

TARTALOMJEGYZÉK

Előszó	9
I. Az atomok stacionárius állapotainak leírása	11
1. A variációs módszer	13
1.1. Bevezető a variációs módszerhez	13
1.2. A Rayleigh–Ritz variációs módszer alkalmazása a héliumatom alapállapotára	16
1.2.1. Egyszerű variációs módszer	16
1.2.2. Többparaméteres variációs módszer	18
1.3. A hélium gerjesztett állapotai	19
1.4. Hartree módszere	22
1.5. A Hartree–Fock-módszer	26
1.5.1. A berillium alapállapota	34
1.6. Többkonfigurációs hullámfüggvények használata	36
2. A stacionárius perturbációs módszer	40
2.1. Bevezető a perturbációs módszerhez	40
2.2. A héliumatom alap- és gerjesztett állapotai	42
2.2.1. Az alapállapot elsőrendű közelítésben	43
2.2.2. A variációs-perturbációs módszer	44
2.2.3. A hélium gerjesztett állapotai	45

2.3. Elektrosztatikus korrekciók a Hartree–Fock-közelítéshez	49
2.4. A spin-pálya kölcsönhatás perturbatív tárgyalása	54
2.5. Az atomok viselkedése mágneses mezőben	58
2.5.1. A normális Zeeman-hatás	59
2.5.2. Az atom erős mágneses mezőben	61
2.5.3. Az anomális Zeeman-hatás	63
2.6. Az atom elektromos mezőben	64
3. Az egy elektronra felírt Schrödinger-egyenlet megoldása	69
3.1. Az elektron mozgása gömbszimmetrikus erőterben	69
3.2. Másodrendű differenciálegyenletek numerikus megoldása	76
3.2.1. Egylépéses módszerek	76
3.2.2. Többlépéses módszerek	79
3.3. Határfeltétel-problémák	80
3.4. Sajátérték-problémák	82
3.4.1. A Cauchy-problémáktól kölcsönvett módszererek	82
3.4.2. Sajátos módszerek	84
3.5. A radiális Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása	85
II. Elektronátmenetek vizsgálata	91
4. Az időtől függő perturbációs módszer	93
4.1. A módszer alapjai	93
4.2. A hatáskeresztmetszet	98
4.3. Elektronátmenetek töltött részecskével való ütközés hatására	101
4.3.1. Egyelektron átmenetek	102
4.3.2. Kételektron átmenetek	105
4.4. Elektromágneses sugárzás által keltett átmenetek	113
4.4.1. A Fermi-féle aranyszabály	113
4.4.2. Töltött részecske és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatása	115
4.4.3. Spontán emisszió	120

Függelék	123
A. A $\langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) H \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2)\rangle$ típusú mátrixelemek kiszámítása héliumszerű ionok esetén	123
B. A Slater-determináns és az impulzusmomentum	128
C. Többlépéses módszerek a másodrendű lineáris differenciálegyenletek megoldására	131
D. Az Einstein-féle együtthatók a sugárzás elnyelésére és kibocsátására	137
Szakirodalom	139
Abstract	141
Rezumat	142

ELŐSZÓ

Az atomok különböző tulajdonságainak elméleti kiszámítása sok gyakorlati esetben szükséges. Ilyen az atomok, molekulák alap- és gerjesztett állapotbeli energiaszintjeinek, átmeneti valószínűségeknek, ütközési hatáskeresztmetszeteknek meghatározása, amelyek alapján értelmezhetők a kísérleti spektrumok, anyagelemzés végezhető, plazmák viselkedése modellezhető, lézerek tervezhetőek és a felsorolás még folytatható. Ezen adatok alapján tudjuk meghatározni a távoli csillagok, kozmikus felhők anyagának összetételét, a levegő, víz szennyezettségének mértékét és jellegét, új anyagok, gyógyszerek, biológiai anyagok, az emberi szervezet bizonyos tulajdonságait (például a magmágneses rezonancia, elektronspin-rezonancia segítségével). Az atomi és molekuláris adatok pontos ismerete feltétlenül szükséges a régóta tervezett magfúziós reaktor megvalósításához.

Elvileg ezeknek a tulajdonságoknak a meghatározása nemrelativisztikus esetben az atomra felírt Schrödinger-egyenlet, míg relativisztikus esetben a Dirac-egyenlet megoldásának útján történik. A gyakorlatban azonban a kvantummechanika ezen alapegyenletei csak a hidrogénatomra oldhatók meg analitikus módszert használva pontosan. A több elektront tartalmazó atomok esetén a megoldás során különböző közelítő módszerek használatára kényszerülünk. Ezek során a megoldáshoz gyakran numerikus módszerek használata útján jutunk.

Ez a könyv néhány, az atomfizikában használatos közelítő és numerikus módszerről szól. Az első, nagyobbik részben az atomok stacionárius állapotainak vizsgálatával foglalkozunk, míg a második részben az időben lejátszódó folyamatokat, az elektronátmeneteket tanulmányozzuk. Az a-

tomfizikában használt közelítő módszerek közül a legfontosabbak a variációs módszer és a perturbációs módszer, amelyekkel az első két fejezetben foglalkozunk. Az analitikus közelítő számítások mellett sokszor, például az igen elterjedt Hartree–Fock-módszer használatakor, numerikus módszerek használatára kényszerülünk. Ezeket a numerikus módszereket nagyrészt több mint ötven, bizonyos esetekben több száz évvel ezelőtt dolgozták ki, de széles skálán történő felhasználásuk csak a számítógépek megjelenésével és elterjedésével párhuzamosan történt. A harmadik fejezetben a másodrendű differenciálegyenletek, elsősorban a Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásának egyes módszereivel foglalkozunk. A negyedik fejezet a töltött részecskék és az elektromágneses sugárzás által keltett elektronátmeneteket az időtől függő perturbációs módszer alapján tárgyalja.

Ebben a könyvben a képletek felírásakor az atomfizikában szokásos atomi egységeket használjuk. Ekkor az elektron töltése, tömege, a \hbar Planck-állandó, valamint a Coulomb-törvényben szereplő arányossági tényező mind egységnyi, vagyis

$$e = 1; \quad m = 1; \quad \hbar = 1; \quad 4\pi\varepsilon_0 = 1.$$

Az atomi egységek használata nem csak a képleteket egyszerűsíti le, hanem nagymértékben megkönnyíti a numerikus számításokat is, mivel a számszerű adatok nem lesznek túlságosan nagy vagy kis értékűek.

Ajánlom ezt a könyvet mindazoknak, akik behatóbban érdeklődnek az atomfizikai számítások iránt.

Nagy László

Kolozsvár, 2001 novemberében

I. RÉSZ

AZ ATOMOK STACIONÁRIUS ÁLLAPOTAINAK LEÍRÁSA

1. FEJEZET

A VARIÁCIÓS MÓDSZER

1.1. Bevezető a variációs módszerhez

A variációs módszer nagyon hasznos a kvantummechanikai rendszerek stacionárius kötött állapotai energiáinak és hullámfüggvényeinek meghatározásakor. Legyen H a rendszer (időtől független) Hamilton-operátora, melynek diszkrét sajátértékeit E_n -nel, megfelelő sajátfüggvényeit pedig Ψ_n -nel jelöljük. Ezek a mennyiségek kielégítik a

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (1.1)$$

Schrödinger-egyenletet.

Másrészt pedig tekintsük a ϕ négyzetesen integrálható függvényt, és értelmezzük az $E[\phi]$ funkcionált

$$E[\phi] = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}. \quad (1.2)$$

Látható, hogy ha $\phi = \Psi_n$ akkor $E[\phi]$ megegyezik az E_n sajátértékkel. Sőt, bebizonyítjuk hogy ha ϕ és Ψ_n csak a ϕ végtelenül kicsi variációjával különböznek, vagyis

$$\phi = \Psi_n + \delta\phi, \quad (1.3)$$

akkor az $E[\phi]$ elsőrendű variációja nulla lesz

$$\delta E = 0. \quad (1.4)$$

Kiindulva az $E[\phi]$ (1.2) képletéből elvégezzük a variációt

$$\delta E[\phi] = \frac{\int \delta\phi^* H\phi d\tau + \int \phi^* H\delta\phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} - \frac{(\int \delta\phi^* \phi d\tau + \int \phi^* \delta\phi d\tau) \int \phi^* H\phi d\tau}{(\int \phi^* \phi d\tau)^2}, \quad (1.5)$$

ahol τ azon koordináták összessége, amelyek függvényében a hullámfüggvényt felírjuk. A fenti képletben felhasználtuk, hogy $\delta(H\phi) = H\delta\phi$. Egyenlővé téve az energia variációját nullával és felhasználva az energia (1.2) kifejezését, azt kapjuk, hogy

$$\int \delta\phi^*(H - E)\phi d\tau + \int \phi^*(H - E)\delta\phi d\tau = 0. \quad (1.6)$$

Elvégezve a $\delta\phi \rightarrow i\delta\phi$ behelyettesítést az

$$-i \int \delta\phi^*(H - E)\phi d\tau + i \int \phi^*(H - E)\delta\phi d\tau = 0 \quad (1.7)$$

egyenlethez jutunk. Összekombinálva az előbbi két egyenletet azt kapjuk, hogy az integráloknak külön-külön is egyenlőnek kell lenniük nullával

$$\int \delta\phi^*(H - E)\phi d\tau = 0 \quad (1.8)$$

$$\int \phi^*(H - E)\delta\phi d\tau = 0. \quad (1.9)$$

Ahhoz, hogy a fenti integrál tetszőleges, végtelen kis $\delta\phi$ variáció esetén nulla legyen, az integrandusz többi részének kell nullának lennie. Így a fenti két egyenlet a Schrödinger-egyenlettel lesz egyenértékű

$$(H - E)\phi = 0. \quad (1.10)$$

Tehát bebizonyítottuk, hogy ha az (1.2) képlettel értelmezett $E[\phi]$ funkcionál elsőrendű variációja nulla, akkor a ϕ hullámfüggvény megoldása az (1.10) Schrödinger-egyenletnek, és viszont, vagyis a $\delta E[\phi] = 0$ feltétel ekvivalens a Schrödinger-egyenlettel.

Egy másik fontos tulajdonsága az (1.2) funkcionálnak, hogy felső határt szab a rendszer alapállapotának E_0 energiájára. Annak érdekében,

hogy ezt bebizonyítsuk, fejtjük sorba a ϕ hullámfüggvényt a H Hamilton-operátor Ψ_n sajátfüggvényeiből alkotott ortonormált bázis szerint

$$\phi = \sum_n a_n \Psi_n. \quad (1.11)$$

Behelyettesítve ezt a kifejezést az (1.2) funkcionál képletébe, a következőhöz jutunk:

$$E[\phi] = \frac{\sum_n a_n^* a_n \langle \Psi_n | H | \Psi_n \rangle}{\sum_n a_n^* a_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle} = \frac{\sum_n |a_n|^2 E_n}{\sum_n |a_n|^2}, \quad (1.12)$$

ahol felhasználtuk, hogy $H\Psi_n = E_n\Psi_n$. Levonva a fenti egyenlet mindkét oldalából az alapállapot E_0 energiáját

$$E[\phi] - E_0 = \frac{\sum_n |a_n|^2 (E_n - E_0)}{\sum_n |a_n|^2}, \quad (1.13)$$

és felhasználva, hogy $E_n \geq E_0$, azt kapjuk, hogy ezen egyenlet jobb oldala sohasem negatív, amelyből következik, hogy

$$E_0 \leq E[\phi]. \quad (1.14)$$

A fenti egyenlőtlenség azt jelenti, hogy ha megkeressük azt a ϕ függvényt, amelyre $E[\phi]$ minimális (figyelembe véve, hogy ekkor $\delta E = 0$, és ez a feltétel ekvivalens a Schrödinger-egyenlettel), akkor az energiaminimum az alapállapot E_0 energiája lesz, és a függvény, amelyre ez teljesül, az alapállapot Ψ_0 hullámfüggvénye. Tehát ha a variációt a Hilbert-téren értelmezett függvények teljes osztályán el tudjuk végezni, pontos, közelítés nélküli megoldást kapunk.

A legtöbb gyakorlati esetben a variációt csak a függvények egy szűkebb osztályán végezzük el. Ekkor az energiára az (1.14) feltétel szerint az E_0 -nál nagyobb értéket kapunk. Ezen az elven alapul a Rayleigh–Ritz variációs módszer.

A Rayleigh–Ritz-módszer esetén $\phi = \phi(\alpha_i, \tau)$ egy vagy több α_i paramétertől függő próbafüggvény. Az ennek segítségével (1.2) alapján kiszámított E függvény szintén ezektől a paraméterektől fog függeni

$$E = E(\alpha_i); \quad \overline{i = 1, n}, \quad (1.15)$$

ahol n a paraméterek száma. Ha a variációt a próbafüggvények osztályán végezzük, a $\delta E = 0$ feltétel ekvivalens a

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_i} = 0; \quad \overline{i = 1, n} \quad (1.16)$$

egyenletrendszerrel. Tulajdonképpen az energia minimumát keressük az adott függvényosztályon belül, mert az (1.14) egyenlőtlenség biztosítja azt, hogy minél alacsonyabb értékű energiát kapunk, annál jobban megközelítjük az energia valódi értékét. Minél jobban megközelíti a próbafüggvény a valódi hullámfüggvényt, az energiát is annál jobb közelítéssel kapjuk meg.

A Rayleigh–Ritz-módszer alkalmas a gerjesztett állapotok energiájának meghatározására is. Szintén az (1.2) által meghatározott energiát kell minimalizálnunk, de azzal a feltétellel, hogy a ϕ függvény ortogonális legyen az összes, a keresetnél alacsonyabb energiájú állapotra, vagyis

$$\langle \phi | \Psi_n \rangle = 0; \quad \overline{n = 0, i - 1}, \quad (1.17)$$

ha célunk az i sorszámú állapot meghatározása.

1.2. A Rayleigh–Ritz variációs módszer alkalmazása a héliumatom alapállapotára

1.2.1. Egyszerű variációs módszer

A héliumatom alapállapotának hullámfüggvényét szorzatalakban keressük, ahol a szorzótényezők hidrogénszerű, csak egy elektron koordinátájától függő hullámfüggvények. Egyetlen variációs paraméter az elektron által érzett töltés. Ez az α effektív töltés nem egyezik meg a mag töltésével, mert a másik elektron negatív töltése részben leárnyékolja az atommag pozitív töltését. Ebben a közelítésben a próbafüggvény

$$\phi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2), \quad (1.18)$$

ahol

$$\psi_{1s}(r) = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r}. \quad (1.19)$$

A fenti képletben, ahol α a variációs paraméter, eleve normáltuk a hullámfüggvényt. Így az (1.2) egyetlen értelmezett funkcionál egyszerűbb alakot kap

$$E[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle. \quad (1.20)$$

A héliumatom két elektronjának Hamilton-operátorát a következőképpen írhatjuk

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}, \quad (1.21)$$

ahol $Z = 2$ a rendszám, vagyis a mag töltése. A mátrixelem kiszámításához alkalmazhatjuk az A. Függelékben leírt módszert, figyelembe véve, hogy $l_i = l'_i = l_j = l'_j = 0$. Az (A.4), (A.5), (A.8) és (A.20) képletek felhasználásával a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) | H | \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2) \rangle &= -\frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^2}{2} \\ &- (Z - \alpha) \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \frac{1}{r_1} R_{1s}^2(r_1) - (Z - \alpha) \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \frac{1}{r_2} R_{1s}^2(r_2) \\ &+ \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_{1s}^2(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \frac{1}{r_{>}} R_{1s}^2(r_2), \end{aligned} \quad (1.22)$$

ahol $r_{>}$ az r_1 és az r_2 koordináták közül a nagyobbikat jelenti. Az R_{1s} radiális hullámfüggvényt az (1.19) teljes hullámfüggvényből úgy kapjuk meg, hogy leválasztjuk belőle az $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$ orbitális részt

$$R_{1s}(r) = 2\alpha^{3/2} e^{-\alpha r}. \quad (1.23)$$

Elvégezve a behelyettesítéseket, az $E[\phi] = E(\alpha)$ függvény a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= -\alpha^2 - 2(Z - \alpha)4\alpha^3 \int_0^\infty dr r e^{-2\alpha r} \\ &+ 16\alpha^6 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2\alpha r_1} \left[\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\alpha r_2} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 e^{-2\alpha r_2} \right] \end{aligned} \quad (1.24)$$

A fenti integrálok egyszerű parciális integrálással kiszámíthatók, és azt kapjuk, hogy

$$E(\alpha) = -\alpha^2 - 2(Z - \alpha)\alpha + \frac{5}{8}\alpha = \alpha^2 - 2Z\alpha + \frac{5}{8}\alpha. \quad (1.25)$$

Az (1.16) feltétel szerint az energiának akkor lesz minimuma, ha

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0, \quad (1.26)$$

vagyis

$$2\alpha - 2Z + \frac{5}{8} = 0. \quad (1.27)$$

Az energiaminimum feltétele tehát

$$\alpha = Z - \frac{5}{16} = 1,6875. \quad (1.28)$$

Az alapállapot energiája ebben a közelítésben pedig az $E(\alpha)$ minimuma lesz, tehát

$$E_{0v} = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -2,8477 \text{ hartree} = -77,456 \text{ eV}. \quad (1.29)$$

A fenti eredmény, amint az (1.14) egyenlőtlenség alapján várható volt, nagyobb mint a valódi (kísérleti) érték

$$E_{0k} = -2,904 \text{ hartree} = -79,00 \text{ eV}, \quad (1.30)$$

de már elég jól megközelíti azt.

1.2.2. Többparaméteres variációs módszer

Ha a megfelelően megválasztott alakú próbafüggvény több variációs paramétert tartalmaz, úgy a pontosság növelhető. A legjobb eredményt a Hylleras típusú hullámfüggvényekkel lehet elérni. A héliumatom alapállapota S állapot ($L = 0$), amely azt jelenti, hogy a hullámfüggvény gömbszimmetrikus, és nem függhet az elektronok \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 koordinátáinak irányától, csak ezek és a két elektron közötti r_{12} távolság nagyságától. Egy általános próbafüggvénynek így ettől a három változótól kell függenie.

Hylleras azonban nem a fenti koordinátákat használta próbafüggvényeinek a felírásához, hanem a következő változócsereét hajtotta végre:

$$s = r_1 + r_2; \quad 0 \leq s \leq \infty \quad (1.31)$$

$$t = r_1 - r_2; \quad -\infty \leq t \leq \infty \quad (1.32)$$

$$u = r_{12}; \quad 0 \leq u \leq \infty. \quad (1.33)$$

Az ezektől a változóktól függő próbafüggvényt Hylleras a következőképpen írta fel:

$$\phi_{s,t,u} = e^{-\alpha s} \sum_{i,j,k=0}^n c_{i,2j,k} s^i t^{2j} u^k. \quad (1.34)$$

Ebben a próbafüggvényben a $c_{i,2j,k}$ együtthatók lineáris variációs paraméterek, míg α , az előbbi fejezethez hasonlóan, az effektív töltést kifejező nemlineáris variációs paraméter. Mivel az alapállapot hullámfüggvényének szimmetrikusnak kell lennie az r_1 és r_2 felcserélésére nézve, a próbafüggvény t -ben páros kell hogy legyen. $n = 0$ esetén az előbbi fejezetben ismertetett egyszerű variációs módszert kapjuk vissza. Több száz variációs paramétert használva Frankowski és Pekeris pontosnak tekinthető eredményt kapott, amely szerint a hélium alapállapotának energiája

$$E_0 = -2,90372437703 \text{ hartree}. \quad (1.35)$$

Megjegyezzük, hogy a fenti „pontos” érték tulajdonképpen 0,02 százalékkal alacsonyabb a kísérletileg mért értéknél. Ennek az a magyarázata, hogy modellünkben, a Hamilton-operátor felírásakor, nem vettük figyelembe az atommag mozgását, a relativisztikus és a kvantumelektrodinamikai hatásokat. Ezeket is figyelembe véve (a korrekciók közül a mag mozgásából származó a leglényegesebb) Frankowski, Pekeris és Schwartz a héliumatom alapállapotának energiáját (és a kísérletileg közvetlenül mérhető ionizációs energiát) elméletileg kiszámítva a kísérleti adattal az egymilliomodnyi relatív hibahatáron belüli értéket kaptak. Ez a rendkívül pontos eredmény a kvantummechanika egyik legnagyobb sikerének számít [3].

1.3. A hélium gerjesztett állapotai

Ha az energiaminimalizálás módszerét gerjesztett állapotokra kívánjuk alkalmazni, az (1.17) feltételrendszer szerint meg kell követelnünk, hogy a ϕ próbafüggvény ortogonális legyen az összes alacsonyabb energiájú állapokra.

Ha a gerjesztett állapot impulzusmomentuma vagy spinje különbözik az alacsonyabb energiájú állapotokétól, akkor az ortogonalitás automatikusan teljesül, így nem kell explicit módon figyelembe vennünk. Ilyen eset

a 2^3S , a legalacsonyabb energiájú orto állapot, melynek spinje és ennek következtében a térbeli hullámfüggvényének paritása is különbözik az 1^1S alapállapotétól. Egykonfigurációs közelítésben az egyik elektron az $1s$ orbitálon foglal helyet, míg a másik, mivel ugyanolyan irányítású a spinje, csak a következő, $2s$ orbitálon kaphat helyet. Figyelembe véve, hogy a hullámfüggvény térbeli része antiszimmetrikus kell hogy legyen (a spinhullámfüggvény tripllett állapotban szimmetrikus), a következő egyszerű próbafüggvényt írhatjuk fel

$$\phi_{2^3S}(r_1, r_2) = N[u_{1s}(r_1)v_{2s}(r_2) - v_{2s}(r_1)u_{1s}(r_2)], \quad (1.36)$$

ahol N normálási tényező. Az $1s$ és a $2s$ jellegű hullámfüggvényekbe egy-egy variációs paramétert vezetünk be, melyek a hélium alapállapotához hasonlóan az elektron által érzékelt effektív töltést jelentik

$$u_{1s}(r) = e^{-\alpha r} \quad (1.37)$$

$$v_{2s}(r) = \left(1 - \frac{\beta r}{2}\right) e^{-\frac{\beta r}{2}}. \quad (1.38)$$

Képezzük akkor az (1.2) szerinti, ebben az esetben két paramétertől függő függvényt

$$E(\alpha, \beta) = \frac{\langle \phi | H | \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}, \quad (1.39)$$

majd aklamazzuk az (1.16) feltételeket

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial \beta} = 0. \quad (1.40)$$

Elvégezve a fent kijelölt számításokat, az energiaminimalizálás az $\alpha = 2,01$ és $\beta = 1,53$ eredményhez vezet. Ez azt jelenti, hogy míg a belső, $1s$ elektront a külső egyáltalán nem árnyékolja le (sőt, egy kissé a mag felé „taszítja”), a belső elektron a külsőt $0,47$ elemi töltés mértékben leárnyékolja. Az állapot energiájára $-2,167$ hartree adódik, amely csekély mértékben tér el a Hylleras típusú sokparaméteres hullámfüggvénnyel számolt $-2,175$ hartree „pontos” értéktől.

Hasonló a helyzet a 2^1P és a 2^3P gerjesztett állapotokkal is, mert ezek eltérő szimmetriájuk miatt automatikusan ortogonálisak az 1^1S , 2^3S állapotokra, és egymásra is, ezért a variációs módszert további feltételek

nélkül alkalmazhatjuk. Felírjuk az $1s$ és $2p$ típusú orbitálokból felépített megfelelő szimmetriájú próbafüggvényeket

$$\phi_{2^{1,3}P}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N_{\pm}[u_{1s}(r_1)v_{2pm}(\mathbf{r}_2) \pm v_{2pm}(\mathbf{r}_1)u_{1s}(r_2)]. \quad (1.41)$$

Az m index a p orbitál (és a kételektronrendszer) orbitális mágneses kvantumszámát jelöli, $m = 0, \pm 1$. Az orbitálok egyszerű esetben csak egy-egy paramétertől, az effektív töltéstől függenek

$$u_{1s}(r) = e^{-\alpha r} \quad (1.42)$$

$$v_{2pm}(\mathbf{r}) = r e^{-\frac{\beta r}{2}} Y_{1m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (1.43)$$

A fenti képletben $\hat{\mathbf{r}}$ az \mathbf{r} vektor szögeit jelenti, tehát a (θ, φ) gömbi koordinátapárost. Alkalmazva ebben az esetben is az (1.16) feltételeket, azt kapjuk, hogy a 2^1P állapotra $\alpha = 2,00$ és $\beta = 0,97$, ami azt jelenti, hogy a belső elektron teljes árnyékolást jelent a külsőre nézve, míg fordítva egyáltalán nincs hatás. Az állapot ily módon számított $-2,123$ hartree energiája nagyon jól egyezik a sokkal igényesebben számolt $-2,124$ hartree „pontos” értékkel. A 2^3P triplett állapot esetén $\alpha = 1,99$ és $\beta = 1,09$, míg az így számított energia $-2,131$ hartree a „pontos” $-2,133$ hartree értékhez képest.

Valamivel bonyolultabb a 2^1S gerjesztett állapot variációs hullámfüggvényének a meghatározása, mert az állapot jellemző impulzusmomentumai és szimmetriái megegyeznek az alapállapotéval, ezért az ortogonalitást külön ki kell kötnünk. A megfelelően szimmetrizált

$$\phi'_{2^1S}(r_1, r_2) = N[u_{1s}(r_1)v_{2s}(r_2) + v_{2s}(r_1)u_{2s}(r_2)] \quad (1.44)$$

hullámfüggvény tetszőleges u_{1s} és v_{2s} orbitálok esetén nem ortogonális a ϕ_{1^1S} alapállapotra. Azonban a

$$\phi_{2^1S} = \phi'_{2^1S} - \phi_{1^1S} \langle \phi_{1^1S} | \phi'_{2^1S} \rangle \quad (1.45)$$

képlettel definiált hullámfüggvény értelmezéséből következően mindig ortogonális lesz az alapállapotra. Byron és Joachain egy három paraméteres, az alapállapotra ortogonális próbafüggvény segítségével az energiát a $-2,143$ hartree értékre minimalizálta, ami jól megközelíti a $-2,146$ hartree „pontos” értéket [3].

Hasonló módon a magasabban gerjesztett állapotok energiája és a megfelelő hullámfüggvények is meghatározhatók.

1.4. Hartree módszere

A héliumatomra ismertetett módszerek vagy nem kielégítőek, vagy túlságosan elbonyolódnak a több elektront tartalmazó atomokra alkalmazva. Ezért általánosabb, bármely atomra alkalmazható közelítő eljárást kerestek. A Hartree–Fock-módszer a legáltalánosabban használt eljárás az atomok hullámfüggvényeinek és energiáinak meghatározására. Ennek egy egyszerűbb változata a Hartree-módszer, amelyet névadója 1928-ban fejlesztett ki.

A módszer alapötlete a független elektronos közelítés, vagyis az a feltevés, hogy minden elektron egy, a mag és a többi elektron által keltett átlagolt térben mozog. Ez azt jelenti, hogy az N elektront tartalmazó atom elektronrendszerének valódi Hamilton-operátorát

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.46)$$

egy olyan kifejezéssel helyettesítjük, amelyben nincsenek egyszerre két elektron koordinátájától függő tagok, tehát felírható egyelektron operátorok összegeként

$$H_{\text{IE}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (1.47)$$

Itt $V(\mathbf{r}_i)$ a többi elektron által keltett átlagolt potenciál, amelyet az i -edik elektron „érez”. Ha evvel az operátorral írjuk fel az elektronrendszerre a Schrödinger-egyenletet

$$H_{\text{IE}} \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{\text{IE}} \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.48)$$

az egyenlet szeparálható N darab, egy elektronnra felírt Schrödinger-egyenletre

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(\mathbf{r}_i) \right] u_{a_i}(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i u_{a_i}(\mathbf{r}_i), \quad (1.49)$$

és az N elektront leíró hullámfüggvény az $u_{a_i}(\mathbf{r}_i)$ egyelektron hullámfüggvények szorzata lesz

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = u_{a_1}(\mathbf{r}_1) u_{a_2}(\mathbf{r}_2) \cdots u_{a_N}(\mathbf{r}_N). \quad (1.50)$$

A hullámfüggvények és a megfelelő energiák meghatározásához használjuk a variációs módszert. A variációt a ϕ függvények azon osztályán végezzük, amelyek egyelektron hullámfüggvények szorzataként felírhatók, tehát az (1.50) alakból indulunk ki. A funkcionál, amelyen a variációt végrehajtjuk, a következő lesz:

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \langle \phi | H | \phi \rangle \\ &= \langle u_{a_1}(\mathbf{r}_1) u_{a_2}(\mathbf{r}_2) \cdots u_{a_N}(\mathbf{r}_N) | \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \right. \\ &\quad \left. \times | u_{a_1}(\mathbf{r}_1) u_{a_2}(\mathbf{r}_2) \cdots u_{a_N}(\mathbf{r}_N) \rangle \right). \end{aligned} \quad (1.51)$$

Megköveteljük, hogy az egyelektron hullámfüggvények normáltak legyenek

$$\langle u_{a_i}(\mathbf{r}) | u_{a_i}(\mathbf{r}) \rangle = 1; \quad i = \overline{1, N}. \quad (1.52)$$

Ezeket a feltételeket később, a variáció végrehajtásánál figyelembe fogjuk venni, ezért nem szerepel a ϕ normája a nevezőben az $E[\phi]$ funkcionál (1.51) értelmezésében. Felhasználva a fenti normálást, és azt, hogy a Hamilton-operátor tagjai csak egy vagy legtöbb két elektron koordinátájától függenek, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} E[\phi] &= \sum_{i=1}^N \langle u_{a_i}(\mathbf{r}_i) | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) | u_{a_i}(\mathbf{r}_i) \rangle \\ &\quad + \sum_{i<j} \langle u_{a_i}(\mathbf{r}_i) u_{a_j}(\mathbf{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_i}(\mathbf{r}_i) u_{a_j}(\mathbf{r}_j) \rangle \\ &= \sum_i I_{a_i} + \sum_{i<j} J_{a_i a_j}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

A fenti kifejezésben bevezettük az egy elektron koordinátája szerint végzett I_{a_i} integrált, mely az a_i állapotban található elektron mozgási és maggal való kölcsönhatási energiájának átlagértékét adja

$$I_{a_i} = \langle u_{a_i}(\mathbf{r}_i) | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) | u_{a_i}(\mathbf{r}_i) \rangle, \quad (1.54)$$

illetve az a_i és a_j állapotban lévő elektronok kölcsönhatási energiájának átlagértékét kifejező $J_{a_i a_j}$ Coulomb-integrált

$$J_{a_i a_j} = \langle u_{a_i}(\mathbf{r}_i) u_{a_j}(\mathbf{r}_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_i}(\mathbf{r}_i) u_{a_j}(\mathbf{r}_j) \rangle. \quad (1.55)$$

Ezek után az $E[\phi]$ funkcionál minimumát kell megkeresnünk a hullám-függvények normálását biztosító mellékfeltételekkel

$$\delta E[\phi] = 0; \quad \langle u_{a_i} | u_{a_i} \rangle = 1. \quad (1.56)$$

A Lagrange-szorzó módszerét használva a fenti feltételeket egy képlettel is felírhatjuk

$$\delta(E[\phi] - \sum_i E_{a_i} \langle u_{a_i} | u_{a_i} \rangle) = 0. \quad (1.57)$$

Itt az E_{a_i} mennyiségek az egyelőre meghatározatlan Lagrange-szorzók. Amint azt az 1.1. alfejezetben bebizonyítottuk, a fenti feltétel átírható az (1.8) képlethez hasonló alakba, vagyis a variációt elegendő a bra vektorok szerint végezni. Az (1.53) kifejezés felhasználásával azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} & \sum_i \left[\langle \delta u_{a_i} | \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) | u_{a_i} \rangle \right. \\ & + \sum_{j>i} \langle \delta u_{a_i} u_{a_j} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_i} u_{a_j} \rangle + \sum_{j>i} \langle u_{a_i} \delta u_{a_j} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_i} u_{a_j} \rangle \\ & \left. - E_{a_i} \langle \delta u_{a_i} | u_{a_i} \rangle \right] = 0. \quad (1.58) \end{aligned}$$

A Coulomb-integrálok kifejező második összegben az i és a j indexeket felcserélve összevonhatjuk egy összeg alá az azt megelőző integrálokkal, és a δu_{a_i} variációt kiemelhetjük

$$\sum_i \langle \delta u_{a_i} | \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \langle u_{a_j} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_j} \rangle - E_{a_i} \right] | u_{a_i} \rangle = 0. \quad (1.59)$$

Mivel a fenti egyenlet bármely δu_{a_i} variációra érvényes kell hogy legyen, a következő integro-differenciálegyenlet-rendszerhez jutunk:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \langle u_{a_j} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{a_j} \rangle \right] u_{a_i}(\mathbf{r}_i) = E_{a_i} u_{a_i}(\mathbf{r}_i), \quad (1.60)$$

ahol $i = \overline{1, N}$, vagyis minden elektronra felírhatunk egy ilyen egyenletet.

A fenti egyenleteket Hartree-egyenleteknek hívjuk, és formálisan hasonlítanak a Schrödinger-egyenletre, ahol az i elektron az atommag $-Z/r_i$

terében és a többi elektron „felhője” által keltett $\sum_{j \neq i} \langle u_{a_j} | 1/r_{ij} | u_{a_j} \rangle$ potenciálban mozog. Ez alapján az E_{a_i} szorzó fizikai értelme az i elektron energiája az a_i állapotban, és orbitálenergiának nevezzük. Az egyenletrendszer megoldása azonban bonyolultabb, mint az egy elektronra felírt Schrödinger-egyenleté, mert a többi elektron által keltett potenciál függ az u_{a_j} hullámfüggvényektől, tehát az egyenletek csatoltak.

A megoldásra alkalmazott módszer az önkonzisztens tér módszere, amely a hullámfüggvények meghatározásához iterációt használ. A potenciálok kiszámításához először egy $u_{a_j}^0$ próbafüggvényrendszert használunk. Ezen potenciálok felhasználásával numerikusan megoldjuk a differenciálegyenleteket, eredményül egy $u_{a_j}^1$ függvényrendszert kapunk. Ezekkel a függvényekkel újból kiszámítjuk a potenciálokat, és újból megoldjuk a differenciálegyenleteket. Az eljárást addig folytatjuk, amíg a Hartree-egyenletrendszer önkonzisztens nem lesz, vagyis a potenciál kiszámításához használt hullámfüggvények, és az egyenletek megoldása nyomán kapott hullámfüggvények a hibahatáron belül meg nem egyeznek egymással. A módszer numerikus részleteire a következő alfejezetben és a differenciálegyenletek megoldásával foglalkozó fejezetben még visszatérünk.

A Hartree-módszer nagy hiányossága, hogy az (1.50) próbafüggvény nem felel meg a Pauli-féle kizárási elv azon követelményének, hogy egy elektronrendszer hullámfüggvényének teljesen antiszimmetrikusnak kell lennie. Ezt a hiányosságot ellensúlyozandó figyelembe kell vennünk, hogy minden térbeli orbitálon (egyelektron állapotban) csak legtöbb két elektron foglalhat helyet. Így az atomok elektronrendszerének hullámfüggvénye megfelelő közelítéssel megkapható, jóval egyszerűbben, mint a Hartree–Fock-módszer használata esetén. Sok esetben a Hartree-függvényeket kiindulási próbafüggvényként használják a Hartree–Fock-módszer alkalmazásakor.

Megjegyezzük még, hogy mivel a különböző elektronok általában nem ugyanabban a potenciálban mozognak, ezért a Hartree hullámfüggvények nem feltétlenül ortogonálisak egymásra.

1.5. A Hartree–Fock-módszer

A Hartree-módszer hibáját kiküszöbölendő a próbafüggvényt teljesen antiszimmetrikus alakban írjuk fel. Az ilyen, megfelelően szimmetrizált próbafüggvénnyel végzett eljárást V. A. Fok orosz fizikus dolgozta ki 1930-ban, ezért a módszert Hartree–Fock-módszernek nevezzük.

