

Sokrészecske-rendszerek

- **Előző előadás:** kvantummechanika alapelvei egyetlen részecskét tartalmazó rendszerekben
- **Atomok és molekulák tárgyalása:** sok részecskét kell kezelni egyszerre

- Az N db. részecskét tartalmazó rendszerekben a részecskéknél nincs önálló állapotuk, a rendszer egyetlen hullámfüggvénnyel jellemezhető:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, m_{s1}, x_2, y_2, z_2, m_{s2}, \dots, x_N, y_N, z_N, m_{sN}, t)$$

spinkoordináták

vagy $\Psi(1, 2, \dots, N, t)$

Sokrészecske-rendszerek

- Annak a valószínűsége, hogy az egyes részecskék egyidejűleg a koordinátáik köré írt $dV = dV_1 \cdot dV_2 \cdot \dots \cdot dV_N$ térfogatban tartózkodnak:

$$\Psi^*(1, 2, \dots, N, t) \Psi(1, 2, \dots, N, t) dV$$

- Az **állapotegyenlet** (Schrödinger-egyenlet) alakja:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j \Psi + V \Psi$$

Laplace-operátor: a j -edik részecske térkoordinátái szerinti differenciálás

a részecskék összes kölcsönhatási energiája

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

Sokrészecske-rendszerek

- Annak a valószínűsége, hogy az egyes részecskék egyidejűleg a koordinátáik köré írt $dV = dV_1 \cdot dV_2 \cdot \dots \cdot dV_N$ térfogatban tartózkodnak:

$$\Psi^*(1, 2, \dots, N, t) \Psi(1, 2, \dots, N, t) dV$$

- Az **állapotegyenlet** (Schrödinger-egyenlet) alakja:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j \Psi + V \Psi$$

- A **stacionárius Schrödinger-egyenlet:**

$$-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j \Psi + V \Psi = E \Psi$$

Sokrészecske-rendszerek

- A sokrészecske-rendszerek stacionárius Schrödinger-egyenletének a megoldása általában bonyolult

- Közelítő megoldások kellene, pl. a variációs módszer
- A megfelelő Hamilton-operátor:

$$E_0 = \frac{\int \Psi_0^* H \Psi_0 dV}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dV}$$

$$H = -\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j + V$$

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV}$$

- A **stacionárius Schrödinger-egyenlet:**

$$-\sum_{j=1}^N \frac{\hbar^2}{2\mu_j} \Delta_j \Psi + V \Psi = E \Psi$$

Az atomok szerkezete

- Az atomokat és ionokat felépítő elemi részecskéik:

	proton	neutron	elektron
tömeg (kg)	1,67262 · 10 ⁻²⁷	1,67493 · 10 ⁻²⁷	9,10939 · 10 ⁻³¹
töltés (C)	1,60218 · 10 ⁻¹⁹ (e)	0	-1,60218 · 10 ⁻¹⁹ (-e)

Tömegszám Vegyjel Töltés
Z-Rendszám

- **Atommag** mérete: 10⁻¹⁵ m (magfizika, magkémia)
- **Elektronburok** (kvantummechanika):
 - az atommagot pontszerű pozitív töltésnek tekintik
 - az atommag az atom tömegközéppontjához képest gyakorlatilag mozdulatlan)

Hidrogénszerű atomi részecskék

pl.: H, He⁺, Li²⁺, Be³⁺, U⁹¹⁺

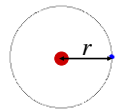
- Ze töltésű **mag**
- egyetlen elektron

- A **mag** és az **elektron** kölcsönhatását a **Coulomb-potenciál** írja le:

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

- Az elektron mozgását leíró stacionárius Schrödinger-egyenlet: a vákuum permittivitása (8,85419 · 10⁻¹² J⁻¹C²m⁻¹)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E \Psi$$

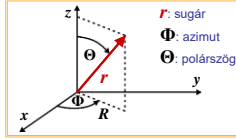


Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$



Az elektron mozgását leíró stacionárius Schrödinger-egyenlet:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi = E\Psi$$

Gömbi polárkoordinátákkal közelítés nélkül megoldható:

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

$$R_{n,l}(r) = -N_{n,l} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

radiális hullámfüggvény

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

$$N_{n,l} = \left[\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{2l+3} \right]^{1/2}$$

$$R_{n,l}(r) = -N_{n,l} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

radiális hullámfüggvény

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

$$L_q^s(\xi) = \frac{d^s}{d\xi^s} \left[e^\xi \frac{d^q}{d\xi^q} (\xi^q e^{-\xi}) \right]$$

asszociált Laguerre-polinom

$$R_{n,l}(r) = -N_{n,l} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

radiális hullámfüggvény

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

$$\text{Bohr-sugár: } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

$$R_{n,l}(r) = -N_{n,l} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

radiális hullámfüggvény

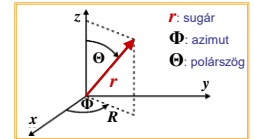
$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$



u.a. mint a gömbfelületen mozgó részecske hullámfüggvénye $Y_{l,m} = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \Theta) e^{im\Phi}$
szögfüggő hullámfüggvény

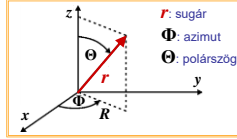
$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$



$$P_l^{|m|}(\xi) = (2^l l!)^{-1} (1 - \xi^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{d\xi^{|m|}} (\xi^2 - 1)^l$$

asszociált Legendre-polinom

u.a. mint a gömbfelületen mozgó részecske hullámfüggvénye $Y_{l,m} = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \Theta) e^{im\Phi}$
 (szögfüggő hullámfüggvény)

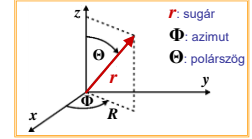
$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$



$$N_{l,m} = \left[\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{4\pi(l-|m|)!} \right]^{1/2}$$

normálási tényező

u.a. mint a gömbfelületen mozgó részecske hullámfüggvénye $Y_{l,m} = N_{l,m} P_l^{|m|}(\cos \Theta) e^{im\Phi}$
 (szögfüggő hullámfüggvény)

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

Konvenció a $\Psi_{n,l,m}$ hullámfüggvények jelölésére:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{marad a szám}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{→ } s, p, d, f, \dots$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \quad \text{alsó indexbe (ha kell)}$$

$$E_n = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2} \text{ és } \Psi_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\Theta, \Phi)$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

Konvenció a $\Psi_{n,l,m}$ hullámfüggvények jelölésére:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad \text{marad a szám}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{→ } s, p, d, f, \dots$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l \quad \text{alsó indexbe (ha kell)}$$

$$\Psi_{1,0,0} \quad \rightarrow \quad 1s$$

$$\Psi_{2,0,0} \quad \rightarrow \quad 2s$$

$$\Psi_{2,1,1} \quad \rightarrow \quad 2p_{+1}$$

$$\Psi_{2,1,-1} \quad \rightarrow \quad 2p_{-1}$$

$$\Psi_{2,1,0} \quad \rightarrow \quad 2p_0$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

Hidrogénszerű részecskék pályáinak radiális hullámfüggvénye:

$$R_{n,l}(r) = -N_{n,l} r^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_0}\right) L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$$

radiális hullámfüggvény

pálya	radiális hullámfüggvény
1s	$R_{1,0} = 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0)$
2s	$R_{2,0} = [(Z/a_0)^{3/2} (2 - Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)] / 2^{3/2}$
2p	$R_{2,1} = [(Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0)] / (2 \cdot 6^{3/2})$
3s	$R_{3,0} = [2(Z/a_0)^{3/2} (27 - 18Zr/a_0 + 2(Zr/a_0)^2) \exp(-Zr/3a_0)] / (81 \cdot 3^{3/2})$
3p	$R_{3,1} = [4(Z/a_0)^{3/2} (6Zr/a_0 - (Zr/a_0)^2) \exp(-Zr/3a_0)] / (81 \cdot 6^{3/2})$
3d	$R_{3,2} = [4(Z/a_0)^{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0)] / (81 \cdot 3^{3/2})$

