5. KÖTÖTT ÁLLAPOTOK

Az előző fejezetben az energia operátorának sajátértékei és sajátfüggvényei kapcsán megemlítettük, hogy a kvantummechanika legkiterjettebb alkalmazási területét éppen a különböző mikrofizikai rendszerek (atomok, molekulák, szilárdtestek, atommagok, stb.) energiaoperátorához tartozó sajátérték probléma – a Schrödinger egyenlet – megoldása jelenti.

A vizsgálat tárgyát képező mikrofizikai rendszerek általában **kötött állapot**ban vannak. Ez azt jelenti, hogy energiát kell befektetnünk ahhoz, hogy a rendszert alkotóelemeire bontsuk.

Kölcsönható részecskékből álló kötött állapotú rendszer *teljes alapállapoti energiája* nyilvánvalóan *negatív,* ha az energiaskála nulla pontját éppen a nemkölcsönható, elemeire bontott, nyugvó részecskékből álló rendszer energiájával definiáljuk. Ebből következik, hogy a kötött rendszer különféle gerjesztett állapotaihoz tartozó (diszkrét, v. folytonos) teljes energiák is negatívak. Beszélünk a részecskerendszer egyetlen alkotórészének energiájáról is, az ún. *egyrészecske energiá*ról. Ez a fogalom azzal függ össze, hogy bizonyos esetekben a *független részecske kép*, amely szerint a rendszert alkotó részecskék egy effektív, átlagos potenciáltérben mozognak, jó közelítésnek bizonyul (ld. Hartree-Fock eljárás) .

Az ún. *ionizációs* (vagy szeparációs) *energia* ahhoz szükséges, hogy a rendszer egy elemét a végtelenbe távolítsuk adiabatikusan. Amíg a rendszer teljes energiája az ionizációs küszöb (= ionizációs energia) alatt van, a gerjesztési energiák *diszkrét*ek; e felett *folytonos* az energiaspektrum, mivel van a rendszernek olyan eleme, amely energiája tetszőlegesen változhat. Szilárdtestek energiaspektrumára, amint azt később (ld. 6. fejezet) látni fogjuk, a *folytonos és tiltott energiasávok* váltakozása a jellemző. Az energiaskála nulla pontját atomok esetén szokás az ionizációs küszöbhöz is rögzíteni (ld. He-atom tárgyalása, 5.3.3. pont).

Ebben a fejezetben a kötött állapotban levő sokrészecske rendszerekre vonatkozó egyenletekkel, az ún. *soktest probléma* elemeivel foglalkozunk. A megoldások csak közelítő jellegűek (jóllehet *elvben* tetszőleges pontosságúvá tehetők, amennyiben az alkotórészek közti kölcsönhatás egzaktul ismeretes). Zárt alakban csak a legegyszerűbb valós fizikai rendszerekre sikerült megoldani a Schrödinger egyenletet, amint azt az előző fejezetben láttuk. Két-, vagy többrészecskét tartalmazó valós fizikai rendszer esetén a megoldást a *teljességi tétel* révén végtelen sor alakjában állíthatjuk elő és így szükségképpen közelítésekhez kell folyamodnunk.

5.1. A PAULI-ELV.

A 3.7. pontban láttuk: az azonosság elve megköveteli, hogy a hullámfüggvény azonos részecskék változóinak felcserélésével szemben szimmetrikus, vagy antiszimmetrikus legyen. Azt is megállapítottuk, hogy az állapotegyenlet őrzi a hullámfüggvény szimmetriáját. Azaz, amennyiben pl. egy azonos részecskékből álló rendszer állapotfüggvénye szimmetrikus volt egy adott időpillanatban, akkor ez a szimmetria megőrződik az idők végezetéig. Felmerül tehát a kérdés, hogy elektronokból álló részecskerendszerek (elektron)hullámfüggvénye vajon milyen szimetriatulajdonságot mutat két elektron felcserélése esetén.

A kérdést legkönnyebben egy héliumatomhoz hasonlító, kételektronos modell segítségével válaszolhatjuk meg.

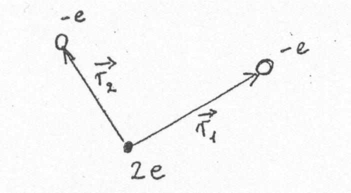
A 23. ábrának megfelelő jelöléssel a He-atom energiaoperátora a következőképpen írható:

$$H_{\mathrm{He}}(1,2) = H(1) + H(2) + V(1,2), \qquad \text{(45a)}$$

ahol

$$V(1,2) = k\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \qquad \text{(45b)}$$

a két elektron (taszító) Coulomb kölcsönhatását jelenti,



23. ábra. A He-atom elektronjainak koordinátái.

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{r}_i} - k\frac{2e^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{r}_i} - k\frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i} \qquad \text{(45c)}$$

pedig az $i-$edik elektron kinetikus energiáját és a $2e$ töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\varepsilon_0$).

Az említett modellproblémát úgy kapjuk, hogy az elektronok közti kölcsönhatást kikapcsoljuk: $V(1,2) = 0$. [A modellprobléma révén a hullámfüggvény szimmetriájára nyert eredmény a valóságos esetre is igaz marad.] Az energiaoperátor két olyan "hidrogénatom" Hamilton operátorából áll, amelyben e^2 helyett $e'^2 = (\sqrt{2}e)^2$ szerepel. Így a

$$\Big(H(1) + H(2)\Big)\varphi_{ab}(1,2) = E_{ab}\varphi_{ab}(1,2)$$

Schrödinger egyenlet, azaz modellproblémánk sajátenergia értékeit azonnal felírhatjuk ($(e')^4 = 4e^4$ miatt)

$$E_{ab} = 4E_1\left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2}\right) \qquad \text{(45d)}$$

alakban, ahol n_a és n_b jelenti a két elektron (1 vagy 2) által elfoglalt energiaszintek kvantumszámait [$E_1 = -m_e(ke^2)^2/2\hbar^2 = -13,6$ eV; $n_a, n_b = 1, 2, ...$].

Az elektronok térbeli viselkedését jellemző $\varphi_{ab}(1,2)$ sajátfüggvények a $H(i)$ operátor normált $\varphi_a(i)$ sajátfüggvényeiből állíthatók elő a kívánt kétféle szimmetriával:

$$\varphi_{sz}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)\right),$$

$$\varphi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\right).$$

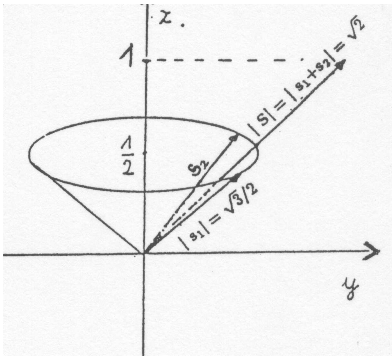
Alapállapotban mindkét elektron a legmélyebb állapotban van:

$$n_a = n_b = 1 \quad \rightarrow \quad \varphi_a = \varphi_b \quad \rightarrow \quad \varphi(1,2) = \varphi_{sz}.$$

Azt kaptuk, hogy a hullámfüggvény térbeli (ún. "térszerű") része *szimmetrikus* kell legyen. Azonban egy elektron nemcsak a három térbeli szabadsági fokkal rendelkezik, hanem, amint azt az előző fejezet végén láttuk, az ettől teljesen független kétféle spin szabadsági fokkal is. A (modell)probléma *teljes* hullámfüggvényének így tartalmaznia kell a kétrészecske spinfüggvényeket is:

$$\Psi(1,2) = \varphi_{sz}(1,2)\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2).$$

A kérdés tehát az, hogy a kétrészecske spinoperátorához tartozó $\chi_{\ell_s}^{m_s}(1,2)$ spinsajátfüggvény milyen szimmetriával rendelkezik.



Egyszerű meggondolással beláthatjuk, hogy a $\chi_{1/2}^{\pm 1/2}(i)$ egyrészecske spinfüggvényekből négy különböző kétrészecske spinfüggvény kombináció állítható elő. Ezek közül három az $\ell_s = 1$ teljes kétrészecske spinkvantumszámhoz tartozik, a három különböző $m_s = (1, 0, -1)$ spinvetület kvantumszámnak megfelelően:

$$\chi_1^1(1,2) = \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2), \quad \chi_1^{-1}(1,2) = \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2),$$
$$\chi_1^0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)\right).$$

Ezek tehát mind szimmetrikusak az $1 \leftrightarrow 2$ felcseréléssel szemben.

Az $\ell_s = m_s = 0-$hoz tartozó egyetlen kombináció,

$$\chi_0^0(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)\right),$$

viszont antiszimmetrikus.

[A (42) sajátérték egyenletek felhasználásával meggyőződhetünk arról, hogy a fenti kétrészecske spinfüggvények valóban sajátfüggvényei az $S_z = S_z(1) + S_z(2)$, ill. az $S^2 = (\mathbf{S}(1) + \mathbf{S}(2))^2$ kétrészecske spinoperátoroknak.]

A kísérletek (pl. Stern-Gerlach kísérlet) tanúbizonysága szerint a He-atom teljes pályaimpulzusmomentuma (ℓ) és teljes spinje (ℓ_s) zérus. Így a teljes $\Psi(1,2)$ kételektron hullámfüggvény is *antiszimmetrikus.*

Pauli volt az, aki elsőként felismerte és megfogalmazta azt, hogy az előbbi eredmény általánosan igaz:

A természetben csak antiszimmetrikus elektronállapotok valósulnak meg (Pauli-elv).

[Későbbi tanulmányainkban fogjuk látni, hogy bármely típusú feles spinű azonos részecskékből álló kvantummechanikai rendszer antiszimmetrikus hullámfüggvénnyel rendelkezik; ezek a *fermionok*, amelyek a Fermi-Dirac statisztikát elégítik ki (elektron, pozitron, nukleon, stb.). A Bose-Einstein statisztikának engedelmeskedő egész spinű (azonos) részecskékből álló rendszer hullámfüggvénye két részecske felcserélésével szemben pedig szimmetrikus. Ezek a *bozonok* (foton, pion, stb).]

A Pauli-elvnek van egy másik, szemléletes megfogalmazása is:

Atomon, vagy molekulán belül két elektron sohasem fordulhat elő azonos állapotban (Pauli-féle kizárási elv).

E megfogalmazás érvényességét, amely atommagokon belüli nukleonokra is vonatkoztatható, a következőképpen láthatjuk be.

Jelöljük $''a''-$val egy elektron atomon belüli összes kvantumszámát: $a \equiv \{n_a, \ell_a, m_{\ell_a}, s_a, m_{s_a}\}$. Ekkor a (spint is tartalmazó) $\psi_a(i)$ és $\psi_b(k) \quad (i, k = 1, 2)$ egyelektron függvényekből felépíthető legáltalánosabb kételektron függvény a következő:

$$\Psi(1,2) = c_{aa}\psi_a(1)\psi_a(2) + c_{ab}\psi_a(1)\psi_b(2) + c_{ba}\psi_b(1)\psi_a(2) + c_{bb}\psi_b(1)\psi_b(2),$$

ahol az együtthatók az illető állapot előfordulási valószínűségével kapcsolatosak. A fenti állapot akkor lesz antiszimmetrikus, azaz $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, ha az együtthatókat a következőképpen választjuk meg: $c_{aa} = c_{bb} = 0, \quad c_{ab} = -c_{ba} = c$. Az antiszimmetricitás követelményének kielégítése tehát megköveteli a $|c_{aa}|^2 = |c_{bb}|^2 = 0$ valószínűségek eltűnését, amely éppen a Pauli-féle kizárási elv fennállását jelenti.

