

1. 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 magkoordinátákat csak mint paraméterek szerepelnek:

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

A dimenzió analízis 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 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:

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

Ebből a mennyiségből az elemi töltés és az elektron tömege segítségével egyszerűen képezhetünk hosszúságot:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{kme^2} = 0.529 \times 10^{-10} m = 0.529 \text{ \AA} \quad (3)$$

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:

$$E_0 = \frac{ke^2}{a_0} \quad (4)$$

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

$$E_0(eV) = \frac{ke}{a_0} = 27.2 eV = 1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg} \quad (5)$$

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

Az előzőekben definiált hosszúság és energia egységek segítségével írjuk fel az 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.

$$H = -\frac{\hbar^2}{a_0^2 m} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \tilde{\Delta}_i - \frac{ke^2}{a_0} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_a|} + \frac{ke^2}{a_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} . \quad (6)$$

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 3. számú definícióját. Könnyű belátni, hogy a dimenziólanított kinetikus energia előtt is az 5. egyenletben megadott E_0 energia fog szerepelni. A $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ időfüggetlen Schrödinger egyenletet a következő formában írhatjuk fel:

$$\left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \tilde{\Delta}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{R}}_a|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{|\tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j|} \right) |\Psi(\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots \tilde{\mathbf{r}}_N)\rangle = \frac{E}{E_0} |\Psi(\tilde{\mathbf{r}}_1 \dots \tilde{\mathbf{r}}_N)\rangle \quad (7)$$

Vagyis ha a 7. számú időfüggetlen Schrödinger egyenletben a hosszúságot atomi egységben, Bohr-ban mérjük, akkor az energi természetesen 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:

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

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 megfelelkezhetünk 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 8.számú képletre:

$$v_0 = \frac{ke^2}{\hbar} = \frac{ke^2}{a_0} \frac{a_0}{\hbar} = \frac{E_0}{p_0} . \quad (9)$$

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.

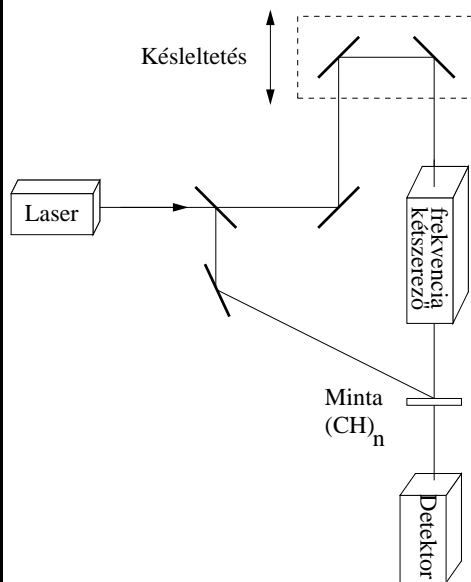
Az atomi folyamatok idő skáláját a karakterisztikus távolság és sebesség ismeretében egyszerűen meghatározhatjuk:

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

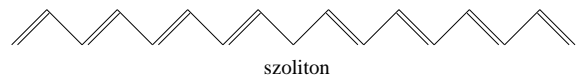
Az atomi folyamatok jellegzetes ideje tehát az attoszekundumos tartomány. Természetesen a folyamatokra jellemző időskála fordítottan arányos azok energiájával. A vegyérték elektronok változásait jellemző néhány eV energia változással járó folyamatok időskálája kb. egy nagyságrenddel hosszabb, mint azoknak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



A $(\text{CH})_n$ transz-poliacetilén CH csoportjait szigma kötések és egy delokalizálódott elektron felhő köt össze. Energetikailag kedvezőbb, ha az egyenes 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 sorrendben követik egymást. Ha egy szoliton gerjesztünk a láncon, akkor egy ponton a kötések sorrendje megváltozik. A gerjesztés élettartamának a méréséhez először egy intenzív lézerpulzussal létrehozunk a szoliton. A lézer frekvenciáját úgy választjuk 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.

2. 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.

