

Közelítő módszerek

January 16, 2007

Nagyon sok esetben a kvantummechanikai feladat egzaktul analitikusan nem tanulmányozható. Ilyenkor numerikus és közelítő módszereket alkalmazunk. Két elterjedten és általánosan alkalmazható közelítő módszerünk van: (I.) a perturbációs módszer, és (II.) a variációs módszer. Ezen fejezet keretében ezt a két módszert fogjuk részletesen tanulmányozni.

1 A perturbációs módszer

Legyen a rendszer Hamilton függvénye H

$$H = H_0 + H' \quad (1)$$

ahol a H_0 Hamilton-függvénnyel leírt rendszerre a kvantummechanikai feladat egzaktul megoldható

$$\hat{H}_0 |k_0\rangle = E_k^0 |k_0\rangle, \quad (2)$$

tehát ismertek az E_k^0 sajátértékek és a $|k_0\rangle$ sajátvektorok. Feladatunk megoldani a $\hat{H}$ operátorra a stacionárius Schrödinger egyenletet

$$\hat{H} |k\rangle = E_k |k\rangle, \quad (3)$$

vagyis meghatározni az E_k sajátértékeket és a $|k\rangle$ sajátvektorokat. Ha $H' \ll H_0$ alkalmazható a perturbációs módszer, amelynek lényege, hogy feltételezzük:

$$\begin{cases} |k\rangle = |k_0\rangle + |k'\rangle \\ E_k = E_k^0 + E'_k \end{cases}$$

úgy, hogy:

$$E'_k \ll E_k^0; \quad \langle k' | k' \rangle \ll \langle k_0 | k_0 \rangle \quad (4)$$

Kiindulunk a megoldandó egyenletből:

$$\hat{H} |k\rangle = E_k |k\rangle; \quad (\hat{H}_0 + \hat{H}') (|k_0\rangle + |k'\rangle) = (E_k^0 + E'_k) (|k_0\rangle + |k'\rangle) \quad (5)$$

$$\hat{H}_0 |k_0\rangle + \hat{H}' |k_0\rangle + \hat{H}_0 |k'\rangle + \hat{H}' |k'\rangle = E_k^0 |k_0\rangle + E'_k |k_0\rangle + E_k^0 |k'\rangle + E'_k |k'\rangle \quad (6)$$

és az **elsőrendű perturbációs módszer** keretében elhanyagoljuk a másodrendűen kicsi tagokat: $\hat{H}' |k'\rangle$ és $E'_k |k'\rangle$ -t. (Ezen kurzus keretében keretén belül csak az elsőrendű perturbációs módszerrel foglalkozunk.)

Felhasználva, hogy $\hat{H}_0|k_0\rangle = E_k^0|k_0\rangle$, a (6) egyenletből azt kapjuk, hogy:

$$\hat{H}'|k_0\rangle + \hat{H}_0|k'\rangle = E'_k|k_0\rangle + E_k^0|k'\rangle \quad (7)$$

Bevezetve most a $H' \equiv U$ jelölést:

$$(\hat{U} - E'_k)|k_0\rangle = (E_k^0 - \hat{H}_0)|k'\rangle. \quad (8)$$

A fenti egyenletből keressük az E'_k és $|k'\rangle$ értékeit.

Két különböző esetet fogunk tárgyalni: **I. eset** az E_k^0 sajátérték nem elfajult, illetve a **II. eset** mikor az E_k^0 sajátérték elfajult.

1.1 E_k^0 nem elfajult

Az előbbi fejezetekben tanultak alapján tudjuk, hogy a $|k_0\rangle$ sajátvektorok egy reprezentációt definiálnak. A $|k_0\rangle$ sajátvektorok segítségével egy ortonormált bázist tudunk építeni az állapotvektorok terén. Induljunk ki a (8) alapegyenletünkől, amelynek mindkét oldalát beszorozzuk a $\langle j_0|$ sajátvektorral:

$$(\hat{U} - E'_k)|k_0\rangle = (E_k^0 - \hat{H}_0)|k'\rangle \quad (9)$$

$$\hat{H}_0|j_0\rangle = E_j^0|j_0\rangle \quad (10)$$

Azonnal adódnak az alábbi egyenletek:

$$\langle j_0|(\hat{U} - E'_k)|k_0\rangle = \langle j_0|(E_k^0 - \hat{H}_0)|k'\rangle \quad (11)$$

