Zadnja stopnja tenzorske analize: MATRIČNI ELEMENTI SKLOPLJENIH STANJ ZA SKLOPLJENE STO:

$$\hat{X}^K_Q = \{\hat{t}^{k_1}(1)\,\hat{u}^{k_2}(2)\}^K_Q = \sum_{q_1 q_2} t^{k_1}_{q_1}(1)\,u^{k_2}_{q_2}(2)\,\langle k_1 q_1 k_2 q_2 | KQ\rangle$$

Operatorja $\hat{u}$ in $\hat{t}$ delujeta na dve različni prostostni stopnji sistema. Stanja sistema so prav tako odvisna od dveh prostostnih stopenj:

$$|\gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2' J'M'\rangle = \sum_{m_1' m_2'} |\gamma_1' j_1' m_1'\rangle\,|\gamma_2' j_2' m_2'\rangle\,\langle j_1' m_1' j_2' m_2' | J'M'\rangle$$

$$\langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 JM| = \sum_{m_1 m_2} \langle JM | j_1 m_1 j_2 m_2\rangle\,\langle \gamma_1 j_1 m_1|\,\langle \gamma_2 j_2 m_2|$$

Zanima nas:

W.E.

$$\langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 JM | \hat{X}^K_Q | \gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2' J'M'\rangle = (-1)^{J-M}\begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle (\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) J \| \hat{X}^K \| (\gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2') J'\rangle$$

Velja seveda tudi:

$$\langle \gamma_1 j_1 m_1 | \hat{t}^{k_1}_{q_1} | \gamma_1' j_1' m_1'\rangle = (-1)^{j_1 - m_1}\begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j_1' \\ -m_1 & q_1 & m_1' \end{pmatrix} \langle \gamma_1 j_1 \| \hat{t}^{k_1} \| \gamma_1' j_1'\rangle$$

$$\langle \gamma_2 j_2 m_2 | \hat{u}^{k_2}_{q_2} | \gamma_2' j_2' m_2'\rangle = (-1)^{j_2 - m_2}\begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j_2' \\ -m_2 & q_2 & m_2' \end{pmatrix} \langle \gamma_2 j_2 \| \hat{u}^{k_2} \| \gamma_2' j_2'\rangle$$

KAKO SE RED. MAT. EL. SKLOPLJ. OPERATOL IZRAŽA Z NESKLOP.

$$\langle \gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2 JM | \hat{X}^K_Q | \gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2' J'M'\rangle = (-1)^{J-M} \langle \gamma_1 j_1 \| \hat{t}^{k_1} \| \gamma_1' j_1'\rangle \langle \gamma_2 j_2 \| \hat{u}^{k_2} \| \gamma_2' j_2'\rangle \begin{Bmatrix} j_1 & j_1' & k_1 \\ j_2 & j_2' & k_2 \\ J & J' & K \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \times \sqrt{[J, K, J']}$$

- POSEBNA PRIMERA REDUKCIJSKIH FORMUL

$\boxed{K=0}$ SKALARNI OPERATOR

$$\langle(\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) JM | \hat{t}^k(1)\hat{u}^k(2) | (\gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2') J'M'\rangle = \frac{(-1)^{k+J-M}}{\sqrt{[k]}} \begin{pmatrix} J & 0 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix}$$

$$\times \langle(\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) J \| \{\hat{t}^k(1)\hat{u}^k(2)\}^0 \| (\gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2') J'\rangle$$

$$= (-1)^{j_1'+j_2+J}\,\delta(J,J')\,\delta(M,M') \begin{Bmatrix} j_1 & j_1' & k \\ j_2' & j_2 & J \end{Bmatrix} \langle\gamma_1 j_1 \| \hat{t}^k \| \gamma_1' j_1'\rangle \langle\gamma_2 j_2 \| \hat{u}^k \| \gamma_2' j_2'\rangle$$

$\boxed{k_2=0}$

$$\langle(\gamma_1 j_1 \gamma_2 j_2) J \| t^k(1) \| (\gamma_1' j_1' \gamma_2' j_2') J'\rangle = \delta(\gamma_2,\gamma_2')\,\delta(j_2,j_2')\,\frac{\sqrt{[J,J']}}{\sqrt{[j_2]}} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ j_1' & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} (-1)^{j_1+j_2+J'+k}$$

$$\times \langle\gamma_1 j_1 \| \hat{t}^k \| \gamma_1' j_1'\rangle \langle\gamma_2 j_2 \| \underset{\sqrt{[j_2]}}{\underset{\uparrow}{1}} \| \gamma_2 j_2\rangle$$

$$= \delta(\gamma_2,\gamma_2')\,\delta(j_2,j_2')\,(-1)^{j_1+j_2+J'+k}\sqrt{[J,J']} \begin{Bmatrix} J & k & J' \\ j_1' & j_2 & j_1 \end{Bmatrix} \langle\gamma_1 j_1 \| \hat{t}^k \| \gamma_1' j_1'\rangle$$

podobno za $k_1=0$ ...