A kapott hullámfüggvény determináns formában is felírható, mivel

$$\Psi(1,2) = c\Big[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)\Big] = c\begin{vmatrix} \psi_a(1) & \psi_b(1) \\ \psi_a(2) & \psi_b(2) \end{vmatrix}.$$

(A c konstanst a normálási feltételből lehet meghatározni.)

Eredményünket általánosíthatjuk N elektron esetére is. Általában egy N elektronból (vagy nukleonból) álló rendszer leírására jó közelítést szolgáltat az az $N-$részecske determináns, az ún. *Slater-determináns* hullámfüggvény, amely a spint is tartalmazó egyelektron (egynukleon) hullámfüggvényekből az ún. *spinpályákból* épül fel:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = c\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \ldots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \ldots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \ldots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \tag{46}$$

Ez a felírási mód a szimmetria követelménynek egzaktul eleget tesz, viszont a Schrödinger egyenletet csak közelítőleg elégíti ki:

$$\Big[H(1,2,\ldots,N) - E\Big]\Psi(1,2,\ldots,N) \approx 0,$$

amint azt a későbbiekben fogjuk látni.

5.2. PERIÓDUSOS RENDSZER. ATOMOK

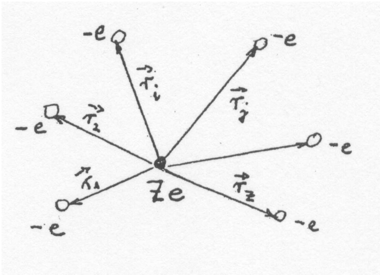
Az eddigiek elegendők ahhoz, hogy a kvantummechanika alapján kvalitatíve értelmezzük a *periódusos rendszer*t, amely a fizikának és kémiának sokáig rejtélyét képezte.

Tekintsünk egy $Z-$rendszámú atomot, amely Z számú elektront tartalmaz (24. ábra). Az atom Hamilton operátora

$$H_Z(1,2,..,Z) = \sum_{i=1}^{Z} H(i) + \sum_{i\neq j}^{Z} V(i,j)$$

alakban írható fel, ahol

$$V(i,j) = k\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$



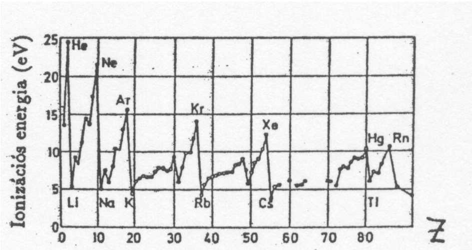
24. ábra. Atomi koordináták.

két elektron (taszító) Coulomb kölcsönhatását jelenti, míg

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{r}_i} - k\frac{Ze^2}{r_i} = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{r}_i} - k\frac{(\sqrt{Z}e)^2}{r_i}$$

az $i-$edik elektron kinetikus energiáját, valamint a Ze töltésű maggal való (vonzó) Coulomb kölcsönhatását ($k = 1/4\pi\varepsilon_0$). Elhanyagolva a $V(i,j)$ elektronkölcsönhatási tagot, felírhatjuk a Z rendszámú atom E_Z (közelítő) kötési energia képletét:

$$E_Z \approx Z^2 E_1 \sum_{i=1}^{Z} \frac{1}{n_i^2}.$$



25. ábra. Atomi ionizációs energiák változása a Z rendszám függvényében.

Amennyiben nem működne a Pauli-elv, és minden elektron az $n_i = 1-$es (alap)állapotot foglalhatná el, akkor a képlet a kötési energiára monoton változást jósolna $Z-$ben, ellentétben a tapasztalt *periódikus* változással (25. ábra). Az atomok fizikai és kémiai tulajdonságai, így a kötési energiák is, periódikusan változnak a Z rendszám függvényében. A periódusokat lezáró elem jele, a Z rendszám és a ΔZ a következő táblázatban található:

elem	He	Ne	Ar	Kr	X	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
ΔZ		8	8	18	18	32

1. Táblázat

A táblázatban előforduló egész számok a Pauli-elvvel magyarázhatók: az elektronállapotokat jellemző n, ℓ, m_ℓ, m_s kvantumszám-négyesnek mindegyik elektronra különböznie kell, ezért egy *alhéj*ban csak $2{\cdot}(2\ell{+}1)$ elektron tartózkodhat. Azaz egy *főhéj* elektronjainak a száma a következő képlettel számítható ki:

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} 2\cdot(2\ell+1) = 2\left[2\sum_{\ell=0}^{n-1}\ell + \sum_{\ell=0}^{n-1}1\right] = 2\left[2\frac{(n-1)n}{2} + n\right] = 2n^2.$$

Táblázatos formában:

főhéj	K	L	M	N	alhéj	s	p	d	f
n	1	2	3	4	ℓ	0	1	2	3
$2n^2$	2	8	18	32	$2 \cdot (2\ell + 1)$	2	6	10	14

2. Táblázat

Az 1. és 2. táblázatban előforduló számok hasonlósága szembeszökő, és reményt nyújt arra nézve, hogy egyedül a Pauli-elv alkalmazásával megérthetjük a periódusos rendszerben kifejeződő fizikai és kémiai szabályosságokat. Ehhez azonban még egy fizikai megjegyzést kell tennünk. A magasabb héjakban csoportosuló, valamint a magasabb impulzusmomentummal rendelkező elektronok a magtól távolabbra helyezkednek el, mint az alacsonyabb héjban levő társaik. Ennek következtében számukra az effektív magtöltés kisebb, le van árnyékolva a belső pályán mozgó társaik által. Így az egyes elektronok valójában egy $V(r) = -Ze^2/r + z_{n\ell}(r)e^2/r$ potenciáltérben mozognak, ahol a $z_{n\ell}(r)$ árnyékoló függvény állapotfüggő. Mindez azt eredményezi, hogy az elektronok energiája kismértékben az ℓ mellékkvantumszámtól is függ.

Ezek után a periódusos rendszert a következőképpen írhatjuk le. [Használjuk a 3. Táblázatot, ahol az egyes nívókon (héjakon) elhelyezkedő elektronokat sematikusan $\uparrow$, ill. $\downarrow$ jelöli a kétféle spinbeállásnak megfelelően, valamint alkalmaztuk az $(nl)^x$ jelölést is, ahol $x =$ az elektronszámot jelenti. Vegyük igénybe a 4. Táblázat információit is.]

Első periódus: $n = 1, \quad \ell = 0$. Az $(1s)$ héjban mindössze $2 \cdot 1^2 = 2$ elektron lehet. A H-atom esetén megkezdődik, és a He-atommal már le is záródik az $n = 1-$es főhéj.

Második periódus: $n = 2, \quad \ell = 0, 1$. Az $n = 2-$es főhéjban $2 \cdot 2^2 = 8$ elektron foglalhat helyet. A héj betöltődése az energetikailag kedvezőbb helyzetet jelentő $(2s)$ alhéj betöltődésével kezdődik (Li-atom). A Be-atommal befejeződik a $(2s)$ alhéj feltöltődése, így a B-atommal megkezdődik a következő alhéj, a $(2p)$ felépülése (B, C, N, O). Az alhéjba tartozó elektronok száma a F-atom esetén öt, míg a maximális betöltöttség – 6 elektron a $(2p)$ héjon – a neon (Ne) esetén valósul meg.

Harmadik periódus: $n = 3, \quad \ell = 0, 1$. Ebben a periódusban ugyanúgy 8 elem foglal helyet mint az előzőben, mivel csak az s és p alhéj töltődik be. A periódus Na–mal kezdődik, Mg–mal folytatódik, ahol a $3s$ alhéj telíttetté válik. Ezután a $3p$ alhéj feltöltődésével folytatódik a periódus (Al, Si, P, S), amelynek utolsó előtti eleme a halogének csoportjába tartozó klór (Cl), míg az utolsó a nemesgáz argon (Ar).

Negyedik periódus: $n = 4, \ell = 0; \quad n = 3, \ell = 2$. Ebben a periódusban előbb az energetikailag kedvezőbb $4s$ héj töltődik be: K, Ca. Ezután folytatódik a még üres $(3d)$ alhéj feltöltődése a szkandiummal (Sc); az alhéj fokozatos betöltődése olyan fontos fémeket ad, mint a Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn. Ezután a $4p$ héj következik. A periódus utolsó előtti eleme a halogén Br, az utolsó a nemesgáz Kr.

Hasonló módon épül föl az *5. periódus,* amelyben először az $(5s)$ héj töltődik be (Rb, Sr), majd folytatódik a $(4d)$ héj feltöltődése (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh), amely a Pd-mal záródik. Ez utóbbi elem mégsem nemesgáz, mivel a (4d) héj a közelfekvő $(5s)$ szint miatt nem stabilis, más elektronokkal való kölcsönhatása révén könnyen átrendeződik (ld. 4. Táblázat). A periódus utolsó előtti eleme a jód (J, vagy I), amelyben egy elektron hiányzik ahhoz, hogy az $(5p)$ héj teljesen betöltődjön. A betöltődés a nemesgáz xenonnal (Xe) valósul meg.

A *6. periódus*ban a $(6s), (5d)$, valamint a $(6p)$ héjak töltődnek fel, kezdve az alkáli fém típusú céziummal (Cs), folytatódva a földfémekhez tartozó báriummal (Ba), utolsó előtti elemként az antimonnal (At), végén pedig a nemesgáz típusú emanációval (Em), vagy másnéven radonnal (Rn). Az $(5f)$ és $(5g)$ pályák üresen maradnak a magas impulzusmomentumhoz tartozó szintek magas energiaszükséglete miatt.

A *7. periódus* összes elemét nem ismerjük, mivel az idetartozó elemek atommagjai nagy töltésük miatt instabilak. Mindenesetre a $(7s)$ héj töltődik fel az első oszlopba tartozó franciummal (Fr), és a második oszlopba tartozó rádiummal (Ra). Ezután az $(5f)$ héj feltöltődése indul be: Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, stb.

