

Fizikai mennyiségek, állapotok

Atomok és molekulák fizikai mennyiségeihez rendelt operátorok

A kvantummechanika mint matematikai modell alapvető építőelemei a rendszer leírására szolgáló fizikai mennyiségekhez rendelt operátorok. Mint azt a kvantummechanika posztulátumaiban rögzítettük ezek az operátorok a megfelelő klasszikus mechanikai mennyiségekből állnak elő oly módon, hogy az impulzust (p) és koordinátát (q) a megfelelő operátorral helyettesítjük a klasszikus fizikai mennyiséget definiáló $O(p, q)$ függvényben

$$\hat{O} = O(\hat{p}, \hat{q}) \quad (0.1)$$

Egyrészecske operátorok

Tekintsünk egy N részecskéből álló rendszert. Jelölje részecskék koordinátáit $\hat{\mathbf{r}}_i$, az impulzusát $\hat{\mathbf{p}}_i$ és a spinmomentumát $\hat{\mathbf{s}}_i$. A rendszer leírására szolgáló $\hat{O}_1$ operátor egyrészecske operátor, ha előáll

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{o}_1^{(i)}(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{s}}_i) \quad (0.2)$$

ahol $\hat{o}_1^{(i)}$ csak egyetlen részecske koordinátájától és impulzusától (pálya és spinmomentumától) függ.

A leggyakrabban előforduló egyrészecske operátorok:

- *Teljes impulzus*

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i \quad (0.3)$$

- *Teljes kinetikai energia*

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{m_i}. \quad (0.4)$$

- *Potenciális energia*, ami a rendszernek a környezetével való kölcsönhatását írja le

$$V^K = \sum_{i=1}^N v_i(\hat{\mathbf{r}}_i). \quad (0.5)$$

- *Teljes pályamomentum*

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i, \quad (0.6)$$

ahol $\hat{\mathbf{l}}_i = \hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i$.

- *Teljes spinmomentum*

$$\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i \quad (0.7)$$

- *Teljes impulzusmomentum*

$$\hat{\mathbf{J}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{j}}_i, \quad \hat{\mathbf{j}}_i = \hat{\mathbf{l}}_i + \hat{\mathbf{s}}_i \quad (0.8)$$

Kétrészecske operátorok

Az N részecske rendszerünk leírására szolgáló $\hat{O}_2$ operátor kétrészecske operátor, ha előáll az alábbi formában

$$\hat{O}_2 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N o_2^{(ij)}(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{s}}_i, \hat{\mathbf{r}}_j, \hat{\mathbf{p}}_j, \hat{\mathbf{s}}_j) \quad (0.9)$$

A legfontosabb ilyen operátor a részecskék közötti belső kölcsönhatás potenciális energia operátora, ami a részecskék közötti távolságtól függ

$$V^B = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N v_{ij}(|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|). \quad (0.10)$$

Ilyen például a Q_i töltésű részecskék közötti Coulomb kölcsönhatás potenciális energia operátora

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^N \frac{Q_i Q_j}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}. \quad (0.11)$$

A Hamilton operátor

A teljes energia operátora, vagy más néven a Hamilton operátor fontos szerepet játszik a kvantummechanikában. Alakja nem-relativisztikus esetben a következő:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}^B + \hat{V}^K. \quad (0.12)$$

Atomok és molekulák kvantummechanikai állapotai

A kvantummechanikában az azonos részecskék megkülönböztetésére nincs mód. A klasszikus mechanikában a kezdeti állapot ismeretében bármikor megadhatjuk a részecske állapotát, ami lehetővé teszi két vagy több részecske folyamatos megkülönböztetését. A kvantummechanikabeli megkülönböztethetlenség abból adódik, hogy a helyet és az impulzust nem lehet egyszerre szórásmentesen mérni így a klasszikus azonosítási eljárás nem működik. Az alábbiakban megvizsgáljuk, hogy milyen következményekkel jár ez egy N részecske rendszer állapotaira nézve.