Tudjuk, hogy a független-elektron közelítésből adódó, szorzatként felírt (1.50) hullámfüggvényét az N elektront tartalmazó rendszernek, Slater-determináns alakban felírva lehet teljesen antiszimmetrizálni. Az elektronok térbeli és spin-koordinátáinak összességét jelöljük q_i -vel ($q_i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, $i = \overline{1, N}$), az állapotokat, amelyben az elektronok találhatóak pedig λ -val ($\lambda = \alpha, \beta, \dots, \nu$). A Pauli-féle kizárási elv értelmében ugyanannyi (N) betöltött állapot van, ahány elektron, mert minden állapotban csak egy elektron tartózkodhat. Az $u_\lambda(q_i)$ egyelektron hullámfüggvényeket, amelyekből a Slater-determinánst felépítjük, spin-orbitáloknak nevezzük.

Az N elektronból álló rendszer hullámfüggvényét ezek alapján a következőképpen írjuk fel:

$$\phi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & \cdots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & \cdots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & \cdots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix}. \quad (1.61)$$

Amint az a B. Függelékben kiderül, egy tetszőleges impulzusmomentum-állapotban található N -elektron-rendszer általában nem írható le egyetlen Slater-determináns segítségével, hanem csak ezeknek lineáris kombinációjával. Azonban, ha csak az atomok alapállapotára szorítkozunk (amikor a teljes S spin és a lehetőségekhez képest a teljes L orbitális impulzusmomentum is maximális), a rendszer hullámfüggvénye egyetlen Slater-determináns alakjában is felírható. Ebben az alfejezetben az atomoknak csak ezekkel a legalacsonyabb energiájú, egy Slater-determinánssal kifejezett állapotaival foglalkozunk.

Akárcsak a Hartree-eljárásnak, a Hartree–Fock-módszernek is alapja a variációs módszer, de próbafüggvényként az (1.61) Slater-determinánst használjuk. Az $E[\phi] = \langle \phi | H | \phi \rangle$ funkcionált kell minimalizálnunk, avval a

mellékfeltétellel, hogy a spin-orbitálok ortonormált rendszert képezzenek

$$\langle u_\mu | u_\lambda \rangle = \delta_{\mu\lambda}, \quad \mu, \lambda = \overline{\alpha, \nu}. \quad (1.62)$$

Az (1.46) Hamilton-operátort a számítások könnyebb áttekinthetősége végett két részre bontjuk, amelyek közül az első az egyelektron operátorokat, míg a második a kételektron operátorokat tartalmazza

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h_i; \quad h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (1.63)$$

$$H_2 = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.64)$$

Így a minimalizálandó funkcionál a következő lesz:

$$E[\phi] = \langle \phi | H_1 | \phi \rangle + \langle \phi | H_2 | \phi \rangle. \quad (1.65)$$

A fenti mátrixelemek kiszámításához az (1.61) Slater-determinánst kompaktabb formába írjuk

$$\begin{aligned} \phi(q_1, q_2, \dots, q_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \cdots u_\nu(q_N) \\ &= \sqrt{N!} A \phi_H, \end{aligned} \quad (1.66)$$

ahol P -vel a q_i koordináták permutációját jelöltük, ϕ_H -val a nemszimmetrizált szorzat hullámfüggvényt

$$\phi_H = u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) \cdots u_\nu(q_N), \quad (1.67)$$

míg A az antiszimmetrizáló operátor, vagyis

$$A = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P P. \quad (1.68)$$

Ennek az operátornak a hatása egy többelektronrendszer hullámfüggvényére az, hogy teljesen antiszimmetrikussá teszi az elektronkoordináták felcserélésére nézve. Ezért a már teljesen antiszimmetrikus hullámfüggvényre semmilyen hatással nincs. Más szóval, az antiszimmetrizáló operátor egy projektor, mely a Hilbert-teret vetíti le a teljesen antiszimmetrikus

hullámfüggvények által alkotott altérre, és rendelkezik a következő tulajdonsággal:

$$A^2 = A. \quad (1.69)$$

Ezenkívül észrevesszük, hogy a H_1 és a H_2 operátorok invariánsak az elektronkoordináták felcserélésére nézve, így ezek felcserélhetők lesznek az antiszimmetrizáló operátorral

$$[H_1, A] = 0 \quad (1.70)$$

$$[H_2, A] = 0. \quad (1.71)$$

Ezek után készen állunk arra, hogy kiszámítsuk az (1.65) mátrixelemeket.

$$\begin{aligned} \langle \phi | H_1 | \phi \rangle &= N! \langle \phi_H | A H_1 A | \phi_H \rangle = N! \langle \phi_H | H_1 A^2 | \phi_H \rangle \\ &= N! \langle \phi_H | H_1 A | \phi_H \rangle, \end{aligned} \quad (1.72)$$

ahol felhasználtuk az (1.70) és az (1.69) tulajdonságokat. Behelyettesítve az antiszimmetrizáló operátor (1.68) kifejezését, a H_1 (1.63) képletét, valamint felhasználva azt a tulajdonságot, hogy minden h_i egyelekton operátor csak a megfelelő q_i koordinátájú elektron hullámfüggvényére hat, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle \phi | H_1 | \phi \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_P (-1)^P \langle \phi_H | h_i P | \phi_H \rangle = \sum_{i=1}^N \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle \\ &= \sum_{\lambda=\alpha}^{\nu} \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle. \end{aligned} \quad (1.73)$$

A fenti számításban figyelembe vettük az u_λ spin-orbitálok (1.62) ortonormálási összefüggéseit, amelyek következtében minden permutáció szerinti összegből csak egy tag marad meg. Végül az elektronkoordináták szerinti összegzést a betöltött állapotok szerinti összegzéssé alakítottuk át, mert a Pauli-féle kizárási elv értelmében a kettő ugyanazt jelenti.

A h_i mátrixelemére bevezetjük ugyanazt az (1.54) jelölést, mint a Hartree-módszer esetében

$$I_\lambda = \langle u_\lambda(q_i) | h_i | u_\lambda(q_i) \rangle, \quad (1.74)$$

és így az (1.65) funkcionál első tagját a következőképpen írhatjuk fel:

$$\langle \phi | H_1 | \phi \rangle = \sum_{\lambda} I_{\lambda}. \quad (1.75)$$

Hasonló megfontolásokból az $E[\phi]$ funkcionál kételektron operátorokat tartalmazó része a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} \langle \phi | H_2 | \phi \rangle &= N! \langle \phi_H | A H_2 A | \phi_H \rangle = N! \langle \phi_H | H_2 A | \phi_H \rangle \\ &= \sum_{i < j} \sum_P (-1)^P \langle \phi_H | \frac{1}{r_{ij}} P | \phi_H \rangle \\ &= \sum_{i < j} \langle \phi_H | \frac{1}{r_{ij}} (1 - P_{ij}) | \phi_H \rangle. \end{aligned} \quad (1.76)$$

A fenti számításban figyelembe vettük, hogy a ϕ_H -t alkotó u_{λ} függvények ortogonalitása miatt adott i, j kombináció esetén a permutációk szerinti összegből csak az a két tag marad meg, amelyekben az u_{λ} és az u_{μ} függvények a q_i és a q_j koordinátáktól függenek, bármely lehetséges sorrendben. A P_{ij} operátor az i és j elektron koordinátáit cseréli fel.

Áttérve az elektronkoordináták szerinti összegzés helyett az egyelektron-állapotok szerinti összegzésre, azt írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle \phi | H_2 | \phi \rangle &= \sum_{\lambda < \mu} \left[\langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \right. \\ &\quad \left. - \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) \rangle \right]. \end{aligned} \quad (1.77)$$

A fenti összeget $N(N-1)/2$ orbitálpárra kell elvégezni. A mátrixelmeket a következőképpen jelöljük:

$$J_{\lambda\mu} = \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) \rangle \quad (1.78)$$

$$K_{\lambda\mu} = \langle u_{\lambda}(q_i) u_{\mu}(q_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\mu}(q_i) u_{\lambda}(q_j) \rangle, \quad (1.79)$$

ahol $J_{\lambda\mu}$ a Coulomb- vagy direkt integrál, míg $K_{\lambda\mu}$ a kicserélődési integrál. Ha a fenti összegzést kiterjesztjük minden λ, μ -re, akkor egyrészt a $\lambda = \mu$ tagok mind nullák lesznek, mert $J_{\lambda\lambda} = K_{\lambda\lambda}$, másrészt az indexek

felcserélhetősége miatt az összeg egyszerűen megkétszereződik. Így a H_2 mátrixelemére azt kapjuk, hogy

$$\langle \phi | H_2 | \phi \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}], \quad (1.80)$$

ahol az összegzést most már mind az N betöltött λ és μ állapotra kell elvégeznünk.

Ezek után az (1.65) funkcionál a következő alakú lesz:

$$E[\phi] = \sum_{\lambda} I_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu} [J_{\lambda\mu} - K_{\lambda\mu}]. \quad (1.81)$$

A fenti funkcionált az (1.62) mellékfeltételek figyelembevételével kell minimalizálnunk. Akárcsak az előző fejezetben, a Lagrange-szorzó módszerét használjuk, tehát a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$\delta \left(E[\phi] - \sum_{\lambda, \mu} \epsilon_{\lambda\mu} \langle u_{\lambda} | u_{\mu} \rangle \right) = 0. \quad (1.82)$$

Látjuk, hogy az N^2 darab $\epsilon_{\lambda\mu}$ Lagrange-szorzó egy hermiti mátrixot alkot. Bebizonyítható, hogy ez egy megfelelő unitér transzformációval mindig diagonális alakra hozható. A továbbiakban feltételezzük, hogy ez a diagonalizálás már megtörtént, vagyis $\epsilon_{\lambda\mu} = E_{\lambda} \delta_{\lambda\mu}$. Így a variációs egyenlet az (1.57) alakú lesz

$$\delta E[\phi] - \sum_{\lambda} E_{\lambda} \delta \langle u_{\lambda} | u_{\lambda} \rangle = 0. \quad (1.83)$$

A Hartree-módszernél ismertetett módon elvégezve a variációt, a következő egyenletrendszerhez jutunk:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} \langle u_{\mu} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\mu} \rangle \right] u_{\lambda}(q_i) - \sum_{\mu} \langle u_{\mu} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda} \rangle u_{\mu}(q_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(q_i), \quad (1.84)$$

ahol λ felveszi mind az N betöltött állapotnak megfelelő értéket α és ν között. A fenti egyenletek a Hartree–Fock-egyenletek, amelyek a Hartree-egyenletektől a kicserélődési integrálokban különböznek. Lényeges megjegyeznünk, hogy a Hartree–Fock-potenciál (a Hartree-félével ellentétben)

minden elektron esetében ugyanaz, ezért az egyenletrendszer megoldásaként kapott u_λ Hartree–Fock-orbitálok mind ortogonálisak lesznek egymásra.

Értelmezzük a direkt és a kicserélődési operátort:

$$V_\mu^d(q_i) = \langle u_\mu | \frac{1}{r_{ij}} | u_\mu \rangle \equiv V_\mu^d(\mathbf{r}_i) \quad (1.85)$$

$$V_\mu^{\text{ex}}(q_i)f(q_i) = \langle u_\mu | \frac{1}{r_{ij}} | f \rangle u_\mu(q_i), \quad (1.86)$$

ahol $f(q_i)$ egy tetszőleges függvény, majd ezek alapján a direkt és a kicserélődési, potenciálokat:

$$\mathcal{V}^d(\mathbf{r}_i) = \sum_\mu V_\mu^d(\mathbf{r}_i) \quad (1.87)$$

$$\mathcal{V}^{\text{ex}}(q_i) = \sum_\mu V_\mu^{\text{ex}}(q_i). \quad (1.88)$$

Ezekkel a jelölésekkel az (1.84) Hartree–Fock-egyenletrendszer kompaktabb formába írható

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \mathcal{V}^d(\mathbf{r}_i) + \mathcal{V}^{\text{ex}}(q_i) \right] u_\lambda(q_i) = E_\lambda u_\lambda(q_i). \quad (1.89)$$

Ezt az egyenletrendszert is az önkonzisztens tér módszerével oldjuk meg. Hozzuk azonban előbb olyan alakra, amelyre a jól bevált numerikus módszerek közvetlenül alkalmazhatók.

Válasszuk először külön a hullámfüggvény spintől függő részét

$$u_\lambda(q_i) = u_\lambda(\mathbf{r}_i)\chi_{m_s^\lambda}(\sigma_i), \quad (1.90)$$

ahol a $\chi_{m_s^\lambda}$ spin-orbitálok ortonormáltak

$$\langle \chi_{m_s^\lambda} | \chi_{m_s^\mu} \rangle = \delta_{m_s^\lambda m_s^\mu}, \quad (1.91)$$

és m_s^λ jelenti a λ állapotban található elektron mágneses spin-kvantumszámát. Behelyettesítve az (1.90) kifejezést az (1.84) egyenletrendszerbe, a Hartree–Fock-egyenleteket felírhatjuk csak a térbeli koordinátáktól függő

hullámfüggvényekre is

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{\mu} \langle u_{\mu} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\mu} \rangle \right] u_{\lambda}(\mathbf{r}_i) \\ - \sum_{\mu} \delta_{m_s \lambda m_s^{\mu}} \langle u_{\mu} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{\lambda} \rangle u_{\mu}(\mathbf{r}_i) = E_{\lambda} u_{\lambda}(\mathbf{r}_i), \quad (1.92) \\ \lambda = \overline{\alpha, \nu}. \end{aligned}$$

Általános esetben a fenti parciális differenciálegyenleteket három dimenzióban kell megoldani. Ha a potenciálok, amelyekben az elektronok mozognak nem gömbszimmetrikusak, akkor a megoldás nagyon elbonyolódik. Be lehet bizonyítani azonban azt, hogy zárt héjú atomok esetén a Hartree–Fock-potenciál gömbszimmetrikus. Ezt a bizonyítást a potenciál direkt részére mutatjuk meg. Legyen

$$\mathcal{V}_{n'l'}^d(\mathbf{r}_i) = 2 \sum_{m'=-l'}^{+l'} V_{n'l'm'}^d(\mathbf{r}_i) = 2 \sum_{m'=-l'}^{+l'} \langle u_{n'l'm'} | \frac{1}{r_{ij}} | u_{n'l'm'} \rangle \quad (1.93)$$

az $n'l'$ kvantumszámokkal jellemzett betöltött elektronhéj által keltett potenciál, ahol a kettős faktor a kétféle spin irányításból származik.

Ha a potenciál gömbszimmetrikus, akkor az egyes hullámfüggvények esetén különválaszthatjuk a radiális és az orbitális részt

$$u_{n'l'm'_l}(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{r} P_{n'l'}(r_j) Y_{l'm'_l}(\hat{\mathbf{r}}_j). \quad (1.94)$$

Ha ilyen hullámfüggvények feltételezése mellett a zárt héj potenciálja gömbszimmetrikusnak adódik, akkor feltételezésünk konzisztens. Ezen hullámfüggvények felhasználásával az (1.93) potenciált a következőképpen lehet kiszámítani:

$$\mathcal{V}_{n'l'}^d(\mathbf{r}_i) = 2 \int_0^{\infty} dr_j |P_{n'l'}(r_j)|^2 \int d\hat{\mathbf{r}}_j \frac{1}{r_{ij}} \sum_{m'_l=-l'}^{+l} |Y_{l'm'_l}(\hat{\mathbf{r}}_j)|^2. \quad (1.95)$$

Ismert, hogy a gömbfüggvények négyzetének mágneses kvantumszámok szerinti összege konstans

$$\sum_{m'_l=-l'}^{+l} |Y_{l'm'_l}(\hat{\mathbf{r}}_j)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (1.96)$$

Az $1/r_{ij}$ -t az (A.11) multipólus-sorba fejtjük (l és m_l szerint). Ezek után az $\hat{\mathbf{r}}_j$ szögek szerinti integrál triviális módon elvégezhető, és látjuk, hogy a sorfejtésben szereplő végtelen összegből csak az $l = 0$, $m_l = 0$ tag marad meg. Ezek alapján az nl héj által keltett direkt potenciál a következő radiális integrál segítségével számítható:

$$\mathcal{V}_{n'l'}^d(\mathbf{r}_i) = \mathcal{V}_{n'l'}^d(r_i) = 2(2l' + 1) \int_0^\infty |P_{n'l'}|^2 \frac{1}{r_{>}} dr_j. \quad (1.97)$$

Látjuk, hogy a fenti potenciál már nem függ az \mathbf{r}_i szögeitől. Hasonlóképpen be lehet bizonyítani (lásd pl. Bransden és Joachain [3]), hogy zárt héjak esetén a $\mathcal{V}_{n'l'}^{\text{ex}}$ kicserélődési potenciál is gömbszimmetrikus.

Tudjuk kvantummechanikából, hogy ha a hullámfüggvényt gömbszimmetrikus potenciálban keressük, akkor az az (1.94) módon szeparálható, és így a Hartree–Fock-egyenletrendszer megoldása a következő radiális egyenletrendszer megoldásává egyszerűsödik:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{l(l+1)}{2r_i^2} - \frac{Z}{r_i} + \mathcal{V}^d(r_i) - \mathcal{V}^{\text{ex}}(r_i) \right] P_{nl}(r_i) = E_{nl} P_{nl}(r_i), \quad (1.98)$$

ahol a

$$\mathcal{V}^d(r_i) = \sum_{n'l'} \mathcal{V}_{n'l'}^d(r_i) \quad (1.99)$$

$$\mathcal{V}^{\text{ex}}(r_i) = \sum_{n'l'} \mathcal{V}_{n'l'}^{\text{ex}}(r_i) \quad (1.100)$$

potenciálokat az összes betöltött alhéj kelti.

Tehát összefoglalva, az atomok hullámfüggvényeinek és energiaállapotainak meghatározása a Hartree–Fock-módszer segítségével a következő lépésekben történik:

1. az (1.99)–(1.100) potenciálok kiszámítása a Slater-determináns alakban felírt próbafüggvények segítségével;
2. az (1.98) differenciálegyenlet megoldása;
3. a fenti két lépés ismétlése, amíg az egyenlet önkonzisztens nem lesz.

Amint az előbbiekből kiderül a Hartree–Fock-módszer numerikus alakban szolgáltatja az egyes orbitáloknak megfelelő hullámfüggvényeket. Sok esetben azonban igen hasznosnak bizonyul a hullámfüggvényeket analitikus alakban megadni. Ekkor egy néhány paramétert tartalmazó, analitikus alakban felírt függvényt rá szoktak illeszteni a numerikus megoldásra. A leggyakrabban erre a célra használt analitikus függvények a Slater-orbitálok. Az egyik legteljesebb táblázatot a különböző atomok és ionok Slater-orbitálokból felépített atomi orbitáljairól és ezek energiáiról Clementi és Roetti közölték 1974-ben [4].

1.5.1. A berillium alapállapota

Alkalmazzuk a Hartree–Fock-módszert egy viszonylag egyszerű esetre, a négy elektront tartalmazó berilliumatom alapállapotára. Két elektron az $1s$, kettő pedig a $2s$ térbeli orbitálon foglal helyet, páronként ellentétes spinnel.

Az (1.61) Slater-determinánst ebben az esetben a következőképpen írhatjuk:

$$\phi(q_1, q_2, q_3, q_4) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} u_{1s\uparrow}(q_1) & u_{1s\downarrow}(q_1) & u_{2s\uparrow}(q_1) & u_{2s\downarrow}(q_1) \\ u_{1s\uparrow}(q_2) & u_{1s\downarrow}(q_2) & u_{2s\uparrow}(q_2) & u_{2s\downarrow}(q_2) \\ u_{1s\uparrow}(q_3) & u_{1s\downarrow}(q_3) & u_{2s\uparrow}(q_3) & u_{2s\downarrow}(q_3) \\ u_{1s\uparrow}(q_4) & u_{1s\downarrow}(q_4) & u_{2s\uparrow}(q_4) & u_{2s\downarrow}(q_4) \end{vmatrix}, \quad (1.101)$$

míg az (1.89) egyenletben szereplő $\mathcal{V} = \mathcal{V}^d + \mathcal{V}^{ex}$ Hartree–Fock-potenciál a következő alakú lesz:

$$\mathcal{V} = V_{1s\uparrow}^d + V_{1s\downarrow}^d + V_{2s\uparrow}^d + V_{2s\downarrow}^d - (V_{1s\uparrow}^{ex} + V_{1s\downarrow}^{ex} + V_{2s\uparrow}^{ex} + V_{2s\downarrow}^{ex}). \quad (1.102)$$

A felfelé mutató nyilak az egyik (α) spin-állapotot, míg a lefelé mutatók a β spin-állapotot jelentik. A direkt és kicserélődési potenciálokat az (1.85) és az (1.86) képletek adják meg.

Az egyes spin-orbitálok esetén különválasztjuk a térbeli és a spin-koordinátától való függést:

$$u_{1s\uparrow}(q) = u_{1s}(r)\alpha \quad (1.103)$$

$$u_{1s\downarrow}(q) = u_{1s}(r)\beta \quad (1.104)$$

$$u_{2s\uparrow}(q) = u_{2s}(r)\alpha \quad (1.105)$$

$$u_{2s\downarrow}(q) = u_{2s}(r)\beta. \quad (1.106)$$

Alkalmazzuk most esetünkre az (1.92) alakban felírt Hartree–Fock-egyenleteket. A $V_{1s\uparrow}^d$ és a $V_{1s\uparrow}^{ex}$ hatása az $u_{1s}(r)\alpha$ orbitálra azonos lesz, és így kiejtik egymást, míg a $V_{1s\downarrow}^{ex}$ (a $V_{1s\downarrow}^d$ -vel ellentétben) nullát eredményez. Hasonló módon elemezve a direkt és kicserélődési operátorok hatását az $u_{1s}(r)\beta$, $u_{2s}(r)\alpha$ és $u_{2s}(r)\beta$ orbitálokra, a spin hullámfüggvényekkel való egyszerűsítés után azt kapjuk, hogy csak két lineárisan független egyenletünk marad:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{1s}^d(r) + 2V_{2s}^d(r) - V_{2s}^{ex}(r) \right] u_{1s}(r) = E_{1s}u_{1s}(r) \quad (1.107)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{2s}^d(r) + 2V_{1s}^d(r) - V_{1s}^{ex}(r) \right] u_{2s}(r) = E_{2s}u_{2s}(r), \quad (1.108)$$

ahol a

$$V_{1,2s}^d(r) = \langle u_{1,2s}(r') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | u_{1,2s}(r') \rangle \quad (1.109)$$

$$V_{1,2s}^{ex}(r)f(r) = \langle u_{1,2s}(r') | \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | f(r') \rangle u_{1,2s}(r) \quad (1.110)$$

operátorok már csak a térbeli koordinátákra hatnak.

A fenti egyenletek háromváltozós parciális differenciálegyenletek. Mivel a bennük szereplő potenciálok gömbszimmetrikusak, ezért a megoldások orbitális részét a gömbfüggvények adják. Az s állapotok esetén $Y_{00}(\hat{\mathbf{r}}) = 1/\sqrt{4\pi}$ konstans, és $u_{1,2s}(r) = r^{-1}P_{1,2s}(r)Y_{00}$. A $P_{1,2s}$ radiális hullámfüggvényekre felírt radiális egyenletek ebben az esetben igen egyszerű alakot öltenek, mert $l = 0$

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V_{1s}^d(r) + 2V_{2s}^d(r) - V_{2s}^{ex}(r) \right] P_{1s}(r) = E_{1s}P_{1s}(r) \quad (1.111)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V_{2s}^d(r) + 2V_{1s}^d(r) - V_{1s}^{ex}(r) \right] P_{2s}(r) = E_{2s}P_{2s}(r). \quad (1.112)$$

A fenti egyenletrendszer megoldható a már ismerttetett önkonzisztens tér módszerével.

1.6. Többkonfigurációs hullámfüggvények használata

Rendkívüli hasznossága ellenére a Hartree–Fock-módszer csak korlátozott pontosságú, mivel az atomi elektronrendszer hullámfüggvényét egy adott konfigurációval közelíti, amely szerint az egyes elektronok jól meghatározott orbitálon tartózkodnak, a mag és a többi elektron átlagolt terében mozogva. Az elektronok közötti kölcsönhatások azon részét, amelyet nem foglal magába ez a közelítés, korrelációs kölcsönhatásnak nevezünk. Az atom „pontos” (nemrelativisztikus és a mag mozgását elhanyagoló) energiája és a Hartree–Fock-módszerrel számolt energia közötti különbség a korrelációs energia

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{pontos}} - E_{HF}. \quad (1.113)$$

A korrelációs energia mindig negatív, mert a Hartree–Fock, mint minden variációs módszer, felülről közelíti meg a „pontos” értéket.

Az eddig bemutatott számításokban a korrelációs kölcsönhatást a Hylleras típusú hullámfüggvényt használó variációs módszer esetén vették figyelembe, ahol a próbafüggvény explicit módon tartalmazza az elektronok közötti távolságot. Kettőnél több elektront tartalmazó rendszer esetén azonban a módszer nagyon elbonyolódik, mivel a hullámfüggvényeknek $N(N-1)/2$ relatív koordinátát kellene tartalmazniuk, ahol N az elektronok száma.

Több elektront tartalmazó rendszer esetén sokkal célravezetőbb a variációs próbafüggvényt több konfiguráció lineáris kombinációjaként keresni, ahol a variációs paraméterek az együtthatók lesznek.

A módszer azon az elven alapszik, hogy bármely hullámfüggvény (esetünkben az N -elektronrendszert leíró Φ próbafüggvény) kifejezhető egy adott bázis szerint

$$\Phi = \sum_i c_i \phi_i. \quad (1.114)$$

A $\{\phi_i\}$ bázis általában a rendszer olyan közelítő Hamilton-operátorának a sajátfüggvény-rendszere, mely egyelektron operátorok összegeként írható fel. Ezek az egyelektron operátorok lehetnek az (1.89) egyenletekben szereplő Hartree–Fock-operátorok, az (1.60)-ban szereplő Hartree-operáto-

rok, csak a mag potenciálját tartalmazó, hidrogénszerű hullámfüggvényeket szolgáltató operátorok stb. Egy ilyen operátor sajátfüggvényrendszere végtelen dimenziójú ortonormált bázist képez, mert végtelen sok sajátállapot lehetséges mind a diszkrét, mind a folytonos spektrumban. Gyakorlati számítás esetén az (1.114) végtelen összegből természetesen csak véges számú tagot tarthatunk meg. Úgy kell megválasztanunk a bázisfüggvényeket, hogy az (1.114) sor minél gyorsabban konvergáljon, és a c_i együtthatók egy bizonyos i után elhanyagolhatók legyenek. Ez akkor érhető el, ha már az első konfiguráció elég jól leírja az elektronrendszert.

Tételezzük fel, hogy a fenti összegből az első n tagot tartjuk meg, vagyis a próbafüggvény

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (1.115)$$

lesz. Képezzük szokás szerint az

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (1.116)$$

funkcionált, mely ebben az esetben n darab, lineáris paramétertől fog függeni

$$E(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\langle \sum_i c_i \phi_i | H | \sum_j c_j \phi_j \rangle}{\langle \sum_i c_i \phi_i | \sum_j c_j \phi_j \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}}. \quad (1.117)$$

Itt bevezettük a

$$H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (1.118)$$

mátrixelemeket, és az

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (1.119)$$

átfedési integrálokat.

A Rayleigh–Ritz variációs módszert alkalmazva kikötjük, hogy

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = \frac{\sum_j H_{ij} c_j (\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}) - \sum_j S_{ij} c_j (\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij})}{(\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij})^2} = 0, \quad (1.120)$$

ahol $i = \overline{1, n}$. Felhasználva az (1.117) képletet, azt kapjuk, hogy

$$\sum_j c_j H_{ij} - \sum_j c_j S_{ij} E = 0, \quad (1.121)$$

vagy átrendezve

$$\sum_j c_j (H_{ij} - S_{ij}E) = 0, \quad (1.122)$$

ahol $i = \overline{1, n}$. Ha a bázisunk ortonormált, $S_{ij} = \delta_{ij}$, és a fenti lineáris homogén egyenletrendszerünk egy sajátérték-problémává egyszerűsödik

$$\sum_j c_j (H_{ij} - \delta_{ij}E) = 0, \quad (1.123)$$

vagy mátrixformában felírva

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix} = 0. \quad (1.124)$$

A fenti egyenletrendszernek természetesen csak akkor van a banálistól különböző megoldása, ha a rendszer determinánsa nulla

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (1.125)$$

Ebből az n -ed fokú egyenletből az E sajátértékek közvetlenül is meghatározhatók. A legalacsonyabb érték felső határt szab az alapállapot energiájának, míg a többi a gerjesztett állapotok energiáit fogja felülről közelíteni. Az energiaértéket behelyettesítve az (1.123) egyenletrendszerbe, a c_i együtthatók, és így a sajátfüggvények is meghatározhatók.

Ez a közvetlen módszer nagyobb n esetén igen elbonyolódik. Előnyösebb olyankor a rendszer H_{ij} mátrixát valamilyen numerikus módszerrel (pl. Jacobi) diagonális alakra hozni, és így a sajátértékeket és a sajátfüggvényeket közvetlenül megkaphatjuk. A sajátértékek a diagonális alakra hozott mátrix átlóján található elemek lesznek, míg a sajátfüggvények együtthatói a transzformációs mátrix oszlopaiból olvashatók le.

Megjegyezzük, hogy az (1.115) sorfejtésben csak olyan ϕ_i konfigurációk szerepelhetnek, amelyek szimmetriái megegyeznek a keresett Φ állapot szimmetriáival, beleértve az impulzuszórállapotot is.

Például ha a héliumatom 1^1S_0 alapállapotát akarjuk leírni, csak olyan konfigurációkat vehetünk figyelembe, amelyeknek mind a spinje, mind az orbitális momentuma nulla, és a térbeli koordinátáktól függő hullámfüggvénye szimmetrikus a koordináták felcserélésére nézve (mivel szinglet állapotban a hullámfüggvény spintől függő része antiszimmetrikus). Ezért például az $1s2p$ vagy a $2s2p$ konfigurációkat eleve kizárhatjuk. Vegyünk figyelembe az egyszerűség kedvéért csak három konfigurációt:

$$1^1S_0 = c_1(1s^2) + c_2(1s2s) + c_3(2p^2). \quad (1.126)$$

Ezeket a konfigurációkat oly módon kell felírunk, hogy szimmetriájuk, impulzusmomentumuk megegyezzek a keresett állapotéval. Az első konfiguráció esetében ez nagyon egyszerű

$$(1s^2) = 1s(r_1)1s(r_2), \quad (1.127)$$

mert a szorzat orbitális impulzusmomentuma nulla, és szimmetrikus a koordináták felcserélésére nézve. A második esetben a szorzatot már szimmetrizálni kell

$$(1s2s) = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(r_1)2s(r_2) + 2s(r_1)1s(r_2)], \quad (1.128)$$

míg a harmadik esetben meg kell keresnünk a szorzatok (vagy általánosabb esetben a Slater-determinánsok) olyan lineáris kombinációját, mely az $L = 0$ értékhez tartozó sajátfüggvénye az impulzusmomentum-operátornak. A B. Függelék (B.9) sorfejtését erre az esetre alkalmazva azt írhatjuk, hogy

$$|1100\rangle = C_{1-111}^{00}|1-111\rangle + C_{1010}^{00}|1010\rangle + C_{111-1}^{00}|111-1\rangle, \quad (1.129)$$

vagy behelyettesítve a Clebsch–Gordan-együtthatók értékét, és visszatérve az előbbi jelölésre

$$(2p^2) = \frac{1}{\sqrt{3}}[2p_{-1}(\mathbf{r}_1)2p_{+1}(\mathbf{r}_2) - 2p_0(\mathbf{r}_1)2p_0(\mathbf{r}_2) + 2p_{+1}(\mathbf{r}_1)2p_{-1}(\mathbf{r}_2)], \quad (1.130)$$

ahol az orbitálok alsó indexei a megfelelő mágneses kvantumszámot jelölik.

2. FEJEZET

A STACIONÁRIUS PERTURBÁCIÓS MÓDSZER

2.1. Bevezető a perturbációs módszerhez

Ha egy rendszer H Hamilton-operátorának segítségével felírt Schrödinger-egyenletet nem tudjuk egzakt módon megoldani, próbálkozhatunk a Hamilton-operátor olyan

$$H = H^0 + H' \quad (2.1)$$

felbontásával, ahol a H^0 sajátfüggvényeit ismerjük. Ha a H' része az operátornak nem túl jelentős, ez perturbációnak tekinthető. Ebben az esetben H^0 -t perturbálatlan Hamilton-operátornak nevezzük.

A perturbációs módszer alkalmazásakor külön kell tárgyalnunk azokat az eseteket, amikor a H^0 operátor E_k^0 sajátértéke elfajult vagy nem. Nem elfajult perturbálatlan állapot esetén a sajátértékhez csak egy Ψ_k sajátállapot tartozik

$$H^0 \Psi_k = E_k^0 \Psi_k. \quad (2.2)$$

Ha a H operátor sajátértékeit és sajátfüggvényeit sorbafejtjük a H' perturbáció erőssége szerint, lépésről lépésre megkapható ezeknek a mennyiségeknek a különböző rendű perturbációs korrekciója (lásd pl. Messiah [14]). Ha a perturbáció nem túl nagy (az energiakorrekciók sokkal kisebbek az energiaszintek közötti különbségnél), már az első néhány korrekciós tag figyelembevétele jó eredményt szolgáltat.

Az energia elsőrendű perturbációs korrekcióját egyszerűen az

$$E_k^{(1)} = \langle \Psi_k | H' | \Psi_k \rangle = H'_{kk} \quad (2.3)$$

diagonális mátrixelem adja.

Ennél jóval bonyolultabb a hullámfüggvény elsőrendű és az energia másodrendű korrekciójának kiszámítása. A hullámfüggvény $\Psi_k^{(1)}$ elsőrendű korrekciójára a következő egyenletet kapták [3]:

$$(H^0 - E_k^0)\Psi_k^{(1)} + (H' - E_k^{(1)})\Psi_k = 0. \quad (2.4)$$

Ennek a megoldását a

$$\Psi_k^{(1)} = \sum_{m \neq k} \frac{H'_{mk}}{E_k - E_m} \Psi_m \quad (2.5)$$

összeg adja, amelyet a legtöbb gyakorlati esetben pontosan nem lehet kiszámítani, mert az m szerinti összegzést a Ψ_m bázisfüggvények teljes rendszerére el kell végeznünk, ami általában végtelen összegzést jelent. Ennek függvényében adható meg az energia másodrendű korrekciója

$$E_k^{(2)} = \langle \Psi_k | H' - E_k^{(1)} | \Psi_k^{(1)} \rangle. \quad (2.6)$$

Elvégezve a behelyettesítéseket, az

$$E_k^{(2)} = \sum_{m \neq k} \frac{|H'_{km}|^2}{E_k - E_m} \quad (2.7)$$

összeghez jutunk, amelyet szintén csak néhány speciális esetben lehet pontosan kiszámolni.

A magasabb rendű perturbációs közelítésekre is fel lehet írni a képleteket, azonban a bennük szereplő végtelen összegek miatt a konkrét számítások egyre bonyolultabbá válnak.

Ha a H^0 operátor E_k^0 sajátértéke, amelyre a perturbációs korrekciókat ki szeretnénk számítani, elfajult, az előbbi képletek bonyolódnak. Legyen a $\{\Psi_{kr}\}$ rendszer az E_k^0 sajátértékhez tartozó sajátfüggvényrendszer

$$H^0 \Psi_{kr} = E_k^0 \Psi_{kr}; \quad r = \overline{1, g}, \quad (2.8)$$

ahol g az E_k^0 energiaszint elfajultságának mértékét jelenti. Az E_k^0 -hoz tartozó sajátfüggvények alterén tetszőleges, g elemből álló bázist alkothatunk. Feltételezzük, hogy a Ψ_{kr} bázisfüggvények ortonormáltak

$$\langle \Psi_{kr} | \Psi_{ks} \rangle = \delta_{rs}; \quad r, s = \overline{1, g}. \quad (2.9)$$

Bebizonyítható [14], hogy az E_k energiaszint elsőrendű perturbációs korrekcióit a következő, determináns segítségével felírt egyenlet szolgáltatja:

$$\begin{vmatrix} \langle \Psi_{k1} | H' | \Psi_{k1} \rangle - E_k^{(1)} & \langle \Psi_{k1} | H' | \Psi_{k2} \rangle & \cdots & \langle \Psi_{k1} | H' | \Psi_{kg} \rangle \\ \langle \Psi_{k2} | H' | \Psi_{k1} \rangle & \langle \Psi_{k2} | H' | \Psi_{k2} \rangle - E_k^{(1)} & \cdots & \langle \Psi_{k2} | H' | \Psi_{kg} \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \Psi_{kg} | H' | \Psi_{k1} \rangle & \langle \Psi_{kg} | H' | \Psi_{k2} \rangle & \cdots & \langle \Psi_{kg} | H' | \Psi_{kg} \rangle - E_k^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \quad (2.10)$$

Ennek a g -ed fokú egyenletnek a gyökei $E_{k1}^{(1)}, E_{k2}^{(1)}, \dots, E_{kg}^{(1)}$. Ha a gyökök mind különböznek egymástól, a perturbáció teljesen megszünteti az elfajultságot. Ha néhány gyök egybeesik, úgy az elfajultság csak részben tűnik el, míg ha mind a g gyök egybeesik, úgy a perturbáció nem befolyásolja az elfajulás mértékét.