Mármost könnyen megérthetjük a periódusos rendszer bizonyos jellegzetességeit. A nemesgázok *lezárt* elektronkonfigurációval rendelkeznek, ezért nem mutatnak vegyülésre hajlandóságot, még önmagukkal sem. A nemesgázok (He, Ne, Ar, Kr, X) atomos állapotban vannak.

n=1,ℓ=0	↑					↑↓
2	$(1s)$					$(1s)^2$
2	H					He
n=2,ℓ=0,1	↑	↑↓	↑↓↑	…	↑↓↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=1,ℓ=0	↑↓	↑↓	↑↓	…	↑↓	↑↓
8	$(2s)^1$	$(2s)^2$	$(2s)^2(2p)^1$	…	$(2s)^2(2p)^5$	$(2s)^2(2p)^6$
2	$(1)^2$	$(1)^2$	$(1)^2$	…	$(1)^2$	$(1)^2$
10	Li	Be	B	…	F	Ne
n=3,ℓ=0,1	↑	↑↓	…	…	↑↓↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=2,ℓ=0,1	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓	…	…	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=1,ℓ=0	↑↓	↑↓	…	…	↑↓	↑↓
8	$(3s)$	$(3s)^2$			$(3s)^2(3p)^5$	$(3s)^2(3p)^6$
10	$(1)^2(2)^8$	$(1)^2(2)^8$	…	…	$(1)^2(2)^8$	$(1)^2(2)^8$
18	Na	Mg	…	…	Cl	Ar
n=4,ℓ=0,1	↑	↑↓	…	…	↑↓↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=3,ℓ=2			↑	…	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓
n=3,ℓ=0,1	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓	…	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=2,ℓ=0,1	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓	…	↑↓↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓↑↓↑↓
n=1,ℓ=0	↑↓	↑↓	…	…	↑↓	↑↓
8	$(4s)^1$	$(4s)^2$	$(4s)^2$	…	$(4s)^2(4p)^5$	$(4s)^2(4p)^6$
8+10	$(3)^8$	$(3)^8$	$(3)^8(3d)^1$	…	$(3)^{18}$	$(3)^{18}$
10	$(1)^2(2)^8$	$(1)^2(2)^8$	$(1)^2(2)^8$	…	$(1)^2(2)^8$	$(1)^2(2)^8$
36	K	Ca	Sc	…	Br	Kr
	alkáli fémek	földfémek	…	…	halogének	nemesgázok

3. Táblázat

Az első oszlopba tartozó alkáli fémeknek {nemesgáz + külső elektron} szerkezete van. Ezért érthető, hogy heves reakciókra képes az utolsó előtti oszlopban álló halogénekkel, amelyeknek viszont eggyel kevesebb elektronjuk van a nemesgáz konfigurációhoz képest. (Sók képződnek.)

Az alkáli *fémek* nevüket annak köszönhetik, hogy könnyen leadható külső elektronnal rendelkeznek. Mint későbbi tanulmányainkban látni fogjuk, a fémes jelleggel azok az elemek rendelkeznek, amelyek le tudnak adni egy vagy két elektront a vezetési sávba. A második oszlopba tartozó *két*vegyértékű földfémek már *két* elektronjuk révén tudnak vegyületet képezni.

Az *egy*vegyértékű halogének *egy* elektron felvételével az energetikailag kedvezőbb nemesgáz konfiguráció kialakítására törekednek. Az elektronfelvétel nemfémes jelleget kölcsönöz ezen utolsó előtti oszlopba tartozó elemeknek (a halogének gáz-, ill folyadék állapotban fordulnak elő).

Ezek után könnyen megérthetjük a kvantummechanikai tanulmányunkban eddig előfordult nevezetes elemek tulajdonságait, amelyeket elektronszerkezetük határoz meg.

Az Einstein-de Haas kísérletben megismert vasatom (Fe) elektronszerkezete:

$$\begin{array}{c} (4s)^2 \\ \hline (3s)^2(3p)^6(3d)^6 \\ \hline (2s)^2(2p)^6 \\ \hline (1s)^2 \\ \hline \end{array}$$

Pontos kvantummechanikai számítások megmutatták, hogy a nem lezárt $3d$ pályán levő hat elektron $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow-$ként helyezkedik el, s ebből következik a teljes spin $\ell_s = 2-$es értéke, amely a vas mágnesezhetőségét lehetővé teszi (vö. Hund-szabály).

Másik példa a Stern-Gerlach kísérletben előforduló ezüst (Ag-) atom elektronszerkezete, amely a következőképpen írható fel:

$$(1)^2(2)^8(3)^{18}(4s)^2(4p)^6(4d)^{10}(5s)^1.$$

A teljes pályaimpulzusmomentum zérus, a teljes spin viszont $\ell_s = 1/2$, amelynek értékét a legkülső pályán levő egyetlen elektron határozza meg.

Az a tény, hogy rendszámban egymáshoz közel álló elemek teljesen eltérő fizikai és kémiai tulajdonságot mutatnak, míg egymástól nagyon különböző rendszámú elemek hasonló fizikai és kémiai tulajdonsággal rendelkeznek, a fizikának és kémiának sokáig megoldatlan rejtélye volt. A periódusos rendszer (ld. 4. Táblázat) értelmezését méltán tarthatjuk a kvantummechanika egyik diadalaként számon. A rendezőelv, mint láttuk a Pauli-elv volt, amely az azonosság elvéből fakadt. Ezért kimondhatjuk, hogy a részecskék megkülönböztethetetlensége nem tudásunk hiányos voltát tükrözi, hanem a természet egyik törvényét fejezi ki. A Pauli-elvnek nagy szerepe van a kémiai kötés, a telítettség, valamint a vegyértékek létrejöttében, ill. magyarázatában.

Elem^Z
Alapállapoti konfiguráció
$^{2S+1}L_J$

	Alkáli fémek	Alkáli földfémek									Nemes-fémek					Kalko-gének	Halo-gének	Nemes-gázok
I	H^1 1s $^2S_{1/2}$																	He^2 $1s^2$ $^1S_0$
II	Li^3 $1s^22s$ $^2S_{1/2}$	Be^4 $1s^22s^2$ $^1S_0$											B^5 $2s^22p$ $^2P_{1/2}$	C^6 $2s^22p^2$ $^3P_0$	N^7 $2p^3$ $^4S_{3/2}$	O^8 $2p^4$ $^3P_2$	F^9 $2p^5$ $^2P_{3/2}$	Ne^{10} $2p^6$ $^1S_0$
III	Na^{11} 3s $^2S_{1/2}$	Mg^{12} $3s^2$ $^1S_0$											Al^{13} $3s^23p$ $^2P_{1/2}$	Si^{14} $3s^23p^2$ $^3P_0$	P^{15} $3p^3$ $^4S_{3/2}$	S^{16} $3p^4$ $^3P_2$	Cl^{17} $3p^5$ $^2P_{3/2}$	Ar^{18} $3s^23p^6$ $^1S_0$
IV	K^{19} 4s $^2S_{1/2}$	Ca^{20} $4s^2$ $^1S_0$	Sc^{21} $4s^23d$ $^2D_{3/2}$	Ti^{22} $4s^23d^2$ $^3F_2$	V^{23} $4s^23d^3$ $^4F_{3/2}$	Cr^{24} $4s3d^5$ $^7S_3$	Mn^{25} $4s^23d^5$ $^6S_{5/2}$	Fe^{26} $4s^23d^6$ $^5D_4$	Co^{27} $4s^23d^7$ $^4F_{9/2}$	Ni^{28} $4s^23d^8$ $^3F_4$	Cu^{29} $4s3d^{10}$ $^2S_{1/2}$	Zn^{30} $4s^23d^{10}$ $^1S_0$	Ga^{31} $4s^23d^{10}4p$ $^2P_{1/2}$	Ge^{32} $3d^{10}4p^2$ $^3P_0$	As^{33} $3d^{10}4p^3$ $^4S_{3/2}$	Se^{34} $3d^{10}4p^4$ $^3P_2$	Br^{35} $3d^{10}4p^5$ $^2P_{3/2}$	Kr^{36} $4s^24p^6$ $^1S_0$
V	Rb^{37} 5s $^2S_{1/2}$	Sr^{38} $5s^2$ $^1S_0$	Y^{39} $5s^24d$ $^2D_{3/2}$	Zr^{40} $5s^24d^2$ $^3F_2$	Nb^{41} $5s4d^4$ $^6D_{1/2}$	Mo^{42} $5s4d^5$ $^7S_3$	Tc^{43} $5s^24d^5$ $^6S_{5/2}$	Ru^{44} $5s4d^7$ $^5F_5$	Rh^{45} $5s4d^8$ $^4F_{9/2}$	Pd^{46} $4d^{10}$ $^1S_0$	Ag^{47} $5s4d^{10}$ $^2S_{1/2}$	Cd^{48} $5s^24d^{10}$ $^1S_0$	In^{49} $5s^24d^{10}5p$ $^2P_{1/2}$	Sn^{50} $4d^{10}5p^2$ $^3P_0$	Sb^{51} $4d^{10}5p^3$ $^4S_{3/2}$	Te^{52} $4d^{10}5p^4$ $^3P_2$	I^{53} $4d^{10}5p^5$ $^2P_{3/2}$	Xe^{54} $5s^25p^6$ $^1S_0$
VI	Cs^{55} 6s $^2S_{1/2}$	Ba^{56} $6s^2$ $^1S_0$	La^{57} $6s^25d$ $^2D_{3/2}$	Hf^{72} $6s^25d^2$ $^3F_2$	Ta^{73} $6s^25d^3$ $^4F_{3/2}$	W^{74} $6s^25d^4$ $^5D_0$	Re^{75} $6s^25d^5$ $^6S_{5/2}$	Os^{76} $6s^25d^6$ $^5D_4$	Ir^{77} $6s^25d^7$ $^4F_{9/2}$	Pt^{78} $6s5d^9$ $^3D_3$	Au^{79} $6s5d^{10}$ $^2S_{1/2}$	Hg^{80} $6s^25d^{10}$ $^1S_0$	Tl^{81} $6s^25d^{10}6p$ $^2P_{1/2}$	Pb^{82} $6p^2$ $^3P_0$	Bi^{83} $6p^3$ $^4S_{3/2}$	Po^{84} $6p^4$ $^3P_2$	At^{85} $6p^5$ $^2P_{3/2}$	Rn^{86} $6p^6$ $^1S_0$
VII	Fr^{87} 7s $^2S_{1/2}$	Ra^{88} $7s^2$ $^1S_0$	Ac^{89} $7s^26d$ $^2D_{3/2}$															
Lantanidák (Ritka földfémek)			La^{57} $6s^25d$ $^2D_{3/2}$	Ce^{58} $6s^25d4f$ $^3H_5$	Pr^{59} $6s^24f^3$ $^4I_{3/2}$	Nd^{60} $6s^24f^4$ $^5I_4$	Pm^{61} $6s^24f^5$ $^6H_{5/2}$	Sm^{62} $6s^24f^6$ $^7F_0$	Eu^{63} $6s^24f^7$ $^8S_{7/2}$	Gd^{64} $6s^25d4f^7$ $^9D_2$	Tb^{65} $6s^25d4f^8$	Dy^{66} $6s^24f^{10}$	Ho^{67} $6s^24f^{11}$	Er^{68} $6s^24f^{12}$	Tm^{69} $6s^24f^{13}$ $^2F_{7/2}$	Yb^{70} $6s^24f^{14}$ $^1S_0$	Lu^{71} $6s^25d4f^{14}$ $^2D_{3/2}$	
Aktinidák			Ac^{89} $7s^26d$ $^2D_{3/2}$	Th^{90} $7s^26d^2$	Pa^{91} $6d5f^2$	U^{92} $6d5f^3$ $^5L_6$	Np^{93} $5f^5$	Pu^{94} $5f^6$	Am^{95} $5f^7$ $^8S_{7/2}$	Cm^{96} $6d5f^7$	Bk^{97} $5f^9$	Cf^{98} $5f^{10}$	E^{99} $5f^{11}$	Fm^{100} $5f^{12}$	Mv^{101} $5f^{13}$			

4. Táblázat. Az elemek periódusos rendszere

5.3. KÉTTEST PROBLÉMA. DEUTÉRIUM. IDŐTŐL FÜGGETLEN PERTURBÁCIÓSZÁMÍTÁS. A HÉLIUMATOM

5.3.1. A hidrogénatom mint kéttest probléma. A deutérium.

Az előző fejezetben tárgyalt H-atom probléma megoldásánál kismértékű hibát követtünk el: a proton tömegét végtelennek vettük azáltal, hogy az elektron mozgását leíró koordináta rendszer középpontját hozzá rögzítettük. Valójában a proton véges tömegű, így az elektron kismértékben befolyásolja mozgását az elektromos kölcsönhatás révén. A koordináta rendszert a közös tömegközépponthoz kell rögzítenünk, vagy egy inerciarendszer egy fix pontjához. A 26. ábra ez utóbbi esetet mutatja be egy általános, m_1, m_2 tömegű kétrészecske problémára.

