10/10-2012 {ATOM}

(17)

$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$

$$\boxed{\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N}\Big\{\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2/4\pi\varepsilon_0}{r_i}}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{\sum_{j>i}^{N}\frac{e^2/4\pi\varepsilon_0}{r_{ij}}}_{\mathcal{H}'}\Big\}}$$

N_{CF} . . . $\mathcal{H}_{re}$

Hamiltonoperatorn för ett flerelektronsystem.

För $N>2$ $\mathcal{H}_{re}$ för stor för störningsräkning.

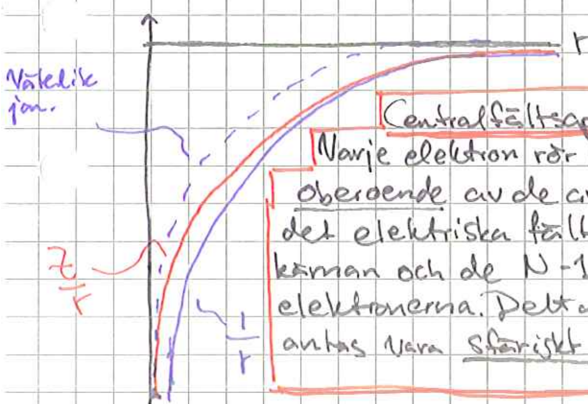
$\Psi_i(r_i,\theta_i,\varphi_i) = R_{n\ell}(r_i)\, Y_{\ell m}(\theta_i,\varphi_i)\cdot \chi_{spins}$

- Beror på N_{CF}
- Best numeriskt.

Som i Väte.

$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \begin{cases} \Psi = \Psi_1\cdot\Psi_2\cdot\Psi_3\cdot\ldots\cdot\Psi_N \\ E = E_1+E_2+E_3+\ldots+E_N \end{cases}$

Centralfältsapproximation => konfiguration



Centralfältsapproximation: Varje elektron rör sig oberoende av de andra i det elektriska fältet från kärnan och de N-1 övriga elektronerna. Detta fält antas vara sfäriskt symmetriskt.

$|s n \ell$; ex| Mg 3p4p

$(2\ell_1+1)\cdot(2\ell_2+1)$

$3 \cdot 3 = 9$

$\downarrow \quad \downarrow$

$\cdot 2 \quad \cdot 2 \quad \cdot 4$ } 36

Subtr. dubbletter => 15-dim. problem.

MEN: Kan vi identifier symmetrin redan från början, istället?

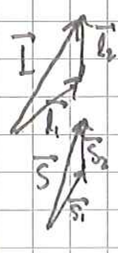
Två elektroner utanför fyllda skal

$\vec{l}_1 + \vec{l}_2 = \vec{L}$; $[L^2, \mathcal{H}_{re}] = 0$

$[L_z, \mathcal{H}_{re}] = 0$

$\vec{s}_1 + \vec{s}_2 = \vec{S}$ $\quad [S^2, \mathcal{H}_{re}] = 0$

$[S_z, \mathcal{H}_{re}] = 0$



LS-kopplingsschema.

$$\boxed{\begin{matrix} |\ell_1 - \ell_2| \le L \le \ell_1 + \ell_2 \\ |s_1 - s_2| \le S \le s_1 + s_2 \end{matrix}} \quad \text{stegom ett.}$$

Ex| 3s3p

$\ell_1 = 0 \quad \ell_2 = 1 \Rightarrow L = 1 \quad P$ → ^1P

$s_1 = \frac{1}{2} \quad s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1$ → ^3P

Ex| 3p4p

$\ell_1 = 1 \quad \ell_2 = 1 \Rightarrow L = 0, 1, 2$ → $^1S \; ^3S$, $^1P \; ^3P$, $^1D \; ^3D$

$s_1 = \frac{1}{2}, s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow S = 0, 1$