^3 p_3)^2 = m_0^2 c^2 \quad (18.27)$$

és

$$\gamma^0 p_0 + \gamma^1 p_1 + \gamma^2 p_2 + \gamma^3 p_3 = m_0 c \quad (18.28)$$

azonosságot, amely csak akkor teljesül, ha igaz a

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu} \quad (18.29)$$

összefüggés.

Belátható, hogy a γ^μ -k nem lehetnek közönséges számok, hanem csak legalább 4×4 -es mátrixok. A legalacsonyabb rendű 4 független mátrixot Dirac a következő alakban állította elő:

$$\begin{aligned} \gamma^0 &= \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (18.30)$$

$$\begin{aligned} \gamma^1 &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_x \\ -\sigma_x & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (18.31)$$

$$\begin{aligned}\gamma^2 &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_y \\ -\sigma_y & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (18.32)$$

$$\begin{aligned}\gamma^3 &= \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma_z \\ -\sigma_z & \mathbf{0} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (18.33)$$

Bevezetve a

$$\hat{p}_\mu = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left\{ -\frac{\hbar}{ic} \frac{\partial}{\partial t}, -\frac{\hbar}{i} \nabla \right\} \quad (18.34)$$

illetve

$$\hat{p}^\mu = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_\mu} = \left\{ -\frac{\hbar}{ic} \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\hbar}{i} \nabla \right\} \quad (18.35)$$

operátor hozzárendelést az (18.28) egyenletbe, kapjuk a

$$\gamma^\mu \frac{\partial \Psi}{\partial x^\mu} + \frac{imc}{\hbar} \Psi = 0 \quad (18.36)$$

Dirac-egyenletet. Itt természetesen a hullámfüggvény alakja a következő négykomponensű vektor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad (18.37)$$

ahol a komponensek is függvények.

Abból a célból, hogy jobban látszódjon a Schrödinger-egyenlettel való eltérés, a Dirac-egyenletben az idő szerinti deriváltat vigyük az egyik oldalra, és célszerű bevezetni a következő mátrixokat:

$$\begin{aligned}\beta &= \gamma^0 \\ \alpha_x &= \alpha^1 = \beta \gamma^1 \\ \alpha_y &= \alpha^2 = \beta \gamma^2 \\ \alpha_z &= \alpha^3 = \beta \gamma^3\end{aligned}\quad (18.38)$$

Emlékezve, hogy $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, az $\alpha = (\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ és β mátrixok a következő alakban is felírhatók:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma \\ \sigma & \mathbf{0} \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \quad (18.39)$$

Kihasználva, hogy $\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z)$, az (18.36) Dirac-egyenlet felírható a

$$c\alpha\hat{\mathbf{p}}\Psi + \beta mc^2\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (18.40)$$

vagy

$$c\alpha_x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial x} + c\alpha_y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial y} + c\alpha_z\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial z} + \beta mc^2\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (18.41)$$

alakban.

Ha külső V potenciál is van, akkor a \hat{H}_D Dirac-Hamilton-i operátor alakja

$$\hat{H}_D = c\alpha\hat{\mathbf{p}}\Psi + \beta mc^2\Psi + V \quad (18.42)$$

A Schrödinger-egyenletre hasonlító relativisztikus Dirac-egyenlet pedig:

$$\hat{H}_D\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (18.43)$$

18.3.3. A szabad részecske Dirac-egyenletének megoldása

Keressük a

$$\gamma^\mu \frac{\partial\Psi}{\partial x^\mu} + \frac{imc}{\hbar}\Psi = 0 \quad (18.44)$$

Dirac-egyenletet megoldását

$$\Psi = u(\mathbf{p})e^{-\frac{i}{\hbar}p_\mu x^\mu} = u(\mathbf{p})e^{-\frac{i}{\hbar}(Et - \mathbf{p}\mathbf{r})} \quad (18.45)$$

alakban, azaz

$$u(\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} u_A(\mathbf{p}) \\ u_B(\mathbf{p}) \end{pmatrix} \quad (18.46)$$

ahol $u_A(\mathbf{p})$ és $u_B(\mathbf{p})$ kétkomponensű vektorok. Az (18.45) próbafüggvényt behelyettesítve az (18.44) Dirac-egyenletbe, az a következő alakot veszi fel:

$$\left\{ E \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \sigma \\ \sigma & \mathbf{0} \end{pmatrix} \mathbf{p} - mc^2 \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix} \right\} \begin{pmatrix} u_A(\mathbf{p}) \\ u_B(\mathbf{p}) \end{pmatrix} = 0 \quad (18.47)$$