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{e^2 Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|}}_{\text{egyrészecske operátorok}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{kétrészecske operátor}} \quad (11)$$

A kinetikus energia operátorát és a magok Coulomb terét leíró operátort felírhatjuk úgy, mint egyrészecske operátorok - olyan operátorok, amelyek csak egy részecske változójától 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:

$$C = \sum_{i=1}^N c(i) \quad W = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N w(i,j) \quad (12)$$

A többelektron hullámfüggvényeknek antiszimmetrikusnak kell lenniük a változóik felcserélésével szemben. Az antiszimmetrikus hullámfüggvényeket kifejtethetjük az u.n. Slater determinánsok szerint:

$$\Phi_K = \mathcal{A} \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p P \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) \quad (13)$$

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

$$\mathcal{A}^+ = \mathcal{A} \quad [\mathcal{A}, C] = [\mathcal{A}, W] = 0 \quad (14)$$

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

$$\Phi_K = \mathcal{A} \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) \quad (15)$$

$$\Phi_L = \mathcal{A} \varphi_{l_1}(1) \varphi_{l_2}(2) \dots \varphi_{l_N}(N), \quad (16)$$

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

$$\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \langle \mathcal{A}\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\varphi_{k_N}(N) | \mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (17)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots | \mathcal{A}^+ \mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (18)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots | \mathcal{A}\mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \quad (19)$$

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

$$\begin{aligned} & \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots | \mathcal{A}\mathcal{A}\varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(2)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle = \\ & \frac{1}{N!} \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots | \sum_p (-1)^p P \sum_{p'} (-1)^{p'} P' \varphi_{l_1}(1)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \end{aligned} \quad (20)$$

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 $\sum_p (-1)^p P \sum_{p'} (-1)^{p'} P' = N! \sum_p (-1)^p P$.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle &= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\varphi_{k_N}(N) | \sum_p (-1)^p P \varphi_{l_1}(1)\dots\varphi_{l_N}(N) \rangle \\ &= \langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\dots\varphi_{k_N}(N) | \Delta_l \rangle \end{aligned} \quad (21)$$

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

$$\Delta_l = \begin{vmatrix} \varphi_{l_1}(1)\varphi_{l_2}(1) & \dots & \varphi_{l_N}(1) \\ \varphi_{l_1}(2)\varphi_{l_2}(2) & \dots & \varphi_{l_N}(2) \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \varphi_{l_1}(N)\varphi_{l_2}(N) & \dots & \varphi_{l_N}(N) \end{vmatrix} \quad (22)$$

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

$$\langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \begin{vmatrix} \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_1} \rangle \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_2} \rangle \dots & \dots & \langle \varphi_{k_1} | \varphi_{l_N} \rangle \\ \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_1} \rangle \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_2} \rangle \dots & \dots & \langle \varphi_{k_2} | \varphi_{l_N} \rangle \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_1} \rangle \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_2} \rangle \dots & \dots & \langle \varphi_{k_N} | \varphi_{l_N} \rangle \end{vmatrix} \quad (23)$$

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:

$$\langle \Phi_K | \Phi_K \rangle = \begin{vmatrix} 1 & & & \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1 \end{vmatrix} = 1 \quad (24)$$

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 kicseréltük φ_l -re:

$$\Phi_i^l = \mathcal{A} \varphi_{k_1}(1) \dots \varphi_l(i) \dots \varphi_{l_N}(N) \quad (25)$$

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

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_L \rangle = \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | C | \Delta_l \rangle \quad (26)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | \sum_{i=1}^N c(i) | \Delta_l \rangle \quad (27)$$

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

$$\Delta_l = \sum_{i'=1}^N (-1)^{i+i'} \varphi_{l_{i'}}(i) \Delta(i|i') \quad (28)$$

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

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:

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_L \rangle = \sum_{i,i'=1}^N \langle \varphi_{k_i} | c | \varphi_{l_{i'}} \rangle D_{KL}(i|i') \quad (29)$$

ahol a $D_{KL}(i|i')$ a 23 számú egyenletben szereplő determináns azon aldeteminánsa, 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 $D_{KL}(i|i')$ aldetemináns egy egység mátrix determinánsa lesz:

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_K \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_{k_i} | c | \varphi_{l_i} \rangle \quad (30)$$

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 $D_{KL}(i|i')$ aldeteminánsához tartozó mátrixban csak akkor nem lesz nulla a diagonálisban, ha $i = j$ és $i' = l$.

$$\langle \Phi_K | C | \Phi_j^l \rangle = \langle \varphi_{k_j} | c | \varphi_l \rangle \quad (31)$$

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:

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_L \rangle = \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | W | \Delta_l \rangle \quad (32)$$

$$= \langle \varphi_{k_1}(1) \varphi_{k_2}(2) \dots \varphi_{k_N}(N) | \sum_{i=1, j \neq i}^N w(i, j) | \Delta_l \rangle \quad (33)$$