PRIMER: COULOMBSKA INTERAKCIJA V DVOELEKTRONSKEM SISTEMU:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \hat{C}^k(1)\cdot\hat{C}^k(2)$$

$$\langle (n_a l_a)_1 (n_b l_b)_2, SM_S LM_L | \frac{1}{r_{12}} | (n_c l_c)_1 (n_d l_d)_2, SM_S LM_L \rangle$$

$$= \sum_k \underset{\substack{\uparrow \\ \text{Slaterjev integral}}}{R^k}(ab, cd)(-1)^{l_c+l_b+L} \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L \\ l_d & l_c & k \end{Bmatrix} \langle l_a \| C^k \| l_c \rangle \langle l_b \| C^k \| l_d \rangle$$

Uporabili smo redukcijsko formulo za SKALAR: SAMO DIAGONALNI MATRIČNI ELEMENTI SO OD NIČ RAZLIČNI in NEODVISNI OD M_L! $\to$ $\frac{1}{r_{12}}$ KOMUTIRA z $\hat{S}^2$ in $\hat{L}^2$ ter $\hat{S}_z$ in $\hat{L}_z$.

VENDAR $|nln'l' SM_S LM_L\rangle$ ni (ŠE) prava valovna funkcija dvoelektronskega sistema, ker ni ANTISIMETRIČNA na zamenjavo koordinat elektronov.

ANTISIMETRIČNA FUNKCIJA JE:

$$|\{nln'l'\}, SM_S LM_L\rangle = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{normalizacijski faktor}}}{N}\left(|(nl)_1 (n'l')_2, SM_S LM_L\rangle - |(nl)_2 (n'l')_1, SM_S LM_L\rangle\right)$$

$$= N\left(|(nl)_1 (n'l')_2, SM_S LM_L\rangle - (-1)^{l'+l+L+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+S} |(n'l')_1 (nl)_2 SM_S LM_L\rangle\right)$$

2. PRIMERA

(1) ekviv. e^-, oba sta iz iste orbitale ($n'l' = nl$)

$$N(1+(-1)^{S+L})|(nl)_1 (nl)_2, SM_S LM_L\rangle \neq 0 \quad \text{le če velja } S+L \text{ je sod}$$

Vsota skupnega spina in skupne tirne vrtilne količine dveh ekviv. e^- v fizikalno realnem stanju mora biti soda! $\to N = \frac{1}{2} \to |\{nl^2\}, SM_S LM_L\rangle = |(nl)_1 (nl)_2 SM_S LM_L\rangle$

4

② neekviv. e^- $(nl \neq n'l')$

$$|\{nl n'l'\} S M_S L M_L\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|(nl)_1 (n'l')_2, S M_S L M_L\rangle + (-1)^{l+l'+L+S} |(n'l')_1 (nl)_2, S M_S L M_L\rangle\right)$$

Izračunajmo zdaj matrični element za Coulombsko interakcijo za resnično fizikalno stanje 2-elektronskega atoma:

eq: $$\langle\{nl^2\} SL|\frac{1}{r_{12}}|\{nl\}^2 SL\rangle = \sum_k F^k(nl,nl)(-1)^L \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^k \| l\rangle^2$$

DIREKTNI SLATERJEV INTEGRAL

$$\boxed{F^k(nl,n'l') \equiv R^k(nln'l', nln'l')} \qquad = \sum_k F^k(nl,nl)(-1)^l [l]^2 \begin{Bmatrix} l & l & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

IZRAČUNAJMO RAZCEP NIVOJA V KONFIGURACIJI $2p^2$ $\longrightarrow$ ${}^3P\,(S=1, L=1)$

$\frac{2}{5}F^2(2p,2p)$

$\frac{1}{25}F^2(2p,2p)$ ${}^1S\,(S=0, L=0)$ ${}^1D\,(S=0, L=2)$

$-\frac{1}{5}F^2(2p,2p)$

$2p^2$ $F^0(2p,2p)$

$\boxed{S+L=\text{sod!}}$ MULTIPLETI ${}^3S, {}^1P, {}^3D$ ne opisujejo fizikalne realnosti