Hidrogénszerű atomi részecskék

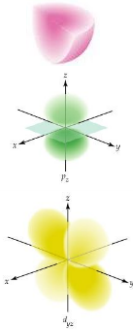
pálya szögfüggő (anguláris) hullámfüggvény

pálya	szögfüggő (anguláris) hullámfüggvény
s	$Y_{0,0} = (1/4\pi)^{1/2}$
p_z	$Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \Theta$
p_x	$Y_{1,\cos \Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \cos \Phi$
p_y	$Y_{1,\sin \Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \sin \Phi$
d_{z^2}	$Y_{2,0} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \Theta - 1)$
d_{xz}	$Y_{2,\cos \Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \cos \Phi$
d_{yz}	$Y_{2,\sin \Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \sin \Phi$
$d_{x^2-y^2}$	$Y_{2,\cos 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \cos 2\Phi$
d_{xy}	$Y_{2,\sin 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \sin 2\Phi$

Valós atomi pályákhoz a komplex $Y_{l,m}$ függvények valós kombinációit (azaz $Y_{l,\cos m\Phi}$ és $Y_{l,\sin m\Phi}$) használjuk:

Hidrogénszerű atomi részecskék

pálya	szögletől függő (anguláris) hullámfüggvény
s	$Y_{0,0} = (1/4\pi)^{1/2}$
p_z	$Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \Theta$
p_x	$Y_{1,\cos\Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \cos \Phi$
p_y	$Y_{1,\sin\Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \sin \Phi$
d_{z^2}	$Y_{2,0} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \Theta - 1)$
d_{xz}	$Y_{2,\cos\Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \cos \Phi$
d_{yz}	$Y_{2,\sin\Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \sin \Phi$
$d_{x^2-y^2}$	$Y_{2,\cos 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \cos 2\Phi$
d_{xy}	$Y_{2,\sin 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \sin 2\Phi$



Hidrogénszerű atomi részecskék










pálya	szögletől függő (anguláris) hullámfüggvény
s	$Y_{0,0} = (1/4\pi)^{1/2}$
p_z	$Y_{1,0} = (3/4\pi)^{1/2} \cos \Theta$
p_x	$Y_{1,\cos\Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \cos \Phi$
p_y	$Y_{1,\sin\Phi} = (6/8\pi)^{1/2} \sin \Theta \sin \Phi$
d_{z^2}	$Y_{2,0} = (5/16\pi)^{1/2} (3 \cos^2 \Theta - 1)$
d_{xz}	$Y_{2,\cos\Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \cos \Phi$
d_{yz}	$Y_{2,\sin\Phi} = (30/8\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \sin \Phi$
$d_{x^2-y^2}$	$Y_{2,\cos 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \cos 2\Phi$
d_{xy}	$Y_{2,\sin 2\Phi} = (30/32\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \sin 2\Phi$

Egy energiaértékhez










$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$$

hullámfüggvény tartozik (ilyen fokú a degeneráció)










Hidrogénszerű atomi részecskék

	$n = 1$	<p>Egy energiaértékhez</p> $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ <p>hullámfüggvény tartozik (ilyen fokú a degeneráció)</p>
  		
    		

Hidrogénszerű atomi részecskék

	$n = 2$	<p>Egy energiaértékhez</p> $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ <p>hullámfüggvény tartozik (ilyen fokú a degeneráció)</p>
  		
    		

Hidrogénszerű atomi részecskék

	$n = 3$	<p>Egy energiaértékhez</p> $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ <p>hullámfüggvény tartozik (ilyen fokú a degeneráció)</p>
  		
    		

Hidrogénszerű atomi részecskék

Az elektron jellemzésére jól használható a radiális sűrűségfüggvény:

$$P_{n,l}(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$

(annak a valószínűsége, hogy az n, l kvantumszámokkal jellemzett elektron az r sugarú, dr vastagságú gömbhéjon tartózkodik)

Az R sugarú gömb belsejében való tartózkodás valószínűsége:

$$w = \int_0^R P_{n,l}(r) dr$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

- Az elektron jellemzésére jól használható a **radiális sűrűségfüggvény**:

$$P_{n,l}(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$

(annak a valószínűsége, hogy az n, l kvantumszámokkal jellemzett elektron az r sugarú, dr vastagságú gömbhéjon tartózkodik)