A Δ_l determinánst hasonlóan kifejtjük az aldeteminánsai segítségével:

$$\Delta_l = \sum_{i, j=1}^N \sum_{i \neq j} (-1)^{i+i'+j+j'} \left(\varphi_{l'_i}(i) \varphi_{l'_j}(j) - \varphi_{l'_i}(j) \varphi_{l'_j}(i) \right) \Delta_l(ij|i'j') \quad (34)$$

A $\Delta_l(ij|i'j')$ aldeteminánst a 22 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 $D_{KL}(ij|i'j')$ aldeteminánst a 23-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 23. 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.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_K | W | \Phi_K \rangle &= \sum_{i,j=1}^N \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(2) \varphi_{k_j}(1) \rangle \right) \end{aligned} \quad (35)$$

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 23 mátrixban az a j -dik diagonális elem nulla lesz. Vagyis, ha a $D_{KK}(ij|i'j')$ aldeterminánsban nem a j -dik sort és oszlopot hagyjuk el, akkor nyilván nulla lesz az értéke.

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_j^l \rangle = \sum_{i=1}^N \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(1) \varphi_l(2) \rangle \right) \quad (36)$$

$$- \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_{k_i}(2) \varphi_l(1) \rangle \quad (37)$$

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

$$\langle \Phi_K | W | \Phi_{ij}^{ml} \rangle = \left(\langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_m(1) \varphi_l(2) \rangle \right) \quad (38)$$

$$- \langle \varphi_{k_i}(1) \varphi_{k_j}(2) | w(i,j) | \varphi_m(2) \varphi_l(1) \rangle \quad (39)$$

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:

$$H = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (40)$$

A Hamilton operátor első két tagja egyrészecke operátor az utolsó tagja pedig kétrészecke operátor. Az első két tagra a 31 számú egyenletet alkalmazva a

$$\sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \varphi_i \right\rangle - \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \quad (41)$$

kifejezést kapjuk. A Coulomb kölcsönhatás várhatóértékének meghatározására a 35 számú képletet alkalmazzuk:

$$\sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle - \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle. \quad (42)$$

A teljes integrál tehát a két tag összege lesz:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | H | \Phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2}\Delta \right| \varphi_i \right\rangle - \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}_i|} \right| \varphi_i \right\rangle \\ &+ \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_i(1)\varphi_j(2) \right\rangle \\ &- \sum_{i \neq j} \left\langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \varphi_j(1)\varphi_i(2) \right\rangle. \end{aligned} \quad (43)$$

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

megoldás:

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

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}', \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3r_2, d^3r_3, \dots, d^3r_N. \quad (44)$$

Az integrál elvégzéséhez használjuk fel a Slater determináns 28 számú kifejtését:

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N (-1)^{i+j} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}') \langle \Delta(1|i) | \Delta(1|j) \rangle \quad (45)$$

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

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}') \quad (46)$$

3. Variációs elvek a molekulafizikában

A molekulák és atomok stacionárius állapotait leíró Hamilton operátor alulról korlátozott, 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:

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} . \quad (47)$$

Célszerű áttérnünk polárkoordinátákra:

$$H = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} . \quad (48)$$

A variációs elv értelmében a rendszer

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (49)$$

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

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{\partial}{\partial \alpha} \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = 0 \quad (50)$$

A derivált kiszámításához számítsuk ki a 50 számú egyenletben fellépő integrálokat. Kezdjük a próbafüggvény normájával:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_0^\infty e^{-2\alpha r^2} dr = \frac{2}{(2\alpha)^3} = \frac{1}{4\alpha^3} \quad (51)$$

A 50. egyenlet számlálójának kiszámításához először határozzuk meg a Hamilton operátor hatását a próbafüggvényre:

$$H|\varphi\rangle = -\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} = \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\alpha e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} = \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}(2r\alpha - r^2\alpha^2)e^{-\alpha r} - \frac{1}{r}e^{-\alpha r} \quad (52)$$

A Hamilton operátor várhatóértékére a következő integrált kapjuk:

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2}\frac{1}{r^2}(2r\alpha - r^2\alpha^2)e^{-2\alpha r}r^2dr - \int_0^\infty -\frac{1}{r}e^{-2\alpha r}r^2dr = \frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2} \quad (53)$$

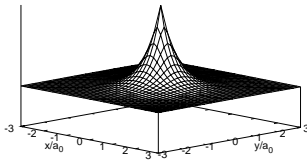
A 48 számú egyenlet energiájára a következő eredményt kapjuk az α optimalizációs paraméter függvényében:

$$E(\alpha) = \left(\frac{1}{8\alpha} - \frac{1}{4\alpha^2}\right)4\alpha^3 = \frac{1}{2}\alpha^2 - \alpha \quad (54)$$

Az optimális esetben az energia deriváltja eltűnik:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \alpha - 1 = 0, \quad \alpha = 1 \quad (55)$$

Ha az optimális α paramétert behelyettesítjük 54 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.



