

Študijsko gradivo za predmet Atomska fizika

Andrej Mihelič

14. januar 2018

Predgovor

Gradivo v tej zbirki zajema vaje, zglede in zapise iz tematskih sklopov, s katerimi so se na Fakulteti za matematiko in fiziko Univerze v Ljubljani srečali študentje druge stopnje bolonjskega študija pri predmetu Atomska fizika v šolskih letih 2015/16 in 2017/18. Opozoriti velja, da je zbiranje gradiva še v teku in da so v zbirki zagotovo napake, nerodnosti in nedoslednosti, ki mi jih še ni uspelo odpraviti. Vseeno upam, da bo zbirka študentom bolj v pomoč kot v breme.

Andrej Mihelič

Ljubljana, januar 2018

Ključne besede: atomska fizika, večielektronski atomi, Hartree-Fockov približek, atomi v zunanjih poljih

Poglavje 1

Večelektronski atomi

1.1 Uvod

Aproksimacijske metode za obravnavo večelektronskih atomov so izčrpno opisane v knjigah R. D. Cowana *The theory of atomic structure and spectra* [1] ter I. Lindgrena in J. Morrisona *Atomic many-body theory* [2].

1.1.1 Model neodvisnih delcev

Izračun dvo- ali večdelčne valovne funkcije je danes brez uporabe približkov praktično izvedljiv le pri atomih z majhnim številom elektronov (z dvema ali največ s tremi). Tudi tedaj je na primer eksaktna, neperturbativna obravnavna časovno odvisne Schrödingerjeve enačbe omejena na časovne skale nekje do 10 ali 15 fs, kadar so za natančen opis problema potrebna visoka vzbujena vezana stanja ali kontinuumska (nelokalizirana) stanja. V atomski fiziki se zato pri obravnavi stanj večelektronskih atomov uporabljajo različni približki. Enega takšnih približkov predstavlja model neodvisnih delcev. Temelji na vpeljavi povprečnega potenciala $u(\mathbf{r}_i)$, s katerim opišemo povprečno interakcijo izbranega, i -tega elektrona s preostalimi elektroni. Hamiltonov operator večelektronskega atoma zapišemo na naslednji način:

$$H = H_0 + V_{\text{es}} = \sum_i \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.1.1)$$

$$H_0 = \sum_i h_{0,i} = \sum_i \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + u(\mathbf{r}_i) \right), \quad (1.1.2)$$

$$V_{\text{es}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i u(\mathbf{r}_i). \quad (1.1.3)$$

Z vpeljavo potenciala $u(\mathbf{r}_i)$ gibanje posameznih elektronov razklopimo. P

tako da bo Φ lastna funkcija operatorja H_0 z lastno vrednostjo, ki je enaka

$$E_0 = \sum_{j=1}^N \epsilon_{a_j}. \quad (1.1.7)$$

Funkcijo Φ lahko zapišemo s Slaterjevo determinanto

$$\Phi(\zeta_1, \dots, \zeta_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{a_1}(\zeta_1) & \phi_{a_1}(\zeta_2) & \cdots & \phi_{a_1}(\zeta_N) \\ \phi_{a_2}(\zeta_1) & \phi_{a_2}(\zeta_2) & \cdots & \phi_{a_2}(\zeta_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_{a_N}(\zeta_1) & \phi_{a_N}(\zeta_2) & \cdots & \phi_{a_N}(\zeta_N) \end{vmatrix}, \quad (1.1.8)$$

kjer smo pisali $\zeta_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$.

Ker je enačba $H_0\Phi = E_0\Phi$ linearna, velja, da lahko zapišemo njeno splošno rešitev kot *linearno kombinacijo Slaterjevih determinant*. To dejstvo uporabimo, da zapišemo večdelčno funkcijo tako, da ji lahko pripišemo izbrano vrednost celotne tirne (L) in spinske (S) vrtilne količine ter njunih projekcij na kvantizacijsko os (M_L in M_S). Glej poglavje 1.1.5.

1.1.2 Energija večdelčnega stanja

Energijo, ki pripada večdelčni valovni funkciji (Φ), izračunamo kot pričakovano vrednost celotnega operatorja H . To pomeni, da obravnavamo

za katere zahtevamo, da so omejene in normirane:

$$P(0) = 0, \quad (1.1.16)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} P(r) = 0, \quad (1.1.17)$$

$$\int_0^\infty dr P^2(r) = 1. \quad (1.1.18)$$

Celotna faza valovne funkcije ali faze enodelčnih funkcij niso pomembne, zato smemo zahtevati, da so funkcije $P(r)$ realne in pozitivne v bližini izhodišča ($r \rightarrow 0^+$). Radialne funkcije pri danem ℓ se ločijo po številu vozlov (n_r). Podobno kot pri vodikovem atomu lahko vpeljemo *glavno kvantno število* s predpisom $n = n_r + \ell + 1$. Radialne funkcije in pripadajoče energije so torej v primeru krogelno simetričnega potenciala določene z vrednostma n in ℓ :

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + u(r) \right) P_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} P_{n\ell}(r), \quad (1.1.19)$$

kjer je $n \geq 1$ in $0 \leq \ell < n$. Opozoriti velja, da je, v nasprotju s coulombskim potencialom, energija odvisna tudi od tirnega kvantnega števila.