Elvégezve a szorzásokat, kis rendezés után ez így alakul

$$\begin{aligned}(E - mc^2)u_A(\mathbf{p}) - c(\sigma\mathbf{p})u_B(\mathbf{p}) &= 0 \\ (E + mc^2)u_B(\mathbf{p}) - c(\sigma\mathbf{p})u_A(\mathbf{p}) &= 0\end{aligned}\tag{18.48}$$

Majd adódik, hogy

$$\begin{aligned}u_A(\mathbf{p}) &= \frac{c(\sigma\mathbf{p})}{(E - mc^2)}u_B(\mathbf{p}) \\ u_B(\mathbf{p}) &= \frac{c(\sigma\mathbf{p})}{(E + mc^2)}u_A(\mathbf{p})\end{aligned}\tag{18.49}$$

Ebből pedig jön:

$$\begin{aligned}((E^2 - m^2c^4) - c^2(\sigma\mathbf{p})(\sigma\mathbf{p}))u_A(\mathbf{p}) &= 0 \\ ((E^2 - m^2c^4) - c^2(\sigma\mathbf{p})(\sigma\mathbf{p}))u_B(\mathbf{p}) &= 0\end{aligned}\tag{18.50}$$

Kihasználva a $(\sigma\mathbf{A})(\sigma\mathbf{B}) = (\mathbf{AB}) + i\sigma[\mathbf{A} \times \mathbf{B}]$ azonosságot, $\mathbf{A} = \mathbf{B} = \mathbf{p}$ -re jön:

$$\begin{aligned}((E^2 - m^2c^4) - c^2p^2)u_A(\mathbf{p}) &= 0 \\ ((E^2 - m^2c^4) - c^2p^2)u_B(\mathbf{p}) &= 0\end{aligned}\tag{18.51}$$

Ha ezen egyenletekben szereplő $u_A(\mathbf{p})$ és $u_B(\mathbf{p})$ vektorokról feltesszük, hogy nem a nulla vektorok, akkor adódik, hogy

$$E = \pm\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}\tag{18.52}$$

Kihasználva a

$$(\sigma\mathbf{p}) = \begin{pmatrix} p_z & (p_x - ip_y) \\ (p_x + ip_y) & -p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_z & p_- \\ p_+ & -p_z \end{pmatrix}\tag{18.53}$$

összefüggést, kapjuk a sajátvektorokat is.

Ha $E = \sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$ a sajátérték, akkor a hozzá tartozó két sajátvektor:

$$u^{(1)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E+mc^2} \\ \frac{cp_+}{E+mc^2} \end{pmatrix}\tag{18.54}$$

és

$$u^{(2)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{cp_-}{E+mc^2} \\ \frac{-cp_z}{E+mc^2} \end{pmatrix}\tag{18.55}$$

Ha pedig $E = -\sqrt{m^2c^4 + c^2p^2}$ a sajátérték, akkor a hozzá tartozó két sajátvektor:

$$u^{(3)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E-mc^2} \\ \frac{cp_+}{E-mc^2} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.56)$$

és

$$u^{(4)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} \frac{cp_-}{E-mc^2} \\ \frac{-cp_z}{E-mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (18.57)$$

Itt N a normálási állandó.

18.3.4. A Dirac-egyenlet és a spin

Centrális, gömbszimmetrikus $V(r)$ potenciált feltételezve, a Dirac-egyenletet

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (18.58)$$

alakban írjuk fel, ahol

$$\begin{aligned} \hat{H} &= c\alpha\hat{\mathbf{p}} + \beta mc^2 + V(r) = \\ &= c\alpha_x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + c\alpha_y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + c\alpha_z \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \beta mc^2 + V(r) = \\ &= c\gamma^0\gamma^1 \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} + c\gamma^0\gamma^2 \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} + c\gamma^3\gamma^1 \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} + \gamma^0 mc^2 + V(r) \end{aligned} \quad (18.59)$$