$$\underbrace{\langle j_0|\hat{U}|k_0\rangle}_{U_{jk}} - \underbrace{\langle j_0|E'_k|k_0\rangle}_{\delta_{jk}E'_k} = \langle j_0|E_k^0|k'\rangle - \langle j_0|\hat{H}_0|k'\rangle \quad (12)$$

$$U_{jk} - \delta_{jk}E'_k = E_k^0\langle j_0|k'\rangle - E_j^0\langle j_0|k'\rangle \quad (13)$$

$$U_{jk} - \delta_{jk}E'_k = (E_k^0 - E_j^0)\langle j_0|k'\rangle \quad (14)$$

Ha a $j = k$ esetet tekintjük azonnal adódik, hogy:

$$E'_k = U_{kk} = \langle k_0|\hat{U}|k_0\rangle \quad (15)$$

A $|k'\rangle$ vektorok meghatározásának az érdekében felírhatjuk, hogy

$$|k'\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{kj}|j_0\rangle \quad (16)$$

$$c_{kj} = \langle j_0|k'\rangle \quad (17)$$

ugyanis a $|j_0\rangle$ vektorok egy bázist alkotnak a Hilbert terünkön. A (14) egyenlet értelmében:

$$\langle j_0|k'\rangle = \frac{U_{jk} - E'_k\delta_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} = \frac{U_{jk} - U_{kk}\delta_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} \quad (18)$$

Ha $j \neq k$

$$\langle j_0 | k' \rangle = c_{kj} = \frac{U_{jk}}{E_k^0 - E_j^0}, \quad (19)$$

aminek értelmében:

$$|k'\rangle = c_{kk}|k_0\rangle + \sum_{j(j \neq k)} \frac{U_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} |j_0\rangle \quad (20)$$

A fenti egyenletben a c_{kk} értéke még határozatlan. Legyen azonban $|k\rangle \equiv |k'\rangle + |k_0\rangle$ normált:

$$\langle k | k \rangle = (\langle k' | + \langle k_0 |) (\langle k' \rangle + |k_0\rangle) = \langle k' | k' \rangle + \langle k_0 | k' \rangle + \langle k' | k_0 \rangle + \langle k_0 | k_0 \rangle = 1 \quad (21)$$

Mivel

$$\langle k' | k' \rangle \approx 0; \quad \langle k_0 | k_0 \rangle = 1, \quad (22)$$

azonnal adódik, hogy $\langle k_0 | k' \rangle + \langle k' | k_0 \rangle = 0$, ahonnan :

$$c_{kk} + c_{kk}^* = 0 \longrightarrow c_{kk} = ia, a \in \mathcal{R} \quad (23)$$

Semmi más kikötésünk nincs c_{kk} -ra vonatkozóan, ezért a -t szabadon megválaszthatjuk. Az egyszerűség kedvéért válasszuk úgy, hogy $a = 0 \Rightarrow c_{kk} = 0$. Felírható tehát:

$$|k'\rangle = \sum_{j(j \neq k)} \frac{U_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} |j_0\rangle \quad (24)$$

A nemelfajult E_k^0 esetben a kitűzött feladat megoldása az elsőrendű perturbációs közelítésben:

$$|k\rangle = |k^0\rangle + \sum_{j(j \neq k)} \frac{U_{jk}}{E_k^0 - E_j^0} |j_0\rangle \quad (25)$$

$$\begin{aligned} E_k &= E_k^0 + U_{kk} \\ (U_{ij} &= \langle i_0 | \hat{U} | j_0 \rangle) \end{aligned} \quad (26)$$

Azonnal észrevehető, hogy ezen tárgyalásmódban problémák vannak, ha E_k^0 elfajult, ugyanis ilyen esetben a $|k'\rangle$ (24) kifejezésében több végtelen tag jelenik meg, és így $|k\rangle$ alakjára több határozatlan együttható marad. A következőkben meglátjuk, hogy ilyen esetben hogyan járunk el.

1.2 E_k^0 elfajult energiaszint

Azonnal észrevehető, hogy a nemelfajult esetben alkalmazott gondolatmenet nem alkalmazható a $|k\rangle$ meghatározására a (24) összegben megjelenő végtelenek miatt. Az előbbi gondolatmenet nem alkalmazható ugyanakkor az E_k energiaértékek meghatározására sem, mert az első korrekciós energiaértékek a kiválasztott bázisvektorok közti mátrixelemektől függenek, ezek meg tudjuk, hogy tetszőleges módon választhatók az elfajult sajátvektorok által generált altérben.