Enodelčne funkcije

$$\phi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m_\ell}(\hat{\mathbf{r}}) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (1.1.2$$

variacijo oblike $|\delta\Phi_p^r\rangle \equiv |\{a_1 \dots a_{p-1} a_{p+1} \dots a_N a_r\}\rangle$ (v $|\delta\Phi_p^r\rangle$ zamenjamo orbitalo a_p z orbitalo a_r). Stacionarno rešitev ($\delta E_0 = 0$) dobimo, če zahtevamo, da velja

$$\langle \delta\Phi_p^r | H | \Phi \rangle = 0. \quad (1.1.24)$$

S tem predpisom pridemo do Hartree-Fockovega operatorja

$$h_{\text{HF}} = -\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + u_{\text{HF}}, \quad (1.1.25)$$

kjer so matrični elementi operatorja u_{HF}

$$\langle i | u_{\text{HF}} | j \rangle = \sum_b' (\langle ib | r_{12}^{-1} | jb \rangle - \langle bi | r_{12}^{-1} | jb \rangle), \quad (1.1.26)$$

b pa teče po zasedenih orbitalah iz Slaterjeve determinante (torej $a_1, \dots, a_N$). Ker je h_{HF} hermitski operator, lahko zahtevamo, da za enodelčna stanja (oziroma za orbitale $\langle \mathbf{r}, \sigma | a \rangle$) velja

$$h_{\text{HF}} | a \rangle = \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} + u_{\text{HF}} \right) | a \rangle \quad (1.1.27)$$

$$= \epsilon_a | a \rangle. \quad (1.1.28)$$

V enačbi 1.1.27 predstavlja prvi člen kinetično energijo elektrona a , drugi opisuje privlak med elektronom in jedrom. T

zapisano v sklopitvi LS , je [2]

$$\langle \mathcal{F} \rangle = \sum'_a \langle a | \left(-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right) | a \rangle \quad (1.2.1)$$

$$= \sum_j q_j I(n_j \ell_j). \quad (1.2.2)$$

S črtico smo označili, da teče vsota po zasedenih orbitalah (a). Matrični element $I(n_j \ell_j)$ izračunamo po predpisu

$$I(n_j \ell_j) = \int_0^\infty dr P_{n_j \ell_j}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_j(\ell_j + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) P_{n_j \ell_j}(r). \quad (1.2.3)$$

Pri izračunu prispevka dvodelčnih operatorjev $\langle \mathcal{G} \rangle$ uporabimo formulo, ki podaja interakcijo elektrona v orbitali a in vseh elektronov v zaključeni podlupini B [2]:

$$e^0(a, B) = (4\ell_b + 2) \left\{ F^0(a, b) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} \ell_a & k & \ell_b \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^k(a, b) \right\}. \quad (1.2.4)$$

Zgornja enačba velja ne glede na to, ali je a del podlupine B ali ne. Vrednost $\langle \mathcal{G} \rangle$ bomo sestavili iz prispevkov, ki opisujejo tri primere:

1. Oba elektrona (a , b) pripadata zaključeni podlupini (ali različnima zaklju

$$\begin{aligned} \langle ba LS | r_{12}^{-1} | ab LS \rangle &= \sum_k G^k(a, b) (-1)^L \times \\ &\left\{ \begin{matrix} \ell_a & \ell_b & L \\ \ell_a & \ell_b & k \end{matrix} \right\} \langle \ell_a || C^k || \ell_b \rangle \langle \ell_b || C^k || \ell_a \rangle. \end{aligned} \quad (1.2.10)$$

Kadar sta elektrona ekvivalentna ($n_a = n_b = n$, $\ell_a = \ell_b = \ell$), velja [2]:

$$\begin{aligned} \langle \{n\ell^2\} LSM_L M_S | r_{12}^{-1} | \{n\ell^2\} LSM_L M_S \rangle &= \\ \sum_k F^k(n\ell, n\ell) (-1)^L (2\ell + 1)^2 \times \\ &\left\{ \begin{matrix} \ell & \ell & L \\ \ell & \ell & k \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

Včasih želimo zapisati povprečno energijo izbrane konfiguracije, ki jo definiramo kot

$$E_{\text{av}} = \frac{\sum_{L,S} g_{LS} E_{LS}}{\sum_{L,S} g_{LS}}, \quad (1.2.12)$$

kjer je $g_{LS} = (2L + 1)(2S + 1)$. Pokazati je mogoče [2], da lahko E_{av} zapišemo kot

$$E_{\text{av}} = \langle \mathcal{F} \rangle + \langle \mathcal{G} \rangle_1 + \langle \mathcal{G} \rangle_2 + \langle \mathcal{G} \rangle_3^{\text{av}}, \quad (1.2.13)$$

$$\langle \mathcal{G} \rangle_3^{\text{av}} = \frac{1}{2} \sum_{A,B} q_a \langle e^0(a, B) \rangle. \quad (1.2.14)$$

Povprečna interakcijska energija <

$$\begin{aligned}
&= 2I(1s) + 2I(2s) \\
&\quad + 2F^0(1s, 1s) - G^0(1s, 2s) \\
&\quad + 2F^0(2s, 2s) - G^0(2s, 2s) \\
&\quad + 4F^0(2s, 1s) - 2G^0(2s, 1s)
\end{aligned} \tag{1.2.23}$$

$$\begin{aligned}
&= 2I(1s) + 2I(2s) \\
&\quad + F^0(1s, 1s) + F^0(2s, 2s) \\
&\quad + 4F^0(2s, 1s) - 2G^0(2s, 1s).
\end{aligned} \tag{1.2.24}$$

Pri zadnjem koraku smo upoštevali, da velja $F^k(a, a) = G^k(a, a)$.

1.2.2 Primer 2: dvojno vzbujena stanja Be atoma $1s^2 3d^2$

Tu podlupina $3d^2$ ni zaključena in velja:

$$\langle \mathcal{F} \rangle = 2I(1s) + 2I(3d), \tag{1.2.25}$$

$$\langle \mathcal{G} \rangle_1 = \frac{1}{2} 2e^0(1s, 1s^2), \tag{1.2.26}$$

$$\langle \mathcal{G} \rangle_2 = 2e^0(3d, 1s^2), \tag{1.2.27}$$

$$\langle \mathcal{G} \rangle_3 = \langle \{3d^2\}LS | r_{12}^{-1} | \{3d^2\}LS \rangle. \tag{1.2.28}$$