$\boxed{\text{OZNAKA } {}^{2S+1}L}$ MULTIPLET

← lastna energija brez prispevka $\frac{1}{r_{12}}$ v Hamiltonovem operatorju za dvoelektronski atom. Vsota dveh vodiku podobnih energij.

neeqv. $$\langle\{nl n'l'\} SL|\frac{1}{r_{12}}|\{nl n'l'\}\rangle = (-1)^{l+l'+L} \sum_k F^k(nl,n'l') \begin{Bmatrix} l & l' & L \\ l' & l & k \end{Bmatrix} \langle l \| \hat{C}^k \| l\rangle \langle l' \| \hat{C}^k \| l'\rangle$$

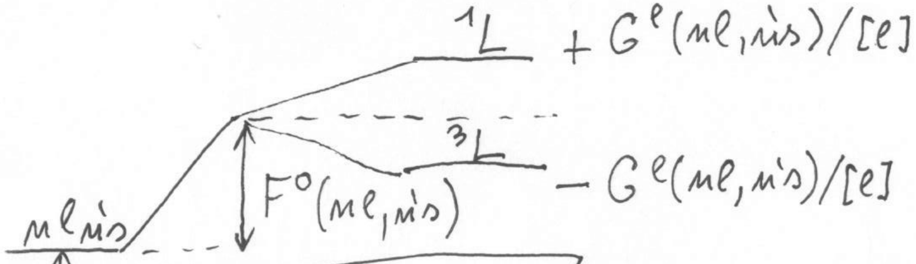
IZMENJALNI SLATERJEV INTEGRAL

$$\boxed{G^k(nl,n'l') \equiv R^k(n'l' nl, nl n'l')} + (-1)^{l+l'+S} \sum_k G^k(nl,n'l') \begin{Bmatrix} l & l' & L \\ l & l' & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^k \| l'\rangle \langle l' \| C^k \| l\rangle$$

PRIMER: RAZCEP ZA $l = L,\ l' = 0$

5

$$\langle\{nl\, n's\}SL|\frac{1}{r_{12}}|\{nl\, n's\}SL\rangle = F^0(nl,n's) + (-1)^S\frac{G^l(nl,n's)}{[l]}$$



$$H = \boxed{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2}} + \frac{1}{r_{12}}$$

COULOMBSKA INTERAKCIJA DVEH ELEKTRONOV V jj SKLOPITVI

1. EKVIV. e^-

$$|\{(nlj)^2\}JM\rangle = |(nlj)^2JM\rangle$$

$$\langle\{(nlj)^2\}JM|\frac{1}{r_{12}}|\{(nlj)^2\}JM\rangle = \langle(nlj)^2JM|1/r_{12}|(nlj)^2JM\rangle$$

2. NEEKVIV. e^-

$$\langle\{nlj\,n'l'j'\}JM|\frac{1}{r_{12}}|\{nlj\,n'l'j'\}JM\rangle = \overbrace{\langle(nlj\,n'l'j')JM|1/r_{12}|(nlj\,n'l'j')JM\rangle}^{\text{DIREKTNI PRISPEVEK}}$$

$$- \underbrace{(-1)^{j+j'-J}\langle(nlj\,n'l'j')JM|\frac{1}{r_{12}}|(n'l'j'\,nlj)JM\rangle}_{\text{IZMENJALNI PRISPEVEK}}$$

$$(-1)^{j+j'-J}\sum_k [l,l',j,j']\begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} k & j' & j \\ 1/2 & l & l'\end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k & j' & j \\ J & j' & j\end{Bmatrix}$$

$$\times\, G^k(nl,n'l')$$

MODEL ATOMA S CENTRALNIM POLJEM

Hamiltonov operator za atom z N elektroni in jedrskim nabojem Z:

$$\hat{H} = \underbrace{\boxed{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i}^{N}\frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}^{N}\frac{1}{r_{ij}}}}_{\hat{H}_{NR}} + V_{mag}$$

Nerelativistični približek $\hat{H}_{NR}$ je dober za lahke atome. V_{mag} obravnavamo kot motnjo, ker je magnetna interakcija dosti šibkejša od elektrostatske interakcije v atomu

$$\hat{H}_{NR} = \hat{H}_0 + V_{es} \quad , \quad \hat{H}_0 = \sum_{i=1}^{N} h_0(i) = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + u_i(r_i)\right)$$

$$V_{es} = -\sum_i u_i(r_i) + \sum_{i>j} 1/r_{ij}$$

↑ predpostavka: u_i je sferno simetričen
z njim upoštevamo efekt drugih elektronov (povprečen)