A fenti egyenletet közvetlenül is megoldhatjuk, vagy (a sajátérték-problémákhoz hasonlóan) diagonális alakra hozhatjuk a $\langle \Psi_{kr} | H' | \Psi_{ks} \rangle$ mátrixot, és így az átlón található elemek automatikusan az $E_{kr}^{(1)}$ korrekciókat adják. Ha a Ψ_{kr} függvények különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvényei a H' perturbációs operátornak, a H' mátrixa automatikusan diagonális lesz.

2.2. A héliumatom alap- és gerjesztett állapotai

A héliumatom (1.21) Hamilton-operátorát, a perturbációs módszer alkalmazásának érdekében, a (2.1) szerint két részre bontjuk. A perturbálatlan Hamilton-operátor a két elektronnak az atommag körüli független mozgását írja le

$$H^0 = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}, \quad (2.11)$$

míg az elektron-elektron kölcsönhatást perturbációnak tekintjük

$$H' = \frac{1}{r_{12}}. \quad (2.12)$$

2.2.1. Az alapállapot elsőrendű közelítésben

A hélium 1^1S alapállapotában a hullámfüggvény spintől függő része antiszimmetrikus, ezért a térbeli hullámfüggvény szimmetrikus lesz, és az (1.18) képlethez hasonlóan szorzat alakban írhatjuk fel

$$\Psi(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2). \quad (2.13)$$

Mivel a perturbálatlan Hamilton-operátor felírható két, egyelektron operátor összegeként

$$H^0 = H_1^0 + H_2^0, \quad (2.14)$$

a

$$H^0\Psi = E_0\Psi \quad (2.15)$$

Schrödinger-egyenlet szeparálható két, egy elektronra felírt Schrödinger-egyenletre

$$H_i^0\psi_{1s}(r_i) = E_i\psi_{1s}(r_i); \quad i = 1, 2 \quad (2.16)$$

vagy részletesebben kiírva

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right)\psi_{1s}(r_i) = E_i\psi_{1s}(r_i); \quad i = 1, 2. \quad (2.17)$$

A fenti egyenlet a hidrogénszerű ionra felírt Schrödinger-egyenlet, amelynek sajátértékeit és sajátfüggvényeit jól ismerjük. Az alapállapotra

$$E_i = -\frac{Z^2}{2} \quad (2.18)$$

$$\psi_{1s}(r_i) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}e^{-Zr_i}. \quad (2.19)$$

Így a héliumatom alapállapotának energiája nulladrendű közelítésben

$$E_0 = E_1 + E_2 = -Z^2 \quad (2.20)$$

lesz.

Számítsuk ki az alapállapot energiájának elsőrendű perturbációs korrekcióját:

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Psi(r_1, r_2) | H' | \Psi(r_1, r_2) \rangle \\ &= \langle \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) \rangle. \end{aligned} \quad (2.21)$$

A fenti mátrixelem az A. Függelékben leírt módszerrel, a (A.20) képlet segítségével kiszámítható. A radiális integrálok a hullámfüggvények (2.19) alakját felhasználva analitikusan meghatározhatók. Ezek után az elsőrendű perturbációs korrekció értékére

$$E^{(1)} = \frac{5}{8} Z \quad (2.22)$$

adódik. A héliumatom alapállapotának energiája ebben a közelítésben

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8} Z = -2,750 \text{ hartree} = -74,83 \text{ eV} \quad (2.23)$$

lesz, amely még elég durván közelíti a „pontos” $-2,90372$ hartree értéket.

2.2.2. A variációs-perturbációs módszer

Amint a fejezet bevezetőjében láttuk, már az energia másodrendű korrekciójának meghatározása is bonyolult feladat, mert végtelen összeget kell kiszámítani. Ezt, és a magasabb rendű korrekciókat a variációs módszert használva lehet közelítőleg meghatározni, így a két módszer kombinációjáról beszélhetünk.

Ismertnek tekintjük az E_k^0 nem elfajult, perturbálatlan állapot energiáját, az ehhez tartozó Ψ_k sajátfüggvényt, valamint a könnyen kiszámítható $E_k^{(1)}$ elsőrendű korrekciót.

Tekintsünk egy $\phi_k^{(1)}$ variációs próbafüggvényt, mellyel a $\Psi_k^{(1)}$ elsőrendű korrekciót szeretnénk közelíteni. Értelmezzük a következő funkcionált:

$$F_1[\phi_k^{(1)}] = \langle \phi_k^{(1)} | H^0 - E_k | \phi_k^{(1)} \rangle + 2 \langle \phi_k^{(1)} | H' - E_k^{(1)} | \Psi_k \rangle, \quad (2.24)$$

és számítsuk ki a variációját, felhasználva, hogy H lineáris operátor:

$$\begin{aligned} \delta F_1 &= \langle \delta \phi_k^{(1)} | H^0 - E_k | \phi_k^{(1)} \rangle + \langle \phi_k^{(1)} | H^0 - E_k^0 | \delta \phi_k^{(1)} \rangle \\ &\quad + 2 \langle \delta \phi_k^{(1)} | H' - E_k^{(1)} | \Psi_k \rangle \\ &= 2 \langle \delta \phi_k^{(1)} | [(H^0 - E_k) | \phi_k^{(1)} \rangle + (H' - E_k^{(1)}) | \Psi_k \rangle] \rangle. \end{aligned} \quad (2.25)$$

A $\delta F_1 = 0$ variációs feltétel (bármely $\delta\phi_k^{(1)}$ -re) így a következő egyenlettel egyenértékű:

$$(H^0 - E_k^0)\phi_k^{(1)} + (H' - E_k^{(1)})\Psi_k = 0. \quad (2.26)$$

Ez az egyenlet ekvivalens a $\Psi_k^{(1)}$ elsőrendű korrekcióra felírt (2.4) egyenlettel, ami azt jelenti, hogy a $\delta F_1 = 0$ feltétel akkor teljesül, ha $\phi_k^{(1)} = \Psi_k^{(1)}$. Ugyanakkor

$$\begin{aligned} F_1[\Psi_k^{(1)}] &= \langle \Psi_k^{(1)} | H^0 - E_k^0 | \Psi_k^{(1)} \rangle + 2\langle \Psi_k^{(1)} | H' - E_k^{(1)} | \Psi_k \rangle \\ &= \langle \Psi_k^{(1)} | H' - E_k^{(1)} | \Psi_k \rangle, \end{aligned} \quad (2.27)$$

amelyet a (2.6) képlettel összehasonlítva azt találjuk, hogy megegyezik az $E_k^{(2)}$ korrekcióval.

Ha E_k^0 a perturbálatlan alapállapot energiája, az (1.14) egyenlőtlenség bizonyításához hasonlóan könnyen ki lehet mutatni, hogy

$$E_k^{(2)} \leq F_1[\phi_k^{(1)}], \quad (2.28)$$

vagyis az $F_1[\phi_k^{(1)}]$ felső korlátot jelent az $E_k^{(2)}$ energiakorrekciónak. Itt is alkalmazható most már a Rayleigh–Ritz variációs módszer, vagyis konkrét, néhány paramétertől függő alakban vesszük fel a próbafüggvényt, és az F_1 -et ezen paraméterek szerint minimalizáljuk. Az F_1 minimális értéke a (2.28) szerint felülről fogja megközelíteni az $E_k^{(2)}$ energiakorrekciót.

Hasonló eljárással, variációs úton meg lehet kapni a magasabb rendű perturbációs korrekciókat is.

A számításokat a hélium alapállapotára elvégezve azt kapták, hogy másodrendű perturbációs közelítésben az energia $-2,91$ hartree, amely már 1 százalékon belül megközelíti a „pontos” értéket. A számítást egészen a 13. rendig végezték el, melynek $-2,90372433$ hartree eredménye kitűnően egyezik a Hylleras típusú hullámfüggvényeket használó Rayleigh–Ritz variációs módszerrel kapottal.

2.2.3. A hélium gerjesztett állapotai

A hélium valódi (diszkrét spektrumban található) gerjesztett állapotai esetén csak az egyik elektron található valamely gerjesztett orbitálon, a másik mindig az $1s$ orbitálon lesz.

Az úgynevezett kétszeresen gerjesztett állapotok (mikor mindkét elektron valamely magasabb energiájú orbitálon található) energiája mindig magasabban helyezkedik el az ionizációs küszöbnél. Az ionizációs küszöb fölött a rendszer energiája folytonosan változhat, mert a távozó elektron energiája nem kvantált. Ezért ezek az állapotok a folytonos spektrumban helyezkednek el, és a szó szoros értelmében nem is tekinthetők gerjesztett állapotoknak, hanem rezonanciáknak a folytonos spektrumban. Egy ilyen kétszeresen gerjesztett állapot élettartama nagyon rövid, és öntonizációs folyamat (Auger-hatás) útján az egyik elektron távozik az atomból, míg a másik átmegy a He^+ ion valamely alacsonyabb energiájú állapotába (általában az alapállapotába).

A továbbiakban csak a valódi gerjesztett állapotokkal foglalkozunk. A (2.11) perturbálatlan Hamilton-operátor sajátfüggvényei a hidrogénszerű hullámfüggvények szorzatai

$$\Psi_k(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2). \quad (2.29)$$

Vigyáznunk kell azonban arra, hogy a hullámfüggvény megfelelő szimmetriával rendelkezzen. Parahélium esetén ($S = 0$) a hullámfüggvény spintől függő része antiszimmetrikus, ezért a térbeli koordinátáktól függő hullámfüggvénynek szimmetrikusnak kell lennie, míg ortohélium esetén ($S = 1$) fordítva. Ezért a perturbálatlan állapot hullámfüggvényét a következőképpen szimmetrizáljuk:

$$\Psi_k^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]; \quad S = 0 \quad (2.30)$$

$$\Psi_k^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]; \quad S = 1, \quad (2.31)$$

ahol a normálást is elvégeztük, feltételezve, hogy a ψ_a és ψ_b hullámfüggvények normáltak.

Lévén ψ_a és ψ_b hidrogénszerű hullámfüggvények, a H^0 operátor ezekhez tartozó sajátértékeit ismerjük, és csak a megfelelő n_a és n_b főkvantumszámoktól fognak függeni

$$E_{n_a n_b}^0 = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_a^2} + \frac{1}{n_b^2} \right). \quad (2.32)$$

Valódi gerjesztett állapotokra $n_a = 1$, és egyszerűsítve a jelölést $n_b \equiv n$, a következőt írhatjuk

$$E_n^0 = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2}\right). \quad (2.33)$$

Ezek az energiaszintek nemrelativisztikus közelítésben mindig $2n^2$ -szeresen elfajultak (n^2 -szeresen l és m_l szerint és kétszeresen a spin vagy paritás szerint), így az elfajult szintekre érvényes perturbációs módszert kell alkalmaznunk. A $H' = 1/r_{12}$ elektron-elektron kölcsönhatás következtében az energiában fellépő elsőrendű perturbációs korrekciót a (2.10) egyenlet alapján a következőképpen kapjuk meg:

$$\det(\langle \Psi_{nlm}^\pm | H' | \Psi_{nl'm'}^\pm \rangle - \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{\pm\pm} E_n^{(1)}) = 0. \quad (2.34)$$

Bebizonyítjuk, hogy ebben az esetben a H' mátrix nemdiagonális elemei mind nullák lesznek. Vegyük először a különböző szimmetriájú állapotok között vett mátrixelemet

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{nlm}^+ | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{nl'm'}^- \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} [\langle \psi_{100} \psi_{nlm} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100} \psi_{nl'm'} \rangle + \langle \psi_{nlm} \psi_{100} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100} \psi_{nl'm'} \rangle \\ &\quad - \langle \psi_{100} \psi_{nlm} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{nl'm'} \psi_{100} \rangle - \langle \psi_{nlm} \psi_{100} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{nl'm'} \psi_{100} \rangle] \\ &= 0, \end{aligned} \quad (2.35)$$

amely mindig nulla lesz, mert az első tag és a negyedik, illetve a második és a harmadik kiejtik egymást, ha az \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 koordinátákat felcseréljük egymással. Ez egyébként természetes, mert míg a $\Psi_{nl'm'}^-$ előjelet vált a két koordináta felcserélésekor, a Ψ_{nlm}^+ és az r_{12} nem.

Az azonos szimmetriájú mátrixelemek esetén

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{nlm}^\pm | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{nl'm'}^\pm \rangle &= \langle \psi_{100} \psi_{nlm} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100} \psi_{nl'm'} \rangle \\ &\quad \pm \langle \psi_{100} \psi_{nlm} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{nl'm'} \psi_{100} \rangle, \end{aligned} \quad (2.36)$$

ahol összevontunk két-két megegyező mátrixelemet. Az A. Függelékben leírtak szerint a fenti mátrixelemek csak akkor különböznek nullától, ha $l = l'$ és $m = m'$. Tehát a H' mátrix diagonális.

Ebben az egyszerű esetben az energiakorrekciókat a mátrix diagonális elemei adják meg

$$\begin{aligned}
E_{nl\pm}^{(1)} &= \langle \Psi_{nlm}^{\pm} | H' | \Psi_{nl'm'}^{\pm} \rangle \\
&= \langle \psi_{100} \psi_{nlm} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{100} \psi_{nlm} \rangle \\
&\quad \pm \langle \psi_{nlm} \psi_{100} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{nlm} \psi_{100} \rangle \\
&= J_{nl} \pm K_{nl}.
\end{aligned} \tag{2.37}$$

A J_{nl} Coulomb- és a K_{nl} kicserélődési mátrixelemeket az A. Függelékben leírt módszerrel lehet kiszámítani. Az orbitális integrál elvégzése után a következő radiális integráljaink maradnak:

$$J_{nl} = \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{nl}^2(r_2) \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}^2(r_1) \frac{1}{r_{>}} \tag{2.38}$$

$$\begin{aligned}
K_{nl} &= \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 R_{10}(r_2) R_{nl}(r_2) \\
&\quad \times \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 R_{10}(r_1) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} R_{nl}(r_1),
\end{aligned} \tag{2.39}$$

ahol $r_{<}$ és $r_{>}$ az r_1 és r_2 közül jelenti a kisebb illetve a nagyobb értéket. Ezeket akár analitikusan (az egyszerűbb esetekben), akár numerikusan ki lehet számítani. Általában mindkét integrál pozitív, és amint azt várni lehetett, nem függenek a mágneses kvantumszámtól. Ez azt jelenti, hogy a perturbáció csak részlegesen szünteti meg az elfajultságot, minden energiaszint $2l+1$ -szeresen elfajult marad. A J_{nl} értéke azonos n esetén általában nő az l növekedésével.

Egy gerjesztett szint energiája ezek szerint elsőrendű perturbációs közelítésben

$$E_{nl\pm} = -\frac{Z^2}{2} \left(1 + \frac{1}{n^2} \right) + J_{nl} \pm K_{nl} \tag{2.40}$$

lesz. Jól látható a hullámfüggvény szimmetriája (vagy a teljes spin) miatti felbomlás. Az orto (triplett) állapot energiája mindig alacsonyabb a para (szinglett) állapoténál.

Példaképpen, az E_2^0 perturbálatlan energiaszint az $1/r_{12}$ perturbáció hatására négy alszintre bomlik fel, és pedig az energia növekvő sorrendjében a 2^3S , 2^1S , 2^3P és a 2^1P szintekre.

2.3. Elektrosztatikus korrekciók a Hartree–Fock-közelítéshez

Amint azt az 1.4 fejezetben láttuk, Hartree–Fock-közelítésben az atom elektronrendszerének Hamilton-operátorában szereplő potenciálokat gömbszimmetrikus, egy elektronra ható potenciálok összegével helyettesítjük. Az (1.89) egy elektronra felírt Hartree–Fock-egyenlet megoldása megadja egy elektron spin-orbitálját és az orbitál E_λ energiáját. Tekintsük most a

$$h_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \mathcal{V}_i^d + \mathcal{V}_i^{\text{ex}} \quad (2.41)$$

Hartree–Fock-operátorok mind az N elektronra vett összegét a perturbálatlan

$$H^0 = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2.42)$$

Hamilton-operátornak. Ekkor a hullámfüggvény nulladrendű közelítése a spin-orbitálokból felépített Slater-determináns lesz, amelyre most a Dirac által bevezetett vektorjelölést használjuk

$$|\Psi_0\rangle \equiv |kl_1m_{l_1}l_2m_{l_2}\cdots l_Nm_{l_N}s_1m_{s_1}s_2m_{s_2}\cdots s_Nm_{s_N}\rangle, \quad (2.43)$$

ahol l_i , m_{l_i} , s_i és m_{s_i} az i elektron orbitális és spinkvantumszámjai, míg k jelöli az elektronrendszert jellemző többi kvantumszám összességét. Az energia értéke nulladrendű közelítésben az egyes orbitálenergiák összege lesz

$$E_k^0 = \sum_{i=1}^N E_i, \quad (2.44)$$

mert

$$H^0|\Psi_0\rangle = E_k^0|\Psi_0\rangle. \quad (2.45)$$

Ez azonban nagyon durva közelítés, mert az egyes elektronok közötti kölcsönhatás kétszer jelenik meg. Korrektebb értéket kapunk az energiára,

ha alkalmazzuk az elsőrendű perturbációs közelítést. A perturbációs potenciál az (1.46) Hamilton-operátor és a H^0 operátor közötti különbség lesz

$$\begin{aligned} H' &= H - H^0 \\ &= \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\mathcal{V}_i^{\text{d}} + \mathcal{V}_i^{\text{ex}}). \end{aligned} \quad (2.46)$$

Ha az energiát ennek alapján elsőrendű perturbációs közelítésben adjuk meg

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^0 + \langle \Psi_0 | H' | \Psi_0 \rangle \\ &= \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (2.47)$$

visszakapjuk a variációs módszerben az energiaminimalizálással kapott értéket. Ezért ezt az eredményt nem is szokták a perturbációs számítás alapján magyarázni, csak a teljesség kedvéért adtuk meg ezt a tárgyalásmódot is.

Az eddigiekben úgy tekintettük, hogy az elektronrendszer az egyedi elektronok orbitális impulzusmomentumával és spinjével jellemezhető, nem vettük figyelembe az impulzusmomentumok csatolásait. Az orbitális momentumok és a spinek közötti kölcsönhatás elektrosztatikus jellegű, míg a spin és az orbitális (pálya) momentum közötti kölcsönhatás relativisztikus. A továbbiakban csak a Russel–Saunders (LS) típusú, a kis rendszámú atomok esetén érvényes csatolással foglalkozunk. Ebben az esetben az elektrosztatikus jellegű kölcsönhatások jóval erősebbek a spin–pálya kölcsönhatásnál, ezért a pályamomentumok teljes \mathbf{L} orbitális nyomatékká és az egyes spinek teljes \mathbf{S} spinné állnak össze. Ha az \mathbf{L} és \mathbf{S} kölcsönhatását elhanyagoljuk, az elektronrendszer az L , S , M_L és az M_S kvantumszámokkal jellemezhető. Az egyes elektronokhoz tartozó m_{li} és m_{si} mágneses kvantumszámok már nem jellemezhetik a rendszert, mert az elektrosztatikus kölcsönhatások következtében az ezekhez tartozó egyedi impulzusmomentumok nem maradnak meg.

Ahhoz, hogy az atom energiáját az impulzusmomentumok csatolási módja, a teljes L és S függvényében határozzuk meg, olyan nulladrendű hullámfüggvényeket előnyös használnunk a perturbációs módszernél,

melyek az \mathbf{L}^2 , \mathbf{S}^2 , L_z és S_z operátorok sajátfüggvényei. Tehát egy adott impulzusmomentumú állapot esetén az energiakorrekció

$$E_k^{(1)} = \langle kl_1 l_2 \cdots l_N LSM_L M_S | H' | kl_1 l_2 \cdots l_N LSM_L M_S \rangle \quad (2.48)$$

lesz. A $|kl_1 l_2 \cdots l_N LSM_L M_S\rangle$ állapotok előállíthatók a B. Függelékben leírt módon a (2.43) típusú Slater-determinánsok lineáris kombinációjából. Az ilyen jellegű számítások segítségével lehet elméletileg is levezetni a kísérletileg megállapított Hund-szabályt, vagyis azt, hogy azonos elektronkonfiguráció esetén az állapot energiája az S teljes spin növekedésével csökken. Ugyanakkor azt is ki lehet mutatni, hogy azonos spin mellett az energia az L teljes pályamomentum növekedésével is csökken. Ennek a függésnek az oka az elektronok közötti elektrosztatikus taszítóerő.

Az itt leírt módszernek egy egyszerűsített változatát alkalmaztuk az előző fejezetben, ahol a héliumatom teljes S spinjétől függő korrekciókat számoltuk ki. Gyakorlatképpen alkalmazzuk most ugyanarra az esetre, a hélium gerjesztett állapotaira az általános módszert.

Triplett állapot ($S = 1$) esetén perturbálatlan hullámfüggvényünket a (B.10) képlet szerint a következőképpen írhatjuk:

$$|0l_2 L 1 M_L M_S\rangle = \sum_{m_{s1} m_{s2}} C_{\frac{1}{2}m_{s1} \frac{1}{2}m_{s2}}^{1M_S} |00l_2 m_{l2} \frac{1}{2}m_{s1} \frac{1}{2}m_{s2}\rangle, \quad (2.49)$$

ahol C -vel a megfelelő Clebsch–Gordan együtthatót jelöltük. Mivel $l_1 = m_{l1} = 0$, a teljes orbitális momentum megegyezik a gerjesztett elektron orbitális momentumával, $l_2 = L \equiv l$, $m_{l2} = M_L \equiv m$. Vegyük először azt az esetet, amikor $M_S = \pm 1$

$$\begin{aligned} |0ll1m_{l2} \pm 1\rangle &= C_{\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2} \frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}}^{1\pm 1} |00lm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle \\ &= |00lm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Ekkor az $m_{s1,2}$ szerinti összeg csak egy tagra redukálódik, tehát a Slater-determináns maga már rendelkezik a megfelelő szimmetriával. Részletezve a hullámfüggvényt, χ -vel jelölve az orbitáloknak a spintől függő részét, a

$$\Psi_{1\pm 1}(q_1, q_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{100}(r_1)\chi_{\pm\frac{1}{2}}(1) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\chi_{\pm\frac{1}{2}}(1) \\ \psi_{100}(r_2)\chi_{\pm\frac{1}{2}}(2) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\chi_{\pm\frac{1}{2}}(2) \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) - \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(r_2)] \\
&\quad \times \chi_{\pm\frac{1}{2}}(1)\chi_{\pm\frac{1}{2}}(2)
\end{aligned} \tag{2.51}$$

kifejezést kapjuk.

Ha $M_S = 0$, a sorfejtés a következőképpen alakul:

$$\begin{aligned}
|0ll1m0\rangle &= C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{10} |00lm\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle \\
&\quad + C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{10} |00lm\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|00lm\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle + |00lm\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle],
\end{aligned} \tag{2.52}$$

ahol felhasználtuk a Clebsch–Gordan együtthatók konkrét értékét. Felírjuk részletesen a Slater-determinánsokat

$$\begin{aligned}
\Psi_{10}(q_1, q_2) &= \frac{1}{2} \left[\begin{array}{cc} \psi_{100}(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}(1) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(1) \\ \psi_{100}(r_2)\chi_{+\frac{1}{2}}(2) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) \end{array} \right] \\
&\quad + \left[\begin{array}{cc} \psi_{100}(r_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(1) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\chi_{+\frac{1}{2}}(1) \\ \psi_{100}(r_2)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\chi_{+\frac{1}{2}}(2) \end{array} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) - \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(r_2)] \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{+\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) + \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{+\frac{1}{2}}(2)].
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Amint látjuk, a számításainkból kijött, hogy triplett esetben a hullámfüggvény spintől függő része szimmetrikus (konkrét alakja függ az M_S értékétől), míg a térbeli rész antiszimmetrikus a koordináták felcserélésére nézve, és megegyezik az előző fejezetben felírt (2.31) képlettel.

Szinglett állapot ($S = 0$) esetén a Slater-determinások szerinti sorbafejtés a következőképpen alakul:

$$\begin{aligned}
|0ll1m00\rangle &= \sum_{m_{s1}m_{s2}} C_{\frac{1}{2}m_{s1}\frac{1}{2}m_{s2}}^{00} |00lm\frac{1}{2}m_{s1}\frac{1}{2}m_{s2}\rangle \\
&= C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{00} |00lm\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle \\
&\quad + C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{00} |00lm\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [|00lm\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\rangle - |00lm\frac{1}{2}-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\rangle].
\end{aligned} \tag{2.54}$$

Ha kiírjuk itt is részletesen a Slater-determinánsokat

$$\begin{aligned}
\Psi_{00}(q_1, q_2) &= \frac{1}{2} \left[\begin{array}{cc} \psi_{100}(r_1)\chi_{+\frac{1}{2}}(1) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(1) \\ \psi_{100}(r_2)\chi_{+\frac{1}{2}}(2) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) \end{array} \right. \\
&\quad \left. - \begin{array}{cc} \psi_{100}(r_1)\chi_{-\frac{1}{2}}(1) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\chi_{+\frac{1}{2}}(1) \\ \psi_{100}(r_2)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) & \psi_{nlm}(\mathbf{r}_2)\chi_{+\frac{1}{2}}(2) \end{array} \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(r_1)\psi_{nlm}(\mathbf{r}_2) + \psi_{nlm}(\mathbf{r}_1)\psi_{100}(r_2)] \\
&\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{+\frac{1}{2}}(1)\chi_{-\frac{1}{2}}(2) - \chi_{-\frac{1}{2}}(1)\chi_{+\frac{1}{2}}(2)], \quad (2.55)
\end{aligned}$$

azt kapjuk, hogy most a hullámfüggvény spintől függő része antiszimmetrikus, és a térbeli szimmetrikus, amint azt az előző alfejezetben is leírtuk. A $\langle \Psi_{SM_S} | H' | \Psi_{SM_S} \rangle$ korrekció pedig, amint láttuk, függeni fog az S értéktől, mégpedig nagyobb S esetén alacsonyabb energiát kapunk.

Íme egy példa arra az esetre is, amikor az energiakorrekció az L függvénye. Tekintsünk egy olyan atomot, amelynek külső, egyetlen nem zárt héján két p elektron található. Ha két ekvivalens (azonos fő- és mellékquantumszámmal jellemzett) elektronról van szó, a lehetséges termek az 1S , 1D és 3P lesznek. Az előbbieken fényében a triplétt állapot lesz a legalacsonyabb energiájú. Vizsgáljuk meg a két szinglett állapot energiájának függését L -től.

Foglalkozunk a hullámfüggvénynek csak a térbeli részével. Ekkor

$$|11LM_L\rangle = \sum_{m_{l1}, m_{l2}} C_{1m_{l1}1m_{l2}}^{LM_L} |1m_{l1}1m_{l2}\rangle. \quad (2.56)$$

Ha $L = 0$

$$|1100\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} [|111-1\rangle - |1010\rangle + |1-111\rangle]. \quad (2.57)$$

A H' perturbációs potenciálból az egyelektron operátorok esetén a mátrixelem nem fog függeni az L -től, ezért csak a két elektron elektrosztatikus kölcsönhatását kifejező $1/r_{12}$ potenciál mátrixelemét írjuk fel:

$$\begin{aligned}
\langle 1100 | \frac{1}{r_{12}} | 1100 \rangle &= \frac{1}{3} \left[2 \langle 111-1 | \frac{1}{r_{12}} | 111-1 \rangle + \langle 1010 | \frac{1}{r_{12}} | 1010 \rangle \right. \\
&\quad \left. + 2 \langle 111-1 | \frac{1}{r_{12}} | 1-111 \rangle - 4 \langle 1010 | \frac{1}{r_{12}} | 111-1 \rangle \right]. \quad (2.58)
\end{aligned}$$

Az itt felírt mátrixelemek az A. Függelékben leírt módszerrel kiszámíthatók. Az első két tag esetében az $1/r_{12}$ sorfejtéséből az $l = 0, 2, m_l = 0$ tagok maradnak meg, a harmadik esetén csak az $l = 2, m_l = 2$ tag, míg az utolsó esetén az $l = 2, m_l = 1$. Elvégezve a számításokat, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \langle 1100 | \frac{1}{r_{12}} | 1100 \rangle &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_p(r_1)^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_p(r_2) \frac{1}{r_>} \\ &+ \frac{2}{5} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_p(r_1)^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_p(r_2) \frac{r_<^2}{r_>^3}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Ha $L = 2$, úgy a (2.56) sorfejtés konkrét alakja attól fog függeni, mekkora az M_L . Az energia azonban kitüntetett irány hiányában nem függhet M_L -től, ezért elég, ha egy konkrét értéket választunk. Legyen például $M_L = 2$, mert ekkor a sorfejtés csak egyetlen tagot tartalmaz

$$|l_1 = 1, l_2 = 1, L = 2, M_L = 2\rangle = |l_1 = 1, m_{l1} = 1, l_2 = 1, m_{l2} = 1\rangle, \quad (2.60)$$

és az $1/r_{12}$ mátrixeleme

$$\begin{aligned} \langle l_1 = 1, l_2 = 1, L = 2, M_L = 2 | \frac{1}{r_{12}} | l_1 = 1, l_2 = 1, L = 2, M_L = 2 \rangle &= \\ = \langle l_1 = 1, m_{l1} = 1, l_2 = 1, m_{l2} = 1 | \frac{1}{r_{12}} | l_1 = 1, m_{l1} = 1, l_2 = 1, m_{l2} = 1 \rangle &= \\ = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_p(r_1)^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_p(r_2) \frac{1}{r_>} &+ \\ + \frac{1}{25} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_p(r_1)^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_p(r_2) \frac{r_<^2}{r_>^3} & \end{aligned} \quad (2.61)$$

lesz. A fenti képletekben a radiális integrálok mind pozitívak. Láthatjuk tehát, hogy az $L = 2$ szint energiája alacsonyabb lesz az $L = 0$ szintjénél, mert $1/25 < 2/5$.

2.4. A spin-pálya kölcsönhatás perturbatív tárgyalása

Az eddigiekben, amíg az elektronrendszer tárgyalásánál a Schrödinger-egyenletből indultunk ki, elhanyagoltuk a relativisztikus hatásokat.

Ezek egzakt tárgyalásmódja a relativisztikus kvantummechanika Dirac-egyenletéből kiindulva történik. A Dirac-egyenlet megoldásával, bár az a hidrogénatom esetében analitikusan lehetséges, nem foglalkozunk. Ha sorbafejtjük a Dirac-egyenletben szereplő Hamilton-operátort v^2/c^2 szerint, ahol v az elektron sebessége, úgy elsőrendben a nemrelativisztikus operátorhoz viszonyítva három tag jelenik meg. Ezek egyike a mozgási energia relativisztikus korrekcióját adja meg, a másik az úgynevezett Darwin-tag, amely csak $l = 0$ esetében jelentkezik. Ezekkel a korrekciókkal nem foglalkozunk, csak a harmadikkal, amely a spin-pálya kölcsönhatás operátorát adja meg

$$H_{LS} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right)_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i. \quad (2.62)$$

Itt \mathbf{l}_i és \mathbf{s}_i az i -edik elektron orbitális, illetve spinmomentum vektora, V az illető elektron által „érezett” potenciál, α a finomszerkezeti állandó, és az összegzést az összes elektronra el kell végeznünk.

Tekintsük akkor a fenti operátorral kifejezett spin-pálya kölcsönhatást perturbációnak, míg a perturbálatlan H^0 Hamilton-operátor, az ismertnek tekintett Ψ_k sajátfüggvényeivel és E_k^0 sajátértékeivel az atomi elektronrendszer teljes nemrelativisztikus (1.46) Hamilton-operátora

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.63)$$

Feltételezve, hogy a H_{SL} spin-pálya kölcsönhatás kicsi az elektrosztatikus jellegű kölcsönhatásokhoz viszonyítva, alkalmazhatjuk az elsőrendű perturbációs közelítést a spin-pálya kölcsönhatás hatásának, a finomszerkezeti felbomlásnak a tanulmányozására.

Tekintsük először a hidrogénatom esetét. A spin-pálya kölcsönhatás operátorát a

$$H_{LS} = A(r) \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (2.64)$$

alakba írjuk, ahol

$$\begin{aligned} A(r) &= \frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \\ &= \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z}{r^3}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Egy adott L , S számpárossal jellemzett perturbálatlan energiaszint $(2L + 1)(2S + 1)$ -szeresen elfajult, ezért az elfajult szintekre vonatkozó perturbációszámítást kell használnunk. Előnyös olyan reprezentációt használni, ahol az \mathbf{LS} szorzat mátrixa diagonális. Az $|nlm_lsm_s\rangle$ reprezentáció nem jó, mert az \mathbf{LS} operátor nem felcserélhető az L_z és S_z operátorokkal. Alkalmos reprezentáció az $|nlsjm_j\rangle$, mert az \mathbf{LS} felcserélhető az \mathbf{L}^2 és \mathbf{S}^2 operátorokon kívül a teljes impulzuszómomentum \mathbf{J}^2 és J_z operátoraival is. Az előbbi operátoroknak így $|nlsjm_j\rangle$ közös sajátfüggvényrendszere, és ebben a reprezentációban az \mathbf{LS} mátrixa diagonális lesz.

Tudjuk, hogy mivel $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$,

$$\mathbf{LS} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2). \quad (2.66)$$

Ennek alapján írjuk fel a perturbációs operátor diagonális mátrixelemeit, amelyek éppen az E_{LS} energiakorrekciókat fogják megadni

$$\begin{aligned} E_{LS} &= \langle nlsjm_j | \frac{1}{2}A(r)(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2) | nlsjm_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle nlsjm_j | A(r) | nlsjm_j \rangle \\ &\quad \times [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)], \end{aligned} \quad (2.67)$$

ahol az operátorokat a sajátértékeikkel helyettesítettük be. Az $A(r) \sim 1/r^3$ operátor csak a radiális hullámfüggvényre hat. Ennek átlagértéke a hidrogénatom és hidrogénszerű ionok esetén analitikusan kiszámítható

$$\langle nlsjm_j | A(r) | nlsjm_j \rangle = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)}. \quad (2.68)$$

Felhasználva, hogy $s = 1/2$, és a hidrogénatom nemrelativisztikus $E_n^0 = -Z^2/(2n^2)$ energiájának képletét, azt írhatjuk, hogy

$$E_{LS} = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]. \quad (2.69)$$

Figyelembe vesszük, hogy ha $l \neq 0$, a j két értéket vehet fel, és pedig $l + 1/2$ és $l - 1/2$ lehet. Ez azt jelenti, hogy a spin-pálya kölcsönhatás következtében minden E_{nl} energiaszint két alszintre bomlik fel, amelyek

között a felhasadás mértéke

$$\begin{aligned}
\Delta E_{LS} &= E_{LS}(j = l + \frac{1}{2}) - E_{LS}(j = l - \frac{1}{2}) \\
&= -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{2nl(l+1/2)(l+1)} \left[(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2}) - (l + \frac{1}{2})(l - \frac{1}{2}) \right] \\
&= -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{nl(l+1)} \tag{2.70}
\end{aligned}$$

lesz.

Több elektront tartalmazó atom esetén a spin-pálya kölcsönhatás perturbációs meghatározásakor a (2.62) operátor mátrixelemeit kell kiszámítanunk. Tegyük meg ezt először a $|kLSM_L M_S\rangle$ reprezentációban, ahol L , S , M_L , M_S a teljes rendszer megfelelő impulzusmomentumait jellemző kvantumszámok, és k a rendszerre jellemző többi kvantumszám összessége.