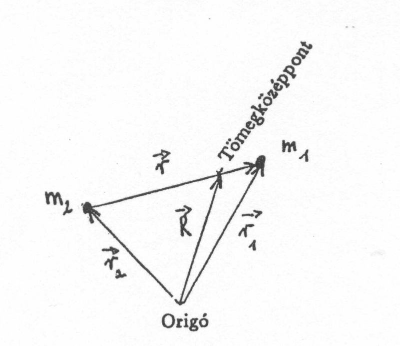
Definiáljuk a tömegközépponti és relatív helyvektort:

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

valamint a teljes és redukált tömeget:

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

A kétrészecske rendszer teljes Hamiltonija ezek után így írható:



26. ábra. A kétrészecske probléma koordinátái.

$$H_{tot} = T_1 + T_2 + V_{12} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_{\mathbf{r}_2} + V_{12}(\mathbf{r})$$
$$= T_{cm}(\mathbf{R}) + H_{rel}(\mathbf{r}) \equiv -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} + V_{12}(\mathbf{r})$$

T_{cm} csak $\mathbf{R}$-től függ és a tömegközéppont transzlációját írja le; ez az operátor a kétrészecske kötési energiájához nem ad járulékot. Két részecskéből álló rendszer belső állapotát s így a kialakuló energianívókat H_{rel} szabja meg. Specializálva H-atomra ($m_1 = m_p, m_2 = m_e, V_{12} = -ke^2/r$), a proton visszalökődésére is figyelemmel levő

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - k\frac{e^2}{r}\right)\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm}$$

hidrogénatom Schrödinger egyenlet a korábban tárgyalttól mindössze abban tér el, hogy az m_e elektrontömeg helyett az ettől csak kismértékben különböző

$$\mu = \frac{m_p m_e}{m_p + m_e} = \frac{m_e}{1 + \frac{m_e}{m_p}} = \frac{m_e}{1 + \frac{1}{1860}} = \frac{m_e}{1,0005}$$

redukált tömeg áll. Így az energiasajátértékek $E_n = E_1/n^2, \quad n = 1, 2, ...$ képletében E_1 kifejezése is $E_1 = -\mu e^4 k^2/2\hbar^2-$re módosul. 1932-ben Urey a H-atom Balmer-sorozatának tanulmányozása közben észrevette, hogy a vonalaknak gyenge kísérőik vannak; a gyenge és erős vonalak frekvenciáinak arányára a

$$\frac{\nu_{gyenge}}{\nu_{erös}} = \frac{1,00025}{1,0005} = \frac{1 + \frac{m_e}{2m_p}}{1 + \frac{m_e}{m_p}}$$

összefüggést kapta. Ebből arra következtetett, hogy a H-gázban csekély mennyiségben előfordul olyan H-atom is, amelynek magja dupla tömeggel rendelkezik. Urey így fedezte fel a *deutérium*ot.

5.3.2. AZ IDŐTŐL FÜGGETLEN (SCHRÖDINGER-FÉLE) PERTURBÁCIÓSZÁMÍTÁS

A közelítő módszerek közül kiemelkedően fontos a perturbációszámítás. Alkalmazására akkor van lehetőség, amikor a H Hamilton operátor két részre bontható,

$$H = H_0 + V,$$

egy ún. nemperturbált részre, amelynek megoldása ismert:

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots,$$

valamint egy V perturbációra, amelynek hatása "gyenge". Amennyiben a perturbáció időtől függ, az időtől függő (ún. Dirac-féle) perturbációszámításról beszélünk (ld. 7. fejezet).

Ebben az alfejezetben olyan perturbációkkal foglalkozunk, amelyek nem függenek az időtől. Ezt a fajta közelítő számítást első kidolgozójáról Schrödinger-féle perturbációszámításnak nevezzük. Két esetet különböztetünk meg aszerint, hogy a perturbálatlan probléma elfajult, vagy nem elfajult.

A) A perturbálatlan probléma nem elfajult.

Célunk a teljes Schrödinger egyenlet

$$(H - E_k)\psi_k = 0, \qquad k = 1, 2, ...,$$

megoldásának előállítása a nemperturbált $\psi_k^{(0)}$ megoldások teljes rendszere szerint. (Végig feltesszük, hogy ez a rendszer diszkrét, jóllehet folytonos spektrum esetére is érvényesek a megállapítások.) Ennek érdekében bevezetünk egy $0 \leq \lambda \leq 1$ valós paramétert s az eredeti probléma helyett a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított probléma

$$(H_0 + \lambda V - E_k(\lambda))\psi_k(\lambda) = 0, \qquad k = 1, 2, ...$$

megoldását tekintjük.

A Schrödinger-féle perturbációszámítás *alapfeltevése* az, hogy az $E_k(\lambda)$ energia és a $\psi_k(\lambda)$ megoldás analitikus függvénye a λ (csatolási) állandónak és így ezek hatványsorba fejthetők λ szerint:

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_k(\lambda) = \psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} + \cdots$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig a keresett probléma megoldásait, amelyek a perturbáció "gyengesége" folytán konvergensek.) Helyettesítsük be ezt a sorfejtést a fenti Schrödinger egyenletbe!

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_k^{(1)}) - \lambda^2 E_k^{(2)} - \lambda^3 E_k^{(3)} - \cdots][\psi_k^{(0)} + \lambda\psi_k^{(1)} + \lambda^2\psi_k^{(2)} \cdots] = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots$$

Tetszőleges $\lambda-$ra az egyenlet akkor elégíthető ki, ha λ minden hatványának együtthatója zérus:

$$\lambda^0: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{47a}$$

$$\lambda^1: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{47b}$$

$$\lambda^2: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(2)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{47c}$$

$$\lambda^3: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(3)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(2)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(1)} - E_k^{(3)}\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{47d}$$

$$\cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots$$

$$\lambda^n: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(n)} + (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(n-1)} - E_k^{(2)}\psi_k^{(n-2)} - \cdots - E_k^{(n)}\psi_k^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots \tag{47e}$$

Ezek azok az egyenletek, amelyek különböző rendben szukcesszíve meghatározzák az energiát, ill. a hullámfüggvényt. A nulladik rend, (47a) egyenlet, például azonosan megegyezik a nemperturbált problémával, amelyet ismerünk. A (47b) egyenletből az elsőrendű korrekciót kapjuk és így tovább. Ahhoz, hogy a megoldásokhoz lépésről-lépésre eljussunk, ki kell használni azt a tényt, hogy a nemperturbált megoldások, valamint a teljes megoldások (orto)normáltak:

$$\left\langle \psi_k^{(0)} | \psi_l^{(0)} \right\rangle = \delta_{kl}, \qquad k, l = 1, 2, \cdots$$

$$\langle \psi_k | \psi_k \rangle = 1 \qquad k = 1, 2, \cdots .$$

Mármost ahhoz, hogy a $\{\psi_k \to \psi_k^{(0)}$, miközben $\lambda \to 0\}$ követelmény teljesüljön, a 'keresztnormát' a következőképpen definiáljuk:

$$\left\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k \right\rangle = 1 \qquad k = 1, 2, \cdots .$$

Ebből viszont azonnal következik, hogy a különböző rendű megoldások a nemperturbált megoldásra ortogonálisak (összhangban azzal, hogy a különböző λ hatványok együtthatóinak el kell tűnnie):

$$\left\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(i)} \right\rangle = 0, \qquad i = 1, 2, \cdots \qquad k = 1, 2, \cdots .$$

Ezek kihasználásával kaphatjuk meg a különböző korrekciókat. Pl. az elsőrendűt úgy, hogy (47b)-t balról beszorozzuk $\psi_k^{(0)*}$−gal és integráljuk a változók szerint. Az így nyert

$$\left\langle \psi_k^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_k^{(0)} | (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} \right\rangle = 0,$$

egyenletből az első tag eltűnése miatt (H_0 hermitikus!) az elsőrendű energiakorrekció képlete:

$$E_k^{(1)} = \left\langle \psi_k^{(0)} | V\psi_k^{(0)} \right\rangle .$$

Másrészt $j \neq k$ esetén a $\psi_j^{(0)*}$−gal képezett matrixelem összefüggésből:

$$\left\langle \psi_j^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)})\psi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_j^{(0)} | (V - E_k^{(1)})\psi_k^{(0)} \right\rangle = 0, \qquad (j \neq k)$$

azaz az

$$(E_j^{(0)} - E_k^{(0)}) \left\langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_j^{(0)} | V\psi_k^{(0)} \right\rangle = 0, \qquad (j \neq k)$$

egyenletből a nullad- és elsőrendű megoldások átfedésére kapjuk:

$$c_{jk}^{(1)} \equiv \left\langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \right\rangle = \frac{\left\langle \psi_j^{(0)} | V\psi_k^{(0)} \right\rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}, \qquad (j \neq k).$$

Ezek az átfedési (ill. kifejtési együtthatók) felhasználhatók a hullámfüggvény elsőrendű korrekciójának meghatározására. Ez utóbbi ui. kifejthető a $\psi_j^{(0)}$−k teljes rendszere szerint:

$$\psi_k^{(1)} = \sum_j c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)} = c_{kk}^{(1)} \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} c_{jk}^{(1)} \psi_j^{(0)}.$$

Az ismeretlen $c_{kk}^{(1)}$ együtthatót $\psi_k^{(1)}$ normáltsága rögzíti.

A hullámfüggvény első rendig korrekt kifejezése tehát ($\lambda = 1$):

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \psi_k^{(1)} = (1 + c_{kk}^{(1)}) \psi_k^{(0)} + \sum_{j \neq k} \frac{\left\langle \psi_j^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \right\rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} \psi_j^{(0)} \tag{48a}$$

Az energia elsőrendig korrekt kifejezése pedig:

$$E_k = E_k^{(0)} + E_k^{(1)} = E_k^{(0)} + \left\langle \psi_k^{(0)} | V \psi_k^{(0)} \right\rangle. \tag{48b}$$

B) A perturbálatlan probléma elfajult

Abban az esetben, ha a perturbálatlan probléma $k-$adik szintje $p-$szeresen elfajult azaz

$$(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2, \cdots p,$$

az előző meggondolások kismértékű változtatással érvényben maradnak. Az eredeti probléma helyett most is a $H(\lambda) = H_0 + \lambda V$ módosított problémát oldjuk meg,

$$(H_0 + \lambda V - E_{k\alpha}(\lambda))\psi_{k\alpha}(\lambda) = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2, \cdots p.$$

($\lambda = 0$ esetén nyilván a $p-$szeresen elfajult nemperturbált megoldásokat kapjuk, $\lambda = 1$ esetén pedig, mint látni fogjuk, a keresett probléma már nem elfajult megoldásait.)