Zanimajo nas rešitve enoelektronske enačbe

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + u_i(r_i)\right]\varphi_a(\vec{r}_i) = \varepsilon_a \varphi_a(\vec{r}_i)$$

Iz teh rešitev lahko sestavimo približno valovno funkcijo atoma

$$\Phi = \sqrt{\frac{1}{N!}}\begin{vmatrix} \varphi_a(1) & \varphi_a(2) & \dots & \varphi_a(N) \\ \varphi_b(1) & \varphi_b(2) & \dots & \varphi_b(N) \\ \vdots & & & \\ \varphi_m(1) & \dots & \dots & \varphi_m(N)\end{vmatrix} = \sqrt{\frac{1}{N!}}\sum_P (-1)^P P\left(\varphi_a(1)\varphi_b(2)\dots\varphi_m(N)\right)$$

SLATERJEVA DETERMINANTA

UPOŠTEVA PAULIJEVO IZKLJUČITVENO NAČELO: V VSAKI ORBITALI JE LAHKO LE 1 e^-!

ter približno energijo atoma:

$$\langle\{ab\dots m\}|\hat{H}_0|\{ab\dots m\}\rangle = E_0 = \sum \varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \dots \varepsilon_m$$

MATRIČNI ELEMENTI VSOTE ENODELČNIH IN DVODELČNIH OPERATORJEV MED DETERMINANTNIMI FUNKCIJAMI, SESTAVLJENIMI IZ ORTOGONALNIH ORBITAL:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^{N} \hat{f}(i) \qquad \hat{G} = \sum_{i>j}^{N} \hat{g}(i,j) \qquad \begin{aligned} \alpha &= \{abc \ldots m\} \\ \alpha_a^r &= \{rbc \ldots m\} \\ \alpha_{ab}^{rs} &= \{rsc \ldots m\} \end{aligned}$$

DIAGONALNI MATRIČNI ELEMENTI:

$$\langle \alpha | \hat{F} | \alpha \rangle = \sum_{a}^{\text{zasedene orb.}} \langle a | \hat{f} | a \rangle$$

$$\langle \alpha | \hat{G} | \alpha \rangle = \sum_{a<b}^{\text{zased.}} \left(\langle ab | \hat{g} | ab \rangle - \langle ba | \hat{g} | ab \rangle \right)$$

IZVENDIAGONALNI:

– razlika v zasedenosti ene orbitale:

$$\langle \alpha_a^r | \hat{F} | \alpha \rangle = \langle r | \hat{f} | a \rangle$$

$$\langle \alpha_a^r | \hat{G} | \alpha \rangle = \sum_{b}^{\text{zased}} \left(\langle rb | \hat{g} | ab \rangle - \langle br | \hat{g} | ab \rangle \right)$$

– razlika v zasedenosti dveh orbital

$$\langle \alpha_{ab}^{rs} | \hat{F} | \alpha \rangle = 0$$

$$\langle \alpha_{ab}^{rs} | \hat{G} | \alpha \rangle = \langle rs | \hat{g} | ab \rangle - \langle sr | \hat{g} | ab \rangle$$

– razlika v zasedenosti več kot dveh orbital: matrični elementi so NIČ!

KER IMA EFEKTIVNI POTENCIAL LE RADIALNO ODVISNOST, SO ORBITALE OBLIKE

$$\varphi = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta,\varphi)\,\chi_{m_s} \quad : |n l m_l m_s\rangle$$

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + u(r)\right] P_{nl}(r) = \varepsilon \cdot P_{nl}(r)$$

P je neznana radialna funkcija, odvisna od oblike $u(r)$, vendar $P(0) = 0 = P(\infty)$

$l = 0, 1, 2, \ldots\ldots$
s, p, d, f, g, h, i, k, l

$n = l + 1 + v$ ← št. vozlov rad. funkcije

V vodiku podobnih atomih H, He^+, Li^{2+}, ... je $\varepsilon = \varepsilon(n)$ zaradi posebne narave potenciala $\frac{1}{r}$. V večelektronskih atomih je $u \neq 0$, degeneracija po l je odpravljena in vsaka podlupina nl ima različno energijo: $\varepsilon = \varepsilon(nl)$.