Be lehet bizonyítani a Wigner-Eckart-tétel segítségével, hogy a (2.62)-ben szereplő $\sum_i \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i$ összeg mátrixeleme a következőképpen írható át:

$$\begin{aligned}
\langle kLSM_L M_S | \mathbf{l}_i \mathbf{s}_i | kLSM_L M_S \rangle &= \langle L | \mathbf{l}_i | L \rangle \langle S | \mathbf{s}_i | S \rangle \tag{2.71} \\
&\times \langle kLSM_L M_S | \mathbf{L} \mathbf{S} | kLSM_L M_S \rangle.
\end{aligned}$$

Az $\langle L | \mathbf{l}_i | L \rangle$ és $\langle S | \mathbf{s}_i | S \rangle$ redukált mátrixelemek nem függenek a mágneses kvantumszámoktól.

Mivel a telített elektronhéjakra L és S értéke nulla, ezért ezeket nem kell figyelembe venni a spin-pálya kölcsönhatás tárgyalásakor. Ennek alapján, amikor a (2.62) képlettel definiált H_{LS} mátrixelemét írjuk fel, az összegzést csak a külső, telítetlen héjra kell elvégeznünk

$$\begin{aligned}
\langle kLSM_L M_S | H_{LS} | kLSM_L M_S \rangle &= \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \langle L | \mathbf{l}_i | L \rangle \langle S | \mathbf{s}_i | S \rangle \\
&\times \langle kLSM_L M_S | \left(\frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right)_i \mathbf{L} \mathbf{S} | kLSM_L M_S \rangle \\
&= A \langle kLSM_L M_S | \mathbf{L} \mathbf{S} | kLSM_L M_S \rangle. \tag{2.72}
\end{aligned}$$

A fenti képletben A a kLS perturbálatlan szintre jellemző állandó

$$A = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \langle L | \mathbf{l}_i | L \rangle \langle S | \mathbf{s}_i | S \rangle \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle_{kLS}, \tag{2.73}$$

ahol a radiális koordinátákat tartalmazó kifejezés átlagértékét a kLS állapotban vett elektronrendszer radiális hullámfüggvényeinek segítségével kell kiszámítani.

Akárcsak a hidrogénatom esetén, érdemes áttérni egy olyan reprezentációra, ahol az \mathbf{LS} diagonális. Ilyen a $|kLSJM_J\rangle$ reprezentáció. Az áttérést a következőképpen valósíthatjuk meg:

$$|kLSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} C_{LM_L SM_S}^{JM_J} |kLSM_L M_S\rangle. \quad (2.74)$$

Ebben a reprezentációban az energia perturbációs korrekcióit egyszerűen a H_{LS} diagonális mátrixelemei adják. Felhasználva itt is a (2.66) összefüggést, az energiakorrekcióra azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} E_{LS} &= \frac{A}{2} \langle kLSJM_J | \mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 | kLSJM_J \rangle \\ &= \frac{A}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]. \end{aligned} \quad (2.75)$$

Ezek szerint a finomszerkezeti felhasadás következtében minden kLS szint annyi alszintre hasad fel, ahány értéket a J , a teljes impulzusmomentumot jellemző kvantumszám felvehet. (Ez $2S+1$ lesz, ha $L > S$, és $2L+1$ a fordított esetben.) Két szomszédos szint között a felhasadás mértéke

$$\Delta E_{LS} = E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = AJ \quad (2.76)$$

lesz. Ez a Landé-féle intervallumszabály.

2.5. Az atomok viselkedése mágneses mezőben

Tudjuk, hogy minden elektron rendelkezik mágneses nyomatékkal, és pedig az orbitális mozgásból származó

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{li}} = -\frac{e}{2m} \mathbf{l}_i \quad (2.77)$$

nyomatékkal, és a saját

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{si}} = -\frac{e}{m} \mathbf{s}_i \quad (2.78)$$

spinyomatékkal. A fenti képletekben a félreértések elkerülése végett a nemzetközi mértékrendszert alkalmaztuk. Bevezetve a Bohr-magnetont, mely nemzetközi mértékrendszerben

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}, \quad (2.79)$$

és atomi egységekben $1/2$, visszatérve az atomi egységekre, azt írhatjuk, hogy

$$\boldsymbol{\mu}_{li} = -\mu_B \mathbf{l}_i \quad (2.80)$$

$$\boldsymbol{\mu}_{si} = -2\mu_B \mathbf{s}_i. \quad (2.81)$$

Ha az atomot külső mágneses mezőbe helyezzük, ezek a mágneses nyomatékok kölcsönhatásba lépnek a mágneses mezővel, amely módosítja az energiaszinteket. Az elektronrendszer \mathbf{B} indukciójú mágneses mezővel való kölcsönhatási operátorát a

$$\begin{aligned} H_B &= -\sum_i (\boldsymbol{\mu}_{li} + \boldsymbol{\mu}_{si}) \mathbf{B} \\ &= \mu_B \mathbf{B} \left(\sum_i \mathbf{l}_i + 2 \sum_i \mathbf{s}_i \right) \\ &= \mu_B \mathbf{B} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \end{aligned} \quad (2.82)$$

alakba írhatjuk ahol \mathbf{L} és \mathbf{S} az elektronrendszer teljes orbitális momentumát, illetve spinjét jelenti. Általában úgy tekintjük, hogy \mathbf{B} az $0z$ tengely irányú, ezért azt is írhatjuk, hogy

$$H_B = \mu_B B (L_z + 2S_z). \quad (2.83)$$

A fenti operátort perturbációnak tekinthetjük az energiaszintek felhasadásának kiszámításánál.

2.5.1. A normális Zeeman-hatás

Az atomok színekvonalainak felhasadását mágneses mezőben először Zeeman figyelte meg, ezért róla nevezték el ezt a jelenséget. Mivel a XIX. század végén még nem ismerték a spin fogalmát, ezért azt a Zeeman-hatást, amelyben a spin nem játszik szerepet, normálisnak nevezik.

Az olyan atomok esetében amelyekre $S = 0$, a spin-mágneses nyomatéktól eltekinthetünk. A spin elhanyagolásával a V skalárpotenciálban és az \mathbf{A} vektorpotenciálban mozgó elektron Hamilton-operátora a következőképpen írható fel:

$$H = \frac{1}{2}(\mathbf{p} + \mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}). \quad (2.84)$$

A mágneses indukció és a vektorpotenciál közötti általános összefüggés $\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A}$. Bebizonyítható, hogy homogén mező esetén

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}). \quad (2.85)$$

Elvégezve a Hamilton-operátor első tagjában a négyzetre emelést, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} (\mathbf{p} + \mathbf{A})^2 &= \mathbf{p}^2 + (\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{p}\mathbf{A}) + \mathbf{A}^2 = \mathbf{p}^2 + 2\mathbf{A}\mathbf{p} + \mathbf{A}^2 \\ &= \mathbf{p}^2 + (\mathbf{B} \times \mathbf{r})\mathbf{p} + \frac{1}{4}(\mathbf{B} \times \mathbf{r})^2 \\ &= \mathbf{p}^2 + \mathbf{B}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) + \frac{1}{4}B^2r_{\perp}^2, \end{aligned} \quad (2.86)$$

ahol felhasználtuk a

$$\mathbf{p}\mathbf{A} = -i\nabla\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{p} = \mathbf{A}\mathbf{p} \quad (2.87)$$

$$\nabla\mathbf{A} = 0 \quad (2.88)$$

összefüggéseket. r_{\perp} az \mathbf{r} vektornak a \mathbf{B} -re merőleges komponense.

A harmadik tag, ahol a B a négyzeten szerepel, az r^2 kicsinysége miatt nagyon erős mágneses terek esetén is elhanyagolható a második tag mellett. Ez csak akkor játszik lényeges szerepet, ha az atom saját mágneses nyomatéka nulla, mert ekkor a második tagban $\mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{l}$ operátor is nullát eredményez. A B^2 -tel arányos tag az atom diamágneses tulajdonságaiért felel, amikor a külső mágneses mező indukálja a mágneses nyomatékot. Evvel a jelenséggel a továbbiakban nem foglalkozunk.

A fentiek alapján az elektron Hamilton-operátora a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} H &= \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{2}\mathbf{B}\mathbf{L} + V(\mathbf{r}) \\ &= H^0 + \frac{1}{2}BL_z, \end{aligned} \quad (2.89)$$

ahol a \mathbf{B} Oz irányú.

Látjuk, hogy a külső mágneses mező által behozott perturbációs potenciálra megkaptuk a (2.82) képlet orbitális mozgásból származó részét. Spin nélküli elektronrendszer esetén a perturbációs potenciál

$$H_B = \mu_B B L_z \quad (2.90)$$

lesz.

Egy adott L kvantumszámmal jellemzett energiaszint $2L + 1$ -szeresen elfajult, ezt a perturbációs módszer alkalmazásakor figyelembe kell vennünk. Olyan reprezentációt használunk a perturbálatlan állapotokra, amelyben az L_z mátrixa diagonális lesz, és ekkor a diagonális mátrixelemek fogják megadni az energiakorrekciót. Természetesen adódik a szokásos $|kLM_L\rangle$ reprezentáció

$$\begin{aligned} E_B &= \mu_B B \langle kLM_L | L_z | kLM_L \rangle \\ &= \mu_B B M_L. \end{aligned} \quad (2.91)$$

Megkaptuk tehát azt a jól ismert eredményt, hogy a normális Zeemanhatás során egy energiaszint az M_L mágneses kvantumszám szerint bomlik fel $2L + 1$ alszintre. Két szomszédos alszint közötti távolság

$$\Delta E_B = \mu_B B \quad (2.92)$$

lesz.

2.5.2. Az atom erős mágneses mezőben

Ha az elektronrendszernek, amelyet mágneses mezőbe helyezünk, spinje is van, másképp játszódik le a jelenség, attól függően, hogy a külső mágneses mezővel való kölcsönhatás energiája kisebb vagy nagyobb a spin-pálya kölcsönhatás energiájánál. Ebben az alfejezetben azzal az esettel foglalkozunk, amikor a spin-pálya kölcsönhatás első lépésben elhanyagolható a külső mágneses térrel való kölcsönhatáshoz viszonyítva. Ekkor a perturbálatlan H^0 Hamilton-operátor csak az elektrosztatikus potenciálokat tartalmazza, és sajátállapotaik a $|kLM_LSM_S\rangle$ vektorok. Al-

kalmazva a perturbációs módszert, a (2.83) perturbáció figyelembevételével, az elsőrendű energiakorrekciókra az

$$\begin{aligned} E_B &= \langle kLM_LSM_S | H_B | kLM_LSM_S \rangle \\ &= \mu_B B (M_L + 2M_S) \end{aligned} \quad (2.93)$$

adódik.

A szomszédos alszintek közötti különbséget itt is ugyanaz a (2.92) képlet fejezi ki, mint a normális Zeeman-hatás esetében, feltéve, hogy $L > 0$. $L = 0$ esetében a különbség kétszeres lesz.

Ha most figyelembe vesszük a spin-pálya kölcsönhatást is, alkalmazhatjuk még egyszer a perturbációs módszert. Ez a második perturbáció az előző alfejezetből ismert

$$H_{LS} = A \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (2.94)$$

lesz. A spin-pálya kölcsönhatás által behozott energiakorrekció

$$E_{LS} = A \langle kM_L M_S | \mathbf{L} \mathbf{S} | kM_L M_S \rangle. \quad (2.95)$$

Vegyük észre, hogy a $|kM_L M_S\rangle$ „perturbálatlan” állapotok nem sajátállapotai az \mathbf{L}^2 és \mathbf{S}^2 operátoroknak, csak az L_z és S_z -nek, tehát ebben a „perturbálatlan” állapotban az impulzusmomentumok a mágneses mezővel való kölcsönhatás következtében nem maradnak meg, csak ezek $0z$ irányú komponensei. Ezért

$$\begin{aligned} E_{LS} &= A \langle kM_L M_S | L_z S_z | kM_L M_S \rangle \\ &= A M_L M_S. \end{aligned} \quad (2.96)$$

Ezt a jelenséget Paschen-Back-hatásnak nevezzük. Összesítve, a külső mágneses mező és a spin-pálya kölcsönhatás által behozott energiakorrekció

$$E_B + E_{LS} = \mu_B B (M_L + 2M_S) + A M_L M_S \quad (2.97)$$

lesz.

2.5.3. Az anomális Zeeman-hatás

Ha az atom teljes spinje különbözik nullától, és a külső mágneses mező által okozott perturbáció kisebb a spin-pálya kölcsönhatásnál úgy egy adott $kLSJ$ kvantumszámokkal jellemzett finomszerkezeti energiaszintet tekinthetünk perturbálatlan állapotnak. A perturbációs potenciál itt is a (2.82) lesz.

Az energiakorrekcióra azt írhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} E_B &= \mu_B B \langle kLSJM_J | L_z + 2S_z | lLSJM_J \rangle \\ &= \mu_B B [\langle kLSJM_J | J_z | lLSJM_J \rangle + \langle kLSJM_J | S_z | lLSJM_J \rangle] \\ &= \mu_B B [M_J + \langle kLSJM_J | S_z | kLSJM_J \rangle]. \end{aligned} \quad (2.98)$$

A második mátrixelem kiszámításához használjuk fel az \mathbf{S} és a \mathbf{J} impulzumomentum-operátorok mátrixelemei közötti összefüggést

$$\langle kLSJM_J | \mathbf{J}^2 \mathbf{S} + \mathbf{S} \mathbf{J}^2 | kLSJM_J \rangle = 2 \langle kLSJM_J | (\mathbf{S} \mathbf{J}) \mathbf{J} | kLSJM_J \rangle, \quad (2.99)$$

ahonnan azt kapjuk, hogy

$$J(J+1) \langle kLSJM_J | \mathbf{S} | kLSJM_J \rangle = \langle kLSJM_J | (\mathbf{S} \mathbf{J}) \mathbf{J} | kLSJM_J \rangle. \quad (2.100)$$

Ha a fenti egyenletnek csak az Oz irányú komponensét vesszük,

$$\begin{aligned} J(J+1) \langle kLSJM_J | S_z | kLSJM_J \rangle &= \langle kLSJM_J | (\mathbf{S} \mathbf{J}) J_z | kLSJM_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} M_J \langle kLSJM_J | (\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2) | kLSJM_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} M_J [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]. \end{aligned} \quad (2.101)$$

Innen a keresett mátrixelem

$$\langle kLSJM_J | S_z | kLSJM_J \rangle = M_J \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.102)$$

és végül az energiakorrekció:

$$\begin{aligned} E_B &= \mu_B B M_J \left[1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right] \\ &= \mu_B B g M_J. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Itt bevezettük a

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.104)$$

Landé-faktort.

Ezek szerint gyenge mágneses mezőben egy $kLSJ$ energiaszint, az M_J mágneses kvantumszám szerint, $2J+1$ alszintre hasad fel.

2.6. Az atom elektromos mezőben

Ha az atom külső elektromos mezőbe kerül, az elektronoknak ezzel való kölcsönhatása is befolyásolja az atomi energiaszinteket. Ha az Oz tengelyt a külső homogén elektromos mező \mathcal{E} térerőssége irányában vesszük fel, úgy az elektronok külső térrel való kölcsönhatási energiájának operátora

$$H_E = \mathcal{E} \sum_i z_i \quad (2.105)$$

lesz, ahol az összegzést az összes elektron z_i koordinátájára végezzük el. Ezt a kölcsönhatást perturbációnak tekintve alkalmazhatjuk a perturbációs módszert az energiaszintek módosulásának kiszámítására. Feltételezzük, hogy ez a kölcsönhatási energia nagyobb a finomszerkezeti felhasadás mértékénél, ami a szokásos, 10^5 V/m-nél intenzívebb terekre érvényes.

Tekintsük először az egy elektront tartalmazó hidrogénatomot. Ennek egyedül az alapállapota nem elfajult. A külső elektromos tér hatása az energiaszintre elsőrendű közelítésben az

$$E_E = \mathcal{E} \langle 1s | z | 1s \rangle \quad (2.106)$$

alakban írható. Belátható, hogy mivel a z koordináta páratlan függvény, és $1s(r)^2$ páros, a fenti integrált az egész térre elvégezve nullát kapunk. Vagy másképp, figyelembe vesszük, hogy

$$z = r \cos \theta = \frac{2}{\sqrt{3}} Y_{10}(\theta). \quad (2.107)$$

A fenti mátrixelem orbitális integrálja pedig az A. Függelékben leírt (A.13) képlet szerint nulla lesz

$$\int d\hat{\mathbf{r}} Y_{00}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{00}(\hat{\mathbf{r}}) = 0. \quad (2.108)$$

Ez azt jelenti, hogy a nem elfajult alapállapot elsőrendű perturbációs korrekciója nulla, vagyis nincs lineáris Stark-hatás.

Más lesz a helyzet a hidrogén gerjesztett állapotainál, mert ezek l szerint és m_l szerint, n^2 -szeresen elfajultak. Az elfajult energiaszintekre vonatkozó elsőrendű perturbációs módszert alkalmazzuk a hidrogén $n = 2$ állapotára, ahol a perturbálatlan állapot sajátfüggvényei a $2s$, $2p_0$, $2p_{+1}$ és $2p_{-1}$

$$\begin{vmatrix} H_{ss} - E_E & H_{sp0} & H_{sp+1} & H_{sp-1} \\ H_{p0s} & H_{p0p0} - E_E & H_{p0p+1} & H_{p0p-1} \\ H_{p+1s} & H_{p+1p0} & H_{p+1p+1} - E_E & H_{p+1p-1} \\ H_{p-1s} & H_{p-1p0} & H_{p-1p+1} & H_{p-1p-1} - E_E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.109)$$

Az itt bevezetett jelölések

$$H_{ss} = \langle 2s | H_E | 2s \rangle \quad (2.110)$$

$$H_{spm_l} = \langle 2s | H_E | 2p_{m_l} \rangle \quad (2.111)$$

$$H_{pm_l pm'_l} = \langle 2p_{m_l} | H_E | 2p_{m'_l} \rangle. \quad (2.112)$$

A mátrixelemeket a (2.107) behelyettesítéssel, az (A.13) képlet felhasználásával számíthatjuk ki. Kiderül, hogy a nullától különböző mátrixelemek csak azok, amelyek a $2s$ és a $2p_0$ állapotokat kapcsolják össze

$$\begin{aligned} H_{sp0} &= \langle 2s | H_E | 2p_0 \rangle = \langle 2p_0 | H_E | 2s \rangle \\ &= \mathcal{E} \frac{2}{\sqrt{3}} \int d\hat{\mathbf{r}} Y_{00}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{10}(\hat{\mathbf{r}}) \int_0^\infty dr r^3 R_{2s}(r) R_{2p}(r) \\ &= -\frac{3}{Z} \mathcal{E}, \end{aligned} \quad (2.113)$$

ahol a számításokat az R_{2s} és R_{2p} radiális hullámfüggvények konkrét alakját felhasználva végeztük el.

Ezek szerint a (2.109) egyenlet a következőre egyszerűsödik:

$$\begin{vmatrix} -E_E & H_{sp0} & 0 & 0 \\ H_{sp0} & -E_E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_E \end{vmatrix} = 0. \quad (2.114)$$

Ennek a negyedfokú egyenletnek a megoldásai

$$E_E(\pm 1) = 0, \quad (2.115)$$

amelyek az $m_l = \pm 1$ állapotokhoz tartoznak, és az

$$E_E(0)_{1,2} = \pm H_{sp0} = \mp \frac{3}{Z} \mathcal{E} \quad (2.116)$$

értékek, amelyek az $m_l = 0$ állapotoknak felelnek meg. Meghatározva ezekhez az állapotokhoz tartozó hullámfüggvényeket, azt kapjuk, hogy a magasabb energiához a

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_0), \quad (2.117)$$

míg az alacsonyabb energiához a

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_0) \quad (2.118)$$

hullámfüggvények tartoznak.

Ezek szerint a hidrogén $n = 2$ szintje esetén létezik a lineáris Stark-hatás, a külső elektromos mező a szintet három alszintre hasítja fel, részlegesen megszüntetve az elfajulást. A hidrogénatom más gerjesztett állapotai esetén is megjelenik a lineáris (\mathcal{E} -vel arányos) Stark-hatás, mert ezen elfajult szintek hullámfüggvényeinek nincsen meghatározott paritása.

A hidrogén alapállapota esetén vizsgáljuk meg, mit kapunk a másodrendű perturbációs korrekciót figyelembe véve. A (2.7) képletet felhasználva

$$\begin{aligned} E_E^{(2)} &= \sum_{n \neq 1, l, m} \frac{|\langle \psi_{nlm} | H_E | 1s \rangle|^2}{E_1 - E_n} \\ &= \mathcal{E}^2 \sum_{n \neq 1, l, m} \frac{|\langle \psi_{nlm} | z | 1s \rangle|^2}{E_1 - E_n}. \end{aligned} \quad (2.119)$$

A fenti képletbe E_n helyett E_2 -t helyezve meg tudjuk becsülni a korrekció moduluszban vett felső határát

$$E_E^{(2)} > \mathcal{E}^2 \frac{1}{E_1 - E_2} \sum_{n \neq 1, l, m} |\langle \psi_{nlm} | z | 1s \rangle|^2. \quad (2.120)$$

A mátrixelemek összegét ki tudjuk számítani, tudva, hogy $\langle 1s|z|1s\rangle = 0$

$$\begin{aligned} \sum_{n \neq 1, l, m} |\langle \psi_{nlm}|z|1s\rangle|^2 &= \sum_{n, l, m} |\langle \psi_{nlm}|z|1s\rangle|^2 \\ &= \sum_{n, l, m} \langle 1s|z|\psi_{nlm}\rangle \langle \psi_{nlm}|z|1s\rangle \\ &= \langle 1s|z^2|1s\rangle, \end{aligned} \quad (2.121)$$

ahol figyelembe vettük a

$$\sum_{n, l, m} |\psi_{nlm}\rangle \langle \psi_{nlm}| = 1 \quad (2.122)$$

teljességi feltételt. A $\langle 1s|z^2|1s\rangle$ mátrixelemet közvetlenül, analitikusan ki lehet számítani, és

$$\langle 1s|z^2|1s\rangle = \frac{1}{Z^2}. \quad (2.123)$$

Tehát ismerve az $E_1 = -Z^2/2$ és $E_2 = -Z^2/8$ értékeket, azt kapjuk, hogy

$$E_E^{(2)} > -\frac{8}{3} \frac{\mathcal{E}^2}{Z^4}. \quad (2.124)$$

A pontos számítás

$$E_E^{(2)} = -2,25 \frac{\mathcal{E}^2}{Z^4} \quad (2.125)$$

értéket ad. Ezt a korrekciót négyzetes Stark-hatásnak nevezzük, mert az \mathcal{E}^2 -el arányos.

Több elektront tartalmazó atomok esetén vezessük be a

$$D_z = -\sum_i z_i \quad (2.126)$$

jelölést, ahol D_z az atomot alkotó elektronok dipólusmomentumának $0z$ irányú összetevője. A (2.105) képlet által definiált elektromos perturbáció egy adott $kLSJ$ energiaszinthez elsőrendben a következő korrekciót adja

$$E_E^{(1)} = -\mathcal{E} \langle kLSJM_J|D_z|kLSJM_J\rangle. \quad (2.127)$$

Ezek az állapotok L szerint már nem elfajultak, mint a hidrogén esetén, ezért a $|kLSJM_J\rangle$ hullámfüggvényeknek meghatározott paritása van.

Lévéen D_z páratlan, ezért a fenti mátrixelemek minden állapot esetén nullák lesznek

$$E_E^{(1)} = 0, \quad (2.128)$$

vagyis több elektront tartalmazó atom esetén nincs lineáris Stark-hatás.

Másodrendű perturbációs módszert alkalmazva a korrekció

$$E_E^{(2)} = \mathcal{E}^2 \sum'_{k'L'S'J'M'_J} \frac{|\langle kLSJM_J | D_z | k'L'S'J'M'_J \rangle|^2}{E_{kLSJ} - E_{k'L'S'J'}} \quad (2.129)$$

lesz, ahol az összegzést az összes $|kLSJM_J\rangle$ -től különböző állapotra kell elvégezni.

Be lehet bizonyítani, hogy a fenti kifejezés az

$$E_E^{(2)} = \mathcal{E}^2(a + bM_J^2) \quad (2.130)$$

alakban írható, ahol a és b a $kLSJ$ energiaszintre jellemző állandók. A fenti képletből leolvashatjuk azt, hogy a több elektront tartalmazó atomok esetén a Stark-hatás négyzetes lesz, és a felhasadt energiaszintek az M_J előjele szerint kétszeresen elfajultak maradnak, kivéve az $M_J = 0$ esetet.

3. FEJEZET

AZ EGY ELEKTRONRA FELÍRT SCHRÖDINGER-EGYENLET MEGOLDÁSA

Láttuk az előző fejezetekben, hogy egy több elektront tartalmazó atomra felírt Schrödinger-egyenlet nem oldható meg közvetlenül. Több közelítő módszernek (Hartree, Hartree–Fock) az az alapja, hogy az elektronrendszer hullámfüggvényét egyelektron hullámfüggvények segítségével közelítik. Így végül a problémát le lehetett redukálni egy elektrorra felírt, a Schrödinger-egyenlethez hasonló differenciálegyenletek megoldására, amint azt már leírtuk. Láttuk azt is, hogy a legtöbb esetben a potenciál, amely a kiválasztott elektrorra hat, gömbszimmetrikusnak tekinthető. Ebben a fejezetben az egy elektrorra felírt stacionárius Schrödinger-egyenlet megoldásával foglalkozunk, gömbszimmetrikus erőterben.

3.1. Az elektron mozgása gömbszimmetrikus erőterben

Ha egy elektron (vagy bármilyen más részecske) mozgását egy rögzített konzervatív mezőben szeretnénk vizsgálni, akkor a Schrödinger-egyenletet erre az egy részecskére kell felírunk. Ha két test viszonylagos mozgását tekintjük (pl. az elektront és a protonét a hidrogénatomban), akkor ez a klasszikus mechanikából ismert módszerrel redukálható egy részecskének a mozgására, ahol a képletbe a tömeg helyébe a kétrészecs-

kerendszer redukált tömegét kell írunk. Több elektront tartalmazó atom esetén ez a redukálás nem valósítható meg pontosan, így a mag mozgásának elhanyagolása kicsi, de kimutatható hibát hoz be. A továbbiakban a magot rögzítettnek tekintjük, és egy elektron mozgását vizsgáljuk egy adott potenciálban, amelyet a mag és a többi elektron hoz létre.

Ha az elektron stacionárius állapotait keressük, akkor a stacionárius Schrödinger-egyenletet írjuk fel

$$H\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (3.1)$$

ahol ψ a részecske hullámfüggvényének csak a térbeli koordinátáktól függő része, E a részecske energiája az adott állapotban, H pedig a részecske Hamilton-operátora.

A Hamilton-operátor a mozgási energia és a potenciális energia operátorainak összege

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r}). \quad (3.2)$$

A továbbiakban feltételezzük, hogy elektronunk gömbszimmetrikus erőterben mozog. Ekkor a potenciális energia csak a centrumtól mért távolságtól függ, tehát $V(\mathbf{r}) = V(r)$. Az egyenletet átrendezzük

$$\Delta\psi + 2[E - V(r)]\psi = 0. \quad (3.3)$$

Gömbi koordinátákban dolgozunk, mert így gömbszimmetrikus erőter esetén a Schrödinger-egyenlet szeparálható három, egyváltozós differenciálegyenletre.

A $\Delta \equiv \nabla^2$ Laplace-operátort gömbi koordinátákban kifejezve a Schrödinger-egyenlet alakja

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + 2[E - V(r)]\psi = 0 \quad (3.4)$$

lesz. Mivel ez a háromváltozós differenciálegyenlet szeparálható, a megoldást a

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (3.5)$$

alakban keressük. Behelyettesítve ezt a szorzatot a Schrödinger-egyenletbe, szeparálhatjuk először a φ -től, majd a θ -tól függő részét az egyenletnek, és a következő három egyváltozós differenciálegyenlethez jutunk:

$$\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} + m_l^2\Phi = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m_l^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[2(E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (3.8)$$

A fenti kifejezésekben az m_l^2 és az $l(l+1)$ egyelőre tetszőleges állandók.

A részletes számítás azt mutatja, hogy a fenti egyenleteknek egyértékű és a teljes értelmezési tartományban véges megoldásai a fenti állandóknak és az energiának csak bizonyos jól meghatározott értékeire lesznek. Így jutunk el a különböző kvantálási feltételekhez.

A φ -től függő (3.6) egyenlet könnyen megoldható

$$\Phi(\varphi) = A_{m_l} e^{\pm im_l \varphi}. \quad (3.9)$$

Ahhoz, hogy a függvény a tér bármely pontjában egyértékű legyen, vagyis $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$, az m_l állandó csak egész értékeket vehet fel

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.10)$$

Ez az egész szám a mágneses kvantumszám.

A (3.7) egyenletnek a megoldásai az általánosított Legendre-polinokok

$$\Theta(\theta) = B_{lm_l} P_l^{m_l}(\cos\theta), \quad (3.11)$$

ahol B_{lm_l} egy normálási állandó. Ezek a megoldások csak akkor léteznek, ha l egész szám, és $l \geq |m_l|$. Az l -et atomok esetén mellékkvantumszámnak nevezzük, általános esetben orbitális kvantumszámnak.

Amint a (3.6) és a (3.7) egyenletekből kitűnik, a hullámfüggvény orbitális része, a $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ nem függ a $V(r)$ potenciál konkrét alakjától. Ebből következik, hogy bármely gömbszimmetrikus potenciál esetén a hullámfüggvény orbitális része mindig ugyanolyan jellegű.

Az előző fejezetekben is láttuk, hogy a hullámfüggvény orbitális részének leírására kényelmes a gömbfüggvényeket használni, melyek mindkét szögtől függenek

$$A_{m_l} e^{\pm im_l \varphi} B_{lm_l} P_l^{m_l}(\cos\theta) = Y_l^{m_l}(\theta, \varphi). \quad (3.12)$$

A gömbfüggvények ortogonális függvényrendszert képeznek, és úgy értelmezik őket, hogy 1-re legyenek normáltak

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_l^{m_l*}(\theta, \varphi) Y_l^{m_l'}(\theta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{m_l m_l'}. \quad (3.13)$$

A gömbfüggvények ugyanakkor az impulzusmomentum-négyzet (L^2) és az impulzusmomentum Oz irányú komponense (L_z) operátoroknak is sajátfüggvényei. Ez egyenes következménye annak, hogy a H , L^2 és az L_z operátorok felcserélhetők, és ezért közös sajátfüggvényrendszerük van.

A továbbiakban az impulzusmomentum-operátorok sajátértékeit határozzuk meg. Az impulzusmomentum-négyzet operátor alakja gömbi koordinátákban

$$\mathbf{L}^2 = - \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (3.14)$$

Felírjuk az impulzusmomentum sajátérték-egyenletét:

$$\mathbf{L}^2\psi(r, \theta, \varphi) = L^2\psi(r, \theta, \varphi). \quad (3.15)$$

A (3.7) egyenletet beszorozva $-R(r)\Phi(\varphi)$ -vel, majd felhasználva a (3.6) és a (3.14) összefüggéseket, azt kapjuk, hogy

$$L^2\psi(r, \theta, \varphi) = l(l+1)\psi(r, \theta, \varphi), \quad (3.16)$$

ahonnan következik, hogy az impulzusmomentum négyzetének sajátértéke az orbitális kvantumszámmal fejezhető ki

$$L^2 = l(l+1), \quad (3.17)$$

míg a sajátfüggvények a gömbfüggvények és egy tetszőleges radiális hullámfüggvény szorzataként írhatók fel:

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi). \quad (3.18)$$

Ezek alapján gömbszimmetrikus térben az elektron impulzusnyomatékának modulusza a következő kvantálási szabálynak tesz eleget:

$$L = \sqrt{l(l+1)}. \quad (3.19)$$

Az impulzusmomentum Oz tengelyre eső vetületének operátora az

$$L_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi} \quad (3.20)$$

alakban írható fel. A sajátérték-egyenlet

$$\hat{L}_z \psi(r, \theta, \varphi) = L_z \psi(r, \theta, \varphi) \quad (3.21)$$

könnyen megoldható. A függvény egyértékűségét biztosító sajátértékek

$$L_z = m_l, \quad (3.22)$$

ahol m_l egy egész szám, és megegyezik a már bevezetett mágneses kvantumszámmal. Az impulzusmomentum Oz irányú kvantálásának fizikai értelme az, hogy az impulzusmomentum irány szerint is kvantált, tehát egy kitüntetett iránnyal csak jól meghatározott szögeket zárhat be. Adott l esetén, mivel $|m_l| \leq l$, a mágneses kvantumszám $2l + 1$ értéket vehet fel, $-l$ -től $+l$ -ig, így egy kitüntetett irányhoz viszonyítva az impulzusnyomaték $2l + 1$ irányba állhat be. Kitüntetett irányt pl. külső mágneses tér jelenthet, ezért a mágneses kvantumszám elnevezés. Kitüntetett irány hiányában az impulzusmomentum irány szerinti kvantálása nem mutatható ki, mert semmilyen megfigyelhető fizikai mennyiség nem függ az impulzusmomentum irányától.

Az L_z operátor sajátfüggvényei, amint azt már említettük, megegyeznek a H és az L^2 operátorok sajátfüggvényeivel. Ezek φ -től függő része $e^{im_l\varphi}$, amely megegyezik a gömbfüggvények φ -től függő részével.

Amint láttuk, gömbszimmetrikus erőterben a hullámfüggvény orbitális része analitikusan megadható az l és m_l kvantumszámok függvényében, amelyek az impulzusmomentum nagyságát és Oz tengelyre eső vetületét is meghatározzák. Egyetlen probléma a (3.8) radiális egyenlet megoldása marad.

Ez a radiális egyenlet Coulomb típusú erőter esetén analitikusan is megoldható. Ekkor:

$$V(r) = -\frac{Z}{r}. \quad (3.23)$$

A (3.8) radiális egyenletet a következő alakba írjuk át:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} R + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) R = 0. \quad (3.24)$$

Negatív energia, vagyis kötött állapotok esetén ennek a differenciál-egyenletnek csak jól meghatározott energiaértékekre van korlátos megoldása. Ezek az energiaértékek egy egész számtól függenek, mely az $n > l$ értékeket veheti fel, és főkvantumszámnak hívjuk. A lehetséges energiaszintekre a jól ismert értékeket kapjuk

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (3.25)$$

A radiális hullámfüggvények, amelyek az n és az l kvantumszámoktól függenek, az L Laguerre-polinomok segítségével fejezhetők ki

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^l e^{-\frac{r}{n}} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n} \right). \quad (3.26)$$

A fenti kifejezésben N_{nl} egy normálási tényező. A radiális hullámfüggvény normálását az alábbi kifejezés adja:

$$\int_0^\infty R_{nl}^2 r^2 dr = 1. \quad (3.27)$$

Példaként megadjuk a hidrogénatom néhány radiális hullámfüggvényét

$$R_{10} = 2e^{-r} \quad (3.28)$$

$$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2} \right) e^{-\frac{r}{2}} \quad (3.29)$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2}}. \quad (3.30)$$

Egyes hullámfüggvényeknek csomópontjaik, vagyis zérushelyeik is vannak. A csomópontok száma a radiális hullámfüggvény egyik jellemzője, amelyet a radiális kvantumszám ad meg

$$n_r = n - l - 1 \quad \text{és} \quad n_r = 0, 1, 2, \dots \quad (3.31)$$

Ha a (3.24) differenciálegyenletben az elektron energiája pozitív (vagyis szórási állapotról van szó), akkor bármely $E > 0$ értékre kapunk megoldást. A (3.3) három dimenzióban felírt Schrödinger-egyenlet tiszta

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \equiv \frac{\gamma k}{r} \quad (3.32)$$

Coulomb-potenciál esetén közvetlenül is megoldható. A megoldás alakja

$$\Psi_c = Ae^{ikz} F[-i\gamma|1|ik(r-z)] \quad (3.33)$$

lesz, ahol $k = \sqrt{2E}$ az elektron hullámszáma (vagy impulzusa, atomi egységekben a két mennyiség megegyezik) és $\gamma = Z/k$. F a hipergeometrikus sort jelöli.