V enačbi 1.2.4 postavimo bodisi $\ell_a = \ell_b = 0$ ali $\ell_a = 2$ in $\ell_b = 0$. V prvem primeru prispeva le $k = 0</$

$$-\frac{2}{7}G^2(3d, 3d) - \frac{2}{7}G^4(3d, 3d) \quad (1.2.37)$$

$$= 9F^0(3d, 3d) - \frac{2}{7}F^2(3d, 3d) - \frac{2}{7}F^4(3d, 3d) \quad (1.2.38)$$

in od tod:

$$E_{av} = \mathcal{E}_0 + F^0(3d, 3d) - \frac{2}{63}F^2(3d, 3d) - \frac{2}{63}F^4(3d, 3d). \quad (1.2.39)$$

Z enačbo 1.2.8 lahko izračunamo tudi energije E_{LS} za posamezna stanja. Pri konfiguraciji $1s^2 3d^2$ lahko tirno in spinsko vrtilno količino elektronov sklopimo v $^1S^e$, $^3P^e$, $^1D^e$, $^3F^e$ ali $^1G^e$. Uporabili smo spektroskopske oznake $^{2S+1}L^\pi$, kjer je $\pi = (-1)^{\ell_1+\ell_2} = +1 = e$ (even) parnost stanja. Upoštevali smo, da sta celotna tirna in spinska vrtilna količina pri zapolnjenih podlupinah enaki 0 ($L_c = S_c = 0$). Za preostala elektrona ($3d^2$) je $\ell_1 = \ell_2 = 2$, $s_1 = s_2 = 1/2$, $|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2$, $|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$, ob dodatni omejitvi, da mora biti vsota $L + S$ soda, ker gre za par ekvivalentnih elektronov.

Za zgled pogledjmo, kakšna je energija stanj $1s^2 3d^2 ^1D^e$ ($L = 2$, $S = 0$). V tem primeru je prispevek $\langle \mathcal{G} \rangle_3$ enak (glej enačbo 1.2.11)

$$-\frac{2}{3}G^1(2p, 1s) - \frac{2}{3}G^1(2p, 2s). \quad (1.2.50)$$

Upoštevati smo, da je

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{3}. \quad (1.2.51)$$

Za $\langle \mathcal{G} \rangle_3^{\text{av}}$ dobimo:

$$\langle \mathcal{G} \rangle_3^{\text{av}} = \frac{1}{2} 2 \frac{2-1}{4 \cdot 1 + 1} e^0(2p, 2p^2) \quad (1.2.52)$$

$$= \frac{1}{5} e^0(2p, 2p^2) \quad (1.2.53)$$

$$= F^0(2p, 2p) - \frac{2}{25} F^2(2p, 2p), \quad (1.2.54)$$

kjer smo uporabili

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{2}{15}. \quad (1.2.55)$$

Poglavje 2

Atomi v zunanjih električnih in magnetnih poljih

2.1 Uvod

Električno in magnetno zunanje polje opišemo s skalarnim potencialom ϕ in vektorskim potencialom $\mathcal{A}$. Električno in magnetno polje tako podajata zvezi $\mathcal{E} = -\nabla\phi - \partial\mathcal{A}/\partial t$ in $\mathcal{B} = \nabla \times \mathcal{A}$. Na zadnjih vajah smo povedali, da dobimo s predpisoma $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)$ in $i\hbar(\partial/\partial t) \rightarrow i\hbar(\partial/\partial t) - q\phi(\mathbf{r}, t)$ Hamiltonov operator, s katerim opišemo vpliv zunanjega polja na delec z nabojem q .

Pri opisu enoelektronskega atoma z masivnim jedrom ($M \rightarrow \infty$) je $q = -|e| = -e$, $m = m_e$ in $V(\mathbf{r}) = V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ (Ze je naboj jedra). Hamiltonov operator se torej glasi:

$$H = \frac{(\mathbf{p} + e\mathcal{A}(\mathbf{r}, t))^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - e\phi(\mathbf{r}, t) + g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{s} \quad (2.1.1)$$

$$= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - e\phi(\mathbf{r}, t) + \frac{e\mathcal{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{p}}{2m_e} + \frac{e\mathbf{p} \cdot \mathcal{A}(\mathbf{r}, t)}{2m_e} + \frac{e^2\mathcal{A}^2(\mathbf{r}, t)}{2m_e} + g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{B}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{s} \quad (2.1.2)$$

V enačbah (2.1.1) in (2.1.2) smo dodali še člen, s katerim opišemo vpliv zunanjega polja na spin elektrona. Pri tem je $g_s \approx 2$ tako imenovani g faktor elektrona.¹

kjer z indeksoma i in j označujemo koordinate in gibalne količine elektronov v atomu. Vpeljali smo še oznako $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Poglejmo, kaj dobimo, če delujemo na valovno funkcijo $\psi(\mathbf{r}, t)$ z operatorjem $(\mathbf{p} + e\mathcal{A})^2$. Upoštevamo, da je $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$:

$$(\mathbf{p} + e\mathcal{A})^2\psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1.4)$$

$$\begin{aligned} &= -\hbar^2\nabla^2\psi(\mathbf{r}, t) - i\hbar e\mathcal{A}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - i\hbar e\nabla \cdot \{\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)\} + e^2\mathcal{A}^2(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

Člen $-i\hbar e\nabla \cdot \{\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)\}$ zapišemo kot:

$$\begin{aligned} -i\hbar e\nabla \cdot \{\mathcal{A}(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t)\} &= -i\hbar e\{\nabla \cdot \mathcal{A}(\mathbf{r}, t)\}\psi(\mathbf{r}, t) \\ &\quad - i\hbar e\mathcal{A} \cdot \nabla\psi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Če velja $\nabla \cdot \mathcal{A} = 0$, je prvi člen na desni strani enačbe (2.1.6) enak nič. Torej sledi:

$$\begin{aligned} &(\mathbf{p} + e\mathcal{A})^2\psi(\mathbf{r}, t) \\ &= -\hbar^2\nabla^2\psi(\mathbf$$

Hamiltonov operator za večielektronski atom se v tej umeritvi glasi:

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i,j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\
 &+ \sum_i \frac{e\mathcal{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i}{m_e} + \sum_i \frac{e^2 \mathcal{A}^2(\mathbf{r}_i)}{2m_e} \\
 &+ g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \sum_i \mathcal{B}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i
 \end{aligned} \tag{2.1.15a}$$

$$\equiv H_0 + H_{\text{int}}. \tag{2.1.15b}$$

Interakcijo med zunanjim poljem in atomom tedaj opisuje operator

$$\begin{aligned}
 H_{\text{int}} &= \sum_i \frac{e\mathcal{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i}{m_e} + \sum_i \frac{e^2 \mathcal{A}^2(\mathbf{r}_i)}{2m_e} \\
 &+ g_s \sum_i \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{B}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{s}_i.
 \end{aligned} \tag{2.1.16}$$

2.2 Statično električno polje, polarizabilnost

Vpliv časovno neodvisnega homogenega električnega polja na atom opišemo z operatorjem (spet v atomskih enotah)

$$H_{\text{int}} = \mathcal{E} \cdot \sum_i \mathbf{r}_i. \tag{2.2.1}$$

Naj bo $\hat{\mathbf{e}} = \mathcal{E}/\mathcal{E}$ enotski vektor, ki je usmerjen vzd

$$\begin{aligned}
P_{1s}(r) &= 2re^{-r}, \\
P_{2p}(r) &= \frac{1}{2\sqrt{6}}r^2e^{-r/2}, \\
\int_0^\infty dr P_{2p}(r) r P_{1s}(r) &= \frac{128}{81}\sqrt{\frac{3}{2}}, \\
\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}, \\
z = r \cos \theta &= rC_0^1(\hat{\mathbf{r}}), \\
\alpha_{1s} &\approx -2 \frac{|\langle 2p, m=0 | z | 1s, m=0 \rangle|^2}{E_{1s} - E_{2p}} \approx 2.96.
\end{aligned}$$

2.3 Atom v homogenem magnetnem polju

Če uporabimo coulombsko umeritev in zapišemo vektorski potencial kot $\mathcal{A} = -(1/2)\mathbf{r} \times \mathcal{B}$ ter postavimo $\phi = 0$, dobimo za posamezne člene v H_{int} :

$$H_{\text{int}}^{(1)} = \sum_i \frac{e\mathcal{A}(\mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i}{m_e} = \sum_i \frac{e(\mathcal{B} \times \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{p}_i}{2m_e} \quad (2.3.1a)$$

$$= \sum_i \frac{e\mathcal{B} \cdot (\mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i)}{2m_e} = \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{B} \cdot \sum_i \mathbf{l}_i, \quad (2.3.1b)$$

$$H_{\text{int}}^{(2)} = \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\mathbf{r}_i \times \mathcal{B})^2, \quad (2.3.1c)$$

$$H_{\text{int}}^{(3)} = g_s \frac{e\hbar}{2m_e} \mathcal{B} \cdot \sum_i \$$

$$C_0^2(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\theta, \phi) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1), \quad (2.3.4)$$

in sicer takole:

$$x_i^2 + y_i^2 = r_i^2 \sin^2 \theta_i = \frac{2}{3} r_i^2 (1 - C_0^2(\theta_i, \phi_i)). \quad (2.3.5)$$

Interakcijski člen v atomskih enotah postane:

$$H_{\text{int}} = \frac{\mathcal{B}^2}{12} \sum_i r_i^2 (1 - C_0^2(\theta_i, \phi_i)) \quad (2.3.6)$$

Energijski premik v prvem redu teorije motenj izračunamo iz prvega člena v enačbi (2.3.6)

$$\Delta E_g^{(1)} = \langle g | H_{\text{int}} | g \rangle = \frac{\mathcal{B}^2}{12} \langle g | (r_1^2 + r_2^2) | g \rangle. \quad (2.3.7)$$

Ta člen poskrbi za energijski premik, vendar ne sklaplja (torej ne meša) stanj različnih simetrij (med seboj sklaplja le stanja z enako celotno tirno in spinsko vrtilno količino, ker je pač skalarni operator). Pri tem velja opozoriti, da je prispevek operatorja C_0^2 v prvem redu enak nič, saj vrtilnih količin 0 in 2 ni možno sklopiti v rezultanto 0:

$$-\frac{\mathcal{B}^2}{12} \sum_i \langle g | r_i^2 C_0^2(\hat{\mathbf{r}}_i) | g \rangle \propto \begin{pmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (2.3.8)$$

Prispevek C_0^2 je različen od nič

Poglavje 3

Interakcija atomov z elektromagnetnim valovanjem

3.1 Uvod

Obnašanje večelektronskega atoma, ki je izpostavljen elektromagnetnemu valovanju, opišemo s Hamiltonovim operatorjem

$$H = \sum_i \frac{(\mathbf{p}_i + e\mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t))^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i \frac{e\hbar}{2m} g_s \mathbf{s}_i \cdot \mathcal{B}(\mathbf{r}_i, t) + H_{\text{rel}} \quad (3.1.1)$$

$$\equiv H_0 + H', \quad (3.1.2)$$

$$H_0 = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i,j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + H_{\text{rel}} \quad (3.1.3)$$

$$H' = \frac{e}{2m} \sum_i \{ \mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t) \} + \sum_i \frac{e\hbar}{2m} g_s \mathbf{s}_i \cdot \nabla \times \mathcal{A}(\mathbf{r}_i, t) + \sum_i \frac{e^2}{2m} \mathcal{A}^2(\mathbf{r}_i, t). \quad (3.1.4)$$

S H_0 smo označili Hamiltonov operator prostega atoma, s H_{rel} relativistične popravke (sklopitev spin-tir in ostale popravke) in s H' interakcijo med atomom in elektromagnetnim poljem. Privzeli smo, da v prostoru ni drugih nabojev ali tokov ($\phi(\mathbf{r}, t) = 0$, $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$). Tedaj je:

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial$$

škatle s prostornino V [4–7]. Vsakega od teh oscilatorjev opišemo s parom indeksov: valovnim vektorjem $\mathbf{k}$ ($\omega = c|\mathbf{k}|$, kjer je c svetlobna hitrost v vakuumu, $\omega = 2\pi\nu$ pa krožna frekvenca) in indeksom $\beta \in \{1, 2\}$, s katerim označimo dve linearno neodvisni smeri, ki jih lahko ima polarizacija ($\hat{\mathbf{e}}_1, \hat{\mathbf{e}}_2 \perp \mathbf{k}$). Za vsak tak harmonski oscilator (oziroma z vsak “nihajni način” polja) vpeljemo kreacijski ($a_{\mathbf{k},\beta}^\dagger$) in anihilacijski ($a_{\mathbf{k},\beta}$) operator. Energijo, ki jo nosi sevalno polje, lahko izračunamo takole:

$$\sum_{\mathbf{k},\beta} \left(\hbar\omega + \frac{1}{2} \right) a_{\mathbf{k},\beta}^\dagger a_{\mathbf{k},\beta}, \quad (3.1.8)$$

vektorski potencial pa zapišemo kot:

$$\mathcal{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k},\beta} \left(\frac{\hbar}{2V\epsilon_0\omega} \right)^{1/2} \{ a_{\mathbf{k},\beta} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\beta} + a_{\mathbf{k},\beta}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + i\omega t} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k},\beta}^* \}. \quad (3.1.9)$$

Sevalnemu polju potem priredimo vektor stanja, ki ga zapišemo kot superpozicijo stanj $|\dots n_{\mathbf{k},\beta} \dots\rangle$, kjer je $n_{\mathbf{k},\beta}$ zasedbeno število, torej število kvantov v nihajnem načinu $(\mathbf{k}, \beta)$. Kvantnemu formalizmu s kreacijskimi in anihilacijskimi operatorji pravimo druga kvantizacija. Zgornjo definicijsko

Zaradi razmeroma velike mase atoma lahko zanemarimo vpliv elektromagnetnega valovanja na gibanje atomskega težišča. Če povrh upoštevamo le najnižji člen v razvoju (3.1.14), vidimo, da zadnji člen v enačbi (3.1.4),

$$\sum_i \frac{e^2}{2m} \mathcal{A}^2(\mathbf{r}_i, t), \quad (3.1.15)$$

v najnižjem redu opisuje procese, pri katerih ne pride do spremembe elektronske strukture v atomu (torej ne pride do prehodov med atomskimi stanji). To postane očitno, če opazimo, da je²

$$\mathcal{A}^2 = \mathcal{A} \cdot \mathcal{A} \approx \frac{1}{2} |\mathcal{A}_0|^2 + \frac{1}{2} \text{Re} (\mathcal{A}_0 \cdot \mathcal{A}_0^* e^{-2i\omega t}) \quad (3.1.16)$$

skalarni operator. Drugi člen v enačbi 3.1.16 opisuje hitre spremembe, ki so v povprečju preko ene ali več period polja enake nič in ga bomo zato zanemarili. Poglejmo, kakšen učinek ima prvi člen v enačbi 3.1.16. Ta člen sicer res ne opisuje prehodov med atomskimi stanji, povzroči pa, da se energije šibko vezanih (visoko vzbujenih) atomskih stanj premaknejo. Ta premik je lahko velik v primeru močnih polj. Zaradi enostavnosti ga bomo zapisali za primer enoelektronskega atoma:

$$U_p = \frac{e^2}{2m} \langle |\mathcal{A}|^2 \rangle \approx \frac{e^2}{4m} |\mathcal{A}_0|^2 = \frac{e^2}{4m\omega^2} |\mathcal{E}_0|^2. \quad (3.1.17)$$

S trikotnimi oklepaji $\langle \dots \rangle$ smo označili povprečje preko ene periode. Premik U_p lahko

pokažemo, da se Fermijevo zlato pravilo, s katerim opišemo verjetnost za prehod na časovno enoto iz stanja $|i\rangle$ v stanje $|f\rangle$, glasi [8]:

$$w_{f \leftarrow i}^{\text{abs}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{V} | i \rangle|^2 \delta(E_i + \hbar\omega - E_f) \quad (3.2.2)$$

$$w_{f \leftarrow i}^{\text{em}} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{V}^\dagger | i \rangle|^2 \delta(E_i - \hbar\omega - E_f). \quad (3.2.3)$$

Diracova delta $\delta(E - E_f)$, kjer je $E = E_i \pm \hbar\omega$, pri tem igra vlogo energijske gostote končnih stanj. Zgornji enačbi veljata za povsem stabilna končna stanja. V praksi pogosto srečamo stanja, ki *razpadajo* eksponentno s karakterističnim (življenjskim) časom $\tau_f = \hbar/\Gamma_f$.³ Takšnim končnim stanjem namesto gostote stanj $\rho_f(E) = \delta(E - E_f)$ pripišemo Lorentzevo gostoto stanj:

$$\rho_f(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_f)^2 - \Gamma_f^2/4}. \quad (3.2.4)$$

3.3 Električni dipolni (E1) prehodi

Električne dipolne prehode opišemo z najnižjim členom v razvoju (3.1.14): $\exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \approx 1$. Če so dovoljeni, so ti prehodi navadno precej verjetnejši od magnetnih dipolnih in električnih ali magnetnih multipolnih prehodov. Kadar pri interak

$$= \frac{ie\mathcal{A}_0^*}{2\hbar}(E_a - E_b)\langle a | \sum_j \hat{\mathbf{e}}^* \cdot \mathbf{r}_j | b \rangle \quad (3.3.5)$$

$$= (\mathcal{M}_{ba}^{\text{abs}})^*. \quad (3.3.6)$$

Ker nas zanimajo prehodi, pri katerih je energija fotonov izbrana resonančno, lahko pišemo $\hbar\omega = E_b - E_a$. Velja:

$$\mathcal{M}_{ba}^{\text{abs}} = \frac{ie\mathcal{A}_0}{2}\omega\langle b | \sum_j \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_j | a \rangle, \quad (3.3.7)$$

$$\mathcal{M}_{ab}^{\text{em}} = -\frac{ie\mathcal{A}_0^*}{2}\omega\langle a | \sum_j \hat{\mathbf{e}}^* \cdot \mathbf{r}_j | b \rangle. \quad (3.3.8)$$