Energija stanja je določena z razporeditvijo e^- po podlupinah – KONFIGURACIJA

$$(nl)^{q_{nl}}\,(n'l')^{q_{n'l'}} \ldots\ldots \qquad \text{recimo } 1s^2 2s^2 2p^3$$

$$E_0 = \sum_{nl} q_{nl}\, \varepsilon_{nl}$$ ← energija odvisna samo od razporeditve e^- po podlupinah

Največje število e^- v podlupini $2(2l+1)$.
Osnovno stanje atoma dobimo, da dodajamo e^- v podlupine, začenši s tistimi, ki imajo najnižjo energijo. "AUFBAU" PRINCIP.
Po tej logiki bi imeli v osnovnem stanju atoma kvečjemu eno "odprto" podlupino, kar ni vedno res. Lupina d v prehodnih elementih, bolj ugodno je začeti polniti druge podlupine, preden je d podlupina polna. "Redke zemlje" podobno s 4f

Šibka vezana podlupina, ki se zadnja polni: njena energija se malo razlikuje od sosednjih podlupin. Ko upoštevamo še $\hat{V}_{es}$, je bolj ugoden drugačni vrstni red polnitve.

Pri lahkih elementih $\hat{V}_{es}$ odpravlja degeneracijo: znotraj iste konfiguracije uveljavi valovne funkcije, ki imajo različne energije.

KONFIGURACIJA $2p^2$ $\rightarrow$ 15 različnih Slaterjevih determinant Φ, ki se ločijo po kvantnih številih obeh elektronov m_ℓ in m_s

m_ℓ: $-1, 1, 0$ $\qquad$ m_s: $\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

urejeni vrstni red

$$\underbrace{\left\{ \varphi_{m_\ell m_s}(1)\, \varphi_{m_\ell' m_s'}(2) \right\}}_{\text{urejen vrstni red}} : \quad \frac{6 \cdot 6 - 6}{2} = 15$$

← Paulijeva prepoved

$\varphi_{m_\ell m_s}(1)\, \varphi_{m_\ell' m_s'}(2)$ ✓

$\varphi_{m_\ell' m_s'}(1)\, \varphi_{m_\ell m_s}(2)$ ✗

$$\binom{6}{2} = \frac{6!}{2!\,4!} = 15$$

Polna podlupina $\rightarrow$ 1 sama Φ

$$\binom{6}{6} = 1$$

V_{es} ODPRAVI DEGENERACIJO

$$\begin{bmatrix} \langle \{\ \} | V_{es} | \{\ \} \rangle & \cdots \\ \vdots & \\ \vdots & \cdots \end{bmatrix}$$

Perturbacija 1. reda: Diagonalizacija matrike 15×15. Bolj zvito: $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ komutirajo z $\hat{V}_{es}$

- V bazi Slaterjevih determinant sklopljenih v lastne funkcije teh operatorjev je perturb. matrika diagonalna

Tedaj je energijski premik

$$\Delta E_{\gamma LS} = \langle \gamma LSM_LM_S | V_{es} | \gamma LSM_LM_S \rangle$$

KONFIGURACIJA

* $\hat{L}^2 = \sum_i \hat{l}_i^2$, $\hat{S}^2 = \sum_i \hat{s}_i^2$, $\hat{L}_z = \sum_i \hat{l}_{z_i}$, $\sum_i \hat{s}_{z_i} = \hat{S}_z$ komutirajo s $\hat{H}_0$ (OČITNO)

ZA 2 e^- $\hat{L}_z = -i\left(\frac{\partial}{\partial\varphi_1} + \frac{\partial}{\partial\varphi_2}\right)$ $\qquad \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2(\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_1-\varphi_2))}}$

HITRO VIDIMO $\hat{L}_z\left(\frac{1}{r_{12}}\right) = 0 \rightarrow \left[\hat{L}_z, \frac{1}{r_{12}}\right] = 0$

PODOBNO ZA $\hat{L}^2 = \hat{l}_1^2 + \hat{l}_2^2 = \frac{1}{\sin\theta_1}\frac{\partial}{\partial\theta_1}\left(\sin\theta_1\frac{\partial}{\partial\theta_1}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta_1}\frac{\partial^2}{\partial\varphi_1^2} + \frac{1}{\sin\theta_2}\frac{\partial}{\partial\theta_2}\left(\sin\theta_2\frac{\partial}{\partial\theta_2}\right)$

$$+ \frac{1}{\sin^2\theta_2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi_2}$$

Elektrostatska interakcija razcepi energijo konfiguracije v nivoje, ki so odvisni od kvantnih števil L in S. Uveljavi LS sklopitev (Russell-Saunders coupling)

KAKO GENERIRAMO LS - SKLOPLJENE DETERMINANTNE FUNKCIJE?