Az előbb felírt megoldás nem sajátfüggvénye az impulzusmomentum L^2 és L_z operátorainak, tehát ebben az állapotban az elektronnak nincs jól meghatározott impulzusmomentuma. Sok esetben előnyös a Schrödinger-egyenletnek olyan megoldásait keresni, amelyek sajátállapotai az impulzusmomentum operátorainak is. A (3.24) radiális egyenlet már egy adott, az l kvantumszámmal jellemzett állapotra vonatkozik, amelynek orbitális hullámfüggvénye az $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$ gömbfüggvény. Bevezetve a radiális hullámfüggvény helyett az $y_l(r) = rR(r)$ függvényt, a (3.24) radiális hullámfüggvény a következő alakú lesz:

$$\frac{d^2 y_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2\gamma k}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] y_l = 0. \quad (3.34)$$

Ennek az egyenletnek a megoldásai az $F_l(\gamma; kr)$ és a $G_l(\gamma; kr)$ Coulomb-hullámfüggvények. Ezek közül csak az F_l reguláris az origóban, tehát csak ez írja le a valódi fizikai hullámfüggvényt. Ennek aszimptotikus viselkedése

$$F_l \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin(kr - \gamma \ln 2kr - \frac{1}{2}l\pi + \sigma_l) \quad (3.35)$$

lesz, ahol σ_l a Coulomb-fáziseltolódás.

Ha a potenciál, amelyben az elektron mozog, nem egyszerű ponttöltés által létrehozott Coulomb-potenciál, a (3.8) radiális egyenletet általában nem lehet analitikus úton megoldani, hanem valamilyen numerikus módszerre van szükség. Evvel a numerikus egyenletmegoldással foglalkozunk a következő alfejezetekben.

3.2. Másodrendű differenciálegyenletek numerikus megoldása

Tekintsük a következő másodrendű lineáris differenciálegyenletet

$$y'' + a(x)y' + b(x)y + c(x) = 0, \quad (3.36)$$

ahol a megoldást egy adott, $[x_0, x_n]$ intervallumon keressük. Ahhoz, hogy az y függvényt meghatározzuk, további feltételeket kell megadnunk. A Cauchy-probléma megfogalmazása esetén az

$$y(x_0) = y_0 \quad (3.37)$$

$$y'(x_0) = y'_0 \quad (3.38)$$

kezdeti feltételeket adjuk meg. Ezenkívül megfogalmazhatunk határfeltétel-problémát, ahol az intervallum két végpontjában kötünk ki egy-egy feltételt. Ebben az alfejezetben a numerikus megoldások esetén egyszerűbb Cauchy-problémával foglalkozunk.

Egy differenciálegyenlet numerikus megoldása előtt ki kell jelölnünk az x_i rácspontokat, amelyekben meghatározzuk a keresendő függvényt. Az egyszerűség kedvéért vegyük a rácspontok eloszlását egyenletesnek

$$x_i = x_0 + ih, \quad (3.39)$$

ahol h a differenciálegyenlet megoldásához választott lépés.

A használt módszereket két nagy csoportra osztjuk, egylépéses, illetve többlépéses módszerekre.

3.2.1. Egylépéses módszerek

Az egylépéses módszerek esetén a függvény értékét az x_{k+1} pontban az azt közvetlenül megelőző, $[x_k, x_{k+1})$ intervallumból vett információk alapján számítjuk ki.

A legelterjedtebb egylépéses eljárások a Runge–Kutta-módszerek. Ezek elsőrendű differenciálegyenlet-rendszer megoldására alkalmasak. Legyen a

$$\frac{dy^i}{dx} = f^i(x, y^1, y^2, \dots, y^m) \quad (3.40)$$

elsőrendű differenciálegyenlet-rendszer, ahol az y^i függvényeket keressük. A Runge–Kutta-módszerek a függvények értékét az x_{k+1} pontban az f^i függvények deriváltja nélkül határozzák meg. Az általános képlet

$$y_{k+1}^i = y_k^i + \sum_{j=1}^s w_j K_j^i, \quad (3.41)$$

ahol K_j a h lépés és az f^i függvény valamely értékének szorzata az $[x_k, x_{k+1})$ intervallumból, míg w_i egy súlyozó tényező. Az s értéke adja meg a Runge–Kutta-módszer rendjét. Az elsőrendű Runge–Kutta-módszer megegyezik a klasszikus Euler-féle módszerrel, amikor egyszerűen

$$y_{k+1}^i = y_k^i + h f^i(x_k, y^1(x_k), \dots, y^m(x_k)). \quad (3.42)$$

A legáltalánosabban a negyedrendű Runge–Kutta-módszert használják, mert ez még viszonylag egyszerű képlettel megadható, de a számítási hibák már megfelelően kicsik. Ebben az esetben

$$y_{k+1}^i = y_k^i + \sum_{j=1}^4 w_j K_j^i, \quad (3.43)$$

ahol

$$K_1^i = h f(x_k, y^1(x_k), \dots, y^m(x_k)) \quad (3.44)$$

$$K_2^i = h f(x_k + \alpha_0 h, y^1(x_k) + \beta_0 K_1^1, \dots, y^m(x_k) + \beta_0 K_1^m) \quad (3.45)$$

$$K_3^i = h f(x_k + \alpha_1 h, y^1(x_k) + \beta_1 K_1^1 + \gamma_1 K_2^1, \dots, y^m(x_k) + \beta_1 K_1^m + \gamma_1 K_2^m) \quad (3.46)$$

$$K_4^i = h f(x_k + \alpha_2 h, y^1(x_k) + \beta_2 K_1^1 + \gamma_2 K_2^1 + \delta_2 K_3^1, \dots, y^m(x_k) + \beta_2 K_1^m + \gamma_2 K_2^m + \delta_2 K_3^m). \quad (3.47)$$

A standard negyedrendű Runge–Kutta-módszer esetén

$$w_1 = w_4 = \frac{1}{6} \quad (3.48)$$

$$w_2 = w_3 = \frac{1}{3} \quad (3.49)$$

és

$$\alpha_0 = \alpha_1 = \beta_0 = \gamma_1 = \frac{1}{2} \quad (3.50)$$

$$\alpha_2 = \delta_2 = 1 \quad (3.51)$$

$$\beta_1 = \beta_2 = \gamma_2 = 0. \quad (3.52)$$

Ha a Runge–Kutta-módszerrel másodrendű differenciálegyenletet akarunk megoldani, akkor azt át kell alakítanunk elsőrendű differenciálegyenlet-rendszerre. A (3.36) egyenlet esetében legyen

$$y^1 \equiv y \quad (3.53)$$

$$y^2 \equiv y', \quad (3.54)$$

így két elsőrendű differenciálegyenletet kapunk

$$\frac{dy^1}{dx} = y^2 \quad (3.55)$$

$$\frac{dy^2}{dx} = -a(x)y^2 - b(x)y^1 - c(x). \quad (3.56)$$

Ezt a rendszert már meg tudjuk oldani a Runge–Kutta-módszerrel.

Megemlítünk még egy másik egylépéses eljárást, a Taylor-módszert. Itt a függvény értékét az x_{k+1} pontban úgy kapjuk meg, hogy az $y(x_{k+1})$ -et Taylor-sorba fejtjük az x_k körül

$$y(x_{k+1}) = y(x_k) + \frac{h}{1!}y'(x_k) + \frac{h^2}{2!}y''(x_k) + \frac{h^3}{3!}y'''(x_k) + \dots \quad (3.57)$$

A függvény deriváltjainak értékét a differenciálegyenletből határozhatjuk meg. A (3.36) másodrendű differenciálegyenlet megoldása esetén az $y(x_1)$ kiszámításánál az $y(x_0)$ és az $y'(x_0)$ értékeket a kezdeti feltételekből ismerjük. A magasabb rendű deriváltakat az

$$y''(x_0) = -a(x_0)y(x_0)' - b(x_0)y(x_0) - c(x_0) \quad (3.58)$$

$$y'''(x_0) = -a'(x_0)y(x_0) - a(x_0)y'(x_0) - b'(x_0)y(x_0) - b(x_0)y'(x_0) - c'(x_0) \quad (3.59)$$

képletekből számítjuk ki. Általánosan, az $y(x_{k+1})$ meghatározásánál az elsőrendű deriváltat numerikusan kell meghatároznunk például az

$$y'(x_k) = \frac{y(x_k) - y(x_{k-1})}{h} \quad (3.60)$$

képletből, míg a másodrendű és magasabb rendű deriváltakat a (3.58)-(3.59) eljárásokhoz hasonlóan tudjuk meghatározni.

A deriváltak nehézkes meghatározása miatt a másodrendű differenciálegyenletek esetén a Taylor-módszert nem szokták önállóan alkalmazni, de kiegészítője lehet más módszereknek.

3.2.2. Többlépéses módszerek

Az első- illetve másodrendű differenciálegyenletek megoldása esetén különféle többlépéses módszereket használnak. A többlépéses módszerek közös jellemzője, hogy az $y(x_k)$ értékét az azt megelőző két vagy több rácspontban számított függvényértékek segítségével határozzák meg. A többlépéses módszerek közül mi azokkal foglalkozunk, amelyek a másodrendű lineáris differenciálegyenletek megoldása esetén a legjobb teljesítményt nyújtják. Ilyenek a Fox–Goodwin- és a Numerov-módszerek.

A Fox–Goodwin-módszer bármely (3.36) alakú másodrendű lineáris differenciálegyenlet megoldására alkalmas. Amint azt a C. Függelékben levezetjük, egy adott x_{k+2} rácspontban a meghatározandó függvény értékét a következő képlet szolgáltatja:

$$y(x_{k+2}) = \left(1 + \frac{h}{2}a(x_{k+1})\right)^{-1} \left[-\left(1 - \frac{h}{2}a(x_{k+1})\right)y(x_k) + \left(2 - h^2b(x_{k+1})\right)y(x_{k+1}) - h^2c(x_{k+1}) \right]. \quad (3.61)$$

Abban a sajátos esetben, ha a (3.36) egyenletben az elsőrendű derivált együtthatója nulla, vagyis

$$y'' + b(x)y + c(x) = 0, \quad (3.62)$$

nagyon hatékony megoldási módnak bizonyul a Numerov-módszer, amelyet részletesen szintén a C. Függelékben írunk le. A képlet ugyanúgy kétlépéses, tehát a függvény értékét egy adott rácspontban két azt megelőző rácspontbeli értéke alapján számítjuk ki

$$y(x_{k+2}) = \left(1 + \frac{h^2}{12}b(x_{k+2})\right)^{-1} \left[\left(2 - \frac{5h^2}{6}b(x_{k+1})\right)y(x_{k+1}) - \left(1 + \frac{h^2}{12}b(x_k)\right)y(x_k) - \frac{h^2}{12}(c(x_{k+2}) + 10c(x_{k+1}) + c(x_k)) \right]. \quad (3.63)$$

A Numerov-módszer az egyik leghatékonyabb, és ezért a leggyakrabban használt módszer a (3.62) alakú Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásához.

A többlépéses módszerek esetén külön kell tárgyalnunk az integrál indítását, mert az $y(x_1)$ kiszámításához nem használható az általános képlet. Érdekes például az első lépés esetén a fennebb ismertetett Taylor-módszert használni

$$y(x_1) = y(x_0) + \frac{h}{1!}y'(x_0) + \frac{h^2}{2!}y''(x_0) + \frac{h^3}{3!}y'''(x_0) + \dots, \quad (3.64)$$

ahol a (3.58) és (3.59) alapján

$$y''(x_0) = -b(x_0)y(x_0) - c(x_0) \quad (3.65)$$

$$y'''(x_0) = -b'(x_0)y(x_0) - b(x_0)y'(x_0) - c'(x_0). \quad (3.66)$$

3.3. Határfeltétel-problémák

Ebben az alfejezetben a (3.36) másodrendű lineáris differenciálegyenletet

$$y'' + a(x)y' + b(x)y + c(x) = 0, \quad (3.67)$$

az $[x_0, x_n]$ intervallum határán megadott feltételek mellett oldjuk meg. Ez a két pontban érvényes feltételegyüttes nehezíti a differenciálegyenlet numerikus megoldását, mert az intervallum egyik határáról elindulva a kiszámítandó függvénynek lépésről lépésre történő meghatározásával utólag figyelembe kell vennünk az intervallum másik határán is a feltételt.

Legyenek a határfeltételek a függvény értéke és deriváltja közötti lineáris összefüggések

$$p_0y'(x_0) + q_0y(x_0) = u_0 \quad (3.68)$$

$$p_ny'(x_n) + q_ny(x_n) = u_n, \quad (3.69)$$

ahol p_0 , q_0 , u_0 , p_n , q_n és u_n állandók. A fenti határfeltétel-problémát visszavezetjük a már ismert Cauchy-probléma megoldására.

Tudjuk, hogy egy inhomogén lineáris differenciálegyenlet általános megoldása felírható egy partikuláris megoldás és az eredeti differenciálegyenletből képzett homogén differenciálegyenlet általános megoldásának

összegeként. Ezt a tulajdonságot felhasználva a (3.67) egyenlet megoldását a fenti határfeltételekkel az

$$y = y^{(1)} + Ay^{(2)} + By^{(3)} \quad (3.70)$$

alakban írjuk, ahol $y^{(1)}$ a (3.67) inhomogén differenciálegyenlet partikuláris megoldása, míg $y^{(2)}$ és $y^{(3)}$ az

$$y'' + a(x)y' + b(x)y = 0 \quad (3.71)$$

homogén differenciálegyenlet egymástól lineárisan független megoldásai. A fenti három függvényt három önkényesen megválasztott kezdeti feltételt kielégítő Cauchy-probléma megoldásaként kapjuk meg. Ha a differenciálegyenleteket többlépéses módszerek segítségével oldjuk meg, akkor a következő egyszerű kezdeti feltételeket tekinthetjük:

$$y^{(1)}(x_0) = 0; \quad y^{(1)}(x_1) = 0 \quad (3.72)$$

$$y^{(2)}(x_0) = 0; \quad y^{(2)}(x_1) = 1 \quad (3.73)$$

$$y^{(3)}(x_0) = 1; \quad y^{(3)}(x_1) = 0. \quad (3.74)$$

Egylépéses módszerek használata esetén a második pontra vonatkozó feltételeket a függvények deriváltjára vonatkozó feltételekkel helyettesíthetjük

$$y^{(1)}(x_0) = 0; \quad y^{(1)'}(x_0) = 0 \quad (3.75)$$

$$y^{(2)}(x_0) = 0; \quad y^{(2)'}(x_0) = 1 \quad (3.76)$$

$$y^{(3)}(x_0) = 1; \quad y^{(3)'}(x_0) = 0. \quad (3.77)$$

Ezeket a Cauchy-problémákat numerikusan megoldva megkapjuk az $y^{(1)}$, $y^{(2)}$ és $y^{(3)}$ függvényeket minden rácspontban. Ezek után figyelembe vesszük a (3.68)-(3.69) határfeltételeket

$$\begin{aligned} p_0[y^{(1)'}(x_0) + Ay^{(2)'}(x_0) + By^{(3)'}(x_0)] \\ + q_0[y^{(1)}(x_0) + Ay^{(2)}(x_0) + By^{(3)}(x_0)] = u_0 \end{aligned} \quad (3.78)$$

$$\begin{aligned} p_n[y^{(1)'}(x_n) + Ay^{(2)'}(x_n) + By^{(3)'}(x_n)] \\ + q_n[y^{(1)}(x_n) + Ay^{(2)}(x_n) + By^{(3)}(x_n)] = u_n. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Ebből az egyenletrendszerből meghatározhatjuk az A és B együtthatók értékeit, amelyekre a (3.70) képlettel értelmezett y függvény megoldása lesz a (3.67) differenciálegyenletnek a (3.68)-(3.69) határfeltételek mellett.

Evvel a módszerrel a határfeltétel-problémát sikerült három Cauchy-problémára visszavezetni.

3.4. Sajátérték-problémák

Ha egy tetszőleges \hat{A} operátor hatása egy y függvényre a függvénynek egy λ számmal való szorzatát adja, vagyis

$$\hat{A}y = \lambda y, \quad (3.80)$$

akkor λ -t az \hat{A} operátor sajátértékének, y -t pedig a hozzá tartozó sajátfüggvénynek nevezzük. A gyakorlatban a sajátérték-problémák jól meghatározott határfeltételek mellett jelennek meg. A sajátérték-problémák a határfeltétel-problémák sajátos esetét képezik.

Ha \hat{A} egy lineáris másodrendű differenciál-operátor, a sajátérték-egyenlet egy másodrendű lineáris homogén differenciálegyenlet

$$y'' + a(x)y' + \lambda b(x)y = 0. \quad (3.81)$$

Legyen a határfeltétel-páros is homogén

$$p_0 y'(x_0) + q_0 y(x_0) = 0 \quad (3.82)$$

$$p_n y'(x_n) + q_n y(x_n) = 0. \quad (3.83)$$

Ekkor a differenciálegyenletnek minden esetben létezik a banális, $y \equiv 0$ megoldása. Ettől különböző megoldások a λ -nak csak jól meghatározott értékeire, a sajátértékekre léteznek. Ezeknek a sajátértékeknek és a hozzájuk tartozó sajátfüggvényeknek a meghatározása a Cauchy-problémáktól kölcsönvett módszerekkel, de sajátos módszerekkel is történhet.

3.4.1. A Cauchy-problémáktól kölcsönvett módszerek

A (3.81) egyenlet és a (3.82)-(3.83) határfeltételek homogenitása miatt az y függvényt csak egy állandó szorzó erejéig tudjuk meghatározni. Ezért az y_0 értékét önkényesen megválaszthatjuk, ez a választás csak a megoldás amplitúdóját fogja befolyásolni, az alakját nem. Legyen

$$y(x_0) = 1; \quad y'(x_0) = -\frac{q_0}{p_0}. \quad (3.84)$$

Ez a feltételezés csak akkor helyes, ha $p_0 \neq 0$. Ha $p_0 = 0$, akkor $y(x_0) = 0$ és legyen $y'(x_0) = 1$.

Meg kell keresnünk azokat a λ értékeket, amelyekre a (3.81) differenciálegyenlet a (3.82)-(3.83) feltételek mellett a banálistól különböző megoldással rendelkezik. Azt a $[\Lambda_1, \Lambda_2]$ intervallumot amelyben a sajátértékeket keressük, felosztjuk p egyenlő h_λ nagyságú intervallumra oly módon, hogy egy intervallum legtöbb egy sajátértéket tartalmazzon. (Erre a felosztásra, akár csak a gyökök szétválasztására az egyenletek megoldásánál, nincs általános módszer, az adott feladat sajátosságait figyelembe véve kell elvégezni.)

Az így kapott $\lambda^i = \Lambda_1 + ih_\lambda$, $i = \overline{0, p}$ rácspontokra, a (3.84) kezdeti feltételekre oldjuk meg a (3.81) differenciálegyenletet, és jelöljük az így kapott függvényt y^i -vel. Nagy valószínűséggel az x_n pontban a megoldás nem elégíti ki a (3.83) határfeltételt.

Értelmezzük a

$$P(\lambda^i) = \frac{y^{i'}(x_n)}{y^i(x_n)} + \frac{p_n}{q_n} \quad (3.85)$$

kifejezést. Ha $P(\lambda^i) = 0$, a (3.83) határfeltétel teljesül, amely azt jelenti, hogy λ^i sajátérték és az y^i sajátfüggvény. Ellenkező esetben vizsgáljuk a $P(\lambda^i)$ kifejezés előjelét. Mivel a $P(\lambda)$ folytonos függvény, ezért ha $P(\lambda^i)P(\lambda^{i+1}) < 0$, abból következik, hogy a $(\lambda^i, \lambda^{i+1})$ intervallumban a $P(\lambda)$ előjelét vált, és tartalmaz egy sajátértéket.

Miután meghatároztuk, hogy mely intervallumok tartalmazznak sajátértéket, ezeknek értékét pontosíthatjuk többek között a felező módszerrel. Minden sajátértéket tartalmazó intervallumnak (pl. $[\lambda^i, \lambda^{i+1}]$) a közepén felveszünk még egy rácspontot (λ^x) úgy, hogy két egyforma intervallumot kapjunk. Ezután megvizsgáljuk az előbb leírt módszerrel, hogy a sajátérték melyik intervallumban van. Ez feltételezi, hogy a differenciálegyenletünket ismét megoldjuk a $\lambda_x = (\lambda^i + \lambda^{i+1})/2$ behelyettesítéssel, és meghatározzuk a $P(\lambda^x)$ előjelét. Ha $P(\lambda^i)P(\lambda^x) < 0$, akkor a sajátérték a (λ^i, λ^x) intervallumban van, ha nem, akkor a $[\lambda^x, \lambda^{i+1})$ intervallumban. Az eljárást, az intervallumfelezést tovább folytatva a sajátértéket tetszőleges pontossággal meghatározhatjuk.

3.4.2. Sajátos módszerek

A sajátérték-problémákat úgy is megoldhatjuk, hogy a differenciál-egyenletet a véges differenciák módszerével lineáris egyenletrendszeré alakítjuk át. A határfeltételek az intervallum határára felírt egyenletekben jelennek meg.

Vegyük példaképpen az

$$y'' + \lambda y = 0 \quad (3.86)$$

egyenletet az $x \in [0, 1]$ intervallumban az

$$y(0) = y(1) = 0 \quad (3.87)$$

határfeltételekkel. A (3.61) Fox–Goodwin-képletet alkalmazva

$$y(x_{k+2}) = -y(x_k) + (2 - h^2\lambda)y(x_{k+1}). \quad (3.88)$$

Bevezetjük az $y_i \equiv y(x_i)$ jelölést, és rendezzük az egyenletet

$$y_k - (2 - \lambda h^2)y_{k+1} + y_{k+2} = 0, \quad (3.89)$$

minden $k = \overline{0, n-2}$ -re, ahol n az intervallumok száma ($n+1$ a rácspontok száma). Az $y_0 = 0$ és $y_n = 0$ ismertek, így $n-1$ rácspontban kell meghatározni a függvény értékét, tehát $n-1$ egyenletünk lesz. Az első ($k=0$) és az utolsó ($k=n-2$) egyenlet esetén az ismert tagot átvisszük az egyenlet jobb oldalára. Az így kapott egyenletrendszert mátrixalakban írjuk fel

$$\begin{bmatrix} -(2 - \lambda h^2) & 1 & \cdots & 0 \\ 1 & -(2 - \lambda h^2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & -(2 - \lambda h^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.90)$$

A határfeltételek homogenitása miatt az egyenletrendszer is homogén lesz. Akkor kapunk a banálistól különböző megoldást, ha a mátrix determinánsa nulla lesz, vagyis

$$\begin{vmatrix} -(2 - \lambda h^2) & 1 & \cdots & 0 \\ 1 & -(2 - \lambda h^2) & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & -(2 - \lambda h^2) \end{vmatrix} = 0. \quad (3.91)$$

Ezt az egyenletet megoldva, megkapjuk a λ^i sajátértékeket, majd ezeket sorban visszahelyettesítve az egyenletrendszerbe, a sajátfüggvényeket.

A fenti egyenlet közvetlen megoldása nagy méretű mátrixok esetében nehézségekbe ütközik. Ekkor, felhasználva a rendszer mátrixának a sávós szerkezetét (csak a főátlón, és a főátló szomszédságában található elemek különböznek nullától), a mátrix viszonylag egyszerűbb módszerekkel diagonális alakra hozható. Ekkor az átlón található elemek a megfelelő sajátértékeket adják.

3.5. A radiális Schrödinger-egyenlet numerikus megoldása

Amint láttuk, a gömbszimmetrikus mezőben mozgó részecskére vonatkozó (3.8) radiális Schrödinger-egyenlet egy másodrendű differenciálegyenlet, amelyet csak néhány sajátos esetben lehet analitikusan megoldani. A numerikus megoldás előtt érdemes bevezetni az

$$y_{nl}(r) = rR_{nl}(r) \quad (3.92)$$

változócsere. Ennek nyomán a (3.8) radiális egyenletben eltűnik az elsőrendű derivált

$$\frac{d^2y}{dr^2} + 2 \left(E - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) \right) y = 0. \quad (3.93)$$

A valódi és a centrifugális potenciál összegét effektív potenciálnak nevezzük. Ezt V_l -lel jelölve

$$V_l(r) = \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \quad (3.94)$$

a következő másodrendű differenciálegyenlethez jutunk:

$$\frac{d^2y}{dr^2} + 2[E - V_l(r)]y = 0. \quad (3.95)$$

Feladatunk ennek a differenciálegyenletnek a numerikus megoldása az $r \in [0, \infty)$ intervallumban. Az egyik leghatékonyabb numerikus módszer a radiális Schrödinger-egyenlet megoldására a már ismertetett Numerov-módszer.

Azonban a differenciálegyenlet konkrét numerikus, a (3.63) képleten alapuló megoldásán túl a Schrödinger-egyenlet megoldása más, specifikus problémákat is felvet. Az egyik probléma az origóval kapcsolatos, éspedig az, hogy a V_l potenciál általában az $r = 0$ -ban végtelenné válik.

A másik probléma az értelmezési tartomány határaival kapcsolatos. Az origóban a kezdetiérték-feltétel egyszerű, mert $y(r) = rR(r)$, a kvantummechanika posztulátumai értelmében a hullámfüggvény (így R is) mindenhol korlátos kell hogy legyen, tehát $y(0) = 0$. Az intervallum másik határa azonban a végtelenben van. Ez nem jelent problémát akkor, ha $E > 0$, mert ebben az esetben minden energiaértékre a teljes értelmezési tartományban korlátos megoldást kapunk. Ekkor a Schrödinger-egyenlet megoldása egy Cauchy-probléma. Azonban ha $E < 0$, a legtöbb energiaértékre az $y(r)$ végtelenné válik, ha $r \rightarrow \infty$. Csak néhány, jól meghatározott energiaértékre kapunk a teljes értelmezési tartományban korlátos megoldást. Ebben az esetben egy sajátérték-problémával állunk szemben, azonban az értelmezési tartomány végtelensége miatt az $r \rightarrow \infty$ -ben a határfeltételt nem lehet a szokásos módon felírni.

A fentiek szemléltetésére írjuk fel az $r \rightarrow \infty$ aszimptotikus tartományra érvényes aszimptotikus egyenletet, figyelembe véve, hogy itt $V_l(r) \rightarrow 0$

$$\frac{d^2 y_A}{dr^2} + 2E y_A = 0. \quad (3.96)$$

Pozitív energia esetén ennek az egyenletnek a megoldása

$$y_A = A e^{i\sqrt{2E}r} + B e^{-i\sqrt{2E}r} \quad (3.97)$$

minden A, B -re korlátos lesz, $r \rightarrow \infty$ esetben is. Azonban ha $E < 0$, akkor a megoldás az

$$y_A = A e^{\sqrt{-2E}r} + B e^{-\sqrt{-2E}r} \quad (3.98)$$

alakú lesz, amely $A \neq 0$ esetén $r \rightarrow \infty$ -re végtelen felé tart. Ki kell kötnünk tehát, hogy a (3.95) olyan megoldásait keressük, amelyek kielégítik az $y(0) = 0$ feltételt, és korlátosak $r \rightarrow \infty$ esetén. Ez a két határfeltétel egy sajátérték-problémát határoz meg.

Tekintsük először az origó kezelésének a problémáját. Ez felmerül mind a pozitív, mind a negatív energiatartományban. Vegyük először azt

az egyszerű esetet, amikor a $V(r)$ valódi potenciál az origóban véges érték, tehát csak a centrifugális potenciál ($l > 0$ esetén) válik végtelenné.

Ekkor az origó közelében kiválasztunk egy kis $[0, \varepsilon]$ intervallumot ($\varepsilon > 0$), amelyben a fizikai potenciál konstansnak tekinthető, vagyis $V(r) = V_0$. A radiális Schrödinger-egyenlet erre az intervallumra

$$y'' + 2 \left[E - V_0 - \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] y = 0 \quad (3.99)$$

lesz. Ha $E - V_0 > 0$, a fenti egyenlet általános megoldása a Bessel- és Neumann-függvények lineáris kombinációjaként írható fel

$$y = Arj_l(kr) + Brn_l(kr), \quad (3.100)$$

ahol $k = \sqrt{2(E - V_0)}$. A j_l és n_l Bessel, illetve Neumann típusú függvények a

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{2}{z} \frac{d}{dz} + 1 - \frac{l(l+1)}{z^2} \right] u(z) = 0 \quad (3.101)$$

differenciálegyenlet egymástól lineárisan független megoldásai. Ezen függvények közül az n_l Neumann-függvény nem elfogadható megoldás, mert az origóban végtelenné válik, és az $rn_l(kr)$ nem elégíti ki az $y(0) = 0$ feltételt. Ezért az y függvény az origóban regulárisan viselkedő j_l Bessel-függvénnyel lesz arányos, vagyis

$$y = Arj_l(kr). \quad (3.102)$$

Az A amplitúdót meg lehet határozni a függvény deriváltjára vonatkozó $y'(0) = K$ kezdeti feltételből, és arányos lesz a K állandóval. Mivel mind az y mind az y' arányos az amplitúdóval és a K -val, az $y'(r)/y(r)$ arány független lesz a K állandótól. Jelöljük ezt az arányt az $r = \varepsilon$ pontban $-q(E)$ -vel, mivel függeni fog az energiától. Így az $r = \varepsilon$ pontban a következő feltétel érvényes:

$$y'(\varepsilon) + q(E)y(\varepsilon) = 0. \quad (3.103)$$

Az $r > \varepsilon$ intervallumra, ahol a potenciál értéke mindenhol véges, már probléma nélkül alkalmazható valamelyik egy lépéses vagy több lépéses numerikus módszer a (3.95) differenciálegyenlet megoldására. Figyelembe

véve az ε pontban az y és az y' folytonosságának feltételét, a (3.103) összefüggés kezdeti feltételnek tekinthető az egyenlet numerikus megoldásánál az $r > \varepsilon$ intervallumban.

Ha a $V(r)$ fizikai potenciál az origóban végtelen felé tart (mint például egy ponttöltés által keltett Coulomb-potenciál jelenlétében), a módszer egy kissé bonyolultabb lesz. A $V(r)$ potenciált hatványsorba fejtjük

$$V(r) = V_{-1}r^{-1} + V_0 + V_1r + V_2r^2 + \dots, \quad (3.104)$$

amelyből csak az első néhány tagot tartjuk meg. A megoldást az

$$y(r) = r^{l+1} \sum_{i=0}^{\infty} a_i r^i \quad (3.105)$$

hatványsor alakjában keressük, amelyből annyi tagot tartunk meg, amennyi szükséges a kívánt pontosság eléréséhez. Az a_i együtthatókat a fenti hatványsorok (3.95) egyenletbe való behelyettesítés nyomán kapjuk meg. Így meghatározhatjuk az $y'(r)/y(r)$ arány értékét az ε pontban, és itt is felírhatjuk a (3.103) feltételt.

Ha a pozitív energiatartományban oldjuk meg a radiális egyenletet ($E > 0$), minden energiaértékre kapunk fizikailag értelmezhető megoldást. Így a (3.103) kezdeti feltétel mellett Cauchy-problémát kell megoldanunk az $r > \varepsilon$ intervallumban. Az egyetlen további probléma az, hogy milyen r értékig menjünk el a numerikus integrállal.

Rövid hatótávolságú potenciál esetén megkeressük azt az r_N pontot, amelyben a potenciál értéke már elhanyagolható, vagyis $|V_l(r)| < \eta$ ha $r \geq r_N$, ahol η egy általunk választott kis pozitív szám, amelynek értéke a megkövetelt pontosságtól függ. Az $r \geq r_N$ tartományban így jó közelítéssel a (3.97) aszimptotikus megoldás érvényes. Az A és B együtthatókat úgy határozzuk meg, hogy az r_N pontban az y_A aszimptotikus függvényt illesztjük a numerikusan meghatározott y függvényhez

$$y_A(r_N) = y(r_N) \quad (3.106)$$

$$y'_A(r_N) = y'(r_N), \quad (3.107)$$

vagyis

$$Ae^{i\sqrt{2E}r_N} + Be^{-i\sqrt{2E}r_N} = y(r_N) \quad (3.108)$$

$$Ai\sqrt{2E}e^{i\sqrt{2E}r_N} - Bi\sqrt{2E}e^{-i\sqrt{2E}r_N} = y'(r_N). \quad (3.109)$$

A fenti egyenletrendszert megoldva azt kapjuk, hogy

$$A = \frac{i\sqrt{2E}y(r_N) + y'(r_N)}{2i\sqrt{2E}} e^{-i\sqrt{2E}r_N} \quad (3.110)$$

$$B = \frac{i\sqrt{2E}y(r_N) - y'(r_N)}{2i\sqrt{2E}} e^{i\sqrt{2E}r_N}. \quad (3.111)$$

Ezeknek a mennyiségeknek a segítségével kiszámíthatunk olyan, gyakorlati szempontból fontos mennyiségeket, mint például a szórásamplitúdó

$$S_l = -\frac{A}{B} = \frac{i\sqrt{2E}y(r_N) + y'(r_N)}{i\sqrt{2E}y(r_N) - y'(r_N)} e^{-2i\sqrt{2E}r_N}. \quad (3.112)$$

Hasonló módon járunk el abban az esetben is, ha a potenciál aszimptotikusan végtelen hatótávolságú, $1/r$ -rel arányos Coulomb-potenciál, avval a különbséggel, hogy ekkor az aszimptotikus megoldás a reguláris és irreguláris Coulomb-hullámfüggvények lineáris kombinációjaként írható fel.

Negatív E energia esetén határfeltétel-problémával állunk szemben. Az $r > r_N$ doméniumra érvényes aszimptotikus megoldást a (3.98) alapján a következőképpen írjuk fel:

$$y_A = A'e^{\sqrt{-2E}(r-r_N)} + B'e^{-\sqrt{-2E}(r-r_N)}, \quad (3.113)$$

ahol az r_N -t azért vittük be az exponensbe, hogy az $r = r_N$ -ben felírt határfeltétel egyszerűbb alakú legyen. Ugyanúgy, mint az $E > 0$ esetben, egymáshoz illesztjük az $r \leq r_N$ doméniumban kapott numerikus, és az $r > r_N$ -re felírt analitikus megoldásokat a (3.106)-(3.107) egyenletek szerint. Azt kapjuk, hogy

$$A' + B' = y(r_N) \quad (3.114)$$

$$\sqrt{-2E}A' - \sqrt{-2E}B' = y'(r_N), \quad (3.115)$$

ahonnan

$$A' = \frac{1}{2\sqrt{-2E}}[\sqrt{-2E}y(r_N) + y'(r_N)] \quad (3.116)$$

$$B' = \frac{1}{2\sqrt{-2E}}[\sqrt{-2E}y(r_N) - y'(r_N)]. \quad (3.117)$$

A hullámfüggvénynek korlátosnak kell lennie a teljes értelmezési tartományban. Mivel a (3.113) aszimptotikus megoldás csak az $r \rightarrow \infty$ esetén válhat végtelenné, a korlátossági feltételt a végtelenre kell megfogalmaznunk. Ez a feltétel $A' = 0$ lesz, amely határfeltételként írható fel a $[0, r_N]$ véges intervallumra. Ebből következik, hogy a (3.116) alapján

$$\sqrt{-2E}y(r_N) + y'(r_N) = 0. \quad (3.118)$$

Összefoglalva, a radiális Schrödinger-egyenlet numerikus megoldásakor a $[0, \infty)$ intervallumot három részre osztjuk. A $[0, \varepsilon]$ alintervallumban és az $[r_N, \infty)$ aszimptotikus tartományban a differenciálegyenletet analitikusan oldjuk meg, míg a középső, az $[\varepsilon, r_N]$ tartományban numerikusan. A hullámfüggvény és deriváltja folytonosságáról az illesztési pontokban gondoskodunk. Pozitív energia esetén Cauchy-problémával állunk szemben, és az általunk megadott E energiaértékre a differenciálegyenlet intervallumról intervallumra haladva megoldható. Negatív energia esetén a sajátérték-problémákra az előző fejezetben bemutatott valamely módszert alkalmazhatjuk. Problémát jelent az, hogy a numerikus megoldási intervallum határaitra felírt (3.103) és (3.118) határfeltételek függenek az energiától, ezért a véges differenciák módszerén alapuló megoldási mód elbonyolódik. Általában egyszerűbb a Cauchy-problémára visszavezetett módszer, amikor az első két intervallumra Cauchy-problémaként megfogalmazott feladatot egy egész sor E_1, E_2, \dots, E_p energiaértékre megoldjuk, majd a felező módszert használva megközelítjük azokat az energiaértékeket, amelyekre a (3.118) feltétel is teljesül. Ezt az eljárást a sajátértékre vadászó módszernek (shooting method) nevezzük.