Ha $\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ az impulzusmomentum operátora, akkor a gömbszimmetrikus potenciálra $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{V}(r)] = 0$ de $[\hat{H}, \hat{L}_j] \neq 0$. Legyen $\hat{L}_j = \varepsilon_{jmk} \hat{x}^m \hat{p}^k$, ahol

$$\varepsilon_{jmk} = \begin{cases} 1 & \text{ha } jmk \text{ páros permutációja } 123 \text{ -nak} \\ -1 & \text{ha } jmk \text{ páratlan permutációja } 123 \text{ -nak} \\ 0 & \text{egyébként} \end{cases} \quad (18.60)$$

Így

$$[\hat{H}, \hat{L}_j] = [c\gamma^0\gamma^l \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x^l}, \varepsilon_{jmk} \hat{x}^m \hat{p}^k] = \frac{\hbar c}{i} \varepsilon_{jlk} \gamma^0 \gamma^l p^k \quad (18.61)$$

Vezessük be a

$$\Sigma_j = \varepsilon_{jmk} \frac{i}{2} \gamma^m \gamma^k \quad (18.62)$$

mennyiséget. Erre

$$\Sigma_1 = i\gamma^2\gamma^3 = \begin{pmatrix} \sigma_x & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_x \end{pmatrix} \quad (18.63)$$

$$\Sigma_2 = i\gamma^3\gamma^1 = \begin{pmatrix} \sigma_y & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_y \end{pmatrix} \quad (18.64)$$

$$\Sigma_3 = i\gamma^1\gamma^2 = \begin{pmatrix} \sigma_z & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (18.65)$$

A következő levezetésekben ki fogjuk használni a

$$[\gamma^l, \gamma^m\gamma^k] = 2g^{lm}\gamma^k - 2g^{lk}\gamma^m \quad (18.66)$$

azonosságot.

Így

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \frac{\hbar}{2}\Sigma_j] &= \frac{ci\hbar}{4}[\gamma^0\gamma^l p_l, \varepsilon_{jmk}\gamma^m\gamma^k] = \\ &= \frac{ci\hbar}{4}\gamma^0\varepsilon_{jmk}[\gamma^l, \gamma^m\gamma^k]p_l = \\ &= \frac{ci\hbar}{4}\varepsilon_{jmk}\gamma^0(-2\gamma^k p^m + 2\gamma^m p^k) = \\ &= \frac{ci\hbar}{4}\gamma^0(-\varepsilon_{jmk}\gamma^k p^m + \varepsilon_{jmk}\gamma^m p^k) = \\ &= i\hbar c\gamma^0\varepsilon_{jlk}\gamma^l p^k \end{aligned} \quad (18.67)$$

A (18.61) és (18.67) egyenletekből következik, hogy

$$[\hat{H}, \hat{L}_j + \frac{\hbar}{2}\Sigma_j] = 0 \quad (18.68)$$

Tehát természetesen adódik, hogy a teljes impulzusmomentum operátor komponenseit

$$\hat{J}_j = \hat{L}_j + \frac{\hbar}{2}\Sigma_j \quad (18.69)$$

alakban definiáljuk, ahol \hat{L}_j a pálya- és $\frac{\hbar}{2}\Sigma_j$ a spin impulzusmomentum.

Ha a szabad elektron impulzusára feltesszük, hogy $\mathbf{p} = (0, 0, p)$, akkor $p_+ = p_- = 0$, és az (18.54) - (18.57) egyenletekből kapjuk:

$$u^{(1)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp}{E+mc^2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.70)$$

$$u^{(2)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \frac{-cp}{E+mc^2} \end{pmatrix} \quad (18.71)$$

$$u^{(3)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} \frac{cp}{E-mc^2} \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (18.72)$$

$$u^{(4)}(\mathbf{p}) = N \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{-cp}{E-mc^2} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (18.73)$$

Ezekre igazak a következő összefüggések:

$$\begin{aligned} \Sigma_3 u^{(1)}(\mathbf{p}) &= + u^{(1)}(\mathbf{p}) \\ \Sigma_3 u^{(2)}(\mathbf{p}) &= - u^{(2)}(\mathbf{p}) \\ \Sigma_3 u^{(3)}(\mathbf{p}) &= + u^{(3)}(\mathbf{p}) \\ \Sigma_3 u^{(4)}(\mathbf{p}) &= - u^{(4)}(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (18.74)$$

Tehát az $u^{(1)}(\mathbf{p})$ és $u^{(2)}(\mathbf{p})$ sajátfüggvények felelnek meg az elektron $\frac{1}{2}$ illetve $-\frac{1}{2}$ sajátértékű spinjének. Dirac az $u^{(3)}(\mathbf{p})$ és $u^{(4)}(\mathbf{p})$ sajátfüggvényeket a pozitron $\frac{1}{2}$ illetve $-\frac{1}{2}$ sajátértékű spinfüggvényével azonosította.