Legyen tehát az E_k^0 elfajult energiaszintünk

$$\hat{H}^0|k^0m\rangle = E_k^0|k^0m\rangle, \quad (27)$$

ahol m az elfajulási index: $m = \overline{1, g}$ (g az elfajulási fok). Keressük a

$$\hat{H}|kw\rangle = E_{kw}|kw\rangle; \quad w = \overline{1, g} \quad (28)$$

sajátértékegyenlet megoldását, vagyis az E_{kw} perturbált energiaszinteket (amelyek lehetnek továbbra is elfajultak vagy nem elfajultak) és a perturbáció során kapott $|kw\rangle$ állapotvektorokat. A nemelfajult esethez hasonlóan felírhatjuk, hogy

$$\begin{cases} \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U} & U \ll H_0 \\ E_{kw} = E'_{kw} + E_k^0 & E'_{kw} \ll E_k^0 \\ |kw\rangle = |k^\bullet w\rangle + |(kw)'\rangle & \langle(kw)'|(kw)'\rangle \ll \langle k^\bullet w|k^\bullet w\rangle \end{cases}, \quad (29)$$

ahol

$$|k^\bullet w\rangle = \sum_{m=1}^g a_{wm}|k^0m\rangle \quad (30)$$

$$\hat{H}_0|k^\bullet w\rangle = E_k^0|k^\bullet w\rangle \quad (31)$$

Amint az elején már hangsúlyoztuk ebben az esetben még a nem-perturbált $|k^\bullet w\rangle$ állapotvektorok sem ismertek, ugyanis ezek is elvileg bárhogy megválaszthatók az elfajult sajátvektorok által generált altéren. Keressük tehát az E'_{kw} , $|(kw)'\rangle$ és $|k^\bullet w\rangle$ mennyiségeket.

Azonnal felírhatók a perturbációs módszer alapegyenletei:

$$\left(\hat{H}_0 + \hat{U} \right) (|k^\bullet w\rangle + |(kw)'\rangle) = (E_k^0 + E'_{kw}) (|k^\bullet w\rangle + |(kw)'\rangle) \quad (32)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|k^\bullet w\rangle + \hat{U}|k^\bullet w\rangle + \hat{H}_0|(kw)'\rangle + \hat{U}|(kw)'\rangle = \\ = E_k^0|k^\bullet w\rangle + E_k^0|(kw)'\rangle + E'_{kw}|k^\bullet w\rangle + E'_{kw}|(kw)'\rangle \end{aligned} \quad (33)$$

Megint az elsőrendű közelítést alkalmazva: $\hat{U}|(kw)'\rangle \approx 0$ és $E'_{kw}|(kw)'\rangle \approx 0$. Másrészt tudjuk, hogy $\hat{H}_0|k^\bullet w\rangle = E_k^0|k^\bullet w\rangle$, és ezek ezáltal a (33) egyenletből azt kapjuk, hogy:

$$\hat{U}|k^\bullet w\rangle - E'_{kw}|k^\bullet w\rangle = E_k^0|(kw)'\rangle - \hat{H}_0|(kw)'\rangle \quad (34)$$

Legyen $|k^0l\rangle$ egy adott sajátállapot ($|k^0l\rangle \in \{|k^0m\rangle\}$), a kezdeti bázisvektoraink egyike. Beszorozva ezzel a fenti egyenletet:

$$\langle k^0l|\hat{U}|k^\bullet w\rangle - E'_{kw}\langle k^0l|k^\bullet w\rangle = E_k^0\langle k^0l|(kw)'\rangle - \langle k^0l|\hat{H}_0|(kw)'\rangle \quad (35)$$

$$\Rightarrow \langle k^0l|\hat{U}|k^\bullet w\rangle - E'_{kw}\langle k^0l|k^\bullet w\rangle = 0 \quad \forall l = \overline{1, g}; \quad \forall w = \overline{1, g} \quad (36)$$