II. RÉSZ
ELEKTRONÁTMENETEK
VIZSGÁLATA

4. FEJEZET

AZ IDŐTŐL FÜGGŐ PERTURBÁCIÓS MÓDSZER

Ebben a fejezetben csak az olyan kölcsönhatások által keltett elektronátmeneteket vizsgáljuk, amelyek esetében a kölcsönhatási potenciál nem túl erős, és így perturbatív módon kezelhető a probléma.

4.1. A módszer alapjai

Tekintsünk egy olyan kvantummechanikai rendszert, melynek a $H(t)$ időtől függő Hamilton-operátora két tagra bontható fel

$$H(t) = H^0 + V(t). \quad (4.1)$$

Itt H^0 időtől független, perturbálatlan Hamilton-operátor, amelynek stationárius sajátállapotai és sajátértékei ismertek. $V(t)$ egy olyan időtől függő perturbációs potenciál, amely a t_0 időpillanatban kezd hatni, és a t pillanatig fejti ki hatását.

A rendszer a t_0 pillanat előtt a H^0 valamely sajátállapotában található, jelöljük ezt i -vel. A $V(t)$ perturbáció hatására ez átmehet egy másik sajátállapotba, legyen ez f . A rendszer fejlődését t_0 és t között az $U(t, t_0)$ evolúciós operátor adja meg, vagyis a rendszer hullámfüggvénye a t időpillanatban

$$|\Psi\rangle = U(t, t_0)|i\rangle \quad (4.2)$$

lesz. Könnyen belátható, hogy az evolúciós operátornak ki kell elégítenie az

$$i \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H U(t, t_0) \quad (4.3)$$

differenciálegyenletet, amely az időtől függő Schrödinger-egyenletből származtatható és ezzel ekvivalens.

Miután a rendszer a $\Psi(t)$ állapotba fejlődik, és a perturbáció megszűnik, a rendszernek vissza kell térnie a H^0 operátor valamely saját-állapotába. Annak valószínűsége, hogy a rendszer egy adott f állapotba kerüljön, az $\langle f | \Psi \rangle$ átfedési integráltól függ, amelyet átmeneti valószínűségi amplitúdónak nevezünk. Az átmeneti valószínűség az amplitúdó modulusának négyzetével lesz egyenlő

$$w_{i \rightarrow f} = |\langle f | \Psi \rangle|^2 = |\langle f | U(t, t_0) | i \rangle|^2. \quad (4.4)$$

A továbbiakban a szokásos Schrödinger-kép helyett használjuk a kölcsönhatási vagy Dirac-képet. Ebben a képben az $U_I(t, t_0)$ evolúciós operátor időtől való függése csak a perturbációs potenciál hatását tartalmazza, leválasztjuk belőle az időtől független H^0 Hamilton-operátor által okozott periodikus függést

$$U_I(t, t_0) = U^{0\dagger}(t, t_0) U(t, t_0), \quad (4.5)$$

ahol az $U^0(t, t_0)$ operátor a rendszer fejlődését jellemzi a perturbáló operátor hiányában, \dagger pedig az adjungálás jele. Az $U^0(t, t_0)$ operátor kielégíti az

$$i \frac{\partial}{\partial t} U^0(t, t_0) = H^0 U^0(t, t_0) \quad (4.6)$$

differenciálegyenletet, amely formálisan megoldható, mert a H^0 nem függ explicit módon az időtől

$$U^0(t, t_0) = e^{-iH^0(t-t_0)}. \quad (4.7)$$

Ezek alapján bebizonyítható, hogy a kölcsönhatási képben felírt evolúciós operátor megoldása lesz az

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = V_I(t) U_I(t, t_0) \quad (4.8)$$

differenciálegyenletnek, ahol

$$V_I(t) = U^{0\dagger}(t, t_0) V(t) U^0(t, t_0) \quad (4.9)$$

a perturbációs potenciál a kölcsönhatási képben. A H^0 operátor sajátfüggvényei ebben a kölcsönhatási képben pedig megegyeznek a stacionárius hullámfüggvényekkel.

A (4.8) differenciálegyenletet formálisan integráljuk t_0 és t között. Ekkor

$$U_I(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t dt_1 V_I(t_1) U_I(t_1, t_0), \quad (4.10)$$

ahol az 1-es integrálási konstans, amelyet az

$$U_I(t_0, t_0) = 1 \quad (4.11)$$

kezdeti feltételből határoztunk meg.

A (4.10) integrálegyenletet iterációs módszerrel oldjuk meg. Legyen kezdeti becslésünk az $U_I(t_1, t_0)$ evolúciós operátorra 1. Ebben a nulladrendű közelítésben teljesen elhanyagoljuk a lövedék hatását a céltárgyra, így a kölcsönhatási képben a rendszer változatlan állapotban marad. Elsőrendű közelítésben az evolúciós operátor

$$U_I^1(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t dt_1 V_I(t_1) \quad (4.12)$$

lesz. A másodrendű közelítést úgy kapjuk meg, hogy az elsőrendben kapott operátort ismét behelyettesítjük a (4.10) kifejezés jobb oldalába

$$U_I^2(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t dt_1 V_I(t_1) + (-i)^2 \int_{t_0}^t dt_2 V_I(t_2) \int_{t_0}^{t_2} dt_1 V_I(t_1), \quad (4.13)$$

és így tovább. Ennek a módszernek a segítségével az evolúciós operátornak egy sorfejtését kapjuk meg

$$U_I(t, t_0) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} U_I^{(n)}(t, t_0), \quad (4.14)$$

ahol $U_I^{(n)}$ jelöli az n -ed rendű korrekcióját az evolúciós operátornak. Ezeket a korrekciókat a $V_I(t)$ potenciálok (4.13)-hoz hasonló idő szerinti integráljaként kapjuk meg

$$\begin{aligned} U_I^{(n)} &= (-i)^n \int_{t_0}^t dt_n V_I(t_n) \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} V_I(t_{n-1}) \\ &\quad \cdots \int_{t_0}^{t_3} dt_3 V_I(t_3) \int_{t_0}^{t_2} dt_2 V_I(t_2) \int_{t_0}^{t_1} dt_1 V_I(t_1). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Érdemes a perturbációs potenciálokat (4.9) szerint visszaírni a Schrödinger-képhe, mert szokásosan ezt használjuk

$$\begin{aligned}
U_I^{(n)} &= (-i)^n \int_{t_0}^t dt_n U^{0\dagger}(t_n, t_0) V(t_n) U^0(t_n, t_0) \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} U^{0\dagger}(t_{n-1}, t_0) V(t_{n-1}) U^0(t_{n-1}, t_0) \cdots \\
&\quad \cdots \times \int_{t_0}^{t_3} dt_2 U^{0\dagger}(t_2, t_0) V(t_2) U^0(t_2, t_0) \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t_2} dt_1 U^{0\dagger}(t_1, t_0) V(t_1) U^0(t_1, t_0). \tag{4.16}
\end{aligned}$$

Az U^0 operátorokat a (4.7) alakba írva észrevesszük, hogy a t_0 időpillanatok egyszerűsödnek

$$\begin{aligned}
U_I^{(n)} &= (-i)^n \int_{t_0}^t dt_n e^{iH^0 t_n} V(t_n) e^{-iH^0 t_n} \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t_n} dt_{n-1} e^{iH^0 t_{n-1}} V(t_{n-1}) e^{-iH^0 t_{n-1}} \cdots \\
&\quad \times \int_{t_0}^{t_3} dt_2 e^{iH^0 t_2} V(t_2) e^{-iH^0 t_2} \int_{t_0}^{t_2} dt_1 e^{iH^0 t_1} V(t_1) e^{-iH^0 t_1}. \tag{4.17}
\end{aligned}$$

Az evolúciós operátor fenti sorfejtésében az $U_I^{(n)}$ tagban a potenciál n -szer szerepel. Ebből levonhatjuk azt a következtetést, hogy ha a perturbációs potenciál elég kicsi, akkor a magasabb rendű tagok elhanyagolhatók. Ez a sorfejtés megfelel a szóráselméletben használt Born-sornak.

Vizsgáljuk meg most az átmeneti amplitúdó kifejezését a különböző közelítésekben. A teljes amplitúdó kifejezése, amint az a (4.4) képletből is kitűnt

$$a = \langle f | U_I(t, t_0) | i \rangle. \tag{4.18}$$

Az n -ed rendű amplitúdó pedig

$$a^{(n)} = \langle f | U_I^{(n)}(t, t_0) | i \rangle \tag{4.19}$$

lesz. Nulladrendben

$$a^{(0)} = \langle f | i \rangle = \delta_{if}, \tag{4.20}$$

mivel i és f a H^0 Hamilton-operátor sajátállapotai, így ortogonálisak egymásra, ha különböző sajátértékhez tartoznak. Tehát nulladrendben, ha elhanyagoljuk a perturbációt, nem kapunk átmenetet.

Az elsőrendű amplitúdó felírásakor figyelembe vesszük, hogy i és f a H^0 sajátállapotai E_i illetve E_f sajátértékekkel

$$\begin{aligned} a^{(1)} &= -i \int_{t_0}^t dt_1 \langle f | e^{iH^0 t_1} V(t_1) e^{-iH^0 t_1} | i \rangle \\ &= -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{i(E_f - E_i)t_1} \langle f | V(t_1) | i \rangle. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Amint látjuk, itt a $V(t_1)$ mátrixelemét kell integrálnunk az idő szerint, megszorozva egy periodikus faktorral. Fizikailag ez azt jelenti, hogy a perturbációs kölcsönhatás a rendszert a t_1 időpillanatban egy lépésben átviszi a kezdeti állapotból a végállapotba.

A másodrendű amplitúdót már egy kettős integrálból számítjuk ki

$$a^{(2)} = - \int_{t_0}^t dt_2 \langle f | e^{iH^0 t_2} V(t_2) e^{-iH^0 t_2} \int_{t_0}^{t_2} dt_1 e^{iH^0 t_1} V(t_1) e^{-iH^0 t_1} | i \rangle. \quad (4.22)$$

Itt azon kívül, hogy felhasználjuk azt, hogy az i és f a H^0 sajátállapotai, figyelembe véve a

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = 1 \quad (4.23)$$

teljességi feltételt, a H^0 operátor fenti teljes rendszerét beékeljük a másodrendű amplitúdó kifejezésébe, és így a további két H^0 operátor az E_k sajátértékkel helyettesíthető

$$\begin{aligned} a^{(2)} &= - \int_{t_0}^t dt_2 \langle f | e^{iE_f t_2} V(t_2) e^{-iH^0 t_2} \\ &\quad \times \sum_k |k\rangle \langle k| \int_{t_0}^{t_2} dt_1 e^{iH^0 t_1} V(t_1) e^{-iE_i t_1} | i \rangle \\ &= - \sum_k \int_{t_0}^t dt_2 e^{i(E_f - E_k)t_2} \langle f | V(t_2) | k \rangle \\ &\quad \times \int_{t_0}^{t_2} dt_1 e^{i(E_k - E_i)t_1} \langle k | V(t_1) | i \rangle. \end{aligned} \quad (4.24)$$

A másodrendű folyamatot a fenti képlet alapján úgy értelmezhetjük, hogy a t_1 időpillanatban a rendszert a perturbációs potenciál átviszi a k közbenső állapotba, majd onnan a t_2 időpillanatban a végállapotba. Ez tehát egy kétlépéses folyamat. A másodrendű amplitúdó kiszámításakor az összes lehetséges k közbenső állapotra összegeznünk kell, mert ezeket az állapotokat nem rögzítjük le, mérésrel nem mutatjuk ki, így bármi lehet. Minden lehetséges utat figyelembe kell vennünk, amelyen a rendszer két lépésben az alapállapotból a végállapotba juthat.

4.2. A hatáskeresztmetszet

Egy bombázó részecskenyaláb atomokon való szóródását vagy az általa keltett elektronátmenetek valószínűségét az ütközési hatáskeresztmetszetenek nevezett mennyiséggel jellemezhetjük.

Tekintsünk egy szórás kísérletet, ahol X típusú részecskékből álló céltárgyat bombázunk egy Y részecskenyalábbal. Legyen ez a nyaláb monoenergetikus. Jelöljük J_Y -nal a lövedékrészecskék fluxusát, vagyis azon beeső Y részecskék számát, amelyek egységnyi idő alatt, a terjedés irányára merőleges egységnyi felületen haladnak keresztül. Feltételezzük, hogy a fluxus elég kicsi ahhoz, hogy elhanyagolható legyen a bombázó részecskék közötti kölcsönhatás, tehát a szórás csak a céltárgyon történik.

Tételezzük fel egyelőre, hogy csak rugalmas szórás történhet, vagyis úgy a lövedék, mint a céltárgyat alkotó X részecskék belső struktúrája változatlan marad. Az Ω irányba, $d\Omega$ térszögbe időegység alatt szóródott Y részecskék száma legyen dN_Y . Ez a mennyiség kis fluxusok esetén egyenesen arányos lesz a beérkező lövedékek fluxusával és a $d\Omega$ térszöggel

$$dN_Y(\Omega) = J_Y \Sigma(\Omega) d\Omega. \quad (4.25)$$

A fenti kifejezésben $\Sigma(\Omega)$ a céltárgyra jellemző terület dimenziójú mennyiség. Ha a céltárgyban N_X egyforma szórócentrum van, és feltételezzük, hogy elég nagy a távolság közöttük ahhoz, hogy ne legyen koherencia a különböző centrumokon szórodott részecskékhez rendelt hullámok között, valamint hogy a céltárgy elég vékony ahhoz, hogy egy bombázó részecske csak egyszer szóródjék, a szóródott részecskék száma egyenesen arányos a szórócentrumok számával. Ennek alapján azt írhatjuk, hogy

$$dN_Y(\Omega) = J_Y N_X \sigma_d(\Omega) d\Omega, \quad (4.26)$$

ahol $\sigma_d(\Omega)$ egy szórócentrumot jellemző, terület jellegű fizikai mennyiség. Ezt nevezzük differenciális rugalmas hatáskeresztmetszetnek, mely függ a szóródás irányától. Bevezetve a σ_r teljes rugalmas hatáskeresztmetszetet is, ezt írhatjuk:

$$\sigma_d \equiv \frac{d\sigma_r}{d\Omega} = \frac{dN_Y(\Omega)}{J_Y N_X d\Omega}. \quad (4.27)$$

A teljes rugalmas hatáskeresztmetszetet a differenciális hatáskeresztmetszet teljes térszögre való integráljából kapjuk

$$\sigma_r = \int \sigma_d(\Omega) d\Omega. \quad (4.28)$$

A fenti integrál nem mindig konvergál. Ennek fizikai jelentését megérthetjük, ha belátjuk, hogy a teljes hatáskeresztmetszet egyenlő az egy szórócentrum által időegység alatt szórt részecskék számának és a beérkező fluxusnak a hányadosával. Végtelen hatótávolságú potenciál esetén mindegyik részecske szóródik, így a teljes hatáskeresztmetszet a végtelenhez tart. Rövid hatótávolságú gömbszimmetrikus potenciál esetén a teljes hatáskeresztmetszet durván egyenlő lesz a hatósugár által meghatározott kör területével.

Értelmezzük most a hatáskeresztmetszetet rugalmatlan szórás esetén is. Ilyen szórás esetén a céltárgy vagy a lövedék kvantumállapota megváltozik az ütközés során. Jelöljük i -vel a rendszer kezdeti állapotát, és f -fel a végső állapotát. Az i állapotból az f állapotba való átmenetre jellemző teljes hatáskeresztmetszet egyenlő lesz az időegység alatti $i \rightarrow f$ átmenetek számának, és a beérkező részecskék fluxusának valamint a szórócentrumok számának a hányadosával:

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \frac{N_{i \rightarrow f}}{J_Y N_X}. \quad (4.29)$$

Ebben az esetben különböző differenciális hatáskeresztmetszeteket értelmezhetünk a kimenő részecskék energiája és szöge szerint. Például n kimenő részecske esetén a legtöbb információt a

$$\frac{d^{2n-1} \sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega_1 \cdots d\Omega_n dE_1 \cdots dE_{n-1}} \quad (4.30)$$

hatáskeresztmetszet adja. Az energiamegmaradás miatt csak $n - 1$ részecske energiája változhat szabadon.

A továbbiakban feltételezzük, hogy csak egy szórócentrum van, melyet egyforma részecskékből álló, monoenergetikus, párhuzamos nyalábbal bombázunk. Ilyen körülmények között az egyes beérkező részecskék kvantumállapotai megegyeznek, de különböznek az impaktparaméterük szerint. Az impaktparaméter vagy ütközési paraméter a lövedék aszimptotikus pályáját jelentő egyenes és a szórócentrum közötti távolság. Ez a paraméter a bombázó részecskék mozgásirányába mutató tengelyhez viszonyított merőleges eltolódást jellemez. Tehát a bombázó részecskék $|\Phi_{\mathbf{b}}\rangle$ állapotai csak a \mathbf{b} ütközési paraméter nagyságában és irányában különböznek.

Legyen $w(i, \Phi_{\mathbf{b}} \rightarrow f)$ az $i \rightarrow f$ átmenet valószínűsége, amely természetesen függ \mathbf{b} -től. Ha időegység alatt N_Y részecske szóródik, akkor az $i \rightarrow f$ átmenetek száma

$$N_{i \rightarrow f} = \sum_{j=1}^{N_Y} w(i, \Phi_{\mathbf{b}_j} \rightarrow f) \quad (4.31)$$

lesz. Ha $N_Y \rightarrow \infty$, a szórt részecskék száma szerinti összegzést átalakíthatjuk a fluxusnak az impakt paraméter szerinti területi integráljává

$$N_{i \rightarrow f} = \int d^2\mathbf{b} J_Y w(i, \Phi_{\mathbf{b}} \rightarrow f). \quad (4.32)$$

Feltételezzük, hogy a fluxus egyenletes, így J_Y kiemelhető az integrál elé

$$N_{i \rightarrow f} = J_Y \int d^2\mathbf{b} w(i, \Phi_{\mathbf{b}} \rightarrow f). \quad (4.33)$$

A (4.33) kifejezést összehasonlítva a (4.29)-cel és figyelembe véve, hogy $N_X = 1$, a teljes hatáskeresztmetszetre ezt kapjuk:

$$\sigma_{i \rightarrow f} = \int d^2\mathbf{b} w(i, \Phi_{\mathbf{b}} \rightarrow f). \quad (4.34)$$

A fenti képlet akár a hatáskeresztmetszet definíciójául is szolgálhatna. Ezen a formulán fognak alapulni a további számításaink. Hasonlóan adható meg a (4.30) differenciális hatáskeresztmetszet is

$$\frac{d^{2n-1}\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega_1 \cdots d\Omega_n dE_1 \cdots dE_{n-1}} = \int d^2\mathbf{b} w(i, \Phi_{\mathbf{b}} \rightarrow f, \Phi'), \quad (4.35)$$

ahol $|\Phi'\rangle$ a megfelelő energiájú és szögeloszlású végállapot.

4.3. Elektronátmenetek töltött részecskével való ütközés hatására

Ha a lövedék, amely az elektronátmenetet okozza, megfelelően nagy energiájú, akkor klasszikusan leírható. Ennek a közelítésnek az a feltétele, hogy a lövedékhez rendelt de Broglie hullámhossz jóval kisebb legyen az atomi méreteknél. Ha ehhez a feltételhez még azt is hozzávesszük, hogy az energiaátadás (impulzusátadás) elhanyagolható legyen a lövedék energiájához (impulzusához) viszonyítva

$$p_i \approx p_f \gg \sqrt{2M\Delta E}, \quad (4.36)$$

(p_i és p_f a lövedék kezdeti és végső impulzusa, M a lövedék tömege, ΔE az energiaátadás), a lövedék mozgása egyenesvonalúnak és állandó sebességűnek tekinthető. Ez a feltétel nem teljesülhet nagyon kis impaktparaméterű ütközések esetén, azonban ezeknek a járuléka nagyon kicsi a hatáskeresztmetszethez. Az előbbi feltételeken alapuló közelítést félklasszikus vagy impaktparaméter közelítésnek nevezzük.

Az $i \rightarrow f$ átmenet hatáskeresztmetszetét a (4.4) és a (4.34) képletek segítségével kapjuk meg

$$\begin{aligned} \sigma_{i \rightarrow f} &= \int d^2\mathbf{b} |a_{i \rightarrow f}(b)|^2 \\ &= \int d^2\mathbf{b} |\langle f | U_{\mathbf{b}}(+\infty, -\infty) | i \rangle|^2. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Az i és f kvantumállapotok csak a céltárgy elektronrendszerére vonatkoznak, a lövedék–céltárgy kölcsönhatás külső perturbációként tekinthető. Hasonlóképpen az $U_{\mathbf{b}}(+\infty, -\infty)$ evolúciós operátor is az elektronrendszer fejlődését írja le. A perturbációs potenciál elvileg a $-\infty$ -ben kezd hatni, és csak a $+\infty$ -ben szűnik meg. Ha a lövedék–céltárgy kölcsönhatás nem túl nagy, úgy az evolúciós operátor (4.14) sorfejtése gyorsan konvergál, és érdemes az időtől függő perturbációs módszert alkalmazni.

4.3.1. Egyelektron átmenetek

Ha a lövedék hatására az atomnak csak egy külső elektronja szenved átmenetet (gerjesztődik, vagy ionizáció során elhagyja az atomot), akkor igen jó eredménnyel használható a függetlenelektron-közelítés. Ekkor úgy tekintjük, hogy a lövedék csak egyetlen elektron kvantumállapotát változtatja meg (egy aktív elektronunk van), a többi elektron teljesen passzív szerepet játszik, kvantumállapotuk változatlan marad. Az átmenet hatáskeresztmetszetének (4.37) képletében ebben a közelítésben i és f az aktív elektron kezdeti és végső állapotát jelenti, és az evolúciós operátor is erre vonatkozik. Az átmeneti amplitúdót ebben az esetben egyelektron amplitúdónak nevezzük.

Ha a lövedék energiája elég nagy a kölcsönhatási potenciálhoz viszonyítva, alkalmazható az elsőrendű perturbációs közelítés. A gyakorlatban ez $100 \text{ keV}/u \times Z_p^2$ energia fölötti lövedéket jelent, ahol u az atomtömeg egység (közelítőleg a proton tömege), Z_p a lövedék töltése.

Tekintsünk egy gyors töltött lövedék által keltett gerjesztési folyamatot, amelynek hatáskeresztmetszetét elsőrendben, az elsőrendű amplitúdó (4.21) képlete alapján számítunk ki. A perturbációs potenciál a lövedék és az aktív elektron között fellépő Coulomb-kölcsönhatás

$$V(t) = \frac{-Z_p}{R_{pe}(t)} = -\frac{Z_p}{|\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}|}, \quad (4.38)$$

ahol R_{pe} a lövedék és az elektron közötti távolság, \mathbf{R} a lövedék, míg \mathbf{r} az elektron helyzetvektora, általában a célatom atommagjához viszonyítva. A potenciálnak az időtől való függése a lövedék helyzetében jelenik meg. Tekintsük $0z$ tengelynek a lövedék pályájával párhuzamos tengelyt, és legyen az origó a célatom atommagja. Ekkor \mathbf{R} átfogója lesz a \mathbf{b} ütközési paraméter és a \mathbf{z} által meghatározott derékszögű háromszögnek:

$$\mathbf{R} = \mathbf{b} + \mathbf{z} \quad (4.39)$$

$$R = \sqrt{b^2 + z^2}. \quad (4.40)$$

Érdeemes a (4.21) kifejezésben az idő szerinti integrálról a z koordináta szerinti integrálra rátérni. Nulla időpillanatnak azt tekintve, amikor a

lövedék a legközelebb van a célmaghoz, az egyenesvonalú egyenletes mozgást feltételező közelítésben

$$z = vt; \quad dz = vdt. \quad (4.41)$$

Ezekkel a behelyettesítésekkel az elsőrendű amplitúdóra ezt kapjuk:

$$a^{(1)} = i \frac{Z_p}{v} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{i \frac{E_f - E_i}{v} z} \langle f | \frac{1}{|\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}|} | i \rangle. \quad (4.42)$$

A mátrixelemet az A. Függelékben leírt módszerrel lehet kiszámítani. A potenciált az (A.11)-hez hasonlóan multipólus-sorba fejtjük

$$\frac{1}{|\mathbf{R}(t) - \mathbf{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{R}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.43)$$

és az egyelektron hullámfüggvények esetén különválasztjuk az orbitális részt

$$i = R_i(r) Y_{l_i m_i}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (4.44)$$

$$f = R_f(r) Y_{l_f m_f}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.45)$$

A behelyettesítéseket elvégezve felhasználjuk a három gömbfüggvény szorzatának integráljára vonatkozó (A.13) összefüggést, és ezt kapjuk:

$$\begin{aligned} a^{(1)} &= i \frac{Z_p}{v} \sum_l \frac{4\pi}{2l+1} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(2l+1)}{4\pi(2l_f+1)}} C_{l_i 0 l 0}^{l_f 0} \\ &\times \sum_m C_{l_i m_i l m}^{l_f m_f} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{i \frac{E_f - E_i}{v} z} Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{R}}) \\ &\times \int_0^{\infty} r^2 dr R_f^*(r) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} R_i(r). \end{aligned} \quad (4.46)$$

Amint látjuk, a gerjesztési amplitúdó kiszámításához két integrált kell elvégeznünk, egyet az elektron radiális koordinátája és egyet a lövedék pályája szerint. Hidrogénatom esetén ezek a számítások analitikusan is elvégezhetők, de más atomok esetén, amikor R_i és R_f legtöbbször numerikus formában megadott Hartree–Fock hullámfüggvény, ezeket a számításokat numerikusan kell elvégeznünk. A hatáskeresztmetszet kiszámítása

a (4.37) ütközési paraméter szerinti integrálból minden esetben csak numerikusan lehetséges.

Kicsit bonyolódik a számítás abban az esetben, ha az elektron végső állapota folytonos állapot, vagyis ionizációról van szó. A távozó elektron hullámfüggvénye általában nem sajátfüggvénye az impulzusmomentum-négyzet vagy az L_z operátoroknak. Mivel ezen operátorok sajátfüggvényeivel, a gömbfüggvényekkel előnyös dolgozni, érdemes a folytonos állapot hullámfüggvényét sorbafejtenünk a gömbfüggvények szerint

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \sum_{l_f} i^{l_f} e^{i\delta_{l_f}} R_{l_f}(pr) \sum_{m_f} Y_{l_f m_f}^*(\hat{\mathbf{p}}) Y_{l_f m_f}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (4.47)$$

A fenti sorfejtést a parciális hullámok szerinti sorfejtésnek nevezzük, amelyben δ_{l_f} egy fáziseltolódás, \mathbf{p} az elektron impulzusa, $R_{l_f}(pr)$ a parciális hullám radiális hullámfüggvénye. Tisztán Coulomb-potenciál esetén ez a reguláris Coulomb-hullámfüggvény segítségével fejezhető ki

$$R_{l_f}(pr) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{pr} F_{l_f}\left(-\frac{Z}{p}, pr\right), \quad (4.48)$$

míg más esetben numerikusan lehet meghatározni. A gerjesztésnél használt módszerrel itt megkaphatjuk a parciális differenciális amplitúdót

$$\begin{aligned} a_{l_f m_f}^{(1)}(\mathbf{p}) &= i^{l_f+1} e^{i\delta_{l_f}} \frac{Z_p}{v} \sum_l \frac{4\pi}{2l+1} \sqrt{\frac{(2l_i+1)(2l+1)}{4\pi(2l_f+1)}} C_{l_i 0 l}^{l_f 0} \\ &\times \sum_m C_{l_i m_i l m}^{l_f m_f} Y_{l_f m_f}^*(\hat{\mathbf{p}}) \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{i\frac{E_f - E_i}{v} z} Y_{l m}^*(\hat{\mathbf{R}}) \\ &\times \int_0^{\infty} r^2 dr R_{l_f}^*(pr) \frac{r^l}{r^{l+1}} R_l(r), \end{aligned} \quad (4.49)$$

amely alapján kiszámíthatjuk a kilökött elektron impulzusa (iránya és nagysága) szerinti differenciális hatáskeresztmetszetet

$$\frac{d^2\sigma}{d\hat{\mathbf{p}} dp} = \int d^2\mathbf{b} \left| \sum_{l_f m_f} a_{l_f m_f}^{(1)}(\mathbf{p}) \right|^2. \quad (4.50)$$

Ha a teljes hatáskeresztmetszetekre van szükségünk, úgy a fenti differenciális hatáskeresztmetszetet kell integrálnunk az impulzus szögei és

nagysága szerint. Kihasználva az $Y_{l_f m_f}^*(\hat{\mathbf{p}})$ gömbfüggvények ortonormalitását, a szögek szerinti integrál könnyen elvégezhető

$$\sigma = \int d^2\mathbf{b} \int_0^\infty p^2 dp \sum_{l_f m_f} |a_{l_f m_f}^{(1)}(p)|^2, \quad (4.51)$$

ahol az amplitúdó már nem tartalmazza az $Y_{l_f m_f}^*(\hat{\mathbf{p}})$ függvényeket, és nem függ az impulzus irányától. A félklasszikus modellben az impulzus szerinti integrálással a végtelenig kell mennünk, mert a lövedék által átadható energia nem korlátozott. A gyakorlatban természetesen nagyon nagy energiaátadásokra nem érvényes a modell. A fenti képletekben a végállapot E_f energiája a visszamaradt ion E_f^+ energiájából és a kilökött elektron mozgási energiájából tevődik össze

$$E_f = E_f^+ + \frac{p^2}{2}, \quad (4.52)$$

vagy másképpen, az energiaátadás

$$E_f - E_i = I + \frac{p^2}{2}, \quad (4.53)$$

ahol I az ionizációs potenciál.

4.3.2. Kételektron átmenetek

Kételektron átmenetek esetén (kétszeres gerjesztés, kétszeres ionizáció, gerjesztéses ionizáció), általában nem elegendő az elsőrendű perturbációs módszert használni. Az elsőrendű közelítés azt jelenti, hogy csak egy lövedék–elektron kölcsönhatást veszünk figyelembe, amely csak további elektron–elektron kölcsönhatás útján okozhat kételektron átmenetet. Ezért igen nagy lövedéksebességek esetén sem elhanyagolható a másodrendű folyamat, amikor két lövedék–elektron kölcsönhatással számolunk, és így a kételektron átmenet az elektronok közötti kölcsönhatástól függetlenül is létrejöhet.

A két aktív elektront 1-gyel és 2-vel jelölve, a perturbációs potenciál $V_1(t) + V_2(t)$ lesz. Ennek alapján az első- és a másodrendű amplitúdót a következőképpen írhatjuk:

$$a^{(1)} = -i \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_i)t} \langle f | [V_1(t) + V_2(t)] | i \rangle \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned}
a^{(2)} &= - \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_k)t} \langle f | [V_1(t) + V_2(t)] | k \rangle \\
&\quad \times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_k - E_i)t'} \langle k | [V_1(t') + V_2(t')] | i \rangle, \quad (4.55)
\end{aligned}$$

ahol $|i\rangle$, $|k\rangle$ és $|f\rangle$ két-elektron állapotokat jelölnek.

A másodrendű amplitúdóban a $(V_1)^2$ és a $(V_2)^2$ potenciálokkal arányos tagok csak további elektron–elektron kölcsönhatás útján okoznának két-elektron átmenetet, és elhanyagolhatók azokhoz a tagokhoz képest, amikor a két kölcsönhatás két különböző elektronnal jön létre. Ebben a közelítésben a másodrendű amplitúdó

$$\begin{aligned}
a^{(2)} &= - \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_k)t} \langle f | V_1(t) | k \rangle \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_k - E_i)t'} \langle k | V_2(t') | i \rangle \\
&\quad - \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_k)t} \langle f | V_2(t) | k \rangle \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_k - E_i)t'} \langle k | V_1(t') | i \rangle \\
&\equiv \sum_k a_k^{(2)} \quad (4.56)
\end{aligned}$$

lesz.

Függetlenelektron-közelítés

Vizsgáljuk meg először, milyen eredményt kapunk függetlenelektron-közelítésben. Ekkor a két elektrontra vonatkozó perturbálatlan Hamilton-operátort két egyelektron operátor összegeként írjuk fel

$$H^0 \approx h_1 + h_2, \quad (4.57)$$

és a hullámfüggvényeket az egyelektron orbitálokból felépített Slater-determináns segítségével fejezhetjük ki. Azért, hogy a jelöléseket egyszerűsítsük, a továbbiakban egyszerű szorzat hullámfüggvényekkel fogunk dolgozni

$$|i\rangle = |i_1\rangle|i_2\rangle \quad (4.58)$$

$$|f\rangle = |f_1\rangle|f_2\rangle, \quad (4.59)$$

megjegyezve, hogy megfelelően szimmetrizált hullámfüggvényekkel kéne dolgoznunk. Azonban ha a kezdeti állapot egy olyan szinglett állapot,

melyben a két elektron ugyanazon a térbeli orbitálon található (például a hélium alapállapotában), akkor ez az egyszerűsítés minden további nélkül megtehető. Valóban, a kezdeti állapotban a két térbeli orbitál szorzata eleve szimmetrikus, míg a végállapotot megfelelően szimmetrizáljuk

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2^{-1/2}[f_A(\mathbf{r}_1)f_B(\mathbf{r}_2) + f_B(\mathbf{r}_1)f_A(\mathbf{r}_2)]. \quad (4.60)$$

Az átmeneti amplitúdó ekkor

$$\begin{aligned} \langle f|U|i \rangle &= 2^{-1/2}[\langle f_A(\mathbf{r}_1)f_B(\mathbf{r}_2)|U|i(\mathbf{r}_1)i(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &\quad + \langle f_B(\mathbf{r}_1)f_A(\mathbf{r}_2)|U|i(\mathbf{r}_1)i(\mathbf{r}_2) \rangle] \end{aligned} \quad (4.61)$$

lesz, de mivel az \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 integrálási változók felcserélhetők, a két tag összevonható:

$$\langle f|U|i \rangle = 2^{1/2}\langle f_A(\mathbf{r}_1)f_B(\mathbf{r}_2)|U|i(\mathbf{r}_1)i(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (4.62)$$

Tehát a szorzat-hullámfüggvények használata ebben az esetben nem mond ellent a Pauli-féle kizárási elvnek.

A két elektron energiáját függetlenelektron-közelítésben a két orbitál-energia összegeként írhatjuk fel

$$E_f = \epsilon_{f_1} + \epsilon_{f_2} \quad (4.63)$$

$$E_i = \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2}. \quad (4.64)$$

Az elsőrendű amplitúdóra a szorzat hullámfüggvények behelyettesítésével (4.54)-be ezt kapjuk:

$$\begin{aligned} a^{(1)} &= -i\langle f_1|i_1 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_i)t} \langle f_2|V_2(t)|i_2 \rangle \\ &\quad -i\langle f_2|i_2 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_i)t} \langle f_1|V_1(t)|i_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Lévén azonban az $|i_j \rangle$ és $|f_j \rangle$ ugyanannak a h_j operátornak a sajátfüggvényei, az $\langle f_j|i_j \rangle$ átfedési integrálok nullák lesznek. Tehát függetlenelektron-közelítésben a kételektron átmenetek elsőrendű amplitúdója nulla.