Két azonos részecske ($N = 2$)

Jelölje $\hat{\Lambda}_1$ ($\hat{\Lambda}_2$) a 1-es (2-es) részecskét jellemző egyszerre mérhető fizikai mennyiségek operátorainak teljes rendszerét (CSCO). A hozzájuk tartozó sajátértékek legyenek λ_1, λ_2 . Tegyük fel továbbá, hogy $\hat{\Lambda}_1, \hat{\Lambda}_2$ a kétrészecske rendszer CSCO-ja is. A rendszer állapotterének bázisvektorai így $|\lambda_1, \lambda_2\rangle$ alakban írhatók. A részecskék megkülönböztethetlensége miatt az összes fizikai mennyiség operátorának olyannak kell lennie, hogy alakja ne változzon meg akkor, ha a két részecskét felcseréljük. Matematikailag ez azt jelenti, hogy ha a $\hat{P}_{21}$ operátort a következő módon definiáljuk

$$\hat{P}_{21} |\lambda_1, \lambda_2\rangle = |\lambda_2, \lambda_1\rangle, \quad (0.13)$$

(azaz a $\hat{P}_{12}$ operátor a két részecskét felcseréli), akkor ez az operátor felcserélhető lesz a rendszer tetszőleges fizikai mennyiségét leíró operátorral így a Hamilton operátorral is.

$$H\hat{P}_{21} = \hat{P}_{21}H,$$

ami azt jelenti, hogy létezik közös sajátállapot rendszerük, azaz a rendszer stacionárius állapotai a $\hat{P}_{21}$ operátor sajátállapotai is egyben.

Vizsgáljuk meg $\hat{P}_{21}$ sajátállapotait

$$\hat{P}_{21} |\psi\rangle = p |\psi\rangle, \quad (0.14)$$

ahol p és $|\psi\rangle$ a $\hat{P}_{21}$ sajátértéke és sajátállapota. Hattassuk az egyenlet mindkét oldalára újra a $\hat{P}_{21}$ operátort

$$\begin{aligned} \underbrace{\hat{P}_{21}^2}_{1} |\psi\rangle &= p \underbrace{\hat{P}_{21}}_{p|\psi\rangle} |\psi\rangle \\ |\psi\rangle &= p^2 |\psi\rangle \end{aligned}$$

azaz

$$p^2 = 1; \quad p = \pm 1.$$

A $+1$ sajátértékhez tartozó sajátállapot a részecskék cseréjére nem változik, *szimmetrikus*, míg a -1 -hez tartozó előjelet vált, *antiszimmetrikus*. Természetesen nem minden függvény rendelkezik határozott szimmetria tulajdonsággal, azaz sorolható be a fenti két csoport valamelyikébe. Könnyen belátható, hogy a

$$\begin{aligned} \hat{S}_2 &= \frac{1}{2} (1 + \hat{P}_{21}), \\ \hat{A}_2 &= \frac{1}{2} (1 - \hat{P}_{21}), \end{aligned}$$

szimmetrizáló illetve antiszimmetrizáló operátorok segítségével a kétrészecske rendszerhez tartozó Hilbert tér tetszőleges $|f(1,2)\rangle$ elemének előállíthatjuk a szimmetrikus vagy antiszimmetrikus komponensét.

$$\begin{aligned}
|f_S(1, \hat{2})\rangle = S_2 |f(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} \left(|f(1, 2)\rangle + \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle \right) = \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle + |f(2, 1)\rangle) \\
|f_A(1, 2)\rangle = \hat{A}_2 |f(1, 2)\rangle &= \frac{1}{2} \left(|f(1, 2)\rangle - \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle \right) = \frac{1}{2} (|f(1, 2)\rangle - |f(2, 1)\rangle)
\end{aligned}$$