A hidrogénatom alapállapotú hullámfüggvénye

Mielőtt megvizsgálánk azt, hogy mi történik akkor, ha nem a leoptimálisabb 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 ugyanítt. 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 normanényzetét:

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

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

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} 2\alpha r^3 e^{-\alpha r^2} = -\frac{1}{r^2} (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-\alpha r^2}. \quad (56)$$

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

$$\frac{1}{2} \int_0^\infty (6\alpha r^2 - 4\alpha^2 r^4) e^{-2\alpha r^2} dr = \left(\alpha \frac{3\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - 2\alpha^2 \frac{3\sqrt{\pi}}{8(2\alpha)^{\frac{5}{2}}} \right) = \frac{3}{2} \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} \quad (57)$$

Határozzuk meg a potenciális energiát is:

$$- \int_0^\infty \frac{1}{r} e^{-2\alpha r^2} r^2 dr = - \frac{1}{4\alpha} e^{-2\alpha r^2} \Big|_0^\infty = -\frac{1}{4\alpha} \quad (58)$$

Az előző integrálokat összefoglalva az anergiára a következő kifejezést kapjuk:

$$E = \frac{\langle \varphi | H | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} = \frac{\frac{3}{2} \alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{4\alpha}}{\frac{\sqrt{\pi}}{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}} = \frac{3}{2} \alpha - \frac{2^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{1}{2}} \quad (59)$$

Az energia deriváltjának el kell tennie az optimumnál:

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = \frac{3}{2} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \alpha = 0, \quad \alpha = \frac{8}{9\pi}, \quad E = -\frac{8}{6\pi} = -0.425, \quad (60)$$

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 alapállapot független részecske hullámfüggvényt, jelen esetben a próbafüggvényünket, a következő alakban keressük:

$$\Phi(r_1, r_2) = \varphi(r_1)\varphi(r_2) = 4\alpha^3 e^{-\alpha r_1} e^{-\alpha r_2} \quad (61)$$

A számításaink során a következő összefüggést fogjuk használni:

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

Írjuk fel helium atom Hamilton operátorát atomi egységekben:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|r_1 - r_2|} \quad (62)$$

Az energia várható értéke a 61 számú függvénnyel egyszerűen számolható:

$$E = 2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(r_1)\varphi(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \varphi(r_1)\varphi(r_2) \right\rangle \quad (63)$$

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

$$2 \left\langle \varphi \left| \frac{p_1^2}{2m} \right| \varphi \right\rangle = \alpha^2, \quad 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle = 4\alpha, \quad (64)$$

az egyedüli komplikációt az 63. számú egyenlet utolsó tagjának, az úgy nevezett Coulomb integrálnak a kiszámítása okozza. Az integrál elvégzéséhez használjuk az $1/|r_1 - r_2|$ multipól sorfejtését:

$$\frac{1}{|r - r'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) Y_l^m(\vartheta', \varphi'), \quad (65)$$

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 65. kifejtésből.

$$\left\langle \varphi(r)\varphi(r') \left| \frac{1}{|r - r'|} \right| \varphi(r)\varphi(r') \right\rangle = (4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\infty} r'^2 dr' e^{-2\alpha r} e^{-2\alpha r'} \frac{1}{|r - r'|} \quad (66)$$

$$= 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'} \quad (67)$$

Az integrálás során először az $r < r'$ félsíkra integrálunk, majd a másik félsíkra. A szimmetria miatt a két integrál megegyezik, innen származik a kettős faktor az 67. integrál elején.