Mivel

$$|k^\bullet w\rangle = \sum_{m=1}^g |k^0m\rangle \cdot a_{wm}, \quad (37)$$

a (36) egyenletünk azonnal továbbírható

$$\langle k^0 l | \hat{U} | \sum_{m=1}^g |k^0 m\rangle \cdot a_{wm} - E'_{kw} \langle k^0 l | \sum_{m=1}^g |k^0 m\rangle \cdot a_{wm} = 0 \quad (38)$$

$$\sum_{m=1}^g a_{wm} U_{lm}^k - E'_{kw} \sum_{m=1}^g a_{wm} \delta_{lm} = 0 \quad \forall l = \overline{1, g}; \forall w = \overline{1, g}, \quad (39)$$

ahol az $U_{lm}^k = \langle k^0 l | \hat{U} | k^0 m \rangle$ jelölést alkalmaztuk. Ezek alapján tehát $g \cdot g = g^2$ számú

$$\sum_{m=1}^g a_{wm} U_{lm}^k - E'_{kw} \cdot a_{wl} = 0 \quad \forall l = \overline{1, g}; \forall w = \overline{1, g} \quad (40)$$

egyenletünk van (+ g normálási egyenlet $|k^\bullet w\rangle$ -re!). Az ismeretlenek:

$$\left. \begin{array}{l} a_{ij} = ? \\ E'_{kw} = ? \end{array} \right\} g^2 + g \text{ ismeretlenünk van.} \quad (41)$$

Azonnal belátható, hogy a_{ij} -ben egy homogén egyenletrendszerünk van! Triviális megoldás: $a_{ij} = 0, \forall i, j = \overline{1, g}$, mi azonban a nem triviális megoldásokat keressük!

A (40) egyenletekben legyen $w = 1$ és bevezetjük a következő egyszerűsítő jelölést: $U_{ij}^k \equiv U_{ij}$.

$$\left. \begin{array}{ll} (l=1) & a_{11}U_{11} + a_{12}U_{12} + a_{13}U_{13} + \dots + a_{1g}U_{1g} - E'_{k1}a_{11} = 0 \\ (l=2) & a_{11}U_{21} + a_{12}U_{22} + a_{13}U_{23} + \dots + a_{1g}U_{2g} - E'_{k1}a_{12} = 0 \\ \vdots & \vdots \\ (l=g) & a_{11}U_{g1} + a_{12}U_{g2} + a_{13}U_{g3} + \dots + a_{1g}U_{gg} - E'_{k1}a_{1g} = 0 \end{array} \right\} \quad (42)$$

Ahhoz, hogy nemtriviális megoldást kapjunk, vagyis hogy megkapjuk az $a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1g}$ értékeit és így a $|k^\bullet 1\rangle = \sum_{m=1}^g a_{1m} |k^0 m\rangle$ nulladrendű közelítést $|kw\rangle$ -re, a homogén egyenletrendszerünk szekuláris egyenlete nulla kell legyen:

$$\left| \begin{array}{cccc} U_{11} - E'_{k1} & U_{12} & \dots & U_{1g} \\ U_{21} & U_{22} - E'_{k1} & \dots & U_{2g} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U_{g1} & U_{g2} & \dots & U_{gg} - E'_{k1} \end{array} \right| = 0 \quad (43)$$

A fenti (43) egyenlet az $\hat{U}$ operátor sajátérték-egyenlete az E_k^0 -hoz tartozó sajátvektorok alterén. Ennek az egyenletnek k számú valós gyöke van, ugyanis E'_{k1} -ben egy g -ed rendű egyenlet, $\hat{U}$ pedig mérhető fizikai mennyiséghez rendelt operátor. E'_{k1} -re tehát g lehetséges értéket kaphatunk! Azonnal feltehető kérdés, hogy mi a g számú megoldás fizikai jelentése? Észrevehető, hogy $w = 2$ esetén az $a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2g}$ ismeretlenekre ugyanazt az egyenletet kapjuk, mint $w = 1$ esetén. Hasonlóan tovább... és végül $w = g$ esetén is ugyanazon szekuláris

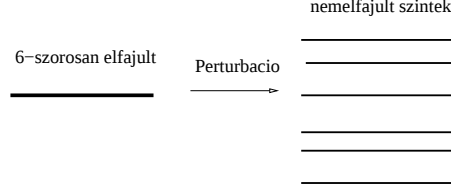


Figure 1: Egy 6-szorosan elfajult szint elfajultságának a teljes felbomlása a perturbáció következtében

egyenleteink vannak. A g számú gyök tehát az $E'_{k1}, E'_{k2}, \dots, E'_{kg}$ értékeinek felel meg. Az

$$\left. \begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1g} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2g} \\ \vdots & & & \\ a_{g1} & a_{g2} & \dots & a_{gg} \end{array} \right\} \quad (44)$$

konstansok meg meghatározhatók, ha sorra behelyettesítjük az egyenletekbe az E'_{ki} -re kapott értékeket. Több esetet különböztetünk meg:

1. A szekuláris egyenletnek g számú egymástól független gyöke van: $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_g$. Ilyen esetben a perturbáció hatására a g -szer elfajult energiaszint felbomlik g számú nem-elfajult energiaszintre:

$$E_{kw} = E_k^0 + \epsilon_w \quad (45)$$

A különböző szintekhez tartozó hullámfüggvények azonnal meghatározhatók a nullad rendű közelítésben: $|k^\bullet w\rangle$

$$|k^\bullet w\rangle = \sum_{l=1}^g a_{wl} |k^0 l\rangle \quad (46)$$

Behelyettesítve a szekuláris egyenletbe ϵ_w -t, megkapjuk $a_{w1}, a_{w2}, \dots, a_{wg}$ értékeit (a_{w1} függvényében). A normálási feltételt kiróva, meghatározható a_{w1} értéke is. Ha szükséges, akkor meghatározhatók a $|(kw)'\rangle$ korrekciók is a különböző szintekre. Ezeknek a meghatározásával azonban itt nem foglalkozunk.

2. A szekuláris egyenletnek egybeeső gyökei is vannak:

$$\underbrace{\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_h}_{\text{különböző gyökök}} \quad h < g$$

A perturbáció hatására (elsőfokon) a g -szer elfajult energiaszint felbomlik h különböző szintre. A perturbáció hatására az elfajultság csak részlegesen szűnik meg.



Figure 2: Egy 6-szorosan elfajult szint elfajultságának a részleges felbomlása a perturbáció következtében

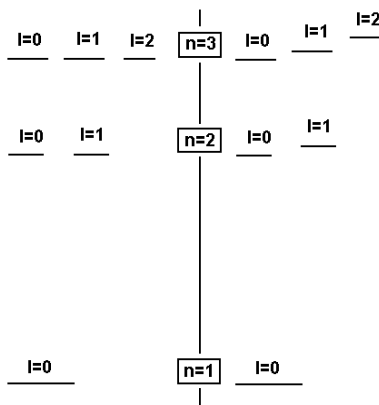


Figure 3: Energiaszintek a független illetve a kvázi-független elektron közelítés szerint

Az egyszeri gyökökhöz tartozó nulladrendű hullámfüggvények meghatározhatók ugyanúgy eljárva mint az 1. esetben. A többszörös gyökökhöz tartozó nullad rendű hullámfüggvények nem határozhatók meg teljesen. Ezek kevert állapotok maradnak, és a kevert állapotot meghatározó altér dimenziója a gyök rendje lesz! Ezen kevert állapotokra $a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{ig}$ -re $g - \alpha$ egymástól független egyenlet írható fel, ahol α = a gyök rendje (vagyis, hogy hány-szoros gyök).

A perturbációs módszer alkalmazásával kvalitatíve azonnal megérthető a többelektronos atomok energianívóinak a szerkezete:

- Az elektronok közti kölcsönhatás kis perturbációnak tekinthető.
- Ezen perturbáció hatására az E_n energiaszintek elfajulása részben megszűnik (az energiaszintek felhasadnak az l mellék-kvantumszám értéke szerint).

A következőkben ezen gondolatmenetet részletesen kifejtjük, és konkrét példaként a He atom esetét tárgyaljuk.

1.3 A perturbációs módszer többelektronos atomokra. A kicserélődési kölcsönhatás He atom esetén

A következőkben a legegyszerűbb többelektronos atomot, a He atomot, tárgyaljuk perturbációs megközelítéssel. A két elektronra felírt Hamilton függvény:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_e} + V(\vec{r}_1) + \frac{p_2^2}{2m_e} + V(\vec{r}_2) + V'(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \quad (47)$$

$$H = \underbrace{\frac{p_1^2}{2m_e} - \frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{p_2^2}{2m_e} - \frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}}_{H_0} + \underbrace{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}}_U \quad (48)$$