Az $E_{k\alpha}(\lambda)$ energiát és a $\psi_{k\alpha}(\lambda)$ megoldást (a perturbáció gyengesége folytán konvergens) hatványsorba fejtjük a λ csatolási állandó szerint:

$$E_{k\alpha}(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} + \cdots$$

$$\psi_{k\alpha}(\lambda) = \psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda \psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} + \cdots$$

Ezt a sorfejtést a megoldandó Schrödinger egyenletbe helyettesítve a

$$[H_0 - E_k^{(0)} + \lambda(V - E_{k\alpha}^{(1)}) - \lambda^2 E_{k\alpha}^{(2)} - \lambda^3 E_{k\alpha}^{(3)} - \cdots][\psi_{k\alpha}^{(0)} + \lambda\psi_{k\alpha}^{(1)} + \lambda^2 \psi_{k\alpha}^{(2)} \cdots] = 0,$$
$$k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2, \cdots p$$

összefüggést kapjuk. A "λ minden hatványának együtthatója zérus" feltételből nyerjük:

$$\lambda^0: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2 \cdots, p, \tag{49a}$$

$$\lambda^1: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2 \cdots, p \tag{49b}$$

$$\lambda^2: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(2)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0,$$
$$k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2 \cdots, p \tag{49c}$$

$$\lambda^3: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(3)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(2)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(1)} - E_{k\alpha}^{(3)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0,$$
$$k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2 \cdots, p \tag{49d}$$

$\cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots \quad \cdots$

$$\lambda^n: \quad (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(n)} + (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(n-1)} - E_{k\alpha}^{(2)}\psi_{k\alpha}^{(n-2)} - \quad \cdots \quad - E_{k\alpha}^{(n)}\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0,$$
$$k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2 \cdots, p \tag{49e}$$

A nulladik rend itt is azonosan megegyezik a nemperturbált problémával.

A (49b) egyenletből az elsőrendű korrekciót úgy kapjuk, hogy balról beszorozzuk $\psi_{k\alpha'}^{(0)*}-$gal és integráljuk a változók szerint. A kapott egyenlet

$$\left\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(1)} \right\rangle + \left\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | (V - E_{k\alpha}^{(1)})\psi_{k\alpha}^{(0)} \right\rangle = 0, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha, \alpha' = 1, 2, \cdots, p$$

első tagja eltűnik H_0 hermitikussága miatt, a második tag pedig a következő összefüggést szolgáltatja az elsőrendű energiakorrekció meghatározására:

$$E_{k\alpha}^{(1)}\delta_{\alpha\alpha'} = \left\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V\psi_{k\alpha}^{(0)} \right\rangle, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha, \alpha' = 1, 2, \cdots, p.$$

Ez $\alpha = \alpha'$ esetén akkor határozza meg az energiakorrekciót, ha $\alpha \neq \alpha'$ esetén egyben $\left\langle \psi_{k\alpha'}^{(0)} | V \psi_{k\alpha}^{(0)} \right\rangle = 0$ is teljesül. Azaz, ha a V perturbáció matrixelemei diagonálisak a perturbálatlan probléma $\psi_{k\alpha}^{(0)}$ (k =fix, $\alpha = 1, 2, \cdots, p$) sajátfüggvényeinek alterében.

Ez általában nem szokott teljesülni a rendelkezésre álló perturbálatlan megoldások esetén, viszont egy uniter transzformációval mindig található egy olyan bázis, amelyben V diagonális. Jelöljük ezt a bázist felülvonással, azaz

$$\overline{\psi}_{k\alpha}^{(0)} = \sum_{\alpha'=1}^{p} a_{\alpha\alpha'} \psi_{k\alpha'}^{(0)}, \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, p$$

már az a transzformált bázis, amelyre egyrészt kikötjük az ortonormalitást:

$$\begin{aligned} \delta_{\alpha\alpha'} = \left\langle \overline{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | \overline{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \right\rangle &= \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^{p} a_{\alpha\alpha''}^{*} a_{\alpha'\alpha'''} \left\langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha''=1}^{p} a_{\alpha\alpha''}^{*} a_{\alpha'\alpha''} = \sum_{\alpha''=1}^{p} a_{\alpha\alpha''}^{*} a_{\alpha''\alpha'}^{T}, \end{aligned}$$

(amely eredmény mátrix alakban felírt formájából látszik legkönnyebben, hogy az $\mathbf{a}$ matrix uniter: $\mathbf{I} = \mathbf{a}^{*}\mathbf{a}^{T} \quad \rightarrow \quad \mathbf{a}^{*} = (\mathbf{a}^{T})^{-1}:$ unitaritási feltétel), másrészt megköveteljük, hogy a potenciál-matrix diagonális legyen:

$$\begin{aligned} E_{k\alpha}^{(1)} \delta_{\alpha\alpha'} = \left\langle \overline{\psi}_{k\alpha}^{(0)} | V \overline{\psi}_{k\alpha'}^{(0)} \right\rangle &= \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^{p} a_{\alpha\alpha''}^{*} a_{\alpha'\alpha'''} \left\langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \right\rangle \\ &= \sum_{\alpha'', \alpha'''=1}^{p} a_{\alpha\alpha''}^{*} V_{k\alpha'', k\alpha'''} a_{\alpha'''\alpha'}^{T}, \end{aligned}$$

ahol bevezettük a

$$V_{k\alpha'', k\alpha'''} = \left\langle \psi_{k\alpha''}^{(0)} | V \psi_{k\alpha'''}^{(0)} \right\rangle$$

jelölést a potenciál-matrixra. Matrix alakba írva (és elhagyva a k állapotindexet) kapjuk az áttekinthetőbb

$$\mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{a}^{*}\mathbf{V}\mathbf{a}^{T}$$

egyenletet, amely az $\mathbf{a}^{*} = (\mathbf{a}^{T})^{-1}$ uniter-feltétel kihasználásával

$$\mathbf{a}^{T}\mathbf{E}^{(1)} = \mathbf{V}\mathbf{a}^{T}$$

formába írható, azaz (továbbra is elhagyva a fix k indexet, és emlékezve arra, hogy $\mathbf{E}^{(1)}$ diagonális) a

$$\sum_{\alpha'=1}^{p} V_{\alpha\alpha'} a_{\alpha''\alpha'} - E_{\alpha''}^{(1)} a_{\alpha''\alpha} = 0, \quad \alpha, \alpha'' = 1, 2, \cdots, p \tag{50a}$$

homogén lineáris egyenlet rendszert kaptuk az ismeretlen $a_{\alpha\alpha'}$ együttható-matrix meghatározására. Ennek triviálistól különböző megoldása akkor van, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_{\alpha}^{(1)} & V_{12} & \dots & V_{1p} \\ V_{21} & V_{22} - E_{\alpha}^{(1)} & \dots & V_{2p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{p1} & V_{p2} & \dots & V_{pp} - E_{\alpha}^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, p \quad (k = \text{fix}) \tag{50b}$$

ún. *szekuláris determináns* eltűnik. Ez a feltétel elegendő a $p-$számú (nem feltétlen különböző) $E^{(1)}_{k\alpha}$ energiakorrekció meghatározására, amely révén a teljes energia elsőrendig korrekt értéke

$$E_{k\alpha} = E^{(0)}_k + E^{(1)}_{k\alpha}, \qquad \alpha = 1, 2, \cdots, p. \tag{50c}$$

A hullámfüggvény elsőrendű korrekcióját az uniter transzformációnak alávetett, teljes rendszert képező nemperturbált probléma sajátfüggvényei szerinti kifejtéssel

$$\psi^{(1)}_{k\alpha} = \sum_{j\alpha'} c^{(1)}_{k\alpha,j\alpha'} \overline{\psi}^{(0)}_{j\alpha'}, \qquad k = 1, 2, \cdots, \quad \alpha = 1, 2, \cdots, p$$

határozhatjuk meg a fentebb vázolt módon. E kifejtést behelyettesítve a $\overline{\psi}^{(0)}_{k\alpha}-$lal felírt (49b)-be, majd balról $\psi^{(0)*}_{l\alpha''}-$gal $(l \neq k)$ beszorozva és integrálva a változókra, az ismeretlen $c^{(1)}_{k\alpha,j\alpha'}$ együtthatókra a

$$c^{(1)}_{k\alpha,j\alpha'} = \frac{\left\langle \psi^{(0)}_{k\alpha} | V \psi^{(0)}_{j\alpha'} \right\rangle}{E^{(0)}_j - E^{(0)}_k}, \qquad (k \neq j)$$

képletet nyerjük, amely révén a hullámfüggvény elsőrendig korrekt alakja a következő:

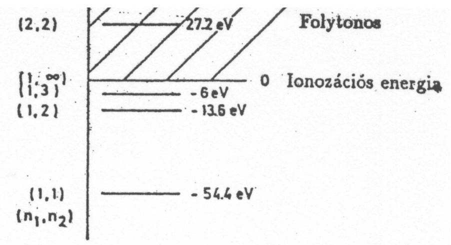
$$\psi_{k\alpha} = \overline{\psi}^{(0)}_{k\alpha} + \psi^{(1)}_{k\alpha} = (1 + c^{(1)}_{k\alpha;k\alpha}) \overline{\psi}^{(0)}_{k\alpha} + \sum_{j\neq k} \sum_{\alpha'}^{p} \frac{\left\langle \psi^{(0)}_{k\alpha} | V \psi^{(0)}_{j\alpha'} \right\rangle}{E^{(0)}_j - E^{(0)}_k} \overline{\psi}^{(0)}_{j\alpha'}. \tag{50d}$$

Itt $c^{(1)}_{k\alpha;k\alpha}$ a normálásból határozható meg.

Az elsőrendű korrekciók gyakran elegendő felvilágosítással szolgálnak a perturbáció okozta effektusokról.

5.3.3. A HÉLIUMATOM.

Az 5.1. fejezetben a Pauli-elv kapcsán az elektronkölcsönhatás figyelembevétele nélkül tárgyaltuk a He-atom alapállapotát. Ebben az alfejezetben az elektronkölcsönhatást a perturbációszámítás első rendjében fogjuk figyelembe venni az energiameghatározás céljából, valamint felírjuk a teljes nulladrendű hullámfüggvényt. Mindenekelőtt azonban egy pillantást vetünk a 27. ábrára, ahol az elektronkölcsönhatás nélküli "He-atom" spektruma látható.



27. ábra. A He-atom spektruma az elektron-kölcsönhatás kikapcsolásakor.

Az (1,1) állapot a (térben szimmetrikus) alapállapot. Ez 4-szeres hidrogénatom alapállapoti energiával rendelkezik, amennyiben az energiaskála zérus pontját az $(1, \infty)$ első ionizációs küszöbnél vesszük fel. Első ionizációs küszöbnek hívjuk azt az energiát, amelynél az egyik elektron kiszabadul a kötött állapotból s átkerül szórási állapotba. Ettől kezdve az atom energiája folytonos, és ebbe a folytonos spektrumrészbe ágyazódnak be a másik, még kötött állapotban levő elektron diszkrét nívói. Ezekről a *kontínuumbeli kötött állapotok*ról elektron$-$He$^+$-ion szórás kísérletekből szerezhetünk tudomást.