Irodalomjegyzék

- [LJ69] Ladik János : *Kvantumkémia*. Műszaki Kiadó, Budapest 1969.
- [MGY71] Marx György : *Kvantummechanika*. Műszaki Kiadó, Budapest 1971.
- [KT75] Kapuy Ede, Török Ferenc : *Az atomok és molekulák kvantumelmélete*. Akadémia Kiadó, Budapest 1975.
- [NK78] Nagy Károly : *Kvantummechanika*. Tankönyviadó, Budapest 1978.
- [NSZG79] Náray-Szabó Gábor : *Alkalmazott kvantummechanika*. Tankönyviadó, Budapest 1978.
- [MI87] Mayer István : *Fejezetek a kvantumkémiaiából* BME Mérnöki Továbbképző Intézet, Budapest 1987.
- [LI88] László István : *Mikrofizikai alapok I-II*. LSI Alkalmazástechnikai Szolgálat, Budapest 1988.
- [KL88] F. Krausz, P. Lásztity, J. S. Bakos, E. Wintner, G. Leising, *The influence of photoinduced structural distortions on interband absorption in polyacetylene*, Appl. Phys. B 45, 21 (1988)
- [AB96] Apagyi Barnabás : *Kvantummechanika*. Műegyetemi Kiadó, Budapest 1996.
- [SZO96] Attila Szabó, Neil S. Ostlund : *Modern quantum chemistry*. Dover Publications , INC. Revised edition, Mineola, New York 1996.
- [B98] Leslie E. Ballentine : *Quantum mechanics. A modern development*. World Scientific, Singapore, New Jersey, London 1998.
- [PD02] Petz Dénes : *Lineáris analízis*. Akadémia Kiadó, Budapest 2002.
- [VTFM02] Veszprémi Tamás, Fehér Miklós : *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 2002.

- [CJF06] Christopher J. Foot : *Atomic Physics*. Oxford University Press, Oxford, New York 2006.
- [GT07] Geszti Tamás : *Kvantummechanika*. Typotex, Budapest 2007.
- [DB08] Dmitry Budker, Derek F. Kimball, David P. DeMille : *Atomic Physics. An exploration through problems and solutions*. Oxford University Press, Oxford, New York 2008.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Egy- és többreszecske rendszerek kvantummechanikája	2
2.1. Általános elvek	2
2.1.1. A kvantummechanika axiómái	2
2.2. Az axiómák alkalmazása sokreszecske rendszerekre	5
2.2.1. Az n elektront és N atommagot tartalmazó rendszer Hamilton-operátora	6
2.3. A közelítő módszerek alkalmazásának szükségessége	8
2.4. Spinpályák szorzataiból készített hullámfüggvények tulajdonságai	9
2.5. A Pauli-elv	11
3. A Born - Oppenheimer-közelítés	14
3.1. Az adiabatikus közelítés	15
3.2. A Born - Oppenheimer-közelítés szorzatfüggvénnyel	15
3.3. A Born - Oppenheimer-közelítés szorzatfüggvények lineáris kombinációjával	16
3.4. A Berry-fázis	19
3.5. A Hellmann–Feynman-tétel	20
4. Az atom és molekulafizika mértékegységei: atomi egységek	22
5. Determináns alakú hullámfüggvények	27
5.1. Függvények szimmetrizálása és antiszimmetrizálása	27
5.1.1. Szimmetrizálás	27
5.1.2. Antiszimmetrizálás	28
5.1.3. Szorzatfüggvények antiszimmetrizálása. A Slater-determináns	29
5.1.4. Az \hat{A}_n antiszimmetrizáló operátorral kapcsolatos tulajdonságok	31