Vizsgáljuk meg, hogy valóban rendelkeznek-e a megfelelő szimmetriával ezek az állapotok

$$\begin{aligned}
\hat{P}_{21} |f_S(\hat{1}, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (\hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle + \overbrace{\hat{P}_{21}^2}^1 |f(1, 2)\rangle) = |f_S(1, 2)\rangle, \\
\hat{P}_{21} |f_A(\hat{1}, 2)\rangle &= \frac{1}{2} (\hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle - \overbrace{\hat{P}_{21}^2}^1 |f(1, 2)\rangle) = -|f_A(1, 2)\rangle.
\end{aligned}$$

Azaz mindkét esetben a megfelelő szimmetria tulajdonságot kapjuk. Adjuk össze a szimmetrikus és antiszimmetrikus komponenseket

$$|f_S(1, 2)\rangle + |f_A(1, 2)\rangle = \frac{1}{2} \left(|f(1, 2)\rangle + \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle \right) + \frac{1}{2} \left(|f(1, 2)\rangle - \hat{P}_{21} |f(1, 2)\rangle \right) = |f(1, 2)\rangle,$$

azaz a szimmetrikus és antiszimmetrikus komponensek visszaadják az $|f(1, 2)\rangle$ függvényt. Minden kétrészecske állapot felbontható szimmetrikus és antiszimmetrikus komponensek összegére.

Kettőnél több azonos részecske ($N > 2$)

Ha a rendszerünk kettőnél több részecskét tartalmaz akkor is igaz, hogy azok tetszőleges felcserélése nem okozhat változást az elméletből származtatott fizikai kijelentésekben.

Ahhoz, hogy az N részecskés esetet vizsgálhassuk általánosítsuk párcsere operátorunkat a következő módon. Legyen

$$\hat{\mathcal{P}}_\alpha = \begin{pmatrix} 1, & 2, \dots & N \\ \alpha_1 & \alpha_2 \dots & \alpha_N \end{pmatrix} \quad \alpha = 1, \dots, N!$$

permutációs operátor, ami a részecskék eredeti sorrendjét $(1, 2, \dots, N)$ úgy változtatja meg, hogy $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N)$ -et kapjunk. Ezen operátorok mindegyike felcserélhető a Hamilton operátorral de egymással nem. Ez azt jelenti, hogy nincs a permutációs operátoroknak és a Hamilton operátornak közös sajátfüggvény rendszere, így a két részecske esetén alkalmazott gondolatmenetünk közvetlenül nem általánosítható. Kijelölhető azonban az N részecske állapottérnek olyan alterei, amelyek a permutációs operátorok közös sajátállapotaiból állnak. Az alábbiakban projektor operátorok segítségével konstruálunk meg két ilyen alteret.

Tudjuk, hogy a $\hat{\mathcal{P}}_\alpha$ permutáció felbontható $\hat{p}_{\alpha_i}$ párcserék (transzpozíciók) szorzatára

$$\hat{\mathcal{P}}_\alpha = \prod_i^{p_\alpha} \hat{p}_{\alpha_i}$$

úgy, hogy a felbontásban szereplő transzpozíciók száma (p_α) nem egyértelmű ugyan, de a párossága vagy páratlansága viszont az.

A kétrészecskés esetet általánosítva definiálhatunk

- Szimmetrizáló operátort:

$$\hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}$$

- Antiszimmetrizáló operátort

$$\hat{A}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha}$$

Az összegzés mindkét esetben az N elem összes permutációjára történik. Mielőtt felhasználnánk ezeket az operátorokat vizsgáljuk meg a tulajdonságait. **Az $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ tulajdonságai:**

1. Projektorok, azaz

$$\hat{A}_N^2 = \hat{A}_N, \quad \hat{S}_N^2 = \hat{S}_N. \quad (0.15)$$

Állításunk bizonyításához először lássuk be, hogy $\hat{P}_{\alpha} \hat{A}_N = (-1)^{p_{\alpha}} \hat{A}_N$ és $\hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N = \hat{S}_N$. N elem összes permutációja csoportot alkot. Az $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ definíciójában a csoport összes eleme szerepel, ezeket egy permutációval megszorozva visszakapjuk a csoport összes elemét (esetleg nem az eredeti sorrendben). Így az $\hat{S}_N$ -ben szereplő összeg változatlan marad, $\hat{A}_N$ -ben szereplő pedig egy $(-1)^{p_{\alpha}}$ faktort kap.