$$\begin{aligned} & 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \int_0^r dr' r' e^{-2\alpha r'} = 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} r^2 dr e^{-2\alpha r} \left(\frac{1}{4\alpha^3} - \left(\frac{1}{4\alpha^3} + \frac{r}{2\alpha^2} + \frac{r^2}{2\alpha} \right) e^{-2\alpha r} \right) \\ &= 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} \frac{r}{4\alpha^3} e^{-2\alpha r} dr - 2(4\alpha^3)^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{r}{4\alpha^3} + \frac{r^2}{2\alpha^2} + \frac{r^3}{2\alpha} \right) e^{-4\alpha r} dr \\ &= 32\alpha^3 \left(\frac{1}{4\alpha^3(2\alpha)^2} - \frac{1}{4\alpha^3(4\alpha)^2} - \frac{2}{2\alpha^2(4\alpha)^3} - \frac{6}{2\alpha(4\alpha)^4} \right) = \frac{5}{8}\alpha \end{aligned} \quad (68)$$

Most már minden integrál rendelkezésre áll a 63 energia kifejezéshez és annak α szerinti deriváltjához:

$$E(\alpha) = \alpha^2 - 4\alpha + \frac{5}{8}\alpha, \quad \frac{dE}{d\alpha} = 2\alpha - \frac{27}{8}. \quad (69)$$

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 $\Delta E = 1.52eV$, amely hozzávetőleg 15000 K hőmérsékletnek felel meg! De miért nem megfelelő a hullámfüggvényünk alakja? Ha megvizsgáljuk a 62 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 koordinátáktól 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 $E_0 = -2.891eV$ -nak adódik, amely kevéssel több mint 1%-kal haladja meg az egzakt értéket.

4. Hartree-Fock egyenletek

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 az alakja atomi egységekben:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2}\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) - \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{r}|} \varphi_i(\mathbf{r}) + 2 \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dr'^3 \varphi_i(\mathbf{r}) \\ & - \int \sum_{j \in occ.} \frac{\varphi_j(\mathbf{r}')^* \varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_i(\mathbf{r}') dr'^3 = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (70)$$

A He atom alapállapota esetében az egyrészecske állapotokat jelölő indexek csak egy értéket vehetnek fel, ezért ezeket el is hagyjuk. Ebben az esetben 70 számú Hartree-Fock egyenletben az utolsó, úgy nevezett kicserélődési tag éppen kiejti a Hartree tag felét, tehát az alapállapot HF egyenlete He atomra a következő alakú

lesz:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^*\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dr'^3\varphi(\mathbf{r}) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}), \quad (71)$$

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:

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r}') \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (72)$$

A He atom Hamilton operátora atomi egységekben:

$$H = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (73)$$

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle = -\langle \varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + \left\langle \varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle \quad (74)$$

Variáljuk az alapállapot energiáját 74 számú kifejezést φ^* szerint és mellékfeltételként rögzítjük ki a φ egyrészecske függvény normáltságát: $\langle \varphi | \varphi \rangle = 1$.

$$\delta E = -\langle \delta\varphi | \Delta | \varphi \rangle - 2 \left\langle \delta\varphi \left| \frac{2}{r} \right| \varphi \right\rangle + 2 \left\langle \delta\varphi(1)\varphi(2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \right| \varphi(1)\varphi(2) \right\rangle - \lambda(\langle \delta\varphi | \varphi \rangle - 1) = 0 \quad (75)$$

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

$$-\Delta\varphi(\mathbf{r}) - \frac{2}{r}\varphi(\mathbf{r}) + 2 \int \frac{\varphi(\mathbf{r}')^*\varphi(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dr'^3\varphi(\mathbf{r}) = \lambda\varphi(\mathbf{r}), \quad (76)$$

amely $\lambda = 2\varepsilon$ választással éppen megegyezik a He atom 71 számú HF egyenletével.

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

megoldás:

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

$$\rho^{(1)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{j \in occ.} \varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}'). \quad (77)$$

A 70 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:

$$H=\frac{p_1^2}{2m}+\frac{p_2^2}{2m}+\frac{1}{2}m\Omega^2(r_1^2+r_2^2)+\frac{1}{2}m\omega^2(r_1-r_2)^2 \quad (78)$$

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:

$$p_1=\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial R}{\partial r_1}\frac{\partial}{\partial R}+\frac{\partial r}{\partial r_1}\frac{\partial}{\partial r}\right)=P+p \quad (79)$$

$$p_2=\frac{\hbar}{i}\left(\frac{\partial R}{\partial r_2}\frac{\partial}{\partial R}+\frac{\partial r}{\partial r_2}\frac{\partial}{\partial r}\right)=P-p \quad (80)$$

A Hamilton operátort a következőképpen írhatjuk fel:

$$H=\frac{P^2}{m}+\frac{p^2}{m}+\frac{1}{4}m\Omega^2(R^2+r^2)+\frac{1}{2}m\omega^2r^2 \quad (81)$$