- Az R sugarú gömb belsejében való tartózkodás valószínűsége:

$$w = \int_0^R P_{n,l}(r) dr$$

Az $1s$ pálya esetén:

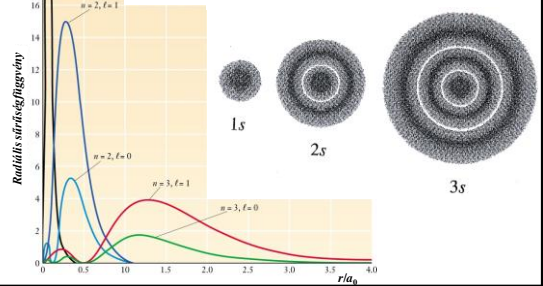
$$P_{1,0}(r) = r^2 4 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr/a_0} \rightarrow r_{\max} = \frac{a_0}{Z}$$

H-atom: $r_{\max} = a_0$

Hidrogénszerű atomi részecskék

- Az elektron jellemzésére jól használható a **radiális sűrűségfüggvény**:

$$P_{n,l}(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$



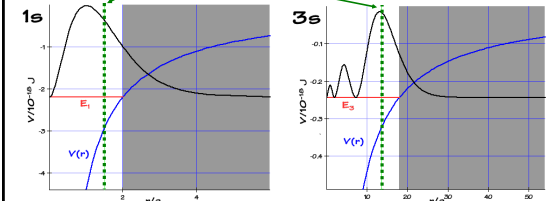
Hidrogénszerű atomi részecskék

- Az elektron jellemzésére jól használható a **radiális sűrűségfüggvény**:

$$P_{n,l}(r) = r^2 |R_{n,l}(r)|^2$$

és a **magtól való átlagos távolság**:

$$\bar{r}_{n,l} = \int_0^{\infty} P_{n,l}(r) r dr$$



Hidrogénszerű atomi részecskék

A hidrogénszerű atomok spektruma:

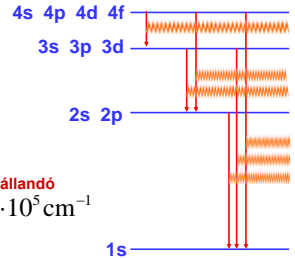
- Az $n_2 \rightarrow n_1$ (ahol $n_2 > n_1$) elektronátmenetnél kisugárzott C sebességű foton energiája megegyezik a kiindulási- és végállapot energiájának a különbségével

- A foton hullámhossza:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_{\infty} = \frac{\mu Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 1,09737 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Rydberg-állandó



Hidrogénszerű atomi részecskék

A hidrogénszerű atomok spektruma:

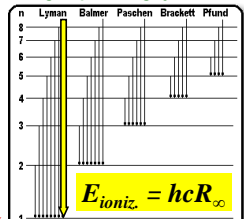
- Az $n_2 \rightarrow n_1$ (ahol $n_2 > n_1$) elektronátmenetnél kisugárzott C sebességű foton energiája megegyezik a kiindulási- és végállapot energiájának a különbségével

- A foton hullámhossza:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$R_{\infty} = \frac{\mu Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 1,09737 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

Rydberg-állandó



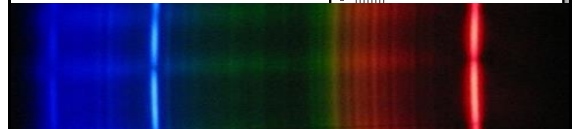
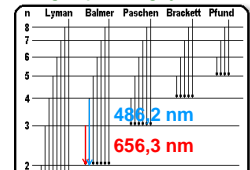
Hidrogénszerű atomi részecskék

A hidrogénszerű atomok spektruma:

- Az $n_2 \rightarrow n_1$ (ahol $n_2 > n_1$) elektronátmenetnél kisugárzott C sebességű foton energiája megegyezik a kiindulási- és végállapot energiájának a különbségével

- A foton hullámhossza:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$



Hidrogénszerű atomi részecskék

- Az elektron mag körüli mozgásából származó impulzusmomentum (u.n. pálya-impulzusmomentum) abszolút értéke:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

- az impulzusmomentum z-komponense:

$$L_z = m\hbar$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

- Az elektron mag körüli mozgásából származó impulzusmomentum (u.n. pálya-impulzusmomentum) abszolút értéke:

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$$

- az impulzusmomentum z-komponense:

$$L_z = m\hbar$$

- A tapasztalat szerint az elektronnak van olyan impulzusmomentuma is (u.n. saját-impulzusmomentum vagy spin), mely nem a mag körüli mozgásból származik, hanem az elektron belső sajátossága.