A másodrendű amplitúdó is nagyban leegyszerűsödik ebben a közelítésben [17]. A közbenső állapotot is szorzat alakban felírva

$$|k \rangle = |k_1 k_2 \rangle, \quad (4.66)$$

a másodrendű amplitúdó (4.56) képletében található mátrixelemek a következőképpen írhatók:

$$\langle k_1 k_2 | V_1(t) | i_1 i_2 \rangle = \delta_{k_2 i_2} \langle k_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \quad (4.67)$$

$$\langle f_1 f_2 | V_1(t) | k_1 k_2 \rangle = \delta_{f_2 k_2} \langle f_1 | V_1(t) | k_1 \rangle, \quad (4.68)$$

ahonnan

$$\begin{aligned} -a_k^{(2)} &= -a_{k_1 k_2}^{(2)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t} \delta_{f_2 k_2} \langle f_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \delta_{k_1 i_1} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t} \delta_{f_1 k_1} \langle f_2 | V_2(t) | i_2 \rangle \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t'} \delta_{k_2 i_2} \langle f_1 | V_1(t') | i_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.69)$$

A Kronecker-szimbólumok hatására a közbenső állapotok szerinti összegzés igen leegyszerűsödik:

$$\begin{aligned} -a^{(2)} &= -\sum_k a_k^{(2)} = -\sum_{k_1} \sum_{k_2} a_{k_1 k_2}^{(2)} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t} \langle f_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t} \langle f_2 | V_2(t) | i_2 \rangle \\ &\quad \times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t'} \langle f_1 | V_1(t') | i_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Tehát csak két közbenső állapot lehetséges a függetlenelektron-közelítésben. Ezek az $\langle f_1 i_2 |$, amely esetben először a V_1 kölcsönhatás átviszi az 1-es elektront a végállapotba, majd a V_2 kölcsönhatás a 2-es elektront, és

az $\langle i_1 f_2 |$ állapot, amely a V_2, V_1 kölcsönhatási sorrend esetén jön létre. Ezeknek a közbenső állapotoknak az energiái $\epsilon_{f_1} + \epsilon_{i_2}$ illetve $\epsilon_{i_1} + \epsilon_{f_2}$.

A fenti másodrendű amplitúdóban a belső integrál határaiból kiderül, hogy $t' < t$. Ez a feltétel szabja meg a kölcsönhatások sorrendjét, az úgynevezett időrendezést. Ez a feltétel ekvivalens a $t > t'$ -vel. Ennek figyelembevételével a (4.70) kifejezésből ezt kapjuk:

$$\begin{aligned}
-a^{(2)} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t} \langle f_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \\
&+ \int_{-\infty}^{+\infty} dt' e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t'} \langle f_1 | V_1(t') | i_1 \rangle \int_{t'}^{\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t} \langle f_2 | V_2(t) | i_2 \rangle \\
&= \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t} \langle f_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \right) \\
&\times \left(\int_{-\infty}^t dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \right. \\
&\quad \left. + \int_t^{\infty} dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \right) \\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(\epsilon_{f_1} - \epsilon_{i_1})t} \langle f_1 | V_1(t) | i_1 \rangle \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{i(\epsilon_{f_2} - \epsilon_{i_2})t'} \langle f_2 | V_2(t') | i_2 \rangle \\
&= -a_1^{(1)} a_2^{(1)}. \tag{4.71}
\end{aligned}$$

Tehát függetlenelektron-közelítésben a kételektron átmenet másodrendű amplitúdója két egyelektron amplitúdó szorzataként írható. Az amplitúdó, és így a hatáskeresztmetszet értéke nem függ a kölcsönhatások sorrendjétől, tehát ebben a közelítésben az időrendezés értelmét veszti.

A legtöbb gyakorlati esetben a függetlenelektron-közelítés nem alkalmazható a kételektron átmenetek hatáskeresztmetszeteinek kiszámítására. Csak akkor adna kielégítő eredményt, ha az elektronok közötti kölcsönhatás elhanyagolható lenne a lövedék–elektron kölcsönhatáshoz viszonyítva. Erős lövedék–elektron kölcsönhatás esetén azonban már a perturbációs módszer nem alkalmazható sikerrel.

Korrelált, többkonfigurációs hullámfüggvények használata

A (4.54) és (4.55) képletekben szereplő kételektron-állapotokat jó közelítéssel leírhatjuk az első fejezetben már tárgyalt többkonfigurációs, CI hullámfüggvények segítségével.

$$\begin{aligned}
|i\rangle &= \sum_l c_l |i_1^l\rangle |i_2^l\rangle \\
|f\rangle &= \sum_j d_j |f_1^j\rangle |f_2^j\rangle \\
|k\rangle &= \sum_s b_s |k_1^s\rangle |k_2^s\rangle.
\end{aligned} \tag{4.72}$$

A végső egyelektron-állapotokban a vessző azt jelenti, hogy olyan potenciálban számoltuk ki őket, amelynél már a másik elektron is a végállapotban található.

Ezeknek a hullámfüggvényeknek a felhasználásával a (4.54) elsőrendű amplitúdó átfedési integrálok, és egyelektron amplitúdók szorzataként írható fel [18, 19]

$$\begin{aligned}
a^{(1)} &= -i \sum_l \sum_j c_l d_j^* \langle f_2^j | i_2^l \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_i)t} \langle f_1^j | V_1(t) | i_1^l \rangle \\
&\quad -i \sum_l \sum_j c_l d_j^* \langle f_1^j | i_1^l \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_i)t} \langle f_2^j | V_2(t) | i_2^l \rangle.
\end{aligned} \tag{4.73}$$

Ebben az esetben az egyelektron orbitálok már nem kötelezően ortogonálisak egymásra, így az elsőrendű amplitúdó különbözhet nullától. Az elsőrendű átmeneteket a következő mechanizmusoknak szokták tulajdonítani [13]: az egyik a shake („kirázás”), amely úgy magyarázható, hogy a lövedék által kiütött elektron után maradt lyuk lép kölcsönhatásba a másik elektronnal, és okozza annak is az átmenetét, a másik az alapállapotú korreláció, amely az elektronok lövedékkel való kölcsönhatás előtti kölcsönhatását veszi figyelembe, a harmadik pedig a végállapotú korreláció (vagy TS1), amely a lövedék–elektron kölcsönhatás után bekövetkező elektron–elektron kölcsönhatással számol.

Képletünkben az a tag felel meg a shake mechanizmusnak, amely mind a kezdeti, mind a végső állapotban csak a fő konfigurációt veszi figyelembe ($l = 1$ és $j = 1$, ha c_1 és d_1 a legnagyobb együtthatók). A $j = 1$ és $l \neq 1$ tagok az alapállapotú korrelációt fejezik ki, míg a $j \neq 1$, $l = 1$ tagok a végállapotú korrelációt. A $j \neq 1$, $l \neq 1$ tagok tartalmaznak mind kezdeti mind végállapotú korrelációt, de általában elhanyagolhatók, ha a megfelelő c_l és d_j együtthatók kicsik.

A (4.72) CI hullámfüggvényeket alkalmazva a (4.55) másodrendű amplitúdóra azt kapjuk, hogy [17, 19]

$$\begin{aligned}
a^{(2)} &= - \sum_k \sum_{j,l} \sum_{r,s} d_j^* c_l b_r b_s^* \langle f_2^{j'} | k_2^r \rangle \langle k_1^s | i_1^l \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_k)t} \langle f_1^{j'} | V_1(t) | k_1^r \rangle \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_k - E_i)t'} \langle k_2^s | V_2(t') | i_2^l \rangle \\
&- \sum_k \sum_{j,l} \sum_{r,s} d_j^* c_l b_r b_s^* \langle f_1^{j'} | k_1^r \rangle \langle k_2^s | i_2^l \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_k)t} \langle f_2^{j'} | V_2(t) | k_2^r \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_k - E_i)t'} \langle k_1^s | V_1(t') | i_1^l \rangle. \tag{4.74}
\end{aligned}$$

A fenti képlet alapján a másodrendű amplitúdót kiszámítani gyakorlatilag lehetetlen, ezért további egyszerűsítésekre van szükség. A végtelen számú közbenső állapotból csak a legfontosabbakat tartjuk meg. Ezek feltételezhetően azok, amelyek a kezdeti illetve a végső állapotból egyelektron átmenet útján érhetők el. Ez azt jelenti, hogy a figyelembe vett közbenső állapotban az egyik elektron valamely kezdeti, míg a másik valamely végső konfigurációnak megfelelő állapotban található. Tehát a lényeges közbenső állapotok

$$\begin{aligned}
|k\rangle &= |i_1^{r'}\rangle |f_2^s\rangle \quad \text{vagy} \\
|k\rangle &= |i_2^{r'}\rangle |f_1^s\rangle \tag{4.75}
\end{aligned}$$

lesznek. A jelzetlen egyelektron orbitálok meghatározásánál a másik elektront a kezdeti állapotban lévőnek tekintjük, míg a jelzett orbitálok esetében a másik elektron a végső állapotban van. Ez azt jelenti, hogy figyelembe vesszük a folyamat során az árnyékolás megváltozását.

Ilyen feltételek mellett a közbenső állapotok szerinti összegzés a kezdeti és végállapotok konfigurációi szerinti összegzéssé redukálódik:

$$\begin{aligned}
a^{(2)} &= - \sum_{j,r,s,l} d_j^* c_l \langle f_2^{j'} | f_2^s \rangle \langle i_1^{r'} | i_1^l \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_{s2r1})t} \langle f_1^{j'} | V_1(t) | i_1^{r'} \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_{s2r1} - E_i)t'} \langle f_2^s | V_2(t') | i_2^l \rangle \\
&- \sum_{j,r,s,l} d_j^* c_l \langle f_1^{j'} | f_1^s \rangle \langle i_2^{r'} | i_2^l \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E_f - E_{s1r2})t} \langle f_2^{j'} | V_2(t) | i_2^{r'} \rangle \\
&\times \int_{-\infty}^t dt' e^{i(E_{s1r2} - E_i)t'} \langle f_1^s | V_1(t') | i_1^l \rangle. \tag{4.76}
\end{aligned}$$

A fenti képletben E_{s2r1} annak a közbenső állapotnak az energiája, amelyben az egyik elektron az $|i_1^{r'}\rangle$ állapotban, a másik az $|f_2^s\rangle$ állapotban található, míg E_{s1r2} az $|f_1^s\rangle|i_2^{r'}\rangle$ konfigurációval leírt állapot energiája. A különböző árnyékolási potenciál miatt $\langle i_{1,2}^{r'} | i_{1,2}^l \rangle$ nem redukálódik pontosan a δ_{rl} Kronecker-szimbólummá, de nagyon jó közelítéssel annak vehető. A végállapoti hullámfüggvényekre általában nem alkalmazható ez a közelítés, mert ott az árnyékolás erőteljesebben befolyásolja a hullámfüggvény alakját.

Tehát ebben a modellben a kételektron folyamatnak mind az első- mind a másodrendű amplitúdója különbözik nullától, és a hatáskeresztmetszetet másodrendű közelítésben a két amplitúdó összegének alapján számíthatjuk ki

$$\begin{aligned}
\sigma_{i \rightarrow f} &= \int d^2\mathbf{b} |a^{(1)} + a^{(2)}|^2 \\
&= \int d^2\mathbf{b} |a^{(1)}|^2 + \int d^2\mathbf{b} |a^{(2)}|^2 + 2 \int d^2\mathbf{b} \text{Re}[a^{(1)} a^{(2)*}]. \tag{4.77}
\end{aligned}$$

Amint látható, a hatáskeresztmetszet egy elsőrendű, egy másodrendű és egy interferencia tag összege lesz.

4.4. Elektromágneses sugárzás által keltett átmenetek

Az atomfizikában igen fontosak az olyan átmenetek, amelyek fotonki-bocsátással vagy -elnyeléssel járnak. Ezekben az átmenetekben az atom külső elektromágneses mezővel való kölcsönhatása perturbációnak tekinthető. Leszámítva az igen nagy energiasűrűséggel rendelkező lézersugarakkal való kölcsönhatást, az elektromágneses sugárzás által keltett átmenetek elsőrendű perturbációs közelítésben leírhatók.

4.4.1. A Fermi-féle aranyszabály

Tekintsük az $i \rightarrow f$ átmenet elsőrendű valószínűségi (4.21) amplitúdóját

$$\begin{aligned} a^{(1)} &= -i \int_{t_0}^t dt' e^{i(E_f - E_i)t'} \langle f | V(t') | i \rangle \\ &= -i \int_{t_0}^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} V_{fi}(t'), \end{aligned} \quad (4.78)$$

ahol bevezettük az ω_{fi} átmenetre jellemző körfrekvenciát, mely atomi egységeken megegyezik az $E_f - E_i$ energiaátadással, és $V_{fi}(t')$ -vel jelöltük a perturbációs potenciál mátrixelemét.

Abban az egyszerű esetben, ha perturbációs potenciál $t_0 = 0$ és t között állandó, azon kívül pedig nulla, az integrál azonnal elvégezhető

$$a^{(1)} = -\frac{V_{fi}}{\omega_{fi}} (e^{i\omega_{fi}t} - 1), \quad (4.79)$$

az átmenet valószínűsége pedig

$$w_{fi}(t) = |a^{(1)}|^2 = 2|V_{fi}|^2 \frac{1 - \cos \omega_{fi}t}{\omega_{fi}^2} \quad (4.80)$$

lesz. Az

$$F(t, \omega_{fi}) = \frac{1 - \cos \omega_{fi}t}{\omega_{fi}^2} \quad (4.81)$$

függvénynek éles maximuma van $\omega_{fi} = 0$ körül ($t^2/2$ csúcértékkel, és hozzávetőlegesen $2\pi/t$ félszélességgel), ezért azok az átmenetek lesznek a

legvalószínűbbek, amelyekre az ω_{f_i} nem különbözik nagyobb mértékben nullától mint $\delta\omega_{f_i} = 2\pi/t$.

Vizsgáljuk meg az átmeneti valószínűséget az idő függvényében. Ha az energia az átmenetben megmarad, vagyis $\omega_{f_i} = 0$, akkor

$$w_{f_i}(t) = |V_{f_i}|^2 t^2, \quad (4.82)$$

vagyis a valószínűség négyzetesen változik az idővel. Ha $\omega_{f_i} \neq 0$ az átmeneti valószínűség az idő függvényében az $F(t, \omega_{f_i})$ függvény szerint oszcillál. A függvény átlagértéke a $2\pi/\omega_{f_i}$ periódusnál hosszabb időtartamokra $1/\omega_{f_i}^2$, így az átmeneti valószínűség a

$$\overline{w}_{f_i} = \frac{2|V_{f_i}|^2}{\omega_{f_i}^2} \quad (4.83)$$

átlagérték körül fog oszcillálni.

Tekintsünk a továbbiakban egy $(E_f - \epsilon, E_f + \epsilon)$ energiasávot a végső állapot energiája körül, amelyben a lehetséges állapotok sűrűségét

$$\rho_f(E) = \frac{N}{2\epsilon} \quad (4.84)$$

állandónak tekintjük. (N az energiasávban elhelyezkedő állapotok száma.) Az átmeneti valószínűséget valamely f' állapotba ebből a sávból a (4.80) képlet integráljából kapjuk

$$\begin{aligned} w_{f_i}(t) &= 2 \int_{E_f - \epsilon}^{E_f + \epsilon} |V_{f'i}|^2 F(t, \omega_{f'i}) \rho_f(E) dE_{f'} \\ &= 2|V_{f_i}|^2 \rho_f(E) \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{1 - \cos \omega_{f'i} t}{\omega_{f'i}^2} d\omega_{f'i}, \end{aligned} \quad (4.85)$$

ahol felhasználtuk, hogy a $V_{f'i}$ mátrixelem állandónak tekinthető a vizsgált energiatartományban. A továbbiakban feltételezzük, hogy a perturbáció elég hosszú ideig tart ahhoz, hogy

$$\epsilon \gg 2\pi/t = \delta\omega_{f_i} = \delta E_f. \quad (4.86)$$

Mivel az $F(t, \omega_{f'i})$ függvénynek csak a $\delta\omega_{f_i}$ intervallumban van lényeges értéke, a $(-\epsilon, +\epsilon)$ intervallumon való integrál nagy hiba nélkül kiterjeszthető a végtelenig. Ugyanakkor ez azt jelenti, hogy csak azok az átmenetek

valószínűek, ahol az energia a $\delta E = 2\pi/t$ határozatlansági összefüggés által megadott határon belül megmarad, tehát $E_f \approx E_i$. E szerint

$$\int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{1 - \cos \omega_{f'i} t}{\omega_{f'i}^2} d\omega_{f'i} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - \cos \omega_{f'i} t}{\omega_{f'i}^2} d\omega_{f'i} = \pi t. \quad (4.87)$$

Így az átmeneti valószínűségre ezt kapjuk:

$$w_{fi}(t) = 2\pi |V_{fi}|^2 \rho_f(E) t. \quad (4.88)$$

Az időegységre eső átmeneti valószínűség pedig

$$W_{fi} = \frac{dw_{fi}(t)}{dt} = 2\pi |V_{fi}|^2 \rho_f(E) \quad (4.89)$$

lesz. Ezt a képletet szokták Fermi-féle aranyszabálynak nevezni. Annak ellenére, hogy ezt egy időben állandó perturbációs potenciálra vezettük le, ez a szabály általánosítható az elektromágneses sugárzásnak megfelelő tetszőleges perturbációkra is.

4.4.2. Töltött részecske és az elektromágneses sugárzás kölcsönhatása

Egy elektron Hamilton-operátora elektromágneses mezőben a következőképpen írható:

$$H = \frac{1}{2}(-i\nabla + \mathbf{A})^2 + V_S, \quad (4.90)$$

ahol \mathbf{A} a vektorpotenciál, míg V_S a skaláris potenciál. Ha ezt a Hamilton-operátort egy $\Psi(\mathbf{r}, t)$ hullámfüggvényre alkalmazzuk

$$\begin{aligned} H\Psi &= \left[\frac{1}{2}(-i\nabla + \mathbf{A})^2 - V \right] \Psi \\ &= -\frac{1}{2}\nabla^2\Psi - \frac{i}{2}\nabla(\mathbf{A}\Psi) - \frac{i}{2}\mathbf{A}(\nabla\Psi) + \frac{\mathbf{A}^2}{2}\Psi + V_S\Psi, \end{aligned} \quad (4.91)$$

felhasználjuk a $\nabla\mathbf{A} = 0$ feltételt, a négyzetreemelésből származó két egyes szorzat egyenlő lesz egymással. Ha elhanyagoljuk az \mathbf{A}^2 -et tartalmazó tagot, amelyet normális intenzitású elektromágneses mező esetében

megtehetünk, felírjuk a Hamilton-operátor perturbálatlan részét és a perturbációs potenciált:

$$H^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S \quad (4.92)$$

$$V(t) = -i\mathbf{A}\nabla. \quad (4.93)$$

Az elsőrendű átmeneti amplitúdót a (4.78) kifejezés alapján

$$a^{(1)} = -\int_0^t dt' e^{i\omega_{fi}t'} \langle f | \mathbf{A}(\mathbf{r}, t') \nabla | i \rangle \quad (4.94)$$

alakba írhatjuk. Ha az \mathbf{A} vektorpotenciál egy hullámcsomagot jellemez, azt a síkhullámok egymástratevődéséből állíthatjuk elő

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \int d\omega A_0(\omega) \hat{\epsilon} [e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t + \delta\omega)} + e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t + \delta\omega)}]. \quad (4.95)$$

Itt \mathbf{k} a hullámvektor, $\hat{\epsilon}$ az erre merőleges polarizációs irányt megadó egységvektor. Kiválasztva egy adott ω körfrekvenciát, az ennek megfelelő síkhullámhoz rendelt amplitúdó

$$\begin{aligned} a_\omega^{(1)} = & -A_0(\omega) [e^{i\delta\omega} \langle f | e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \nabla | i \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} \\ & + e^{-i\delta\omega} \langle f | e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \hat{\epsilon} \nabla | i \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} + \omega)t'}] \end{aligned} \quad (4.96)$$

lesz. Az idő szerinti integrálok analitikusan elvégezhetők

$$\int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} - \omega)t'} = \frac{-i}{\omega_{fi} - \omega} [e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1] \quad (4.97)$$

$$\int_0^t dt' e^{i(\omega_{fi} + \omega)t'} = \frac{-i}{\omega_{fi} + \omega} [e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1]. \quad (4.98)$$

Az impulzus t időtartama sokkal nagyobb szokott lenni az elektromágneses rezgés $2\pi/\omega$ periódusánál. Látjuk, hogy a fenti kifejezéseknek az értéke nagy t esetén elhanyagolható lesz, kivéve ha $\omega_{fi} = \omega$ vagy $\omega_{fi} = -\omega$. Az első eset az abszorpciónak, míg a második az indukált emisszióknak felel meg. A két egyenlőség az átmenetekre vonatkozó Bohr-féle frekvenciatételt fejezi ki, azokra az esetekre, amikor a végső állapot magasabb, illetve alacsonyabb energiájú, mint a kezdeti állapot. A következőkben

külön tárgyaljuk a két tagot, mert az egyiknek csak abszorpciókor, míg a másiknak csak indukált emisszió alkalmából van lényeges értéke.

Abszorpcióra, egy adott, ω_{fi} -hez közeli körfrekvenciára az átmeneti valószínűség

$$|a_{\omega}^{(1)}|^2 = 2A_0^2(\omega)|M_{fi}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{fi}) \quad (4.99)$$

lesz. Itt felhasználtuk az előző alfejezetben bevezetett

$$F(t, \Delta\omega_{fi}) = \frac{1 - \cos \Delta\omega_{fi}t}{\Delta\omega_{fi}^2} \quad (4.100)$$

függvényt, esetünkben $\Delta\omega = \omega - \omega_{fi}$. A mátrixelem jelölését is egyszerűsítettük

$$M_{fi}(\omega) = \langle f | e^{i\mathbf{kr}} \hat{\epsilon} \nabla | i \rangle. \quad (4.101)$$

Feltételezve, hogy a hullámcsomagnak a különböző körfrekvenciájú összetevői nem koherensek, a hullámcsomag által keltett átmeneti valószínűség a fenti valószínűség ω szerinti integrálja lesz. (Nem lesz interferencia-tag.) Mivel az $|a_{\omega}^{(1)}|^2$ valószínűségnek az $F(t, \Delta\omega_{fi})$ függvény tulajdonságai miatt csak az ω_{fi} kis $\delta\omega$ környezetében van lényeges értéke, elegendő az ω szerinti integrált csak erre a kis intervallumra elvégezni:

$$|a^{(1)}|^2 = 2 \int_{\delta\omega} d\omega A_0^2(\omega) |M_{fi}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{fi}). \quad (4.102)$$

Hasonlóan az előző alfejezetben leírtakhoz, az A_0 és az $M_{fi}(\omega)$ értéke a $\delta\omega$ intervallumban állandónak tekinthető, míg az $F(t, \omega - \omega_{fi})$ integrálja kiterjeszhető $-\infty$ -től $+\infty$ -ig

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega F(t, \omega - \omega_{fi}) = \pi t. \quad (4.103)$$

Ennek alapján az átmeneti valószínűségre ezt kapjuk:

$$|a^{(1)}|^2 = 2\pi A_0^2(\omega_{fi}) |M_{fi}(\omega_{fi})|^2 t. \quad (4.104)$$

Az időegység alatti átmeneti valószínűség pedig

$$W_{fi} = 2\pi A_0^2(\omega_{fi}) |M_{fi}(\omega_{fi})|^2 \quad (4.105)$$

lesz.

Hasznos a fotonelnyelési hatáskeresztmetszetet is meghatározni. Alkalmazzuk a (4.29) definíciót egy szórócentrumra. Megszorozva a számlálót és a nevezőt egy foton ω_{fi} energiájával, a nevezőben a részecskefluxus helyett a sugárzás intenzitása fog szerepelni. Ennek képlete nemzetközi mértékrendszerben

$$I(\omega) = 2\varepsilon_0\omega^2cA_0^2(\omega), \quad (4.106)$$

míg atomi egységekben

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi}\omega^2cA_0^2(\omega). \quad (4.107)$$

Ennek alapján az időegység alatti átmeneti valószínűsége ezt írhatjuk:

$$W_{fi} = 4\pi^2 \frac{I(\omega_{fi})}{c\omega_{fi}^2} |M_{fi}(\omega_{fi})|^2. \quad (4.108)$$

A hatáskeresztmetszet az előbbiek szerint

$$\sigma_{fi} = \frac{\omega_{fi}W_{fi}}{I(\omega_{fi})} \quad (4.109)$$

lesz, ahol a számlálóban az egy atom által időegység alatt elnyelt energia szerepel. Behelyettesítve az átmeneti valószínűség (4.108) képletét, a foton elnyelési hatáskeresztmetszetére a következő képletet kapjuk:

$$\sigma_{fi} = \frac{4\pi\alpha}{\omega_{fi}} |M_{fi}(\omega_{fi})|^2, \quad (4.110)$$

ahol bevezettük az $\alpha = 1/c = 1/137$ finomszerkezeti állandót.

A számításokat teljesen hasonló módon végezhetjük el az indukált emisszióra is, amikor az atom végállapota alacsonyabb energiájú, mint a kezdeti állapota, és $\omega_{fi} \approx -\omega$. Az átmeneti valószínűségekre és a hatáskeresztmetszetre ugyanazt az értéket kapjuk, ha az átmenet ugyanazon két állapot között történik

$$W_{if} = W_{fi} \quad (4.111)$$

$$\sigma_{if} = \sigma_{fi}. \quad (4.112)$$

Hátra van még az $M_{fi}(\omega_{fi})$ mátrixelem kiszámítása a (4.101) képlet alapján. Sok gyakorlati esetben az $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ exponenciális függvényt érdemes Taylor-sorba fejteni:

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = 1 + (i\mathbf{k}\mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2 + \dots \quad (4.113)$$

Optikai spektrumban lejátszódó átmeneteknél a hullámszám $k = 2\pi/\lambda \sim 10^7 \text{ m}^{-1}$ nagyságrendű, míg az atomi méretek $r \sim 10^{-10} \text{ m}$ körüliek. Látható tartományba eső átmeneteknél tehát $\mathbf{k}\mathbf{r} \sim 10^{-3}$. Ez azt jelenti, hogy ilyen átmenetek esetén az $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ függvényt jó közelítéssel 1-gyel lehet helyettesíteni. Ezt az eljárást *dipól közelítésnek* nevezzük. Ez természetesen nem érvényes a nagyfrekvenciájú Röntgen-sugárzások esetén.

Dipól közelítésben a mátrixelem

$$M_{fi} = \hat{\epsilon} \langle f | \nabla | i \rangle = i \hat{\epsilon} \langle f | \dot{\mathbf{r}} | i \rangle, \quad (4.114)$$

ahol felhasználtuk elektron esetén az impulzusoperátor és a sebességoperátor közötti

$$-i\nabla = \dot{\mathbf{r}} \quad (4.115)$$

összefüggést. A fenti képletét a mátrixelemnek az úgynevezett Coulomb- vagy sebességmértékben írtuk fel.

Sokszor előnyös a mátrixelemet a hosszúságmértékben is felírni. Ehhez felhasználjuk a Heisenberg-egyenletet:

$$\dot{\mathbf{r}} = -i[\mathbf{r}, H^0], \quad (4.116)$$

vagyis

$$\begin{aligned} \langle f | \dot{\mathbf{r}} | i \rangle &= -i \langle f | \mathbf{r} H^0 - H^0 \mathbf{r} | i \rangle \\ &= -i(E_i - E_f) \langle f | \mathbf{r} | i \rangle \\ &= i\omega_{fi} \mathbf{r}_{fi}. \end{aligned} \quad (4.117)$$

Így az M_{fi} mátrixelemet az elektron helyzetvektorának \mathbf{r}_{fi} mátrixelemének segítségével fejezhetjük ki:

$$M_{fi} = -\omega_{fi} \hat{\epsilon} \mathbf{r}_{fi}. \quad (4.118)$$

Ennek a képletnek az alapján dipól közelítésben az átmeneti valószínűség

$$W_{fi} = 4\pi^2 \frac{I(\omega_{fi})}{c} |\hat{\epsilon} \mathbf{r}_{fi}|^2 \quad (4.119)$$

lesz. Az $\hat{\epsilon} \mathbf{r}_{fi}$ skaláris szorzat $\mathbf{r}_{fi} \cos \theta$ alakban is felírható, ahol θ az \mathbf{r} és az $\hat{\epsilon}$ által bezárt szög. Izotróp, polarizálatlan sugárzás esetén a fenti

szög véletlenszerűen változhat, és az átmeneti valószínűség átlagértéke minden lehetséges polarizációs irányra a $\cos^2 \theta$ minden térbeli irányra vett átlagértékével lesz arányos

$$\frac{1}{4\pi} \int d\Omega \cos^2 \theta = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3}. \quad (4.120)$$

Ennek alapján izotróp polarizálatlan sugárzás esetében az átmeneti valószínűség dipól közelítésben a

$$\overline{W}_{fi} = \frac{4\pi^2}{3} \frac{I(\omega_{fi})}{c} |\mathbf{r}_{fi}|^2 \quad (4.121)$$

alakba írható. Azért beszélünk dipól közelítésről, mert az \mathbf{r}_{fi} mátrixelemek arányosak az atomi elektron által keltett \mathbf{D} elektromos dipólus mátrixelemeivel

$$\mathbf{D}_{fi} = -\mathbf{r}_{fi}. \quad (4.122)$$

4.4.3. Spontán emisszió

Az eddigiekben az atom külső elektromágneses sugárzás által keltett elektronátmeneteit vizsgáltuk. A gyakorlatból tudjuk azonban, hogy egy gerjesztett állapotban található atom bizonyos idő után minden külső behatás nélkül átmegy valamely alacsonyabb energiájú állapotba, miközben egy fotont bocsát ki. Ez a spontán emisszió.

Az előbbi alfejezetben tárgyalt félklasszikus közelítés, amelyben az elektromágneses mezőt klasszikusan írtuk le, és nem vettük figyelembe annak kvantálását, nem alkalmas a spontán emisszió leírására. A félklasszikus közelítés csak nagy számú foton esetében érvényes, míg a spontán emisszióban egyetlen foton játszik szerepet. A kvantumelektrodinamika keretén belül (melynek tárgyalása meghaladja könyvünk kereteit) figyelembe vesszük az elektromágneses mező kvantálását is. Az abszorpcióra ugyanazt az átmeneti valószínűséget kapják, mint félklasszikusan, de az emisszió esetében a már ismert indukált emissziót kifejező tagon kívül megjelenik még egy, a spontán emisszió valószínűségét kifejező tag. Egy adott (θ, φ) irányba kibocsátott ω körfrekvenciájú foton esetében a spontán átmeneti valószínűségre a

$$W_{fi}^s(\omega, \Omega) = 4\pi^2 \frac{1}{V\omega_{fi}} |M_{fi}(\omega)|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad (4.123)$$

képlet érvényes, ahol V a térfogat, amelybe a foton kibocsátódhat. Ahhoz, hogy egy adott irányba kibocsátott fotonra vonatkozó átmeneti valószínűséget kapjunk meg, alkalmazzuk a (4.89) Fermi-féle aranyszabályt. Ennek alapján a fenti képletet megszorozzuk a $\rho_f(\omega)$ állapotsűrűséggel, és integrálunk az ω szerint. A tetszőleges V térfogatban az ω szerinti állapotsűrűség

$$\rho_f(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} \quad (4.124)$$

alakba írható. Az ω szerinti integrál a Dirac-féle $\delta(\omega - \omega_{fi})$ függvény miatt triviális lesz, és ezt kapjuk:

$$W_{fi}^s(\Omega) = \frac{1}{2\pi c^3} \omega_{fi} |M_{fi}(\omega_{fi})|^2. \quad (4.125)$$

Figyelembe véve mindkét lehetséges λ polarizációs irányt, és integrálva a teljes térszögére, megkapjuk az időegység alatti spontán $i \rightarrow f$ átmenet valószínűségét

$$W_{fi}^s = \frac{1}{2\pi c^3} \int d\Omega \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{fi} |M_{fi}^\lambda(\omega_{fi})|^2. \quad (4.126)$$

Dipól közelítésben, az előbbi alfejezetben leírt számítási módszert alkalmazva a spontán emisszió átmeneti valószínűségére a

$$W_{fi}^s = \frac{4}{3c^3} \omega_{fi}^3 |\mathbf{r}_{fi}|^2 \quad (4.127)$$

kifejezéshez jutunk. A \overline{W}_{fi} indukált, és a W_{fi}^s spontán átmenet valószínűségei közötti összefüggést az Einstein által megadott statisztikus módszer szerint is levezethetjük (D. Függelék).

Minél nagyobb egy adott $i \rightarrow f$ átmenet valószínűsége, annál nagyobb lesz egy adott spektrumban az i állapotból történő többi átmenethez viszonyítva az illető színképvonal intenzitása. Az átmeneti valószínűségen kívül az intenzitás természetesen az illető i energiaszint populációjától is függ.

Egy gerjesztett állapot átlagos élettartama az $i \rightarrow f$ átmenetre nézve

$$\tau_{i \rightarrow f} = \frac{1}{W_{fi}^s} \quad (4.128)$$

lesz. Ha figyelembe veszünk minden lehetséges úton történő legerjesztődést az i állapotból, akkor a szint átlagos élettartamára ezt kapjuk:

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_f W_{fi}^s}, \quad (4.129)$$

ahol minden lehetséges f végállapotra kell összegeznünk. Ha az $i \rightarrow f$ átmenetek optikailag mind tiltottak (mint pl. a hidrogénatom $2s$ állapota esetén), az élettartam dipól közelítésben végtelen. A gyakorlatban a hidrogén $2s$ szintjének átlagos élettartama $0,143$ s, mert két foton egyidejű kibocsátása útján átkerülhet az alapállapotba. Az ilyen, igen hosszú élettartamú gerjesztett állapotokat metastabil állapotoknak nevezzük.

A. FÜGGELÉK

A $\langle \psi_I(\mathbf{R}_1)\psi'_I(\mathbf{R}_2) | H | \psi_J(\mathbf{R}_1)\psi'_J(\mathbf{R}_2) \rangle$ TÍPUSÚ MÁTRIXELEMÉK KISZÁMÍTÁSA HÉLIUMSZERŰ IONOK ESETÉN

Legyen ψ_i és ψ_j gömbszimmetrikus potenciálban számított, normált, egyelektron hullámfüggvény. Ekkor a hullámfüggvény orbitális része az $Y_{l_i m_i}$, illetve $Y_{l_j m_j}$ gömbfüggvények segítségével írható le

$$\begin{aligned}\psi_i(\mathbf{r}) &= R_i(r)Y_{l_i m_i}(\theta, \varphi) \\ \psi_j(\mathbf{r}) &= R_j(r)Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi),\end{aligned}\tag{A.1}$$

ahol $R_i(r)$ és $R_j(r)$ a radiális hullámfüggvény. A mátrixelemben szereplő H operátor a héliumszerű ion két elektronjának a Hamilton-operátora

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.\tag{A.2}$$

A fenti kifejezésben r_1 és r_2 a két elektron magtól való távolságát jelenti, míg r_{12} a két elektron egymástól való távolságát.