A rendszer Hamilton függvénye felfogható tehát úgy mint egy H_0 és U függvény összege. A valóságban U ugyanolyan nagyságrendű, mint H_0 , de itt mégis egy kis perturbációként kezeljük. Módszerünkben ez egy elég durva közelítés. Felírhatjuk most a rendszer Hamilton operátorát mint:

$$\hat{H} = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}\right)}_{\hat{H}_1^0} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2}\right)}_{\hat{H}_2^0} + \underbrace{\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 (|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)}}_{\hat{U}} \quad (49)$$

A $\hat{H}_1^0$ és $\hat{H}_2^0$ operátorokra a kvantummechanikai feladat egzaktul megoldott (ez a H szerű ion esete):

$$\hat{H}_1^0 \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) = E_{n_1}^0 \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \quad (50)$$

$\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)$ ismertek és $E_{n_1}^0$ lehetséges értékei szintén ismertek.

$$E_{n_1}^0 = -\frac{4e_0^4 m_e}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n_1^2} = -4R \cdot \frac{1}{n_1^2} \quad (51)$$

Egy első, (nulladrendű) megközelítésként alkalmazhatjuk a $\hat{U}$ perturbációs tagot (ennek egy átlagértékét, amit konstansnak tekintünk!) a $\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)$ egyrészecske állapotokra. Ennek a hatása az, amit az előző fejezetben előrevetítettünk: az l értékei szerinti felhasadása az energiaszinteknek.

Tekintsünk most egy jobb közelítést, és vizsgáljuk direkt módon a két elektronból álló kvantummechanikai rendszert. Nulladrendű megközelítésben

$$\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_a(\vec{r}_1) \cdot \psi_b(\vec{r}_2) \quad (52)$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot \chi(\sigma_1, \sigma_2) \quad (53)$$

A teljes hullámfüggvény (Ψ) antiszimmetrikus kell hogy legyen a részecskék felcserélésére nézve!

Tekintsük most a rendszer legalacsonyabban fekvő energiaszintjeit: az $(1, 0, 0)$ és $(2, 0, 0)$, az orbitális változók szempontjából nemelfajult szinteket.

1. Legyen mindkét részecske az (1,0,0) állapotban:

$$\left. \begin{array}{l} a = (1, 0, 0) \\ b = (1, 0, 0) \end{array} \right\} \text{ alapállapot}$$

$$E_a^0 = E_{100} + E_{100} = 2E_{100} \quad (54)$$

Ilyenkor az orbitális hullámfüggvény

$$\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{100}(\vec{r}_2), \quad (55)$$

szimmetrikus a részecskék felcserélésére nézve. Mivel a teljes hullámfüggvény antiszimmetrikus kell legyen, $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ antiszimmetrikus, amit olyan esetben kapunk ha az eredő spin nulla: $\sigma_e = 0$. Ez az állapot tehát egy nem elfajult állapot, és az $\hat{U}$ perturbációnak az egyetlen hatása az lesz, hogy ezen állapot E_a^0 energiája egy kissé megváltozik.

2. Legyen most az egyik részecske az (1,0,0), a másik meg a (2,0,0) állapotban.

$$\left. \begin{array}{l} a = (1, 0, 0) \\ b = (2, 0, 0) \end{array} \right\} \text{ az első gerjesztett állapot}$$

$$E_g = E_{100} + E_{200} \quad (56)$$

Ennek az állapotnak az energiája tehát: E_g . Az orbitális hullámfüggvény lehet úgy szimmetrikus, mint antiszimmetrikus a részecskék felcserélésére nézve.

$$\psi_S^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \psi^0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{200}(\vec{r}_2) + \psi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \psi_{200}(\vec{r}_1)] \quad (57)$$

$$\psi_A^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \psi^0(\vec{r}_2, \vec{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{200}(\vec{r}_2) - \psi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \psi_{200}(\vec{r}_1)] \quad (58)$$

Attól függően, hogy az orbitális rész szimmetrikus vagy antiszimmetrikus, a spintől függő rész antiszimmetrikus vagy szimmetrikus kell legyen:

$$\begin{array}{llll} \psi_S^0 \longrightarrow \chi(\sigma_1, \sigma_2) & \text{antiszimmetrikus tartozik} & \sigma_e = 0 & \uparrow\downarrow \\ \psi_A^0 \longrightarrow \chi(\sigma_1, \sigma_2) & \text{szimmetrikus tartozik} & \sigma_e = 1 & \uparrow\uparrow \end{array} \quad (59)$$