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

$$H=2\left(\frac{P^2}{2m}+\frac{1}{2}m\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2R^2\right)+2\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{1}{2}m\left(\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2+\frac{1}{2}\omega^2\right)r^2\right) \quad (82)$$

A megoldásokat szorzatalakban írhatjuk fel:

$$\Psi_{n,m}(r_1,r_2)=\psi_n(r_1+r_2)\phi_m(r_1-r_2), \quad (83)$$

ahol ψ és ϕ a harmonikus oszcillátor megoldásai.

$$\psi_n(r) = 1/Ne^{-\left(\frac{r}{X_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{X_0}\right), \quad X_0 = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\Omega}} \quad (84)$$

$$\phi_n(r) = 1/Ne^{-\left(\frac{r}{x_0}\right)^2} L_n\left(\frac{r}{x_0}\right), \quad x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}, \quad \omega_0 = \sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (85)$$

$$(86)$$

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

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

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

Az állapotokhoz tartozó energiát a következőképpen kaphatjuk meg:

$$E_{n,m} = \frac{1}{2}(2n + 1)\hbar\Omega + (2m + 1)\hbar\sqrt{\left(\frac{\Omega}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}\omega^2} \quad (87)$$

Hartree-Fock megoldás

Keressük az $S = 0$ szingulet alapállapotot:

$$\Phi(r_1, r_2) = \phi(r_1)\phi(r_2) \left(\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{\frac{1}{2}}^{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(2) \right). \quad (88)$$

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

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 \langle \phi | (r - r')^2 | \phi \rangle \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (89)$$

A HF egyenleteket önkonzisztens iterációval oldhatjuk meg. Kezdő egyrészecske 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:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\Omega^2 r^2 + \frac{1}{4}m\omega^2 x_0^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (90)$$

vagyis:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(\Omega^2 + \omega^2)r^2 \right) \phi_i(r) = \left(\varepsilon_i - \frac{1}{4}m\omega^2x_0^2 \right) \phi_i(r) \quad (91)$$

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

5. Finom szerkezet, hiper-finom szerkezet

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. perturbáció számítás 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:

$$H_{LS} = \frac{\mu_B}{\hbar m c^2 r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{LS} \quad (92)$$

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

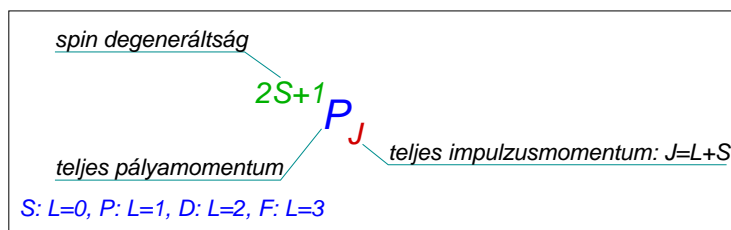
$$\mathbf{LS} = \frac{1}{2} (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) . \quad (93)$$

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 92. kifejezésbe a hidrogén atom $1/r$ potenciálját helyettesítjük, akkor az egyelektronos, Z rendszámú atom sajátenergiáinak a korrekciójára a következő kifejezést kapjuk:

$$\Delta E_{LS} = Z^4 \frac{\mu_0 g_s \mu_B^2}{4\pi n^3 a_0^3} \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+\frac{1}{2})(l+1)} , \quad (94)$$

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:



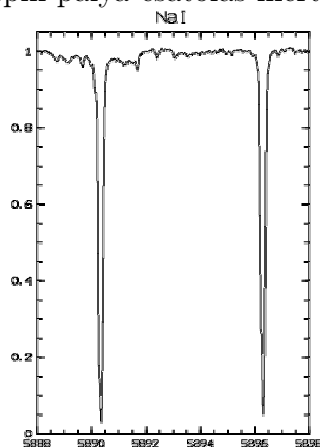
Feladat:

Több helyről is ismerős lehet a nátrium lámpa kellemes, sárga fénye (5. ábra). Ha nagy felbontású spektroszkóppal megvizsgáljuk a kibocsátott sárga fényt (5. 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!



Na lámpa fénye.



Na D vonalának negyfelbontású spektruma.