11

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		$\{1^+ 1^-\}$	
1	$\{1^+ 0^+\}$	$\{1^+ 0^-\}$, $\{0^+ 1^-\}$	$\{1^- 0^-\}$
0	$\{1^+ -1^+\}$	$\{1^+ -1^-\}\{0^+ 0^-\}\{-1^+ 1^-\}$	$\{1^- -1^-\}$
-1	$\{-1^+ 0^+\}$	$\{-1^+ 0^-\}\{0^+ -1^-\}$	$\{-1^- 0^-\}$
-2		$\{-1^+ -1^-\}$	

mp^2 KONFIGURACIJA

$$p^2 \rightarrow \begin{matrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ L \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} \\ \rightarrow 1 \\ \rightarrow 0 \\ S \end{matrix}$$

$$|mp^2\ {}^1D\,(M_S=0, M_L=2)\rangle = |\{1^+ 1^-\}\rangle$$

$$|mp^2\ {}^3P\,(M_S=1, M_L=1)\rangle = |\{1^+ 0^+\}\rangle$$

Z APLIKACIJO $\hat{L}_-$ in $\hat{S}_-$ $\longrightarrow$ ....

$$|mp^2\ {}^1S\,(0,0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|\{1^+ -1^-\}\rangle - |\{0^+ 0^-\}\rangle + |\{-1^+ 1^-\}\rangle\right)$$

ENERGIJA ATOMA V DANEM LS STANJU

$$E_{\gamma LS} = E_0 + \Delta E_{\gamma LS} = \langle \{\gamma\} LS | \hat{H}_{NR} | \{\gamma\} LS \rangle \xrightarrow{\text{GLEJMO RAJŠI TOLE}}$$

$$= \underbrace{\langle \{\gamma\} | H_0 | \{\gamma\} \rangle}_{\sum_{nl} q_{nl} \varepsilon_{nl}} + \underbrace{\langle \{\gamma\} LS | \hat{V}_{es} | \{\gamma\} LS \rangle}_{?}$$

$$E_{\gamma LS} = \langle \{\gamma\} \cancel{LS} | \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i}\right) | \{\gamma\} \cancel{LS} \rangle + \langle \{\gamma\} LS | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \{\gamma\} LS \rangle$$ (12)

- $$\langle \{\gamma\} | \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | \{\gamma\} \rangle = \sum_{\text{zased.}} \langle n\ell m_\ell m_s | -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | n\ell m_\ell m_s \rangle = \underline{\underline{\sum_{n\ell} q_{n\ell} I(n\ell)}}$$

$$I(n\ell) \equiv \int_0^\infty P_{n\ell}(r) \left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] P_{n\ell}(r)\, dr$$

- $$\langle \{\gamma\} LS | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \{\gamma\} LS \rangle = \frac{1}{2} \sum_{abk} q_a q_b \left[c_{LS}(abk) \underbrace{F^k(a,b)}_{\text{direkten Slaterjev integral}} + d_{LS}(abk) \overbrace{G^k(a,b)}^{\text{izmenjalni i.}} \right]$$

Do razcepa energije konfiguracije pripelje le elektrostatska interakcija med elektroni v <u>odprti podlupini.</u> Interakcija med elektroni v <u>polnih</u> podlupinah je enaka za vsako Slaterjevo determinanto konfiguracije. Isto velja za interakcijo elektrona iz odprte podlupine z vsemi elektroni iz polnih podlupin.

PRIMER: $1s^2 2s^2 2p^2$

$$E_{\gamma LS} = \overbrace{2I(1s) + 2I(2s) + 2I(2p)}^{\text{KINET. + JEDRO}} + \boxed{\overbrace{e^0(1s,1s^2)}^{\text{COU } 1s^2} + \overbrace{e^0(2s,2s^2)}^{\text{COU } 2s^2} + \overbrace{2e^0(2s,1s^2)}^{\text{COU } 1s^2-2s^2 = 2\times 1s-2s^2} + \underbrace{\overbrace{2e^0(2p,1s^2)}^{\text{c. } 2p^2-1s^2} + \overbrace{2e^0(2p,2s^2)}^{\text{c. } 2p^2-2s^2}}}$$

$$+ \underbrace{F^0(2p,2p) + \frac{a}{25}F^2(2p,2p)}_{2p-2p} \qquad a = \begin{cases} 10, & 2p^2\ {}^1S \\ 1, & {}^1D \\ -5, & {}^3P \end{cases}$$

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

13

↑

EL. INTERAKCIJA ELEKTRONA V ORBITALI a Z VSEMI ELEKTRONI IZ POLNE PODLUPINE B.

$$\sum e^0(1s^2 2s^2 2p^2) = F^0(1s,1s) + F^0(2s,2s) + 4F^0(2s,1s) - 2G^0(2s,1s) + 4F^0(2p,1s) - \frac{2}{3}G^1(2p,1s) + 4F^0(2p,2s) - \frac{2}{3}G^1(2p,2s)$$