Ker je $\mathcal{E} = -\partial\mathcal{A}/\partial t$ in torej veljata zvezi $\mathcal{E}_0 = i\omega\mathcal{A}_0$ in $\mathcal{E}_0^* = -i\omega\mathcal{A}_0^*$, zapišemo zgornji zvezi kot

$$\mathcal{M}_{ba}^{\text{abs}} = \frac{e\mathcal{E}_0}{2}\langle b | \sum_j \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_j | a \rangle, \quad (3.3.9)$$

$$\mathcal{M}_{ab}^{\text{em}} = \frac{e\mathcal{E}_0^*}{2}\langle a | \sum_j \hat{\mathbf{e}}^* \cdot \mathbf{r}_j | b \rangle. \quad (3.3.10)$$

V enačbah 3.3.2 in 3.3.3 smo dipolni matrični element zapisali v hitrostni obliki, v enačbah 3.3.9 in 3.3.10 pa v dol

1. J_a, J_b in 1 se lahko seštevajo po trikotniškem pravilu. To pomeni, da je $J_b = J_a$ ali $J_b = J_a \pm 1$, pri čemer je prehod $J_a = 0 \rightarrow J_b = 0$ prepovedan.
2. Ker je $q \in \{-1, 0, 1\}$, mora veljati, da je $M_{J_b} = M_{J_a}$ ali $M_{J_b} = M_{J_a} \pm 1$.
3. Sferna funkcija C_q^1 je sorazmerna Y_{1q} . To pa pomeni, da se mora parnost začetnega in končnega stanja razlikovati, $\pi_b = -\pi_a$.

Pri stanjih, zapisanih v sklopitvi LS , nadomestimo (J_a, M_{J_a}) in (J_b, M_{J_b}) z (L_a, M_{L_a}) in (L_b, M_{L_b}) . Upoštevamo tudi, da dipolni operator ne vpliva na spremembo spinskega dela valovne funkcije. V tem primeru je matrični element različen od nič, kadar je:

1. razlika $L_b - L_a$ enaka 0 ali ± 1 (prehod $0 \rightarrow 0$ je prepovedan);
2. razlika $M_{L_b} - M_{L_a}$ enaka 0 ali ± 1 ;
3. celotni spin začetnega in končnega stanja enak ($S_b = S_a$);
4. parnost obeh stanj različna ($\pi_b = -\pi_a$).

3.4 Absorpcija svetlobe

Pri nizkih gostotah svetlobnega toka predstavlja vzbujanje s svetlobo šibko motnjo. Omejili se bomo na enobarvno in linearno polarizirano svetlobo (energija fotonov $\hbar\omega$, polarizacija $\hat{\epsilon} = \mathcal{E}_0/|\mathcal{E}_0|$). Za opis vzbuditve atoma iz stanja $|i\rangle$ v stanje $|f\rangle$ uporabimo enačbo 3.2.2, v kateri postavimo

Pri tem je dodatni faktor $1/2$ posledica povprečja preko periode $2\pi/\omega$. Količina, ki je zato pogosto v rabi, je absorpcijski presek. Pri fiksni polarizaciji je absorpcijski presek odvisen le od atoma, ki ga vzbujamo. Delni absorpcijski presek, ki nam opisuje prehod iz stanja $|i\rangle$ v stanje $|f\rangle$, definiramo takole:

$$\sigma_{fi} \equiv \sigma_{f \leftarrow i} = w_{fi}/j_0. \quad (3.4.7)$$

Celotni absorpcijski presek lahko zapišemo z vsoto

$$\sigma_i = \sum_f \sigma_{fi}. \quad (3.4.8)$$

Možna in razmeroma enostavna (vendar ne edina!) izbira za atomsko enoto za gostoto energijskega toka in atomsko enoto za gostoto svetlobnega toka je opisana v Dodatku A. V primeru takšne izbire enot je zveza med amplitudo električnega polja in gostoto svetlobnega toka $j_0 = |\mathcal{E}_0|^2/(8\pi\alpha\omega)$, če upoštevamo, da je $c = \alpha^{-1}$, $\epsilon_0 = (4\pi)^{-1}$. Atomska enota za jakost električnega polja znaša približno 5.14×10^6 kV/cm, za gostoto svetlobnega toka približno 1.48×10^{33} cm⁻²s⁻¹, za gostoto energijskega toka ($I_0 = \hbar\omega j_0$) pa približno 6.44×10^{15} W/cm². Delni absorpcijski presek za prehod iz $|i\rangle$ v $|f\rangle$ v atomskih enotah je torej:

$$\sigma_{fi} = 4\pi^2\alpha\omega |\langle f | \sum_j \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_j | i \rangle|^2 \rho_f. \quad (3.4.9)$$

izbranimi stanjema $|a\rangle$ in $|b\rangle$ ($\hbar\omega = E_b - E_a$), je šibko, kadar je jakost sklopitve $\hbar\Omega_{ba}$ bistveno manjša od večje izmed razpadnih širin stanj Γ_a in Γ_b :

$$\hbar\Omega_{ba} \ll \Gamma_a, \Gamma_b. \quad (3.5.1)$$

Pri tem jakost sklopitve opišemo z *Rabijevo frekvenco*, ki jo definiramo kot

$$\Omega_{ba} = \frac{2}{\hbar} \mathcal{M}_{ba}^{\text{abs}}. \quad (3.5.2)$$

Kadar je $\hbar\Omega_{ba} \gtrsim \Gamma_a, \Gamma_b$, opis z verjetnostjo na časovno enoto odpove. Kadar je $\hbar\Omega_{ba} \gg \Gamma_a, \Gamma_b$, pravimo, da je prehod *saturiran* (zasičen). V zadnjem primeru je zunanje polje tako močno, da se atom ves čas nahaja v stanju, ki ga zapišemo kot superpozicijo stanj $|a\rangle$ in $|b\rangle$,