A címben szereplő mátrixelem a következőképpen bontható fel:

$$\begin{aligned}\langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | H | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle &= \\ &= \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | -\frac{\nabla_1^2}{2} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | -\frac{\nabla_2^2}{2} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &- \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_1} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_2} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &+ \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle.\end{aligned}\tag{A.3}$$

Az első négy tagban az operátor csak az egyik elektron koordinátájára hat, így a másik elektron koordinátája szerinti integrál különválasztható, és egy egyszerű átfedési integrál lesz. Ha az egyelektron hullámfüggvények ortonormált rendszert képeznek, akkor ezen átfedési integrálok értéke nulla vagy egy lesz

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2)|H|\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2)\rangle &= \\
&= \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)|-\frac{\nabla_1^2}{2}|\psi_j(\mathbf{r}_1)\rangle\delta_{i'j'} + \langle \psi'_i(\mathbf{r}_2)|-\frac{\nabla_2^2}{2}|\psi'_j(\mathbf{r}_2)\rangle\delta_{ij} \\
&- \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)|\frac{1}{r_1}|\psi_j(\mathbf{r}_1)\rangle\delta_{i'j'} - \langle \psi'_i(\mathbf{r}_2)|\frac{1}{r_2}|\psi'_j(\mathbf{r}_2)\rangle\delta_{ij} \\
&+ \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2)\rangle. \tag{A.4}
\end{aligned}$$

Az $1/r_k$, $k = 1, 2$ operátorokat tartalmazó integrálok könnyen kiszámíthatók, mivel az operátor csak a radiális koordinátákra hat

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i(\mathbf{r}_k)|\frac{1}{r_k}|\psi_j(\mathbf{r}_k)\rangle &= \int_0^\infty r_k^2 dr_k R_i^*(r_k)\frac{1}{r_k}R_j(r_k) \\
&\times \int d\hat{\mathbf{r}}_k Y_{l_i m_i}^*(\hat{\mathbf{r}}_k)Y_{l_j m_j}(\hat{\mathbf{r}}_k) \\
&= \int_0^\infty r_k^2 dr_k R_i^*(r_k)\frac{1}{r_k}R_j(r_k)\delta_{l_i l_j}\delta_{m_i m_j}. \tag{A.5}
\end{aligned}$$

$\hat{\mathbf{r}}_k$ -val jelöltük az \mathbf{r}_k vektor szögeit, vagyis a (θ_k, φ_k) együttest. A gömbfüggvények ortogonalitása és normálása következtében a szögek szerinti integrált azonnal el lehetett végezni. A radiális integrál kiszámítási módszere attól függ, hogy milyen alakú a radiális hullámfüggvény. Ha ezt numerikusan adjuk meg, vagy bonyolult analitikus alakja van, úgy a radiális integrált numerikusan számítjuk ki. Néhány egyszerű esetben az integrál analitikusan is elvégezhető. Például ha a radiális hullámfüggvényt $-\alpha/r_k$ alakú Coulomb-potenciálban számítjuk ki (hidrogénszerű hullámfüggvények), és feltételezzük, hogy $i = j$, akkor a radiális integrál analitikusan kiszámítható, és értéke

$$\int_0^\infty r_k^2 dr_k R_i^*(r_k)\frac{1}{r_k}R_i(r_k) = \frac{\alpha}{n^2} \tag{A.6}$$

lesz, ahol n az R_i radiális hullámfüggvényt jellemző főkvantumszám.

A $-\nabla_k^2/2$ mozgási energia operátor mátrixelemei közvetlenül is kiszámíthatók, de sokszor előnyösebb visszavezetni valamely potenciál mátrix-elemeire. Ha a ψ_i hullámfüggvények a $-\nabla_k^2/2 + V(r_k)$ operátor sajátfüggvényei E_i sajátértékekkel, akkor

$$\begin{aligned} \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | -\frac{\nabla_k^2}{2} | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle &= \\ &= \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | -\frac{\nabla_k^2}{2} + V(r_k) | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle - \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | V(r_k) | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle \\ &= \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | E_j | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle - \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | V(r_k) | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle \\ &= E_j \delta_{ij} - \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | V(r_k) | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Ha a potenciál sajátosan $-\alpha/r_k$ Coulomb-típusú, akkor az energia sajátértéke $-\alpha^2/2n^2$ lesz, és a potenciál mátrixeleme az előbb ismertetett (A.5) módszerrel számítható ki:

$$\langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | -\frac{\nabla_k^2}{2} | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle = -\frac{\alpha^2}{2n_j^2} \delta_{ij} + \alpha \langle \psi_i(\mathbf{r}_k) | \frac{1}{r_k} | \psi_j(\mathbf{r}_k) \rangle. \quad (\text{A.8})$$

Vizsgáljuk meg most már a két elektron kölcsönhatását tartalmazó, az (A.4) kifejezés utolsó tagjának kiszámítási módszerét. Előnyös az $1/r_{12}$ potenciált sorbafejteni a Legendre-polinomok szerint [22]

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (\text{A.9})$$

ahol θ a két elektron \mathbf{r}_1 és \mathbf{r}_2 helyzetvektora által közrezárt szög, míg $r_{<}$ és $r_{>}$ az r_1 és r_2 közül jelentik a kisebb illetve nagyobb értéket. A fenti sorfejtést az $1/r_{12}$ potenciál multipólus-sorfejtésének nevezzük. Az $l=0$ tag a monopól tag, az $l=1$ a dipól, az $l=2$ a kvadrupól és így tovább.

Annak érdekében, hogy a két elektron koordinátái szerint külön-külön tudjunk integrálni, a $P_l(\cos \theta)$ Legendre-polinomot a gömbfüggvények segítségével fejezzük ki [22]:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (\text{A.10})$$

Ennek alapján a multipólus-sorfejtés a gömbfüggvényekkel is felírható:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (\text{A.11})$$

Az előbbi sorfejtés és az (A.2) képlet felhasználásával az (A.4) kifejezés $1/r_{12}$ potenciált tartalmazó mátrixelem kiszámításánál a radiális és az orbitális (szögek szerinti) integrálok különválaszthatók:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle &= \\
&= \sum_l \frac{4\pi}{2l+1} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_i^*(r_1) R_j(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_i^*(r_2) \frac{r_2^l}{r_2^{l+1}} R_j'(r_2) \\
&\quad \times \sum_m \int Y_{l_i m_i}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_j m_j}(\hat{\mathbf{r}}_1) d\hat{\mathbf{r}}_1 \\
&\quad \times \int Y_{l_i' m_i'}^*(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l_j' m_j'}(\hat{\mathbf{r}}_2) d\hat{\mathbf{r}}_2. \quad (\text{A.12})
\end{aligned}$$

Bebizonyítható, hogy három gömbfüggvény szorzatának integrálja a teljes térszögre a következő eredményt adja [22]:

$$\int Y_{l_a m_a}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_b m_b}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_c m_c}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \sqrt{\frac{(2l_b+1)(2l_c+1)}{4\pi(2l_a+1)}} C_{l_b 0 l_c 0}^{l_a 0} C_{l_b m_b l_c m_c}^{l_a m_a}, \quad (\text{A.13})$$

ahol C -vel a megfelelő Clebsch–Gordan-együtthatókat jelöltük. Ahhoz, hogy a fenti szögek szerinti integrál nullától különbözzék, az \mathbf{l}_a impulzusmomentum az \mathbf{l}_b és \mathbf{l}_c vektoriális összege kell hogy legyen, amely azt jelenti, hogy

$$m_a = m_b + m_c, \quad (\text{A.14})$$

és a három orbitális kvantumszámnak ki kell elégítenie a háromszög-egyenlőtlenséget

$$|l_a - l_c| \leq l_b \leq l_a + l_c \quad (\text{A.15})$$

az a , b és c indexek bármely permutációjára. Ezen kívül még a $C_{l_b 0 l_c 0}^{l_a 0}$ Clebsch–Gordan-együttható csak akkor különbözik nullától, ha $l_a + l_b + l_c$ páros.

A fenti feltételek az (A.11) sorfejtés által behozott végtelen összeget a gyakorlatban csak egy vagy néhány tagra redukálják. Sőt, azt is megszabják, hogy az $1/r_{12}$ mátrixeleme sok esetben nulla lesz. Figyelembe véve a fentieket, csak akkor kapunk nullától különböző mátrixelemet, ha

$$m_j - m_i = m_i' - m_j' \quad (\text{A.16})$$

$$|l'_i - l'_j| \leq l_i + l_j \quad (\text{A.17})$$

$$|l_i - l_j| \leq l'_i + l'_j \quad (\text{A.18})$$

$$l_i + l_j + l'_i + l'_j \quad \text{páros.} \quad (\text{A.19})$$

Ezekben az esetekben a mátrixelemre a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} & \langle \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi'_i(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(\mathbf{r}_1)\psi'_j(\mathbf{r}_2) \rangle = \\ & = \sum_{l=\max\{|l_i-l_j|, |l'_i-l'_j|\}}^{\min\{l_i+l_j, l'_i+l'_j\}} \int_0^\infty dr_1 r_1^2 R_i^*(r_1) R_j(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 R_i^*(r_2) \frac{r_2^l}{r_2^{l+1}} R'_j(r_2) \\ & \times \sqrt{\frac{(2l_i+1)(2l'_j+1)}{(2l_j+1)(2l'_i+1)}} C_{l0l_i0}^{l_j0} C_{l0l'_j0}^{l'_i0} \sum_{m_i m_j m'_i m'_j} C_{l, m_j - m_i, l_i m_i}^{l_j m_j} C_{l m_j - m_i, l'_j m'_j}^{l'_i m'_i} \quad (\text{A.20}) \end{aligned}$$

A radiális integrálokat, a radiális hullámfüggvények konkrét alakjától függően, analitikusan vagy numerikusan végezzük el.

B. FÜGGELÉK

A SLATER-DETERMINÁNS ÉS AZ IMPULZUSMOMENTUM

Legyen $\hat{\mathbf{L}}$ az elektronrendszer teljes orbitális momentumának operátora, $\hat{\mathbf{S}}$ a teljes spin operátor, \hat{L}_z és \hat{S}_z pedig ezen operátorok O_z irányú komponensei. Be lehet bizonyítani, hogy az \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 és \hat{S}_z operátorok mind felcserélhetők a rendszer nemrelativisztikus (1.46) Hamilton-operátorával, amely a spin-pálya kölcsönhatásokat nem tartalmazza. Ebből következik, hogy ezeknek az operátoroknak közös sajátfüggvényrendszerük van, tehát a Hartree–Fock-módszernél használt ϕ próbafüggvény sajátfüggvénye kell hogy legyen a fenti impulzusmomentum-operátoroknak

$$\hat{L}^2\phi = L(L+1)\phi \quad (\text{B.1})$$

$$\hat{L}_z\phi = M_L\phi \quad (\text{B.2})$$

$$\hat{S}^2\phi = S(S+1)\phi \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{S}_z\phi = M_S\phi. \quad (\text{B.4})$$

A (1.61) alakú Slater-determinánsok sok esetben nem teljesítik a fenti követelményeket. Mivel ezeket a ϕ_1 determinánsokat az egyes elektronok spinorbitáljaiból építettük fel, ezek az egy elektronra vonatkozó impulzusmomentum-operátoroknak sajátfüggvényei

$$\hat{l}_i^2\phi_1 = l_i(l_i+1)\phi_1 \quad (\text{B.5})$$

$$\hat{l}_{iz}\phi_1 = m_{il}\phi_1 \quad (\text{B.6})$$

$$\hat{s}_i^2 \phi_1 = s_i(s_i + 1)\phi_1 \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{s}_{iz} \phi_1 = m_{is} \phi_1, \quad (\text{B.8})$$

ahol $i = \overline{1, N}$, ha N az elektronok száma. Ahhoz, hogy a ϕ_1 Slater-determinánsokból olyan hullámfüggvényeket építsünk fel, melyek a teljes impulzusmomentumok sajátfüggvényei, meg kell valósítanunk az áttérést az egyelektron-impulzusmomentum-reprezentáció és a teljes impulzusmomentum-reprezentáció között. Ez az áttérés az impulzusmomentumok csatolása segítségével lehetséges.

Tekintsünk először egy egyszerű, két részecskéből álló rendszert, ahol a két részecske impulzusmomentumát jellemző kvantumszám l_1 és l_2 , a teljes impulzusmomentumé L . A rendszer impulzusmomentum-állapotát egyrészecske reprezentációban az $|l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}\rangle$ vektorral jellemezhetjük, amely megfelel egy Slater-determinánsnak. Teljes impulzusmomentum-reprezentációban az állapot az $|l_1 l_2 L M_L\rangle$ vektorral írható le, mely általában nem felel meg egy Slater-determinánsnak, viszont teljesíti a (B.1)–(B.4) feltételeket. Az áttérést egyik reprezentációról a másikra a következőképpen valósítjuk meg:

$$\begin{aligned} |l_1 l_2 L M_L\rangle &= \sum_{m_{l1} m_{l2}} |l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}\rangle \langle l_1 m_{l1} l_2 m_{l2} | l_1 l_2 L M_L\rangle \\ &= \sum_{m_{l1} m_{l2}} C_{l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}}^{L M_L} |l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Itt felhasználtuk azt, hogy a $|l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}\rangle \langle l_1 m_{l1} l_2 m_{l2} |$ projektorok minden lehetséges m_{l1} és m_{l2} mágneses kvantumszám szerinti összege az $m_{l1} + m_{l2} = M_L$ feltétel mellett éppen az $|l_1 l_2 L M_L\rangle$ vektor által generált altérre projektál, tehát nem változtatja meg ezt a vektort. A megjelenő átfedési integrálokra bevezettük a szokásos $C_{l_1 m_{l1} l_2 m_{l2}}^{L M_L}$ jelölést. Ezek a számok a jól ismert Clebsch–Gordan-együtthatók.

Természetesen, egy két elektronból álló rendszer esetén a spinek csatolását is figyelembe kell vennünk, ezért a teljes L és S impulzusmomentum-reprezentáció és az egyelektron-reprezentáció közötti áttérés a következőképpen valósítható meg:

$$|l_1 l_2 L S M_L M_S\rangle = \sum_{m_{l_1} m_{l_2}} \sum_{m_{s_1} m_{s_2}} C_{l_1 m_{l_1} l_2 m_{l_2}}^{L M_L} C_{s_1 m_{s_1} s_2 m_{s_2}}^{S M_S} \times |l_1 m_{l_1} l_2 m_{l_2} s_1 m_{s_1} s_2 m_{s_2}\rangle, \quad (\text{B.10})$$

ahol természetesen $s_1 = s_2 = 1/2$.

Több elektront tartalmazó rendszer esetén a már meghatározott L, M_L , valamint az S, M_S impulzusmomentumokhoz hozzá kell csatolni a következő elektron megfelelő orbitális illetve spin-impulzusmomentumait. Így páronkénti csatolással a teljes rendszer impulzusmomentum-állapota előállítható. Általában a végső állapot tulajdonságai függenek attól hogy milyen sorrendben, és milyen közbenső állapotokon keresztül végeztük a csatolást. Ezért például három elektron egy lehetséges összecsatolása nyomán létrejött állapotot a következőképpen jelöljük:

$$|l_1 l_2 (L_{12}) l_3 L s_1 s_2 (S_{12}) s_3 S M_L M_S\rangle, \quad (\text{B.11})$$

ahol L_{12} -vel és S_{12} -vel jelöltük az első két elektron összecsatolt orbitális momentumát, illetve spinjét.

Ha az atom, amelynek elektronrendszerére a reprezentációváltást megvalósítjuk, alapállapotban található, akkor az S (a Hund-szabály értelmében) és a lehetőségekhez képest az L maximális értéket vesz fel. Ha az adott állapotra az M_L és az M_S csak egyféleképpen állítható elő az m_{l_i} és az m_{s_i} kvantumszámok összegeként, akkor a sorfejtés csak egy tagot fog tartalmazni. Ilyen eset az, amikor $|M_L| = L$ és $|M_S| = S$, ha az S -nek és az L -nek maximális értékük van. Ide tartozik a telített héjak esete is, amikor az L és az S csak egyféle értéket vehet fel, vagyis 0-t.

Végül, ha a spin-pálya kölcsönhatást figyelembe vesszük, az L és az S mennyiséget kell összekapcsolnunk a J teljes impulzusnyomatékká

$$|L S J M_J\rangle = \sum_{M_L M_S} C_{L M_L S M_S}^{J M_J} |L M_L S M_S\rangle. \quad (\text{B.12})$$

C. FÜGGELÉK

TÖBBLÉPÉSES MÓDSZEREK A MÁSODRENDŰ LINEÁRIS DIFFERENCIÁLEGYENLETEK MEGOLDÁSÁRA

Tekintsük a következő másodrendű lineáris differenciálegyenlet-rendszert:

$$y'' + a(x)y' + b(x)y + c(x) = 0. \quad (\text{C.1})$$

A fenti képletben y jelenti a keresett függvények oszlopmatrixát

$$y = \begin{bmatrix} y^1 \\ y^2 \\ \vdots \\ y^m \end{bmatrix}, \quad (\text{C.2})$$

míg a $a(x)$, $b(x)$ és a $c(x)$ az egyenletek x -től függő együtthatóinak mátrixa

$$a(x) = \begin{bmatrix} a^{11} & a^{12} & \dots & a^{1m} \\ a^{21} & a^{22} & \dots & a^{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a^{m1} & a^{m2} & \dots & a^{mm} \end{bmatrix}$$

$$b(x) = \begin{bmatrix} b^{11} & b^{12} & \dots & b^{1m} \\ b^{21} & b^{22} & \dots & b^{2m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b^{m1} & b^{m2} & \dots & b^{mm} \end{bmatrix}; \quad c(x) = \begin{bmatrix} c^1 \\ c^2 \\ \vdots \\ c^m \end{bmatrix}. \quad (\text{C.3})$$

A fenti kifejezésekben m az ismeretlen függvények, illetve a rendszert alkotó differenciálegyenletek számát jelenti. A továbbiakban a műveleteket a fenti mátrixokkal végezzük, nem foglalkozunk külön az egyes elemekkel. Természetesen egy egyszerűsített differenciálegyenlet esetén minden mátrix egyetlen elemre redukálódik.

Amint az a differenciálegyenletek numerikus megoldásánál szokásos, ki kell jelölnünk a rácpontokat, vagyis azokat az x_i pontokat, ahol a függvényeket meg akarjuk határozni. Legyen ezek eloszlása egyenletes, és a differenciálegyenlet-rendszer megoldását kezdjük az x_0 pontból. h -val jelölve a lépést, amellyel a megoldást végezzük,

$$x_i = x_0 + ih. \quad (\text{C.4})$$

Numerikus módszerek alkalmazása esetén nem tudunk végtelen kis mennyiségekkel dolgozni. Ezért egy g függvény dg differenciálja helyett vezessük be az elsőrendű centrális differenciát, amelyet a h lépés alapján határozunk meg

$$\delta g_i = g\left(x_i + \frac{h}{2}\right) - g\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \equiv g_{i+\frac{1}{2}} - g_{i-\frac{1}{2}}, \quad (\text{C.5})$$

ahol a $g(\alpha h)$ helyett bevezettük az egyszerűsített g_α jelölést.

A függvény második centrális differenciája az elsőrendű differencia differenciája lesz

$$\begin{aligned} \delta^2 g_i &= \delta \delta g_i = \delta(g_{i+\frac{1}{2}} - g_{i-\frac{1}{2}}) \\ &= g_{i+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} - g_{i+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} - (g_{i-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} - g_{i-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}) \\ &= g_{i+1} - 2g_i + g_{i-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

Egy másik hasznos operátor, amelyet bevezetünk, a μ átlagoló operátor

$$\mu g_i = \frac{1}{2}(g_{i+\frac{1}{2}} + g_{i-\frac{1}{2}}). \quad (\text{C.7})$$

Látható, hogy a δ és μ egymás utáni alkalmazása a

$$\mu\delta g_i = \frac{1}{2}(g_{i+1} - g_{i-1}) \quad (\text{C.8})$$

eredményt adja. Ha meghatározzuk a μ^2 hatását egy tetszőleges g függvényre az x_i helyen

$$\begin{aligned} \mu^2 g_i &= \mu \left[\frac{1}{2}(g_{i+\frac{1}{2}} + g_{i-\frac{1}{2}}) \right] \\ &= \frac{1}{4}(g_{i+1} + 2g_i + g_{i-1}), \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

majd az eredményt összehasonlítjuk a δ^2 kifejezésével, egy általános összefüggést kapunk a két operátor között

$$\mu^2 = 1 + \frac{\delta^2}{4}. \quad (\text{C.10})$$

Vizsgáljuk meg most a differenciálegyenletekben előforduló $D \equiv d/(dx)$ deriválási operátor és a véges differenciák közötti kapcsolatot. A $g(x_i + h)$ -t és a $g(x_i - h)$ -t fejtsük Taylor-sorba az x_i körül:

$$\begin{aligned} g_{i+1} &\equiv g(x_i + h) \\ &= g_i + \frac{1}{1!} Dg_i h + \frac{1}{2!} D^2 g_i h^2 + \frac{1}{3!} D^3 g_i h^3 + \dots \\ &= e^{hD} g_i \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

$$\begin{aligned} g_{i-1} &\equiv g(x_i - h) \\ &= g_i - \frac{1}{1!} Dg_i h + \frac{1}{2!} D^2 g_i h^2 - \frac{1}{3!} D^3 g_i h^3 + \dots \\ &= e^{-hD} g_i. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Felhasználva a (C.8) összefüggést, a következő formális kapcsolatot kapjuk a deriválási és a véges differenciákat kifejező operátorok között:

$$\begin{aligned} \mu\delta g_i &= \frac{1}{2}(g_{i+1} - g_{i-1}) \\ &= \frac{1}{2}(e^{hD} - e^{-hD})g_i = \text{sh}(hD)g_i \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

$$\mu\delta = \text{sh}(hD) \quad (\text{C.14})$$

$$hD = \text{arcsh}(\mu\delta). \quad (\text{C.15})$$

Felhasználva az

$$\operatorname{arcsch} x = x - \frac{x^3}{6} + \frac{3x^5}{40} - \dots \quad (\text{C.16})$$

Taylor-sorfejtést, felírhatjuk hogy

$$hD = \mu\delta - \frac{\mu^3\delta^3}{6} + \frac{3\mu^5\delta^5}{40} - \dots \quad (\text{C.17})$$

Figyelembe véve a (C.10) összefüggést, kiküszöbölhetjük a μ magasabb hatványait

$$hD = \mu \left(\delta - \frac{\delta^3}{6} + \frac{\delta^5}{30} - \dots \right). \quad (\text{C.18})$$

A fenti kifejezést négyzetre emelve megkapjuk a másodrendű deriválási operátor sorfejtését. Felhasználva ismét a (C.10) kifejezést, a μ operátor teljesen kiküszöbölhető

$$\begin{aligned} h^2 D^2 &= \mu^2 \left(\delta - \frac{\delta^3}{6} + \frac{\delta^5}{30} - \dots \right)^2 \\ &= \left(1 + \frac{\delta^2}{4} \right) \left(\delta^2 - \frac{\delta^4}{3} + \frac{\delta^6}{15} + \frac{\delta^6}{36} - \dots \right) \\ &= \delta^2 - \frac{\delta^4}{12} + \frac{\delta^6}{90} - \dots \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Visszatérve most már a megoldandó (C.1) egyenletrendszerünkhöz, azt az x_{k+1} pontban a D deriválási operátor segítségével írjuk fel:

$$D^2 y_{k+1} + a_{k+1} D y_{k+1} + b_{k+1} y_{k+1} + c_{k+1} = 0. \quad (\text{C.20})$$

Beszorozva h^2 -tel, figyelembe véve a deriválási operátoroknak (C.18) és (C.19) sorfejtéseit, a következő egyenlethez jutunk:

$$\left(\delta^2 - \frac{\delta^4}{12} + \dots \right) y_{k+1} + \mu \left(\delta - \frac{\delta^3}{6} + \dots \right) y_{k+1} + h^2 b_{k+1} y_{k+1} + h^2 c_{k+1} = 0. \quad (\text{C.21})$$

Felhasználva a (C.6) és a (C.8) összefüggéseket, ezt kapjuk:

$$y_{k+2} - 2y_{k+1} + y_k + \frac{h}{2} a_{k+1} (y_{k+2} - y_k) + h^2 b_{k+1} y_{k+1} + h^2 c_{k+1} = 0, \quad (\text{C.22})$$

ahol elhagytuk a δ^4 -nel vagy $\mu\delta^3$ -nal arányos és a magasabbrendű tagokat. Innen kifejezve az y_{k+2} -t, megkapjuk a Fox–Goodwin differenciálegyenlet-megoldó módszer algoritmusát

$$y_{k+2} = \left(1 + \frac{h}{2}a_{k+1}\right)^{-1} \left[-\left(1 - \frac{h}{2}a_{k+1}\right)y_k + (2 - h^2b_{k+1})y_{k+1} - h^2c_{k+1}\right]. \quad (\text{C.23})$$

Amint az elhanyagolt tagok rendjéből kiderül, a módszer hibája $\delta^4 y_{k+1}$ -gyel, vagy más szóval az y függvény negyedik deriváltjával arányos.

Az előbbinél jóval kisebb hibát ad a Numerov-módszer, amelyet olyan másodrendű differenciálegyenletek megoldására alkalmazhatunk, ahol az elsőrendű deriváltak nem szerepelnek az egyenletekben, vagyis $a(x) \equiv 0$. Ekkor a (C.1) egyenlet a következőképpen alakul:

$$D^2 y_{k+1} + b_{k+1} y_{k+1} + c_{k+1} = 0. \quad (\text{C.24})$$

Beszorozva ezt h^2 -tel, és felhasználva a levezetett (C.19) sorfejtést ezt kapjuk:

$$\left(\delta^2 - \frac{\delta^4}{12} + \frac{\delta^6}{90} - \dots\right) y_{k+1} + h^2 b_{k+1} y_{k+1} + h^2 c_{k+1} = 0. \quad (\text{C.25})$$

Ha az egyenletet beszorozzuk $(1 + \delta^2/12)$ -vel, a δ^4 tag eltűnik. A sorfejtésben a δ hatodik hatványáig tartva meg a tagokat a

$$\begin{aligned} \left(\delta^2 + \frac{\delta^6}{240} - \dots\right) y_{k+1} + h^2 b_{k+1} y_{k+1} + \frac{h^2 \delta^2}{12} b_{k+1} y_{k+1} \\ + h^2 c_{k+1} + \frac{h^2 \delta^2}{12} c_{k+1} = 0 \end{aligned} \quad (\text{C.26})$$

egyenlethez jutunk.

Felhasználjuk a (C.6) egyenletet:

$$\delta^2 g_{k+1} = g_{k+2} - 2g_{k+1} + g_k, \quad (\text{C.27})$$

és behelyettesítjük

$$\begin{aligned} y_{k+2} - 2y_{k+1} + y_k + h^2 b_{k+1} y_{k+1} + \frac{h^2}{12} (b_{k+2} y_{k+2} - 2b_{k+1} y_{k+1} + b_k y_k) \\ + h^2 c_{k+1} + \frac{h^2}{12} (c_{k+2} - 2c_{k+1} + c_k) + \left(\frac{\delta^6}{240} - \dots\right) y_{k+1} = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.28})$$

Innen kifejezzük az y_{k+2} -t, és így megkapjuk a Numerov rekurencia-össze-
függést:

$$y_{k+2} = \left(1 + \frac{h^2}{12}b_{k+2}\right)^{-1} \left[\left(2 - \frac{5h^2}{6}b_{k+1}\right)y_{k+1} - \left(1 + \frac{h^2}{12}b_k\right)y_k - \frac{h^2}{12}(c_{k+2} + 10c_{k+1} + c_k) \right] + \varepsilon_{k+2}. \quad (\text{C.29})$$

A fenti kifejezésben ε_{k+2} azt a δ^6 és magasabb rendű tagokat tartalmazza, amelyeket a számításnál el szoktunk hanyagolni

$$\varepsilon_{k+2} = - \left(1 + \frac{h^2}{12}b_{k+2}\right)^{-1} \left(\frac{\delta^6}{240} - \dots\right) y_{k+1}. \quad (\text{C.30})$$

Ennek vezető tagja h^6 -nal és az $y(x)$ hatodrendű deriváltjával arányos, vagyis:

$$\varepsilon_{k+2} \approx \frac{h^{(6)}}{240} y^{(6)}(\chi), \quad (\text{C.31})$$

ahol χ egy tetszőleges érték az $[x_k, x_{k+2}]$ intervallumból.

D. FÜGGELEK

AZ EINSTEIN-FÉLE EGYÜTTHATÓK A SUGÁRZÁS ELNYELÉSÉRE ÉS KIBOCSÁTÁSÁRA

Legyenek a és b egy atom nem elfajult állapotai, $E_b > E_a$. Tételezzük fel, hogy ilyen típusú egyforma atomok egy zárt térben hőmérsékleti egyensúlyban található T hőmérsékleten az $\omega_{ab} = E_b - E_a$ körfrekvenciájú, $\rho(\omega_{ba})$ energiasűrűségű elektromágneses sugárzással. Az időegység alatti abszorpciók száma arányos lesz az a állapotban található atomok N_a számával és a sugárzás energiasűrűségével

$$\frac{dN_{ba}}{dt} = B_{ba}N_a\rho(\omega_{ba}), \quad (\text{D.1})$$

ahol B_{ba} az Einstein-féle elnyelési együttható.

A $b \rightarrow a$ legerjesztődés végbemehet spontánul vagy az elektromágneses sugárzás által indukáltan. A legerjesztődések száma időegység alatt így

$$\frac{dN_{ab}}{dt} = A_{ab}N_b + B_{ab}N_b\rho(\omega_{ba}) \quad (\text{D.2})$$

lesz, ahol A_{ab} a spontán emisszióra vonatkozó, míg B_{ab} az indukált emisszióra vonatkozó Einstein-féle együtthatók, N_b pedig a b állapotban található atomok száma. Az A_{ab} együttható nem más, mint a W_{ab}^s időegység alatti spontán átmeneti valószínűség. Egyensúly esetén

$$\frac{dN_{ba}}{dt} = \frac{dN_{ab}}{dt}, \quad (\text{D.3})$$

ahonnan

$$\frac{N_a}{N_b} = \frac{A_{ab} + B_{ab}\rho(\omega_{ba})}{B_{ba}\rho(\omega_{ba})}. \quad (\text{D.4})$$

Ugyanakkor tudjuk, hogy állandó térfogaton és T hőmérsékleten megvalósuló termikus egyensúly esetén érvényes a Boltzmann-féle eloszlás a két energiaszinten található atomok számára

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{-\frac{E_a - E_b}{kT}} = e^{\frac{\omega_{ba}}{kT}}, \quad (\text{D.5})$$

ahol k a Boltzmann-állandó. A fenti két képletből kifejezzük a sugárzás energiasűrűségét

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{A_{ab}}{B_{ba}e^{\frac{\omega_{ba}}{kT}} - B_{ab}}, \quad (\text{D.6})$$

amit összehasonlítunk a Planck-féle sugárzási törvényből kapottal

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\frac{\omega_{ba}}{kT}} - 1}. \quad (\text{D.7})$$

A két kifejezés akkor lesz ekvivalens minden lehetséges ω_{ba} frekvenciára és T hőmérsékletre, ha

$$B_{ba} = B_{ab} \quad (\text{D.8})$$

$$A_{ab} = \frac{\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ab}. \quad (\text{D.9})$$

Az első összefüggés ugyanazt jelenti, amit a (4.111) összefüggésben felírtunk, vagyis hogy az abszorpció és az indukált emisszió valószínűség megegyezik. A második képlettel pedig bebizonyítottuk a spontán emisszió valószínűségének (4.127) képletét, figyelembe véve az indukált emisszió valószínűségének (4.121) kifejezését és azt, hogy:

$$I(\omega_{ba}) = c\rho(\omega_{ba}). \quad (\text{D.10})$$

SZAKIRODALOM

- [1] ABRAMOVITZ, M.–STEGUN, I.A.: *Handbook of Mathematical Functions*. Dover, NY, 1965.
- [2] BETHE, H.A.–JACKIW, R.W.: *Intermediate Quantum Mechanics*. W.A. Benjamin, Inc., NY, 1968.
- [3] BRANSDEN, B.H.–JOACHAIN, C.J.: *Fizica atomului și a moleculei*. Editura Tehnică, București, 1999.
- [4] CLEMENTI, E.–ROETTI, C.: *At. Data Nucl. Data Tables* **14** (1974) 177.
- [5] CONDON, E.U.–SHORTLEY, G.H.: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge University Press, 1953.
- [6] FROESE-FISCHER, Ch.: *The Hartree–Fock Method for Atoms*. John Wiley & Sons, NY, 1977.
- [7] GOLDING, R.M.: *Applied Wave Mechanics*. D. Van Nostrand Company Ltd, London, 1969
- [8] GOSWAMI, A.: *Quantum Mechanics*. Wm. C. Brown Publishers, 1992.
- [9] IXARU, L.Gr.: *Metode numerice pentru ecuații diferențiale cu aplicații*. Editura Academiei, București, 1977.

- [10] LANDAU, L.D.–LIFSIC, E.M.: *Elméleti fizika III. – Kvantummechanika*. Tankönyvkiadó Budapest, 1978.
- [11] MacKEOWN, P.K.–NEWMAN, D.J.: *Computational Techniques in Physics*. IOP Publishing Ltd, Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [12] MARX György: *Kvantummechanika*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971.
- [13] McGUIRE, J.H.: *Electron Correlation Dynamics in Atomic Collisions*. Cambridge University Press, 1997.
- [14] MESSIAH, A.: *Mecanică cuantică I-II*. Editura științifică București, 1973.
- [15] NAGY Károly: *Kvantummechanika*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1981.
- [16] NAGY László: *Atomfizika*. Erdélyi Tankönyvtanács, Kolozsvár, 1999.
- [17] NAGY L.–McGUIRE, J.H.–VÉGH L.–SULIK B.–STOLTERFOHT, N.: *Time ordering in atomic collisions*. J. Phys. B **30** (1997) 1239.
- [18] NAGY L.: *Two-electron processes in fast collisions with charged particles*. Nucl. Instr. Meth. B **124** (1997) 271.
- [19] NAGY L.: *Multi-electron processes in atomic collisions – theory*. Nucl. Instr. Meth. B **154** (1999) 123.
- [20] PRESS, W.H. – TEUKOLSKY, S.A. – VETTERLING, W.T. – FLANERRY, B.P.: *Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1992.
- [21] SLATER, J.C.: *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill Book Company, NY, 1968
- [22] VARSHALOVICH D.A.–MOSKALEV A.N.–KHERSONSKII V.K.: *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.

ABSTRACT

The theoretical calculation of the atomic properties is necessary in several practical cases. The obtained data are extremely useful for the determination of the composition of distant stars or cosmic clouds, the pollution level of the air or water, or of some important properties of new materials, drugs, and biomaterials, or even of the human body (by nuclear magnetic resonance or electron spin resonance). The exact knowledge on atomic and molecular data is very important for the realisation of the planned fusion reactor.

In principle, the determination of these properties is done by solving the Schrödinger or the Dirac equation for the atom, depending on the nonrelativistic or relativistic framework. However, in practice, these basic equations of the quantum mechanics have exact analytical solutions only for the hydrogen atom. In the case of many-electron atoms we have to apply different approximate methods. Often the solution is achieved by using numerical methods.

This book deals with some of the most important approximate and numerical methods in atomic physics. In the first part, the stationary states of the atoms are investigated, while in the second part the time-dependent processes and the electron transitions are studied. The two main approximate methods in atomic physics, the variational and perturbational methods are discussed in the first two chapters. In addition to the analytical approximate calculations, often the applying of numerical methods is needed, for example in the case of the widely used Hartree–Fock method. The third chapter discusses the solving of second-order differential equations, especially that of the Schrödinger equation. The fourth chapter describes the electron transitions induced by charged particles and electromagnetic radiation in the framework of time-dependent perturbation theory.

I recommend this book to those interested in atomic physics calculations.

REZUMAT

Calcularea teoretică a proprietăților atomice este necesară în multe aplicații practice. Datele obținute sunt extrem de folositoare pentru determinarea compoziției stelelor îndepărtate, a nivelului de poluare al aerului sau al apei, anumite proprietăți ale materialelor noi, ale medicamentelor, ale biomaterialelor sau chiar și ale organismului uman (prin rezonanță magnetică nucleară sau rezonanță electronică de spin). Cunoașterea datelor atomice și moleculare este indispensabilă și pentru realizarea reactorului de fuziune nucleară.

În principiu determinarea acestor proprietăți se poate realiza prin rezolvarea ecuației Schrödinger în cazul nerelativist sau a ecuației Dirac în cazul relativist. Însă, în practică, aceste ecuații de bază ale mecanicii cuantice se pot rezolva în mod analitic și exact numai pentru atomul de hidrogen. În cazul atomilor cu mai mulți electroni suntem obligați să introducem metode de aproximare. Soluția de multe ori se obține numai prin metode numerice.

Cartea de față tratează metodele de aproximație și numerice folosite în fizica atomică. În prima parte ne ocupăm de stările staționare ale atomilor, iar în a doua parte studiem procese care se derulează în timp, și anume tranzițiile electronice. Primele două capitole tratează cele mai utilizate metode de aproximare în fizica atomică: metoda variațională și cea perturbativă. Pe lângă calculele analitice aproximative, de multe ori, ca în cazul binecunoscutei metode Hartree–Fock, suntem obligați să folosim și metode numerice. În al treilea capitol sunt discutate metodele de rezolvare ale ecuațiilor diferențiale de ordinul doi, în primul rând ale ecuației Schrödinger. Capitolul patru descrie tranzițiile electronice induse de particule încărcate și radiația electromagnetică în cadrul teoriei perturbative dependente de timp.

Recomand această carte tuturor celor interesați de calcule în fizica atomică.