- POVPREČNA ENERGIJA KONFIGURACIJE (S POLNO ELEKTROSTATSKO INTERAKCIJO)

$$E_{av} = \frac{1}{15}\left(1\cdot E(^1S) + 5E(^1D) + 9E(^3P)\right) = E^0 + F^0(2p,2p) - \frac{2}{25}F^2(2p,2p)$$

SLED PERTURBACIJSKE MATRIKE

KAKO DOLOČIMO RADIALNE FUNKCIJE PODLUPIN ZA DANO KONFIGURACIJO? → OMEJENI HARTREE-FOCK MODEL

Enačbe, iz katerih določimo P_{nl} sledijo iz variacijske metode:

$$\boxed{\delta E = 0}$$

za majhne spremembe radialnih funkcij konfiguracije, ki upoštevajo robne pogoje.

ČE IMAMO VEZI:

$$\delta\left(E - \sum_a q_a \lambda_{aa} N_{aa} - \sum_{a\neq b} \delta(l_a,l_b) q_a q_b \lambda_{ab} N_{ab}\right) = 0$$

→ Lagrangevi multiplikatorji

$$\delta I_a = \int_0^\infty \delta P_a(r)\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right] P_a(r)\,dr$$

$$+ \int_0^\infty P_a(r)\left[\quad\right] \delta P_a(r)\,dr$$

2 X PER PARTES:

14

$$\int_0^\infty P_a\,\delta P_a''\,dr = \cancel{(\delta P_a)' P_a\Big|_0^\infty} - \int_0^\infty (\delta P_a)' P_a'\,dr$$

$$= -\cancel{\delta P_a P_a'\Big|_0^\infty} + \int_0^\infty \delta P_a P_a''\,dr$$

$$\rightarrow \delta I_a = 2\int_0^\infty \delta P_a(r)\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r}\right] P_a(r)\,dr$$

VARIACIJE POSAMEZNIH PRISPEVKOV K ENERGIJI

$$F^k(a,b) = \int_0^\infty P_a^2(r)\frac{1}{r}Y_k(bb,r)\,dr = \int_0^\infty P_b^2(r)\frac{1}{r}Y_k(aa,r)\,dr$$

$$G^k(a,b) = \int_0^\infty P_a(r)P_b(r)\frac{1}{r}Y_k(ab,r)\,dr$$

DEFINICIJA Hartree-jeve funkcije:

$$\boxed{Y_k(ab,r)} \equiv r\int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_a(r')P_b(r')\,dr' = \frac{1}{r^k}\int_0^r r'^k P_a(r')P_b(r')\,dr' + r^{k+1}\int_r^\infty \frac{P_a(r')P_b(r')}{r'^{k+1}}\,dr'$$

$$\delta F^k(a,b) = 2(1+\delta_{ab})\int_0^\infty \delta P_a(r)P_a(r)\frac{1}{r}Y_k(bb,r)\,dr$$

$$\delta G^k(a,b) = 2(1+\delta_{ab})\int_0^\infty \delta P_a(r)\,\delta P_b(r)\frac{1}{r}Y_k(ab,r)\,dr$$

$$\delta N_{ab} = (1+\delta_{ab})\int_0^\infty \delta P_a(r)P_b(r)\,dr$$

15

$$0 = 2q_a \int_0^\infty \delta P_a(r) \Big\{ \Big[-\frac{1}{2}\frac{d}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \Big] P_a(r) + \sum_{bk} q_b \Big[c(abk)\frac{1}{r} Y_k(bb,r) P_a(r)$$

$$+ d(abk)\frac{1}{r} Y_k(ab,r) P_b(r) \Big] - \lambda_{aa} P_a(r) - \frac{1}{2}\sum_b^{b\neq a} \delta(l_a,l_b)\, q_b \lambda_{ab} P_b(r)$$

$$- \frac{1}{2}\sum_b^{b\neq a} \delta(l_a,l_b)\, q_b \lambda_{ba} P_b(r) \Big\}\, dr$$

$$\Rightarrow \boxed{\begin{gathered} \Big[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \Big] P_a(r) + \sum_{bk} q_b \Big[c(abk)\frac{1}{r} Y_k(bb,r) P_a(r) + d(abk)\frac{1}{r} Y_k(ab,r) P_b(r) \Big] = \varepsilon_a P_a(r) + \sum_b^{b\neq a} q_b \varepsilon_{ab} P_b(r) \\ \varepsilon_a \equiv \lambda_{aa} \\ \varepsilon_{ab} = \tfrac{1}{2}\delta(l_a,l_b)(\lambda_{ab}+\lambda_{ba}) \end{gathered}}$$