Jóllehet a spektrum főbb jellegzetességeit ez az egyszerűsített modell visszaadja, a valódi energiaséma az elektronkölcsönhatás miatt módosul. Írjuk fel a He-atom energiaoperátorát a

$$H_{\mathrm{He}} = H_0 + V$$

formában (ld. 5.1. fejezet, (45a–c) egyenletek, és 23. ábra), ahol a "perturbálatlan" operátor, amelynek sajátérték problémája ismeretes,

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

alakban írható, ahol

$$H(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_{\mathbf{r}_i} - k\frac{(\sqrt{2}e)^2}{r_i}, \quad i = 1, 2,$$

a perturbációt okozó operátor pedig az elektronok taszító kölcsönhatásából adódik:

$$V = k\frac{e^2}{r}, \quad (r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|, \quad k = 1/4\pi\varepsilon_0).$$

A H_0 perturbálatlan probléma a kicserélődés következtében kétszeresen elfajult ($p = 2$). Ez azt jelenti, hogy a $(H_0 - E_k^{(0)})\psi_{k\alpha}^{(0)} = 0$ sajátérték egyenlet két ($\alpha = 1, 2 \equiv p$) lineárisan független megoldással rendelkezik, amelyek mindegyikéhez ugyanaz az $E_k^{(0)}$ nemperturbált energia tartozik. A nemperturbált megoldások $\varphi_a(i)$ hidrogénszerű függvények szorzatából építhető fel, és mind $\psi_{k1}^{(0)}(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$, mind $\psi_{k2}^{(0)}(1,2) = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ megoldás, ugyanazon $E_k^{(0)} = E_a + E_b = 4E_1(1/n_a^2 + 1/n_b^2)$ sajátértékkel ($E_1 = -13,6\ eV$). A perturbálatlan probléma általános megoldása ezek lineárkombinációiból fog állni:

$$\overline{\psi}_{k\alpha}^{(0)}(1,2) = a_{\alpha 1}\psi_{k1}^{(0)}(1,2) + a_{\alpha 2}\psi_{k2}^{(0)}(1,2), \qquad \alpha = 1, 2,$$

ahol a normalizációs feltétel miatt az együtthatókra fennáll az

$$a_{\alpha 1}^2 + a_{\alpha 2}^2 = 1, \qquad \alpha = 1, 2$$

megszorítás.

Az elektronkölcsönhatás energiát módosító hatását elsőrendű perturbációszámítással vesszük figyelembe, amelynek egyenletei ($V_{ij} = \langle \psi_{ki}^{(0)} | V \psi_{kj}^{(0)} \rangle$, $i, j = 1, 2$)

$$a_{\alpha 1}(V_{11} - E_\alpha^{(1)}) + a_{\alpha 2} V_{12} = 0,$$

$$a_{\alpha 1} V_{21} + a_{\alpha 2}(V_{22} - E_\alpha^{(1)}) = 0,$$

(50b) alapján meghatározzák mind az ismeretlen $a_{\alpha 1}, a_{\alpha 2}$ együtthatókat, mind az elsőrendű energiakorrekciót: $E_\alpha^{(1)} \equiv E_{k\alpha}^{(1)} \simeq E_{k\alpha} - E_k^{(0)} = E_{k\alpha} - E_a - E_b$ $\quad(\alpha = 1, 2;\quad E_{k\alpha}$ pedig a $k-$ik állapot egzakt energiáját jelenti). A fenti homogén lineáris algebrai egyenletrendszer triviálistól különböző megoldásait akkor kapjuk meg, ha a

$$D = \begin{vmatrix} V_{11} - E_\alpha^{(1)} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} - E_\alpha^{(1)} \end{vmatrix}, \qquad \alpha = 1, 2$$

szekuláris determináns eltűnik.

Észrevéve, hogy

$$V_{11} = V_{22} \equiv C = ke^2 \int \frac{|\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \qquad \approx 34\text{eV}$$

az elektronok töltéseloszlásából származó *Coulomb*-kölcsönhatási energia, valamint a

$$V_{12} = V_{21} \equiv K = ke^2 \int \frac{\varphi_a^*(\mathbf{r}_1)\varphi_b(\mathbf{r}_1)\varphi_a(\mathbf{r}_2)\varphi_b^*(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \qquad > 0$$

matrixelemek a klasszikus analógiával nem rendelkező ún. *kicserélődési* kölcsönhatás következtében jönnek létre, $D = 0-$ból következik $(C - E_\alpha^{(1)})^2 = K^2$, azaz

$$E_{k\alpha}^{(1)} = E_\alpha^{(1)} = C \pm K, \quad \rightarrow \quad a_{11} = +a_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad a_{21} = -a_{22} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Azt kaptuk, hogy a V perturbáció a K kicserélődési kölcsönhatás révén feloldotta a Pauli elv okozta degenerációt, s így a $k-$ik állapot első rendig korrekt energiája két szintre, az

$$E_{k1} = E_k^{(0)} + E_{k1}^{(1)} = E_a + E_b + C + K, \qquad \text{(para)} \tag{51a}$$

$$E_{k2} = E_k^{(0)} + E_{k2}^{(1)} = E_a + E_b + C - K, \qquad \text{(orto)} \tag{51b}$$

képlet szerint felhasadt. Az állapotok ennek megfelelően szétválnak egy szimmetrikus

$$\overline{\psi}_{k1}^{(0)}(1,2) = \varphi_{sz}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)\right), \qquad \text{(para,} \quad S = 0, \quad \text{szinglett)}$$

és egy antiszimmetrikus

$$\overline{\psi}_{k2}^{(0)}(1,2) = \varphi_{as}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\right). \qquad \text{(orto,} \quad S = 1, \quad \text{triplett)}$$

térszerű résszel rendelkező részre. A Pauli-elv miatt az előbbihez antiszimmetrikus ($S = 0$) spinfüggvény, az utóbbihoz szimmetrikus ($S = 1$) kétrészecske spinfüggvény társul. Mivel a (mágneses nyomatékuk révén megvalósuló) spin-spin kölcsönhatás két elektron között kicsi, átmenet a *szingulett* ($S = 0$) állapotból a *triplett* ($S = 1$) állapotba ritkán valósul meg. Ezért kezdetben a héliumgázt két különálló komponensből összetett gáznak gondolták a spektroszkópusok és *orto*-, ill. *para*-héliumnak nevezték el ezt a két típust (orto-hélium az ($S = 1$) spintriplett).

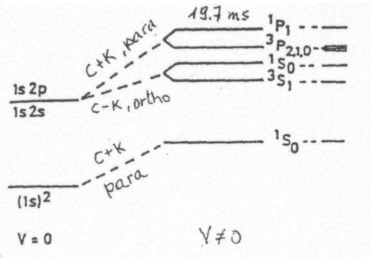
A héliumatom teljes (nulladrendű) hullámfüggvénye tehát a következő analitikus formában írható fel:

$$\psi_{He}^{orto}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\Big) \begin{cases} \chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) + \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)\Big) \\ \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) \end{cases} \tag{52a}$$

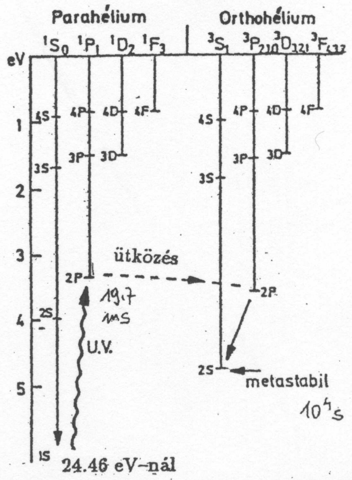
és

$$\psi_{He}^{para}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)\Big)\frac{1}{\sqrt{2}}\Big(\chi_{1/2}^{1/2}(1)\chi_{1/2}^{-1/2}(2) - \chi_{1/2}^{-1/2}(1)\chi_{1/2}^{1/2}(2)\Big) \tag{52b}$$

Az, hogy az eredetileg elfajult energianívók milyen irányba tolódnak el, természetesen C és K előjelétől és nagyságától függ. A C Coulomb integrál *pozitív*, mivel az integrandusz pozitív. (Fizikailag is ezt várjuk.) A K kicserélődési integrál nagysága a $\varphi_a\varphi_b$ egyrészecske állapotok átfedésétől függ: az (egyrészecske) alapállapot ($n_a = 1$) és egy magasan gerjesztett (egyrészecske) állapot esetén (n_b =nagy) nyilván kicsi lesz az (n_a, n_b) kétrészecske szinthez tartozó K kicserélődési energia. Explicit számolások megmutatják, hogy az alcsonyan fekvő nívókra $(n_a, n_b \sim 1, 2, ..)$ K is *pozitív*, és valamivel *kisebb* $C-$nél. A legmélyebben fekvő alapállapot *para-hélium* (ld. 28.a ábra, ahol a ${}^{2S+1}L_J$ jelölés alkalmazzuk a kételektron állapot jellemzésére; S, L, J a megfelelő $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$, $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ operátorokhoz tartozó kvantumszámok). (Orto alapállapot nem valósul meg a természetben, ld. 5.1. pont.) Az első gerjesztett $E_1 + E_2$ szint felhasad egy $E_1 + E_2 + C + K$ *para-* és egy $E_1 + E_2 + C - K$ *orto*-hélium állapotra. Ez utóbbi metastabil $10^4 s$ élettartammal, mivel alapállapotba való átmenete kiválasztási szabályok átal (ld. 7. fejezet) első rendben tiltott. [Az első gerjesztett para-nívó is metastabil $\tau = 19.7\ ms$ élettartammal.]



28/a. ábra. He-atom nívósémája. A szintfelhasadás a Coulomb-taszítás (és a spin-pálya kölcsönhatás) következménye.



28/b. ábra. He-atom nívósémája. Parahélium→ortohélium átmenet a $2P$ állapoton keresztül történhet. (A triplett ${}^3P$, ${}^3D$ és ${}^3F$ állapotok további három szintre hasadnak a spin-pálya kölcsönhatás miatt.)

Megjegyezzük még, hogy para-héliumból orto-héliumot elektronbombázással lehet előállítani. Az átmenet az $(1s, 2p)$ első gerjesztett állapoton keresztül megy végbe (28.b ábra). Ez a folyamat az atmoszférában spontán következik be. A gázok orto-, ill. para-állapotainak fontos szerepük van a lézereknél.

5.4. VARIÁCIÓS ELV. RITZ ELJÁRÁS. HARTREE-FOCK EGYENLETEK. ÖNKONZISZTENS ELJÁRÁS.

5.4.1. VARIÁCIÓS ELV ÉS A SCHRÖDINGER EGYENLET . A RITZ-FÉLE VARIÁCIÓS MÓDSZER.

Legyen ψ egy tetszőleges négyzetesen integrálható és korlátos függvény, H pedig a rendszer Hamilton operátora.

Állítás: Bármely olyan ψ állapotvektor, amelyre az

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|H\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \text{stac.}$$

funkcionál (H átlagértéke) stacionárius, kielégíti a

$$H\psi = E\psi \qquad (E = E[\psi])$$

Schrödinger egyenletet.

Bizonyítás: ψ^* szerint variálva nyerjük:

$$0 = \delta E = \frac{\langle\delta\psi|H\psi\rangle\,\langle\psi|\psi\rangle - \langle\psi|H\psi\rangle\,\langle\delta\psi|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle^2}$$

$$= \frac{\left\langle \delta\psi \middle| H\psi \right\rangle - \left\langle \delta\psi \middle| \frac{\langle\psi|H\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\psi \right\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} =$$

$$= \frac{\langle\delta\psi|\left\{H - E[\psi]\right\}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = 0.$$

Ebből pedig, $\delta\psi^*$ tetszőleges volta miatt:

$$H\psi = E\psi, \quad (E = E[\psi]), \quad QED.$$

Hasonló eredményre jutunk, ha a következő mellékfeltételes variációs feladatot tekintjük:

$$F[\psi] = \langle\psi|H\psi\rangle = \text{stac.}, \quad \text{ha} \quad \langle\psi|\psi\rangle = 1.$$

Lagrange-féle multiplikátor módszerrel a feladat a

$$\delta\Big(F + \lambda[\langle\psi|\psi\rangle - 1]\Big) = 0$$

variáció eltűnéseként fogalmazható meg, ahol a $\lambda = -E$ jelölést fogjuk használni a Lagrange multiplikátorra. A variálás a

$$0 = \delta\Big(\,\langle\psi|H\psi\rangle - E[\langle\psi|\psi\rangle - 1]\Big) = \langle\delta\psi|(H - E)\psi\rangle = 0$$

egyenletre vezet, amelyből $H\psi = E\psi$ következik.