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N &= \sum_{\beta} \hat{P}_{\alpha} \hat{P}_{\beta} = \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{S}_N \\ \hat{P}_{\alpha} \hat{A}_N &= \sum_{\beta} \hat{P}_{\alpha} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} = (-1)^{p_{\alpha}} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}+p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha} \hat{P}_{\beta} \\ &= (-1)^{p_{\alpha}} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} = (-1)^{p_{\alpha}} \hat{A}_N \end{aligned}$$

Az imént belátott állításunkat az összeg minden tagjára alkalmazva kapiuk (0.15) bizonyítását

2. $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ ortogonálisak, azaz

$$\hat{A}_N \hat{S}_N = \hat{S}_N \hat{A}_N = 0$$

Írjuk át a szorzatot

$$\hat{A}_N \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{\alpha} \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{S}_N = \frac{1}{N!} \hat{S}_N \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}},$$

a második egyenlőségénél kihasználtuk az iménti pontban bizonyítottakat. Az utolsó szumma nullát ad ugyanis a páros és páratlan permutációk száma megegyezik. Ezt beláthatjuk ha a permutációknak egy transzpozíciókra felbontását megszorozzuk egy tetszőleges transzpozícióval. A páros permutációk a páratlanokba mennek és viszont, amiből következik, hogy a számuk megegyezik.

3. $\hat{A}_N$ és $\hat{S}_N$ hermitikusak

Tetszőleges $\hat{P}_{\alpha}$ unitér operátor ugyanis, ha Ψ a rendszer tetszőleges állapota akkor, a részecskék megkülönböztethetlensége miatt $(\hat{P}_{\alpha} \Psi, \hat{P}_{\alpha} \Psi) = (\Psi, \Psi)$. Ebből következik, hogy $\hat{P}_{\alpha}^+ = \hat{P}_{\alpha}^{-1}$, de mivel az összes permutáció csoportot alkot az inverzek szintén. Így

$$\hat{S}_N^+ = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}^+ = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}^{-1} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha} = \hat{S}_N$$

Legyen $|\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle$ a Hilbert tér egy eleme. Hattassuk rá a szimmetrizáló operátort és vizsgáljuk meg a kapott állapot viselkedését egy tetszőleges párcsere hatására

$$\hat{P}_{ij}\hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle$$

a $\hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha}$ szorzat az N elem egy másik permutációját adja, mivel azonban az eredeti permutációk különbözőek voltak az újabb párcsere beiktatásával kapottak is azok lesznek azaz $\frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} \hat{P}_{\alpha}$ amivel

$$\hat{P}_{ij}\hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \hat{S}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle$$

azaz a kapott állapot valóban szimmetrikus.

Az antiszimmetrizáló operátor esetében

$$\hat{P}_{ij}\hat{A}_N |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle =$$

a $\hat{P}_{\beta} = \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha}$ permutáció eggyel több transzpozíciót tartalmaz mint ami a $\hat{P}_{\alpha}$ felbontásában szerepel így $p_{\beta} = p_{\alpha} + 1$, amivel

$$= \frac{1}{N!} \sum_{\alpha} (-1)^{p_{\alpha}} \hat{P}_{ij}\hat{P}_{\alpha} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle = -\frac{1}{N!} \sum_{\beta} (-1)^{p_{\beta}} \hat{P}_{\beta} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_j, \dots, \lambda_N\rangle .$$

Fontos megjegyezni hogy a szimmetrikus (antiszimmetrikus) állapotok alteret alkotnak az állapottéren, azaz szimmetrikus (antiszimmetrikus) állapotok tetszőleges lineáris kombinációja is szimmetrikus (antiszimmetrikus).