$$|\Psi(t)\rangle = c_a(t)e^{-iE_at/\hbar}|a\rangle + c_b(t)e^{-iE_bt/\hbar}|b\rangle, \quad (3.5.3)$$

nobeden od koeficientov $c_a(t)$ in $c_b(t)$ pa ni majhen. Njuni velikosti se s časom spreminjata približno kot

$$|c_a(t)|^2 \approx \cos^2(\Omega_{ba}t + \varphi), \quad (3.5.4)$$

$$|c_b(t)|^2 \approx \sin^2(\Omega_{ba}t + \varphi). \quad (3.5.5)$$

Oscilacijam zasedenosti

Pri tem velja opomniti, da je v atomskih enotah verjetnost za prehod na časovno enoto kar enaka razpadni širini (velja namreč $\Gamma_{fi} = \hbar w_{fi}$ in $\Gamma_i = \hbar w_i$). Če razpada začetno stanje le sevalno, lahko izračunamo njegov življenjski čas takole:

$$\tau_i = 1/w_i = \hbar/\Gamma_i. \quad (3.7.3)$$

Kadar pa predstavljajo sevalni razpad le del celotne razpadne širine in velja $\Gamma_i^{\text{tot}} = \Gamma_i + \Gamma_i^{\text{nr}}$, izračunamo življenjski čas kot:

$$\tau_i = \frac{\hbar}{\Gamma_i^{\text{tot}}} = \frac{\hbar}{\Gamma_i + \Gamma_i^{\text{nr}}}. \quad (3.7.4)$$

Kadar imamo opravka s prostim atomom (torej atomom, ki je v prostoru brez zunanjih polj), so energije stanj neodvisne od projekcij celotne vrtilne količine M_{J_i} in M_{J_f} . V tem primeru lahko uporabimo Wigner-Eckartov izrek in simetrijske lastnosti simbolov $3j$, da dobimo:

$$\Gamma_i = \frac{4\alpha^3}{3(2J_i + 1)} \sum_f' (E_i - E_f)^3 |\langle f \| D \| i \rangle|^2. \quad (3.7.5)$$

Črtica označuje, da teče vsota po vseh kvantnih številih razen po M_{J_f} . Pri računanju s stanji, zapisanimi v sklopitvi LS , nadomestimo J_i z L_i , iz vsote pa izpustimo M_{L_f} . Za izračun delnih razpadnih širin uporabimo:

$$\Gamma_{fi} \equiv \Gamma_{f \leftarrow i} = \frac{4$$

Dodatek A

Atomske enote

V tej zbirki uporabljamo Hartreejeve atomske enote, v katerih je $e, \hbar, m = 1$, $4\pi\epsilon_0 = 1$, $c = 1/\alpha$. Pri tem je $e = |e|$ osnovni naboj, m_e masa elektrona, ϵ_0 dielektrična konstanta vakuumu, c svetlobna hitrost v vakuumu in α konstanta fine strukture. Najpogosteje uporabljene atomske enote, izražene s količinami v mednarodnem sistemu enot, so podane v tabeli A.1.

količina	simbol	numerična vrednost	enota
naboj	e	$1.60217653(14) \times 10^{-19}$	As
masa	m	$9.1093826(16) \times 10^{-31}$	kg
vrtilna količina	$\hbar$	$1.05457168(18) \times 10^{-34}$	Js
		$3.13566743(35) \times 10^{-15}$	eV s
dolžina	$a_0 = \hbar/(\alpha m c)$	$0.5291772108(18) \times 10^{-10}$	m
energija	$E_H = e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$	$4.35974417(75) \times 10^{-18}$	J
		27.2113845(23)	eV
čas	$\hbar/E_H$	$2.418884326505(16) \times 10^{-17}$	s
hitrost (αc)	$a_0 E_H/\hbar$	$2.1876912633(73) \times 10^6$	m s^{-1}
električno polje	$E_H/(e a_0)$	$5.14220642(44) \times 10^{11}$	V m^{-1}
gostota magnetnega polja	$\hbar/(e a_0^2)$	$2.35051742(20) \times 10^5$	T
gostota energijske			

Dodatek B

Zbirka formul

Zbirka formul je nastala predvsem na podlagi knjižice Brinka in Satchlerja *Angular momentum* [13] ter Lindgrena in Morrisona *Atomic many-body theory* [2]. Za dodatna pojasnila gl. tudi Cowanovo knjigo *The theory of atomic structure and spectra* [1].

B.1 Clebsch-Gordanovi koeficienti

$$|(j_1 j_2) j_3 m_3\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3) \quad (\text{B.1.1a})$$

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{j_3, m_3} |(j_1 j_2) j_3 m_3\rangle (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3) \quad (\text{B.1.1b})$$

Fazna konvencija Condona in Shortleya: koeficient $(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3)$ za $m_1 = j_1$ in $m_3 = j_3$ je realen in nenegativen. Če to drži, so vsi Clebsch-Gordanovi koeficienti realni.

$$\langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_3, -m_3 \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} [j_3]^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1.2})$$

$$\sum_{j_3, m_3} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3) (j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j_3 m_3) = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad (\text{B.1.3a})$$

$$\sum_{m_1, m_2} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3) (j_1 m_1 j_2 m_2 | j'_3 m'_3) = \delta_{j_3, j'_3} \delta_{m_3, m'_3} \quad (\text{B.1.$$

B.2 Simboli $3j$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} [j_3]^{-1/2} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_3, -m_3 \rangle \quad (\text{B.2.1})$$

Vrednost simbola $3j$ se ne spremeni pri ciklični permutaciji stolpcev. Pri neciklični permutaciji se vrednost pomnoži s faktorjem $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$.