Ritz-féle minimumelv tétele: Az $E[\psi]$ funkcionál minimummal rendelkezik a $\psi = \psi_0$ alapállapoti függvénypontban, azaz

$$E[\psi] \geq E_0, \qquad \psi \in L^2.$$

Bizonyítás: Minthogy H sajátfüggvény rendszere teljes, szerinte bármely ψ reguláris hullámfüggvény kifejthető:

$$\psi = \sum_{i=0,1,..} c_i\psi_i, \qquad \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij}.$$

Ezért

$$E[\psi] = \frac{\langle\psi|H\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{\sum_i |c_i|^2 E_i}{\sum_i |c_i|^2} \geq \frac{E_0 \sum_i |c_i|^2}{\sum_i |c_i|^2} = E_0.$$

Egyenlőséget csak $\psi = \psi_0$, azaz $|c_0| = 1, c_i = 0, i = 1, 2, ...$ esetén kapunk. QED. Azaz a Ritz-féle funkcionál felülről közelíti az alapállapoti energiát. Megjegyzendő, hogy a tétel általánosítható az E_n gerjesztett állapotra vonatkozó minimum elv megadására is.

Variációs *módszer* használható minden olyan esetben, amikor a megoldandó egyenletek egy variációs *elv*ből származtathatók le.

A *Ritz-féle variációs módszer* a Schrödinger egyenlet fenti variációs elvekből való leszármaztatását használja ki. Tartalmazzon a próbahullámfüggvény N számú (kifejtési) paramétert: $\psi = \psi(a_1, a_2, \ldots, a_N)$. Behelyettesítve az $E[\psi] = min.$ Ritz-féle funkcionálba, $E-$nek az ismeretlen (kifejtési) paraméterektől való közönséges függvényét nyerjük:

$$E[\psi] = E(a_1, a_2, \ldots, a_N) = min,$$

amelyből a differenciálással kapott

$$\frac{\partial E}{a_i} = 0, \qquad i = 1, 2, \ldots, N$$

egyenletrendszerből meghatározhatjuk az a_i együtthatókat. Ezeket visszahelyettesítve $\psi-$be, ill. $E[\psi]-$be, megkapjuk az alapállapot közelítő hullámfüggvényét, ill. energiáját. Megjegyzendő, hogy matrixelméleti tételek felhasználásával *Hylleraas és Undheim* 1930-ban azt is bizonyította, hogy a paraméterek számát növelve a számított energiaértékek *monoton* csökkennek: $E(a_1, a_2, \ldots, a_N) \geq E(a_1, a_2, \ldots, a_N, a_{N+1}) \geq \cdots \geq E_0$. Szemléletesen fogalmazva, ez azt jelenti, hogy egy variációs módszeren alapuló kötöttállapoti alapenergia számolást nem lehet "elrontani". Nagyobb bázist választva a számított alapállapoti energia értéke csak javulhat (csökkenhet) vagy stagnálhat.

Mint láttuk, a Ritz-féle minimum elv (és Hylleraas-Undheim tétel is részben) azon alapult, hogy a H nemrelativisztikus energiaoperátor alulról korlátos, a H sajátérték spektrumjának van egy legkisebb értéke, nevezetesen a (kötött) alapállapoti energia.

Nem létezik hasonló tétel a (nemkötött) szórási állapotok esetére. Ezzel függ össze az, hogy a szóráselméleti számolások módszere, technikája változatosabb. Megjegyzendő még, hogy a relativisztikus energiaoperátor sem korlátos alulról (ld. 8. fejezet), ezért a Ritz módszert ott csak nagy körültekintéssel lehet használni.

5.4.2. L-S és j-j CSATOLÁS.

Mielőtt az egyik leggyakrabban használt soktestprobléma módszer ismertetésére térnénk át, szükséges megtárgyalnunk röviden a sokrészecske rendszert alkotó részecskék pálya- és spin-impulzusmomentumából adódó teljes $\mathbf{J}$ impulzusmomentum előállításának kétféle lehetőségét.

Mint láttuk, töltött részecskék pályamomentumuk, valamint saját impulzusmomentumuk (spinjük) révén mágneses momentummal rendelkeznek. Ez a kétféle mágneses momentum kölcsönhatásban áll egymással, amit a $V = -(\mathbf{M}^L, \mathbf{M}^S) = -2\mu_B^2(\mathbf{l}, \mathbf{s})$ potenciállal jellemezhetünk. Ilyen értelemben beszélünk spin- és pálya-impulzusmomentum közti kölcsönhatásról. Amennyiben az egyes részecskék spinje és pálya-impulzusmomentuma között erős a kölcsönhatás (mint pl. az atommagok nukleonjai, illetve a magas rendszámú atomok esetén), úgy az ún. *j-j csatolás* jön létre, azaz a sokrészecske hullámfüggvény teljes impulzusmomentumát megadó $\mathbf{J}$ vektor (és $z-$irányú vetülete, J_z) a következőképpen áll elő:

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i, \quad \mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i.$$

Másik lehetőség az ún. *L-S csatolás,* amelynél a teljes impulzusmomentum a részecskék teljes pályaimpulzusmomentumából, ill. teljes spinjéből áll össze:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i, \quad \text{és} \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i.$$

5.4.3. Impulzusmomentum összeadási szabályok.

Legyen $\mathbf{l}$ és $\mathbf{s}$ két impulzusmomentum operátor, amelyek egymással felcserélhetők: $[l_i, s_j] = 0$ (ahol a továbbiakban a közhasznú $(i, j, k) = (1, 2, 3) \equiv (x, y, z)$ jelölést használjuk az indexelésre). Ilyen operátor egy atomi elektron pályaimpulzusmomentuma és spinje. Természetesen $[l_i, l_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}l_k$ és $[s_i, s_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}s_k$.

Ezért $\mathbf{j}$=$\mathbf{l}$+$\mathbf{s}$ esetén $[j_i, j_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}j_k$ következik.

Bizonyítás:

$[j_1, j_2] = (\ell_1 + s_1)(\ell_2 + s_2) - (\ell_2 + s_2)(\ell_1 + s_1) = \ell_1\ell_2 - \ell_2\ell_1 + s_1 s_2 - s_2 s_1 = i\hbar(l_3 + s_3) = i\hbar j_3.$

(És hasonlóan a többi komponensre.)

Így $\mathbf{j}$ spektrumát a következő sajátérték egyenletek szolgáltatják:

$$\mathbf{j}^2\eta_j^{m_j} = \hbar^2 j(j+1)\eta_j^{m_j} \quad \text{és} \quad j_3\eta_j^{m_j} = \hbar m_j \eta_j^{m_j}.$$

Feladatunk az, hogy $\mathbf{l}$ és $\mathbf{s}$ sajátfüggvényeiből felépítsük $\mathbf{j}$=$\mathbf{l}$+$\mathbf{s}$ sajátfüggvényeit.

Tekintsük $\mathbf{l}$ és $\mathbf{s}$ sajátérték egyenletét:

$$\mathbf{l}^2\eta_\ell^{m_\ell} = \hbar^2\ell(\ell+1)\eta_\ell^{m_\ell} \quad \text{és} \quad l_3\eta_\ell^{m_\ell} = \hbar m_\ell \eta_\ell^{m_\ell},$$

$$\mathbf{s}^2\eta_s^{m_s} = \hbar^2 s(s+1)\eta_s^{m_s} \quad \text{és} \quad s_3\eta_s^{m_s} = \hbar m_s \eta_s^{m_s}.$$

A $\mathbf{j}$ operátor harmadik komponensére, $j_z = j_3-$ra vonatkozó sajátértékegyenlet könnyen kielégíthető olyan sajátfüggvénnyel, amely az $\mathbf{l}$ és $\mathbf{s}$ sajátfüggvényeinek egyszerű szorzata:

$$j_3\eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s} = (l_3 + s_3)\eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s} = \hbar(m_\ell + m_s)\eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s} \equiv \hbar m_j \eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s},$$

tehát a vetület kvantumszám $m_j = m_\ell + m_s-$nek adódik.

$\mathbf{j}^2$ sajátfüggvényei általában már nem állíthatók elő a fenti egyszerű szorzat sajátfüggvény alakban,

$$j^2\eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s} \neq j(j+1)\eta_\ell^{m_\ell}\eta_s^{m_s} \quad \text{(általában)},$$

viszont ezek lineárkombinációjaként próbálkozhatunk előállításukkal.

Legyen tehát

$$\eta_j^{m_j} = \sum_{m_\ell, m_s} C(\ell m_\ell s m_s | j m_j) \eta_\ell^{m_\ell} \eta_s^{m_s} \tag{53}$$

már sajátfüggvénye $\mathbf{j}^2-$nek. (j_3-nak biztosan sajátfüggvénye $m_j = m_\ell + m_s$ sajátérték mellett.)

Az (53) egyenletben szereplő együtthatókat Clebsch-Gordan együtthatóknak hívjuk (értékeit táblázatokban megtalálhatjuk, de az alábbi gondolatmenet alapján ki is számíthatjuk).

Feladat a j kvantumszámok és a C együtthatók meghatározása. A felcserélési törvények alapján tudjuk: $\max j = \max m_j$. Azaz $\max j = \max(m_\ell + m_s) = \ell + s$. Az ehhez tartozó Clebsch-Gordan koefficienst könnyen meghatározhatjuk. Ugyanis $j = l + s$ esetén $m_\ell = \ell$, $m_s = s$, és így az (53)-beli összegzés elesik. Tehát

$$\eta_j^j = C(\ell\ell ss|jj)\eta_\ell^\ell \eta_s^s.$$

Bizonyítjuk, hogy ez $\mathbf{j}^2$ operátor sajátfüggvénye.

$$\mathbf{j}^2 \eta_j^j = C(\ell\ell ss|jj)(\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 \eta_\ell^\ell \eta_s^s =$$

$$C(\ell\ell ss|jj)[\mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + (l_- s_+ + l_+ s_-) + 2l_3 s_3]\eta_\ell^\ell \eta_s^s =$$

$$C(\ell\ell ss|jj)[\ell(\ell+1) + s(s+1) + (0+0) + 2\ell s]\eta_\ell^\ell \eta_s^s =$$

$$C(\ell\ell ss|jj)[(\ell+s)(\ell+s+1)]\eta_\ell^\ell \eta_s^s =$$

$$C(\ell\ell ss|jj)j(j+1)]\eta_\ell^\ell \eta_s^s = j(j+1)]\eta_j^j.$$

(A bizonyítás során felhasználtuk a 4.3.4 pont eredményeit.)