Alapvető eltérés a kétrészecskés esettől, hogy $\hat{A}_N + \hat{S}_N \neq \hat{1}$, ha $N > 2$ így a Hilbert tér tetszőleges eleme nem bontható fel egy szimmetrikus és egy antiszimmetrikus állapot összegére. Azaz vannak a Hilbert térnek olyan elemei amelyek sem a szimmetrikus sem az antiszimmetrikus altérhez nem tartoznak Ezeket kizárva olyan állapotokat kapunk, amelyek a permutációs operátorok közös sajátállapotai és így eleget tesznek a megkülönböztethetlenségből adódó szimmetria követelménynek is.

A kvantummechanikában mint modellben ezt a **szimmetrizálási posztulátum** rögzíti, amely szerint:

N azonos részecskéből álló fizikai rendszer állapota tetszőleges két részecske felcserélése esetén előjelet vált (antiszimmetrikus) vagy változatlan marad (szimmetrikus). Az antiszimmetrikus állapotú részecskéket fermionoknak, a szimmetrikusokat bozonoknak nevezzük.

A szimmetrizálási posztulátumot felhasználva vizsgáljuk meg, hogyan viselkedik egy állapot *több részecske egyidejű cseréjére*:

$$\hat{\mathcal{P}}_\alpha |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle = \prod_{i=1}^{p_\alpha} \hat{p}_{\alpha_i} |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle = \left\{ \begin{matrix} (-1)^{p_\alpha} \\ 1 \end{matrix} \right\} |\lambda_{\alpha_1}, \lambda_{\alpha_2}, \dots, \lambda_{\alpha_N}\rangle,$$

a kapcsos zárójel felső sora a fermionokra az alsó a bozonokra vonatkozik. Több részecske egyidejű felcserélésére a fermion rendszer állapota előjelet vált, ha a permutáció paritása páratlan és változatlan marad, ha páros. Bozon rendszer esetében az állapot változatlan marad.

Ha a rendszerünk *több különböző fajta részecskét* is tartalmaz, akkor az állapot az azonos, nem megkülönböztethető részecskék felcserélésére határozott szimmetriát mutat, azaz a fermionok esetében antiszimmetrikus a bozonok esetében szimmetrikus lesz a szimmetrizálási posztulátumnak megfelelően. Két különböző fajta részecske felcserélése esetén viszont nem rendelkezik ezzel a szimmetria tulajdonsággal.

Azt, hogy pontosan melyek azok a részecskék amelyek bozon-ként vagy fermionként viselkednek további posztulátumban határozzuk meg.

A rendelkezésre álló kísérleti tapasztalatok szerint a feles spinű részecskék fermionok, az egész spinűek bozonok.

Megjegyezzük hogy a relativisztikus kvantumtérelmélet keretein belül ez a posztulátum levezethető (Pauli W., Phys. Rev. **58**, 716, 1940), de a hagyományos kvantummechanika keretein belül ez újabb, kísérleteken alapuló „posztulátum”.

Megmaradó mennyiségek, kvantumszámok

A Hamilton operátor központi szerepet játszik a sokrészecske rendszerek tárgyalásában. Ennek egyik oka, hogy a Hamilton operátor a rendszer teljes energia operátora, a sajátértékeinek meghatározása lehetőséget ad a különböző anyagok spekroszkópiai tulajdonságainak előrejelzésére. Másrészt a Hamilton operátor szerepel a Schrödinger egyenletben, így meghatározza a rendszer időfejlődését is. A Hamilton operátorhoz kötődnek az állapotok jellemzésére használt megmaradó mennyiségek, az ú.n. ‘jó kvantumszámok’ is.