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:

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

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

Használjuk ki a 92. számú azonosságot:

$$\begin{aligned}
\langle {}^2P_{3/2} | \alpha \mathbf{LS} | {}^2P_{3/2} \rangle &= \frac{\alpha}{2} \langle {}^2P_{3/2} | \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 | {}^2P_{3/2} \rangle \\
&= \frac{\alpha}{2} (3/2(3/2 + 1) - 1(1 + 1) - 1/2(1/2 + 1)) = \frac{\alpha}{2}
\end{aligned} \tag{95}$$

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

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{\alpha}{2} (1/2(1/2 + 1) - 1(1 + 1) - 1/2(1/2 + 1)) = -\alpha \tag{96}$$

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

$$E_{3/2} - E_{1/2} = 2\pi\hbar c \left(\frac{1}{\lambda_{3/2}} - \frac{1}{\lambda_{3/2}} \right) \approx \frac{2\pi\hbar c}{\lambda_{3/2}} \frac{\lambda_{1/2} - \lambda_{3/2}}{\lambda_{3/2}} \tag{97}$$

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

$$E_{3/2} - E_{1/2} = \frac{2\pi 137}{5890/0.529} \frac{6}{5890} 27.2eV = 1.22meV \tag{98}$$

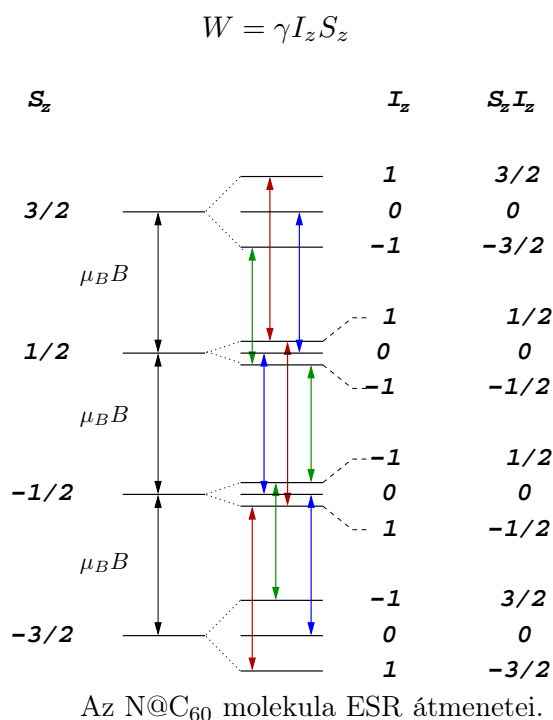
A spin-pálya csatolás nagysága $\alpha = \frac{2}{3}\Delta = 0.81meV$.

5.1. Hiperfinom szerkezet

A pályamomentum és a spin kölcsönhatásán kívül az elektron spin és a magspin kölcsönhatása is befolyásolhatja egy molekula spektrumát. Az előző példában láthattuk, hogy a spin-pálya csatolás nagyságrendje a meV -os nagyságrendbe esik. A magspinek és az elektron spinek kölcsönhatása ennél is kisebb ezért olyan eszközökkel tudjuk csak detektálni, amelyek felbontóképessége megfelel ennek a kicsiny energia különbségnek és érzékeny az elektron spinbeli változásaira. Erre alkalmas egyik módszer az elektron spin rezonancia (ESR) spektroszkópia. Ha egy S spinű részecskét külső \mathbf{B} mágneses térbe helyezünk, – az egyszerűség kedvéért legyen ez párhuzamos a z tengellyel –, akkor a Zeeman tagnak megfelelően a különböző S_z állapotok energiái $\Delta E = 2\mu_B B S_z$ mértékkel eltolódnak. A statikus térre merőleges, időben változó mágneses térrel átmeneteket hozhatunk létre a felhasadt, különböző S_z sajátértékű állapotok között, amelyet a műszer az energia abszorpciójaként értékel. Az átmenet során az S_z sajátértékek csak eggyel változhatnak. A statikus külső tér nagyságát növelve a felhasadás mértéke is növekszik, ennek következtében egyre nagyobb frekvencia felé tolódik el a rezonancia. A külső tér függvényében a

rezonanciafrekvencia néhányszor 10 GHz és néhányszor 100 GHz között változhat. Természetesen az ESR spektrum elengedhetetlen feltétele, hogy a rendszer spinje különbözzön nullától.

