

TEMA 6

Correccions a l'aproximació de camp central



Sumari

- ☐ Introducció
- ☐ L'esquema d'acoblament LS
- ☐ L'esquema d'acoblament jj
- ☐ L'esquema intermedi
- ☐ Restricció de Pauli d'estats permesos
- ☐ Notació gràfica
- ☐ L'esquema de parentesc
- ☐ Elements de matriu
 - ☐ amb operadors a un cos
 - ☐ amb operadors a dos cossos
 - ☐ de dos electrons en LS
 - ☐ de dos electrons en jj
 - ☐ La transformació LS-jj
- ☐ Exercicis

Bibliografia

- ☐ Notes de classe
- ☐ Bransden-Joachain, cap. X
- ☐ Woodgate, cap. 7.

□ Introducció

Les capes $n\ell$ de camp central estan degenerades en tercers components $m m_s$.
Si la capa està incompleta $N < 2(2\ell+1)$.

Nombre de maneres en que es poden repartir els electrons de la capa:

$$\text{Deg.} \equiv \binom{2(2\ell+1)}{N} = \frac{[2(2\ell+1)]!}{N! [2(2\ell+1) - N]!}$$

$$\text{Exemple: O } (1s)^2(2s)^2(2p)^4 \Rightarrow \text{Deg.} = \binom{6}{4} = 15$$

Aquesta degeneració es trenca per les interaccions residuals al camp central.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i=1}^N h_i && \text{Camp central} \\ \mathcal{H}_1 &= \sum_{i>j}^N g_{ij} - \sum_{i=1}^N h_i && \text{Residual electrostàtica} \\ \mathcal{H}_2 &= \sum_{i=1}^N \xi_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i && \text{Espí-òrbita} \end{aligned}$$

□ L'esquema d'acoblament LS

Jerarquia: $\mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_1 \gg \mathcal{H}_2$

Cada correcció fragmenta els estats degenerats segons la seva simetria.

$\mathcal{H}_1$

Moments angulars totals

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{\ell}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$$

$$[\mathcal{H}_1, \vec{L}] = 0 \quad [\mathcal{H}_1, \vec{S}] = 0 \quad \Rightarrow \quad \left\{ \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z \right\} \text{ c.c.o.c.}$$

estats $|LM_L SM_S\rangle$

Exercici: demostrar per a dos electrons $[f(r_{12}^2), \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2] = 0$, amb f arbitrari

Demostració:

$$\begin{aligned} [f(r_{12}^2), \ell_1^{(i)} + \ell_2^{(i)}] &= -i\hbar\epsilon_{ijk} [f(r_{12}^2), r_1^{(j)}\nabla_1^{(k)} + r_2^{(j)}\nabla_2^{(k)}] \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk} \left\{ r_1^{(j)}\nabla_1^{(k)} f(r_{12}^2) + r_2^{(j)}\nabla_2^{(k)} f(r_{12}^2) \right\} \\ &= i\hbar\epsilon_{ijk} \left\{ r_1^{(j)} 2(r_1^{(k)} - r_2^{(k)}) f'(r_{12}^2) - r_2^{(j)} 2(r_1^{(k)} - r_2^{(k)}) f'(r_{12}^2) \right\} \\ &= 2i\hbar f'(r_{12}^2) \epsilon_{ijk} (r_1^{(j)} - r_2^{(j)}) (r_1^{(k)} - r_2^{(k)}) \\ &= 2i\hbar f'(r_{12}^2) [(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)]^{(i)} = 0 \end{aligned}$$

Correccions d'energia per l'Hamiltonià electrostàtic: $\mathcal{H}_e \equiv \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$

$$\begin{aligned} \langle L' M'_L S' M'_S | \mathcal{H}_e | L M_L S M_S \rangle &= C(L 0 L' | M_L 0 M'_L) C(S 0 S' | M_S 0 M'_S) \langle L' S' | | \mathcal{H}_e | | L S \rangle \\ &= \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{SS'} \delta_{M_S M'_S} \langle L S | | \mathcal{H}_e | | L S \rangle \end{aligned}$$

Wigner-Eckart



Hamiltonià escalar per rotacions

Degeneració en terceres components

Fragmentació en termes o multiplets ^{2S+1}L

$\mathcal{H}_2$

$$[\mathcal{H}_2, \vec{J}] = 0, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \{\mathcal{H}_2, \vec{J}^2, J_z\}$$

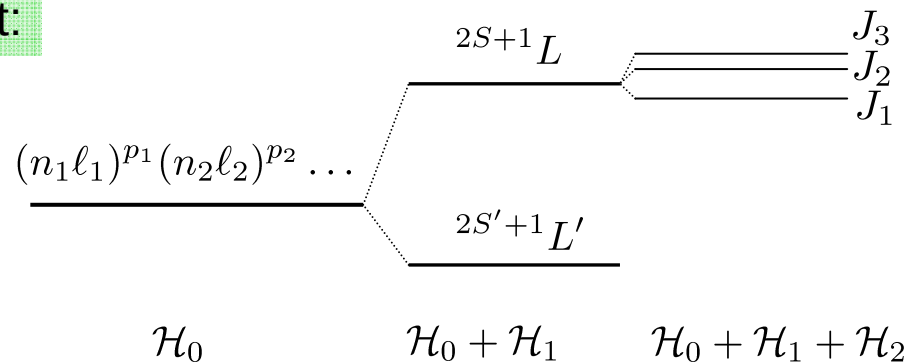
Estats $|LSJM_J\rangle$

Degeneració en M_J 's.