$$\sum_{j_3, m_3} [j_3] \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m_3 \end{pmatrix} = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2} \quad (\text{B.2.2a})$$

$$\sum_{m_1, m_2} [j_3] \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j'_3 \\ m_1 & m_2 & m'_3 \end{pmatrix} = \delta_{j_3, j'_3} \delta_{m_3, m'_3} \quad (\text{B.2.2b})$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2.3})$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0, \text{ če je vsota } j_1 + j_2 + j_3 \text{ liha} \quad (\text{B.2.4})$$

$$\sum_k [k, f] \begin{Bmatrix} a & b & k \\ c & d & f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a & b & k \\ c & d & g \end{Bmatrix} = \delta_{f,g} \quad (\text{B.3.2c})$$

$$\sum_k (-1)^{f+g+k} [k] \begin{Bmatrix} a & b & k \\ c & d & f \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a & b & k \\ d & c & g \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} a & d & f \\ b & c & g \end{Bmatrix} \quad (\text{B.3.2d})$$

V spodnjih enakostih je $s = a + b + c$:

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b-1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left(\frac{s(s+1)(s-2a-1)(s-2a)}{(2b-1)2b(2b+1)(2c-1)2c(2c+1)} \right)^{1/2} \quad (\text{B.3.3a})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b \end{Bmatrix} = (-1)^s \left(\frac{2(s+1)(s-2a)(s-2b)(s-2c+1)}{2b(2b+1)(2b+2)(2c-1)2c(2c+1)} \right)^{1/2} \quad (\text{B.3.3b})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c-1 & b+1 \end{Bmatrix} = (-1)^s \left(\frac{(s-2b-1)(s-2b)(s-2c+1)(s-2c+2)}{(2b+1)(2b+2)(2b+3)(2c-1)2c(2c+1)} \right)^{1/2} \quad (\text{B.3.3c})$$

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ 1 & c & b \end{Bmatrix} = (-1)^{s+1} \frac{2(b(b+1) + c(c+1) - a(a+1))}{(2b(2b+1)(2b+2)2c(2c+1)(2c+2))^{1/2}} \quad (\text{B.3.3d})$$

$$\langle\langle \gamma \ell | \mathcal{O} | \gamma' \ell' \rangle\rangle = \int_0^\infty dr r^2 R_{\gamma \ell}(r) \mathcal{O} R_{\gamma' \ell'}(r)$$

B.6 Sferne funkcije C_q^k

$$C_q^k(\hat{\mathbf{r}}) \equiv C_q^k(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{[k]}} Y_q^k(\theta, \phi) \quad (\text{B.6.1a})$$

$$(C_q^k(\theta, \phi))^* = (-1)^q C_{-q}^k(\theta, \phi) \quad (\text{B.6.1b})$$

$$\int (C_q^k(\hat{\mathbf{r}}))^* C_{q'}^{k'}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega = \frac{4\pi}{[k]} \delta_{k,k'} \delta_{q,q'} \quad (\text{B.6.1c})$$

$$\int C_\alpha^a(\hat{\mathbf{r}}) C_\beta^b(\hat{\mathbf{r}}) C_\gamma^c(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega = 4\pi \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6.1d})$$

$$C_\alpha^a(\hat{\mathbf{r}}) C_\beta^b(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_c (-1)^\gamma [c] \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & -\gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & b & c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} C_\gamma^c(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{B.6.2a})$$

$$\sum_{\alpha, \beta} C_\alpha^a(\hat{\mathbf{r}}) C_\beta^b(\hat{\mathbf{r}}) \begin{pmatrix} a & b & c \\ \alpha & \beta & -\gamma \end{pmatrix} = (-1)^\gamma \begin{pmatrix} a & b & c \\ 0 & 0 & 0 \end{pm$$

B.7.1 Posebni primeriI) $u_{q_2}^{k_2} = 1 = C_0^0$ (veljati mora $K = k_1$)

$$\{t^K C_0^0\}_Q^K = \sum_{q_1} (K q_1 00 | K Q) t_{q_1}^K = t_Q^K \quad (\text{B.7.4})$$

$$\begin{aligned} \langle (\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) J \| t^K \| (\gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2) J' \rangle &= \delta_{\gamma_2, \gamma'_2} \delta_{j_2, j'_2} (-1)^{j_1 + j_2 + J' + K} [J, J']^{1/2} \times \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ J' & K & j'_1 \end{matrix} \right\} \langle \gamma_1 j_1 \| t^K \| \gamma'_1 j'_1 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7.5})$$

II) $t_{q_1}^{k_1} = 1 = C_0^0$ (veljati mora $K = k_2$)

$$\{C_0^0 u^K\}_Q^K = \sum_{q_2} (00 K q_2 | K Q) u_{q_2}^K = u_Q^K \quad (\text{B.7.6})$$

$$\begin{aligned} \langle (\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) J \| u^K \| (\gamma'_1 j'_1 \gamma'_2 j'_2) J' \rangle &= \delta_{\gamma_1, \gamma'_1} \delta_{j_1, j'_1} (-1)^{j_1 + j'_2 + J + K} [J, J']^{1/2} \times \\ &\quad \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ K & J' & j'_2 \end{matrix} \right\} \langle \gamma_2 j_2 \| u^K \| \gamma'_2 j'_2 \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.7.7})$$

III) skalarni produkt ($K = Q = 0$, $k_1 = k_2$

Literatura

- [1] R. D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra* (University of California, Berkeley, 1981).
- [2] I. Lindgren and J. Morisson, *Atomic Many-Body Theory* (Springer, Berlin, 1982).
- [3] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (Wiley, New York, 1998).
- [4] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. 2 (North-Holland, Amsterdam, 1961).
- [5] J. J. Sakurai, *Advanced quantum mechanics* (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1967).
- [6] C. Cohen-Tannodji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions, Basic Processes and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [7] C. Cohen-Tannodji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms, Introduction to Quantum Electrodynamics* (Wiley, New York, 1997).
- [8] J. J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, revised ed. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1994).
- [9] P. Lambropoulos and D. Petrosyan, *Fundamentals of Quantum Optics and Quantum Information* (Springer, Berlin, 2007).
- [10] C. Gerry and P. Knight, *Introductory Quantum Optics* (Cambridge University, Cambridge, 2005).
- [11] R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1983).
- [12] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1 (2005).
- [13] D. M. Brink and G. R. Satchler, *Angular momentum*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1975).