6. Egy- és kétrészecske operátorok mátrixelemei determináns hullámfüggvények között	34
7. A variációs elv	41
7.1. A szűkebb értelemben vett variációs elv	41
7.1.1. Az Eckart-egyenlőtlenség	42
7.2. A tágabb értelemben vett variációs elv	43
7.3. A lineáris variációs (Ritz) módszer	46
8. Néhány példa a variációs elv alkalmazására	48
9. A független részecske közelítés	53
9.1. A megszorítás nélküli Hartree-Fock módszer	53
10. A megszorítás nélküli Hartree-Fock-egyenletek megoldásainak tulajdonságai	59
10.1. Jelölések és definíciók	59
10.2. A kanonikus Hartree-Fock-egyenlet sajátértékeinek néhány egyszerűbb tulajdonsága	60
10.3. A Hartree-Fock-közelítés mint elsőrendű perturbáció számítás .	60
10.4. A Brillouin-tétel	62
10.5. A Koopmans-tétel	62
10.6. A Hartree-Fock-módszer nyílthéjú rendszerekre	63
11. Megszorítást tartalmazó Hartree-Fock és Hartree-Fock-Roothaan-módszer	64
11.1. Megszorítást tartalmazó Hartree-Fock-módszer zárthéjú rendszerekre	64
11.2. A Roothaan-féle egyenletek	66
11.3. A bázisfüggvények kiválasztása	67
12. Néhány példa a Hartree-Fock egyenletre	72
13. Tömegközéppont mozgásának leválasztása és az atomok elektronszerkezete	76
13.1. A tömegközéppont mozgásának a leválasztása	76
13.2. A viriáltétel	78
13.3. Az atomok állapotát jellemző fizikai mennyiségek	79
13.4. Az atomok elektronállapotainak az osztályozása	81
13.5. Néhány példa a finomszerkezetre és a hiperfinom szerkezetre . .	82
13.6. A centrális tér közelítés atomokra	85
13.7. Az atomi konfigurációk és a periódusos rendszer	86

13.7.1. A periódusos rendszer felépítésének alapjai	87
13.7.2. A Slater-szabályok	87
14. Bevezetés a kvantummechanikai perturbációszámításba	89
14.1. Időtől független perturbációk nem elfajult állapotok esetén . . .	89
14.2. Időtől független perturbációk elfajult (degenerált) állapotok esetén	91
14.3. Időtől függő perturbációszámítás	93
14.4. Hidrogénatom homogén elektromos térben. A Stark-effektus . .	97
14.5. Az elektromágneses sugárzás kölcsönhatása atomokkal. Félklasszi- kus közelítés	99
15. A csoportelmélet és a hullámfüggvények szimmetriatulajdon- ságai	102
15.1. Szimmetriaelemek, szimmetriaműveletek	102
15.1.1. A G szimmetriacsoport	103
15.1.2. A G szimmetriacsoport meghatározása	103
15.1.3. A szimmetriaműveletek hatása függvényekre. A szimmet- riaoperátorok	105
15.1.4. A szimmetriaműveletek hatása lineáris operátorokra. . .	105
15.1.5. A Laplace-operátor	105
15.1.6. Néhány fontosabb definíció	107
15.1.7. Fontosabb tételek	107
16. Molekularezgések	109
17. A sűrűségfunkcionál elmélet alapjai	114
17.1. A sűrűség funkcionál elmélet	114
17.1.1. A $\rho(\mathbf{r})$ elektronsűrűség mint alapváltozó	114
17.1.2. A Hohenberg–Kohn variációs elv	116
17.1.3. A Kohn–Sham-egyenletek	117
17.2. A sűrűségmátrix	118
17.2.1. A $\rho(x, x', t)$ -t meghatározó lineáris differenciálegyenlet .	119
17.2.2. A $\rho(x, x', t)$ sűrűségmátrix sorbafejtése tiszta állapotok szerint	120
18. Relativisztikus kvantummechanika	121
18.1. A relativitáselmélet alapjai	121
18.1.1. A Galilei-transzformáció és a relativitás elve a mechani- kában	121
18.1.2. A Lorentz-transzformáció és a speciális relativitás elve .	121

18.1.3.	Négyesvektorok és koordinátáik	122
18.1.4.	A sajátidő és a négyesvektorok különbsége	124
18.2.	A mechanika kovariáns megfogalmazása	125
18.2.1.	A kovariáns sebesség	125
18.2.2.	A kovariáns impulzus	126
18.2.3.	Newton II. axiómájának kovariáns alakja, a kovariáns erő	126
18.3.	Relativisztikus kvantummechanika	127
18.3.1.	A Klein–Gordon-egyenlet	127
18.3.2.	A Dirac-egyenlet	129
18.3.3.	A szabad részecske Dirac-egyenletének megoldása . . .	131
18.3.4.	A Dirac-egyenlet és a spin	133