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ és } S_z = m_s\hbar$$

ahol $s = \frac{1}{2}$ (spinkvantszám)

$m_s = \pm \frac{1}{2}$ (spinállapotok)

α és β (spinfüggvények)

Az elektron teljes hullám-függvénye (a spinállapot-tól is függően):

$$\Psi_{n,l,m,\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m}\alpha$$

$$\Psi_{n,l,m,-\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m}\beta$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

Egy energiaértékhez

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$

hullámfüggvény tartozik (ilyen fokú a degeneráció)

$$|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \text{ és } S_z = m_s\hbar$$

ahol $s = \frac{1}{2}$ (spinkvantszám)

$m_s = \pm \frac{1}{2}$ (spinállapotok)

α és β (spinfüggvények)

Az elektron teljes hullám-függvénye (a spinállapot-tól is függően):

$$\Psi_{n,l,m,\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m}\alpha$$

$$\Psi_{n,l,m,-\frac{1}{2}} = \Psi_{n,l,m}\beta$$

Hidrogénszerű atomi részecskék

- Spinje nem csak az elektronnak van
- A spinkvantszámokban feles spinű részecskéket fermionoknak, az egész spinűeket bozonoknak nevezük.



Satyendra Nath Bose (1894-1974)

foton
 α -részecske



Enrico Fermi (1901-1954)

elektron
proton
neutron

$$m_s = -s, -(s-1), \dots, (s-1), s \text{ (spinállapotok)}$$

Többelektronos atomi részecskék

- A rendszer stacionárius Schrödinger-egyenlete:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) \right] \Psi = E\Psi$$

Z: rendszám

N: elektronok száma

elektron távolsága a magtól

két elektron távolsága

- Csak közelítő módszerekkel lehet megoldani

- Megfelelően bonyolult (sok paraméter tartalmazó) variációs próbafüggvényekkel egyszerű rendszerekre jó közelítés érhető el

- Az elektronszerkezet egységes és szemléletes tárgyalását a független-részecske-közelítés teszi lehetővé.

Többelektronos atomi részecskék

Legegyszerűbb függetlenrészecske-közelítés

- Feltételezzük, hogy az N számú elektron egymással való kölcsönhatása elhanyagolható.

- Az elektronokat N számú, egymástól független, egyrészecskes Schrödinger-egyenlettel lehet leírni.

- Az i-edik elektronnra pl.:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{r_i} \right) \right] \Psi_i(i) = E_i \Psi_i(i)$$

(Mintha a hidrogénszerű atom pályáira megfelelő számú elektront tennénk.)

- Az (n, l, m, m_s) kvantumszámokkal jellemzett elektron

hullámfüggvénye:

$$\Psi_{n,l,m,m_s} = \varphi_{n,m,l} \sigma_{m_s}$$

elektronpálya
(spinpálya)

atómi pálya

spinfüggvény

Többelektronos atomi részecskék

Legegyszerűbb függetlenrészecske-közelítés

- Egy atomban nem lehetnek olyan elektronok, amelyeknek mind a négy kvantumszáma megegyezik.
- Egy atomi pályán max. 2 elektron lehet (Pauli-elv).

$$\begin{array}{lll} n = 1, 2, 3, 4, \dots & K, L, M, N, \dots & \text{Héj} \\ l = 0, 1, 2, 3, \dots & s, p, d, f, \dots & \text{Alhéj} \end{array}$$

Elektronkonfiguráció: megadja, hogy az egyes alhéjakon hány elektron van (pl.: Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$)

- Az atom teljes hullámfüggvénye az egyelektron-hullámfüggvények szorzata: $\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)$

- A teljes energia az egyelektron-energiák összege:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N$$

- **Energiamínimum elve:** a legkisebb energiájú konfiguráció az alapállapot.