Dobimo toliko enačb, kot je podlupin. Enačbe so med sabo sklopljene

Enostavno pravilo za zapis enačb, če poznamo koeficiente $c(abk)$ ter $d(abk)$:

$$I_a \rightarrow \frac{1}{q_a}\Big[-\frac{1}{2}\frac{d}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \Big] P_a(r)$$

$$F^k(a,b) \rightarrow \frac{1+\delta(a,b)}{q_a}\,\frac{1}{r} Y_k(bb,r) P_a(r)$$ ← direktni prispevek k potencialu

$$G^k(a,b) \rightarrow \frac{1+\delta(a,b)}{q_a}\,\frac{1}{r} Y_k(ab,r) P_b(r)$$ ← izmenjalni prispevek

HARTREE-FOCKOV POTENCIAL JE NELOKALEN

$$u_{HF}(r)\,P_a(r) \equiv \sum_{b k} q_b \left[c(abk)\frac{1}{r}Y_k(bb,r)\,P_a(r) + d(abk)\frac{1}{r}Y_k(ab,r)\,\underline{\underline{P_b(r)}} \right]$$

Pri velikih razdaljah gre $u_{HF} \to \dfrac{N-1}{r}$.

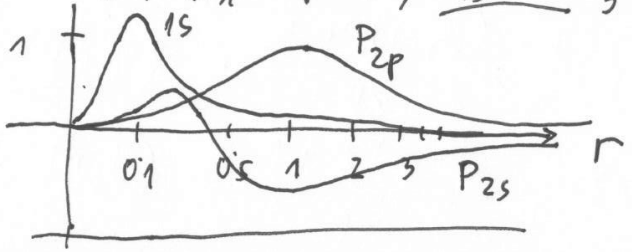
16

PRIMER ENAČB HF ZA OSNOVNO STANJE C!

$\boxed{1s:}$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{1}{r}Y_0(1s1s,r) + \frac{2}{r}Y_0(2s2s,r) + \frac{2}{r}Y_0(2p2p,r)\right]\boxed{P_{1s}(r)}$$
$$-\frac{1}{r}Y_0(1s2s,r)\,\underline{P_{2s}(r)} - \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{r}Y_1(1s2p,r)\,\underline{P_{2p}(r)} = \varepsilon_{1s}\boxed{P_{1s}(r)}$$

$\boxed{2s:}$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{r}Y_0(1s1s,r) + \frac{1}{r}Y_0(2s2s,r) + \frac{2}{r}Y_0(2p2p,r)\right]\boxed{P_{2s}(r)}$$
$$-\frac{1}{r}Y_0(2s1s,r)\,\underline{P_{1s}(r)} - \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{r}Y_1(2s2p,r)\,\underline{P_{2p}(r)} = \varepsilon_{2s}\boxed{P_{2s}(r)}$$

$\boxed{2p:}$
$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{r}Y_0(1s1s,r) + \frac{2}{r}Y_0(2s2s,r) + \frac{1}{r}Y_0(2p2p,r) + \frac{9}{25}\frac{1}{r}Y_2(2p2p,r)\right]$$
$$\times\boxed{P_{2p}(r)} - \frac{1}{3}\frac{1}{r}Y_1(2p1s,r)\,\underline{P_{1s}(r)} - \frac{1}{3}\frac{1}{r}Y_1(2p2s,r)\,\underline{P_{2s}(r)} = \varepsilon_{2p}\boxed{P_{2p}(r)}$$



	$E(^3P)$		$E(^1D)$		$E(^1S)$		$E(av)$	
E	-37.6886		-37.6313		-37.5495		-37.6602	
nl	ε_{nl}	$\langle r\rangle_{nl}$	ε_{nl}	$\langle r\rangle_{nl}$	ε_{nl}	$\langle r\rangle_{nl}$	ε_{nl}	$\langle r\rangle_{nl}$
1s	11.326	0.268	11.352	0.268	11.392	0.268	11.338	0.268
2s	0.706	1.589	0.719	1.582	0.740	1.571	0.712	1.586
2p	0.433	1.715	0.381	1.772	0.310	1.871	0.407	1.743

$$E(^1S) - E(^1D) = 0.0818 \approx \frac{9}{25} F^2(2p\,2p) = 0.0859$$

$$E(^1D) - E(^3P) = 0.0573 \approx \frac{6}{25} F^2(2p\,2p) = 0.0573$$

$$\uparrow$$

$$av:\ F^2(2p\,2p) = 0.2387$$