$C(\ell\ell ss|jj)$ értékét a normálásból határozhatjuk meg:

$$1 = \langle \eta_j^j | \eta_j^j \rangle = C^2 \langle \eta_\ell^\ell \eta_s^s | \eta_\ell^\ell \eta_s^s \rangle = C^2 \langle \eta_\ell^\ell | \eta_\ell^\ell \rangle \langle \eta_s^s | \eta_s^s \rangle = C^2,$$

amiből $C(\ell\ell ss|jj) = 1$ következik (konvenció szerint a pozitív előjelet választjuk).

A maximális j és m_j kvantumszámmal rendelkező $\eta_{j=\ell+s}^{j=\ell+s} = \eta_\ell^\ell \eta_s^s$ állapotból a többi $\eta_{\ell+s}^{m_j}$ állapot az $l_- + s_-$ léptető operátor ismételt alkalmazásával nyerhető. Pl. az $\eta_{\ell+s}^{\ell+s-1}$ állapotot az $a_1 \eta_\ell^\ell \eta_s^{s-1} + a_2 \eta_\ell^{\ell-1} \eta_s^s$ kifejezés fogja adni, ahol az együtthatók a normálási és az előző állapotra vonatkozó ortogonalitási feltételből határozhatók meg.

Az $\eta_{\ell+s}^{\ell+s-1}$ állapotra ortogonális kombináció adja $\eta_{\ell+s-1}^{\ell+s-1}-$et, amiből $l_- + s_-$ ismételt alkalmazásával az összes $\eta_{\ell+s-1}^m$ sajátfüggvény előállítható. És így tovább.

Határozzuk most meg azt a minimális $j-$t, amely még ℓ és s kombinációjából kiadódhat! Tudjuk, hogy összesen $(2\ell+1)(2s+1)$ darab lineárisan független $\eta_\ell^{m_\ell} \eta_s^{m_s}$ szorzatfüggvény van és ezekből akarjuk felépíteni a $2j+1$ darab $\eta_j^{m_j}$ függvényt, ahol $j = \ell + s, \ell + s - 1, ..., j_0 = \min j$. Mivel a lineárisan független függvények *száma* meg kell egyezzen mindkét oldalon,

$$(2\ell+1)(2s+1) = \sum_{j=j_0}^{\ell+s} (2j+1) = (\ell+s+1-j_0)(\ell+s+1+j_0),$$

azaz

$$j_0^2 = (\ell - s)^2 \quad \rightarrow \quad j_0 = |\ell - s|.$$

Tehát végeredményben az összeg impulzusmomentum kvantumszámaira $\ell + s \geq j \geq |\ell - s|$ kiválasztási szabály adódott, ami a vektorok összeadási szabályára emlékeztet bennünket, s ezért azzal könnyen memorizálható.

Megjegyzendő, hogy három impulzusmomentum összegzésénél fellépő együtthatókat $6-j$ vagy Racah-, a négy impulzusmomentum összeadásánál előforduló együtthatókat $9-j$ vagy Wigner-szimbólumoknak nevezzük.

5.4.4. A HARTREE-FOCK MÓDSZER.

A) HARTREE MÓDSZERE.

Tekintsünk egy zárt héjú kvantummechnikai sokrészecske rendszert (pl. egy nemesgáz atomot), amelynek energiaoperátora a

$$\begin{aligned} H &= -\sum_i \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\mathbf{r}_i} + k\frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j} k\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\equiv \sum_i H_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \end{aligned} \tag{54}$$

alakban írható. (Az összegzések ebben az alfejezetben $1-$től $N-$ig mennek.)

Hartree a következőképpen írta fel a rendszer közelítő (alapállapoti) hullámfüggvényét:

$$\Psi(1, 2, \ldots, N) = \psi_1(1)\psi_2(2)\cdots\psi_N(N), \tag{55a}$$

ahol az egyrészecske hullámfüggvények az ún spinpályák, amelyek tartalmazzák a spin-hullámfüggvényt is:

$$\psi_i(i) = \varphi_i(\mathbf{r}_i)\chi_i(m_{s_i}), \quad i = 1, 2, \ldots N, \tag{55b}$$

ahol az $(i = 1, 2, \ldots, N)$ egyrészecske állapotok mind különbözők (és ortogonálisak egymásra) a Pauli-elv legalább részbeni kielégítése miatt. Az (55a) felírás azonban nyilvánvalóan nem antiszimmetrikus.

Az (55a) hullámfüggvényt a Ritz-féle variációs módszerrel határozzuk meg a

$$\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = 1 \quad (i = 1, 2, \ldots N) \tag{55c}$$

normálási mellékfeltétel figyelembevételével. A variációs funkcionál tehát a következő:

$$F[\Psi] = \langle \Psi | H\Psi \rangle - \sum_i \varepsilon_i \left(\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle - 1 \right) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

$$\varphi_1^*(\mathbf{r}_1)\varphi_2^*(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N^*(\mathbf{r}_N) \left[\sum_i H_0(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\ldots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

$$-\sum_i \varepsilon_i \left(\int d\mathbf{r}_i \varphi_i^*(\mathbf{r}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_i) - 1 \right), \tag{56a}$$

ahol ε_i−k a Lagrange paraméterek és kihasználtuk, hogy az (54) Hamilton operátor nem függ a spintől, a spinfüggvények pedig ortonormáltak. Bevezetve az $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_j$ jelölést, az F funkcionál a következőképpen írható tovább:

$$F[\Psi] = \sum_i \Big[\Big\{ \int d\mathbf{r} \Big[\varphi_i^*(\mathbf{r}) \Big(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\mathbf{r}} - k\frac{Ze^2}{r} - \varepsilon_i \Big) \varphi_i(\mathbf{r}) \Big] + \varepsilon_i \Big\} +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{j\neq i} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_j^*(\mathbf{r}') k \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}') \Big]. \tag{56b}$$

Mármost kihasználva az ismert

$$\frac{\delta G[\varphi_i(\mathbf{r}')]}{\delta \varphi_j(\mathbf{r})} = \lim_{\epsilon\to 0} \frac{G[\varphi_i(\mathbf{r}') + \epsilon\delta_{ij}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] - G[\varphi_i(\mathbf{r}')]}{\epsilon}$$

funkcionálderiválási összefüggést, amely szerint, ha

$$G[\{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\},\, i = 1, 2...] = \sum_i \int d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}') H(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}'),$$

akkor

$$\frac{\delta G[\varphi_i^*(\mathbf{r}')]}{\delta \varphi_j^*(\mathbf{r})} = \lim_{\epsilon\to 0} \Big(\frac{1}{\epsilon} G[\varphi_i^*(\mathbf{r}') + \epsilon\delta_{ij}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')] - \frac{1}{\epsilon} G[\varphi_i^*(\mathbf{r}')] \Big) =$$

$$\lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \sum_i \int d\mathbf{r}' \Big(\varphi_i^*(\mathbf{r}') + \epsilon\delta_{ij}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \Big) H(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}') - \lim_{\epsilon\to 0} \frac{1}{\epsilon} \sum_i \int d\mathbf{r}' \varphi_i^*(\mathbf{r}') H(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}') =$$

$$H(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}),$$

könnyen el tudjuk végezni az (56) F funkcionál variálását $\varphi_i^*(\mathbf{r})$ szerint: $0 = \delta F[\Psi]/\delta\varphi_i^*(\mathbf{r})$, amelyből kapjuk a *Hartree-egyenleteket:*

$$\Big(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_{\mathbf{r}} - k\frac{Ze^2}{r} + V_i(\mathbf{r}) \Big) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \qquad i = 1, \ldots, N, \tag{57a}$$

vagy

$$(H_0(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}))\, \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \qquad i = 1, \ldots, N, \tag{57a}$$

ahol bevezettük a

$$V_i(\mathbf{r}) = \sum_{j\neq i} \int d\mathbf{r}' k \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left| \varphi_j(\mathbf{r}') \right|^2, \qquad i = 1, \ldots, N \tag{57b}$$

jelölést az elektronfelhőből adódó Coulomb kölcsönhatási tagra.

A Hartree egyenleteket iteratív eljárással oldották meg: kiindultak egy nulladik közelítésből, amelyben az elektronok egymásra gyakorolt kölcsönhatását elhanyagolták: $V_i(\mathbf{r}) = V_i^{(0)}(\mathbf{r}) = 0$. A (57a) megoldása révén így nyert $\{\varphi_i^{(0)}\}$ egyrészecske állapotokból (57b) segítségével kiszámolták a potenciál egy jobb közelítését:

$$V_i^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{j\neq i} \int d\mathbf{r}' k \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \left| \varphi_j^{(0)}(\mathbf{r}') \right|^2,$$

amellyel újra megoldva (57a)-t $\{\varphi_i^{(1)}\}$−ket kapták, amelyből (57b) révén $V_i^{(2)}$−ket, majd ebből $\{\varphi_i^{(2)}\}$−ket, és így tovább, mindaddig, amíg megfelelő konvergenciát nem értek el az egymást követő megoldásokban, pl. $||\varphi_j^{(n-1)} - \varphi_j^{(n)}||^2 \leq \epsilon \quad (j = 1, \ldots, N)$, ahol ϵ egy előre megadott kis szám, n pedig a végrehajtott iterációk száma.

A Hartree-egyenletekben előforduló ε_i Lagrange-paraméterek összefüggésbe hozhatók az energia operátor várható értékével, ugyanis (57a)-t balról $\varphi_i^*(\mathbf{r})$−rel beszorozva és $d\mathbf{r}$ szerint integrálva, kapjuk:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | H_0(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}} + \sum_{j \neq i} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \middle| k \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} ,$$

amelyet felhasználva, az energia várható értékére az

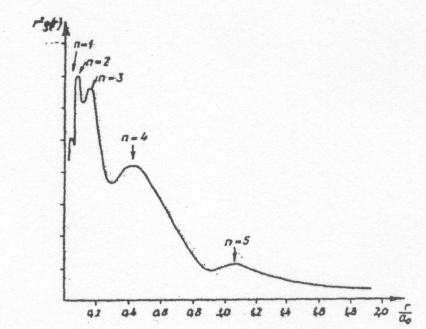
$$E_H \equiv \langle \Psi | H \Psi \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle \varphi_i(\mathbf{r}) | H_0(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \rangle_{\mathbf{r}} + \sum_{i > j} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \middle| k \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} ,$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i - \sum_{i < j} \left\langle \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \middle| k \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \right\rangle_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} ,$$

kifejezést nyerjük, mivel $\sum_{i>j} = \sum_{j \neq i} - \sum_{i<j}$.

Az antiszimmetrizációt figyelembevevő Fock-féle kiegészítéssel, valamint az így nyert $Hartree - Fock$ *egyenletek* atomokra és molekulákra történő alkalmazásaival a következő félévben, az "Atom- és molekulafizika" c. tárgy keretében fogunk foglalkozni.

Az (57a) Hartree-egyenletek önkonzisztens (iterációs) technikával történő megoldásai révén meglehetősen pontos információt kapunk az atomok és molekulák belsejéről (elektronszerkezetéről, geometriájáról). A 28/c. ábra a Hg-atom ($Z = N = 80$) $r^2 \rho(r) = r^2 \sum_i^N |\varphi_i(r)|^2$ radiális sűrűségeloszlását mutatja be. Az ábrán jól elkülönülnek a különböző egyrészecske állapotoknak és így az n főkvantumszámnak megfelelő *héjak* járulékai.



28/c ábra. A Hg -atom ($Z = 80$) elektronjainak számított sűrűségeloszlása.