A '80-as évek közepén fedezték fel a kalitka alakú szén molekulákat, az úgy nevezett fulleréneket. A legismertebb képviselőjük, egyúttal a legnagyobb szimmetriával bíró tagjuk, a 60 szénatomból álló C_{60} . Ezek a molekulák képesek csapdába ejteni különböző atomokat, pl. fématomokat, nitrogén és foszfor atomot. Meglepő módon a C_{60} kalitkába zárt nitrogén atom – $N@C_{60}$ – $S = 3/2$ spinű állapotban van és gyakorlatilag nem lép kötésbe a kalitka szénatomjaival. Az nitrogén atomnak 5 vegyértékelektronja van a 2s, 2p pályákon, ezek közül a 2s elektronok egy szingulett párt alkotnak, a három 2p elektron pedig, a Hund szabálynak megfelelően, egy $S = 3/2$ kvartett állapotot alkot. Ha eltekintünk a N magspinjének és az elektronok spinjének a kölcsönhatásától, akkor $\hbar\omega = \mu_B B$ frekvencián egyetlen rezonanciát kapnánk az ESR spektrumban. Vizsgáljuk meg, hogy miként módosul az ESR jel, ha figyelembe vesszük a magok és az elektronok közötti $W = \gamma \mathbf{I} \mathbf{S}$ hiperfinom kölcsönhatást, ahol \mathbf{I} és \mathbf{S} a magspin és elektron spin operátok, γ pedig a kölcsönhatás erőssége.



Külső mágneses tér jelenlétében a rendszer az I_z, S_z sajátállapotban van, ezért

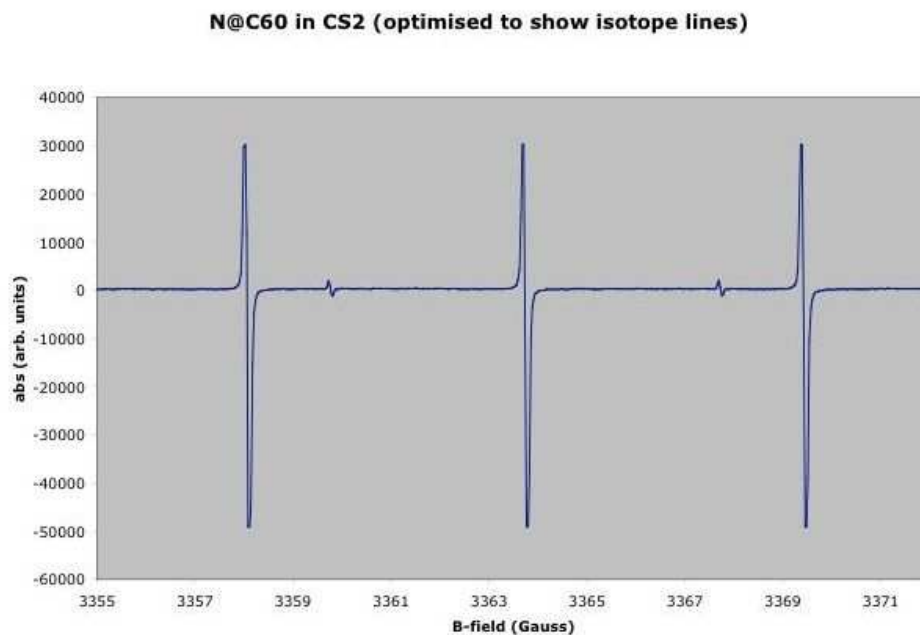
$$\langle I_z, S_z | \mathbf{I} \mathbf{S} | I_z, S_z \rangle = I_z S_z$$

hiszen $\langle I_z, S_z | I_x S_x | I_z, S_z \rangle = \langle I_z, S_z | I_y S_y | I_z, S_z \rangle = 0$. A N atom magspinje $I = 1$, ezért $I_z = -1, 0, 1$ értékeket veheti fel, a vegyérték elektronok esetében pedig $S_z = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$. A baloldali ábrán S_z és I_z lehetséges értékeit adtuk meg és a hozzájuk tartozó $W = \gamma I_z S_z$ energia korrekciót. Az egyes nyilak a lehetséges átmeneteket jelölik. Az átmenetek során a magspin változatlan marad, az elektron spin pedig egységnyit változhat.

Összesen kilenc átmenet kapunk három különböző energián:

$$\Delta E = \mu_B B - \gamma, \mu_B B, \mu_B B + \gamma,$$

vagyis az ESR spektrumban három azonos intenzitású vonalat kapunk.



N@C₆₀ CS₂ oldatának ESR spektruma. Mi lehet a magyarázata a két kis intenzitású vonal megjelenésének?