Legyen a rendszer Hamilton operátora $\hat{H}$ és legyen $\hat{O}$ egy fizikai mennyiség operátora, ami nem függ explicit módon az időtől. Legyen $\Psi(t)$ a rendszer tetszőleges állapota. Vizsgáljuk meg az $\hat{O}$ várhatóértékének időbeli változását a $\Psi(t)$ állapotban

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi(t) | \hat{O} | \Psi(t) \rangle &= \overbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \right| \hat{O} | \Psi(t) \rangle}^{\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(t) | \hat{H} \hat{O} | \Psi(t) \rangle} + \overbrace{\left\langle \Psi(t) \right| \hat{O} \left| \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) \right\rangle}^{\langle \Psi(t) | \hat{O} | -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \Psi(t) \rangle} + \overbrace{\left\langle \Psi(t) \right| \frac{\partial}{\partial t} \hat{O} | \Psi(t) \rangle}^{=0} = \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \Psi(t) | \hat{H} \hat{O} - \hat{O} \hat{H} | \Psi(t) \rangle \end{aligned}$$

Ez a derivált tetszőleges állapotban eltűnik, ha $\hat{H} \hat{O} - \hat{O} \hat{H} = [\hat{H}, \hat{O}] = 0$. Azaz a Hamilton operátorral felcserélhető fizikai mennyiségek várható értéke időben állandó. Ezek az ú.n. megmaradó mennyiségek, amelyekből alkotott teljes rendszert az állapotok azonosítására használjuk.

Szabad atomok és molekulák Schrödinger egyenlete

Tekintsünk egy kvantummechanikai rendszert amely N_n magból és N_e elektronból áll. Koordinátáikat jelölje rendre $\mathbf{R}_a$, $a = 1, \dots, N_n$ és $\mathbf{r}_i$, $i = 1, \dots, N_e$. Külső erők hiányában a rendszer nem-relativisztikus Hamilton operátora

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}^B, \quad (0.16)$$

$\hat{T}_e$ az elektron kinetikai energia:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i \quad (0.17)$$

m az elektron tömeg, $\mathbf{p}_i$ az i -edik elektron impulzus operátora. Az utolsó kifejezést az elektron kinetikai energia koordináta reprezentációs alakja.

$\hat{T}_n$ a magok kinetiai energia operátora

$$\hat{T}_n = \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a}, \quad (0.18)$$

m_a az a -adik mag tömege, $\mathbf{p}_a$ az a -adik atommag impulzus operátora..

$\hat{V}^B$ a rendszer részecskéi közötti kölcsönhatás operátora

$$\hat{V}^B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{a < b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (0.19)$$

Atomi egységek

Az imént felírt Hamilton operátorban számos konstans szerepel. Az írásmód egyszerűsítése miatt bevezetjük az ú.n. atomi egységeket, amelyeket úgy definiálunk, hogy a Hamilton operátorban szereplő $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$, $\hbar$, m konstansok mérőszáma 1 legyen. Ebben a mértékegység rendszerben a hosszúság egysége a bohr

$$1\text{bohr} = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{méter}, \quad (0.20)$$

az energia egysége

$$1\text{hartree} = \frac{e^2}{a_0^2} = 27.2113961 \text{ eV} = 4.3597482 \times 10^{-18} \text{ J}, \quad (0.21)$$

ahol a_0 az ú.n. Bohr sugár ($a_0 = 0.529177249 \times 10^{-10} \text{ m}$).

A tömeg egysége az elektron tömege

$$1 \text{ atomi tömegegység} = 9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

A Hamilton operátor atomi egységekben

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_n} \frac{\Delta_a}{m_a} + \sum_{i < j=1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{a=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{a < b=1}^{N_n} \frac{Z_a Z_b}{r_{ab}} \quad (0.22)$$



John C. Slater (1900– 1976)



Wolfgang Pauli (1900-1958); Nobel díj 1945