Az E_g energiszint tehát kétszeresen elfajult. Az $\hat{U}$ perturbáció hatására ez a két (elfajult) energiaszint felbomlik két elfajulatlan szintre. Az elfajult állapotokra való perturbációs módszert alkalmazzuk, és felírjuk a szekuláris egyenletet az E_g energiaértékre való korrekcióra:

$$\left| \begin{array}{cc} U_{SS} - \epsilon & U_{SA} \\ U_{AS} & U_{AA} - \epsilon \end{array} \right| = 0 \quad (60)$$

$$\begin{aligned} U_{SS} &= \langle \psi_S^0 | \hat{U} | \psi_S^0 \rangle \\ U_{SA} &= \langle \psi_S^0 | \hat{U} | \psi_A^0 \rangle \\ U_{AS} &= \langle \psi_A^0 | \hat{U} | \psi_S^0 \rangle = U_{SA}^* \\ U_{AA} &= \langle \psi_A^0 | \hat{U} | \psi_A^0 \rangle \end{aligned} \quad (61)$$

Azonnal belátható, hogy $U_{SA} = U_{AS} = 0$, mert $\hat{U}$ egy szimmetrikus operátor a két részecske felcserélésére nézve, és ennek a mátrixelemei egy szimmetrikus és egy antiszimmetrikus állapot között nullát adnak. A szekuláris egyenletnek két megoldása van, ϵ_1 és ϵ_2

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= U_{SS}; & \epsilon_2 &= U_{AA} \\ U_{SS} &= C + A; & U_{AA} &= C - A \end{aligned} \quad C, A > 0, \quad (62)$$

ahol a C és A konstansok:

$$C = \frac{1}{2} \int \int \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot \left[|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 \cdot |\psi_{200}(\vec{r}_2)|^2 + |\psi_{100}(\vec{r}_2)|^2 \cdot |\psi_{200}(\vec{r}_1)|^2 \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (63)$$

$$\begin{aligned} A = \frac{1}{2} \int \int \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \cdot & [\psi_{100}^*(\vec{r}_1)\psi_{200}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{100}(\vec{r}_2)\psi_{200}^*(\vec{r}_2) + \\ & + \psi_{100}(\vec{r}_1)\psi_{200}^*(\vec{r}_1) \cdot \psi_{100}^*(\vec{r}_2)\psi_{200}(\vec{r}_2)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (64) \end{aligned}$$

A C konstans a két olyan elektron tasztási energiáját jellemzi, amelyeknek valószínűségi eloszlásai: $|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2$ és $|\psi_{200}(\vec{r}_2)|^2$.

Az A konstans kicserélődési integrálnak nevezzük, ennek a zérótól különböző volta vezet az E_g szintnek a felhasadásához, és ezáltal az u.n kicserélődési kölcsönhatáshoz:

$$\begin{aligned} E_g^0 = E_{100} + E_{200} + C \pm A & \longrightarrow E_g^{0S} = E_{100} + E_{200} + C + A & \sigma_e = 0 \\ & \longrightarrow E_g^{0A} = E_{100} + E_{200} + C - A & \sigma_e = 1 \end{aligned} \quad (65)$$

Látható tehát, hogy az E_g szint felhasad két szintre. Ha a az elektronok teljes spinje 0, akkor az E_g^{0S} állapotban lesz az ez első gerjesztett szint, ha az elektronok teljes spinje 1, akkor az E_g^{0A} állapotban lesz az első gerjesztett szint. A rendszer energiája tehát függ a spinek összeadásának módjától, vagyis a hullámfüggvény spintől függő részének a szimmetriájától! Ezt a spinállapotoktól indirekt módon függő kölcsönhatást nevezzük kicserélődési kölcsönhatásnak.

A He atom esetén tehát a legalacsonyabban fekvő energiaszintek, az elektronok közti kölcsönhatás elhanyagolásával, illetve ennek perturbációként való figyelembevételével a 4. ábrán vannak felvázolva:

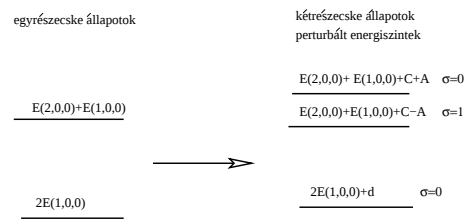


Figure 4: A He atom alap és első gerjesztett szintje a részecskék közti kölcsönhatás elhanyagolásával, illetve ennek a perturbációs figyelembevételével