Többelektronos atomi részecskék

Függetlenrészecske-közelítés:
Hartree-féle SCF (Self-Consistent Field) -módszer

- A többirészecskes Schrödinger-egyenletet megint egyrészecske-egyenletekre bontjuk, de az elektronok kölcsönhatását is figyelembe vesszük.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N) \quad (\text{u.a. mint az előző esetben})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{Z}{r_i} \right) + v_i(r_i) \right] \Psi_i(i) = E_i \Psi_i(i)$$

az i -edik elektronnak a többivel való kölcsönhatásából származó potenciális energia

$$v_i(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\Psi_j(j)|^2}{r_{ij}} dV_j \quad \text{ahol } i = 1, 2, \dots, N$$

Többelektronos atomi részecskék

Függetlenrészecske-közelítés:
Hartree-féle SCF (Self-Consistent Field) -módszer

- A - j -edik elektron mozgásából származó töltésselhő átlagos sűrűsége:

$$-e |\Psi_j(j)|^2$$

- Osszuk fel gondolatban a töltésselhőt kis, dV_j térfogatú részecskére.
- Egy ilyen térfogatrészben $-e |\Psi_j(j)|^2 dV_j$ töltés (ponttöltés) van.
- Ez az i -edik elektronra nézve $e^2 |\Psi_j(j)|^2 / (4\pi\epsilon_0 r_{ij})$ elektrosztatikus potenciális energiát jelent.
- A j -edik elektron teljes töltésselhőjétől származó potenciális energiát a ponttöltések hatásának összegzésével (integrálással) számolhatjuk.

$$v_i(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int \frac{|\Psi_j(j)|^2}{r_{ij}} dV_j \quad \text{ahol } i = 1, 2, \dots, N$$

Többelektronos atomi részecskék

Függetlenrészecske-közelítés:
Hartree-féle SCF (Self-Consistent Field) -módszer

- A Schrödinger-egyenletet itt iterációs úton szokás megoldani:

1. Kezdeti lépésben a számolni kívánt Ψ_1, \dots, Ψ_N hullámfüggvényeket hidrogénszerű pályákkal közelítjük,
2. kiszámoljuk a $v_i(r_i)$ potenciálokat és megoldjuk a Schrödinger-egyenletet,
- ...
- Az eljárást addig folytatjuk, amíg az egymást követő iterációs lépésekben ugyanazt a Ψ_1, \dots, Ψ_N együttest nem kapjuk.

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)$$

$$E = \int \Psi^* H \Psi dV$$

Többelektronos atomi részecskék

Függetlenrészecske-közelítés:
Hartree-Fock-féle SCF-módszer

- Az atom teljes hullámfüggvényét determináns-alakban veszi fel,
- próbálja figyelembe venni az elektronok megkülönböztethetetlen voltát.
- Feles spinű részecskék hullámfüggvénye csak antiszimmetrikus lehet (Pauli-elv általános megfogalmazása):

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = -\Psi(2, 1, \dots, N)$$

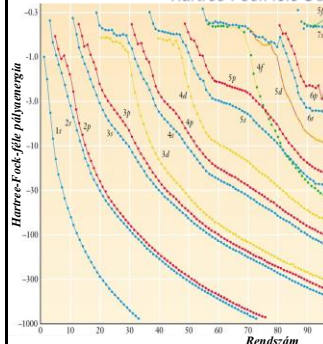
Slater-determináns:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = c \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_2(1) & \dots & \Psi_N(1) \\ \Psi_1(2) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(N) & \Psi_2(N) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- Zárthéjú rendszerek (nemesgázatomok, alkálifém-ionok) hullámfüggvénye egyetlen Slater-determinánsból áll.

Többelektronos atomi részecskék

Függetlenrészecske-közelítés:
Hartree-Fock-féle SCF-módszer



- A számolás minden atomra és ionra elvégezhető,
- a teljes energia relatív hibája 1% körül,
- ez a vegyértékhez energia-változásainak nagyságrendjébe esik,
- az így megállapított ionizációs és gerjesztési energiák nem túl pontosak.