Diagonalització al subespai de cada terme o multiplet.

Estructura fina del terme en J 's: $^{2S+1}L_J$

Gràficament:



□ L'esquema d'acoblament jj:

$$\mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_2 \gg \mathcal{H}_1$$

$$\mathcal{H}_2 \quad [\mathcal{H}_2, \vec{j}_i] = 0, \quad i = 1, \dots, N, \quad \vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i \quad \Rightarrow \quad \{\mathcal{H}_2, \vec{j}_i^2, j_{iz}, i = 1, \dots, N\}$$

Configuracions jj: $(n_1 \ell_1 j_1)^{p_1} (n_2 \ell_2 j_2)^{p_2} \dots \rightarrow |n_1 \ell_1 j_1 m_{j_1}, n_2 \ell_2 j_2 m_{j_2}, \dots\rangle$

Correcció energia

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{i=1}^N h_2(i) \rightarrow p_1 \langle n_1 \ell_1 j_1 | h_2 | n_1 \ell_1 j_1 \rangle + p_2 \langle n_2 \ell_2 j_2 | h_2 | n_2 \ell_2 j_2 \rangle + \dots$$

Degeneració en m_j 's.

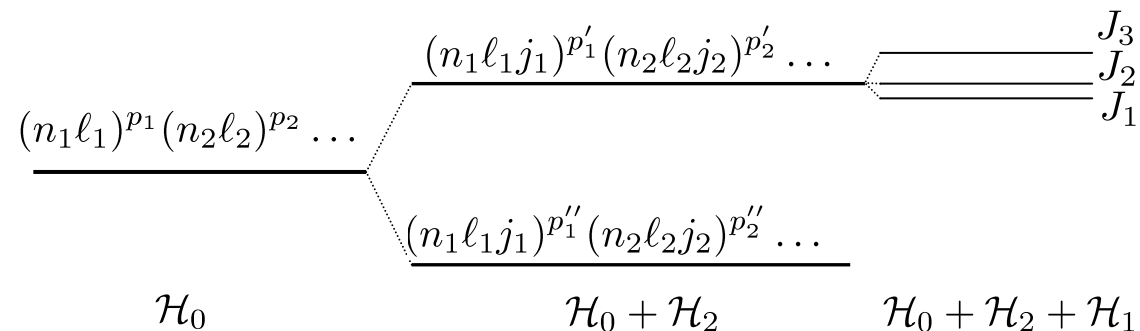
$$\mathcal{H}_1 \quad [\mathcal{H}_1, \vec{J}] = 0, \quad \vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad \Rightarrow \quad \{\mathcal{H}_1, \vec{J}^2, J_z\}$$

Estats $|JM_J\rangle$

Degeneració en M_J 's.

Diagonalització al subespai de cada configuració jj.

Gràficament:





❑ L'esquema d'acoblament intermedi:

$$\mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_1 \approx \mathcal{H}_2$$

❑ S'ha de diagonalitzar explícitament $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$

❑ Estats base LS o jj.

❑ En base LS:

$\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$ sempre diagonal “a blocs” en J 's

$\mathcal{H}_1$ completament diagonal

$\mathcal{H}_2$ connecta estats de mateixa J amb L i S distints

❑ Restricció de Pauli d'estats permesos

Per a electrons equivalents no tots els estats *a priori* possibles segons les regles d'acoblements angulars estan permesos.

Restricció d'estats degut al principi d'antisimetria de Pauli.

Només per electrons equivalents.

En LS tenim termes permesos.

En jj, tenim estats de J permesos.

❑ Exemple: termes permesos per a la configuració $(np)^2$ en esquema LS

termes *a priori* possibles $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$

termes permesos $^1S, \cancel{^3S}, \cancel{^1P}, ^3P, ^1D, \cancel{^3D}$

$$\text{Determinants de Slater} \quad \begin{vmatrix} u_{m_1 m_{s1}}(q_1) & u_{m_2 m_{s2}}(q_1) \\ u_{m_1 m_{s1}}(q_2) & u_{m_2 m_{s2}}(q_2) \end{vmatrix} \equiv \{m_1^{m_{s1}} m_2^{m_{s2}}\}$$

exemples $\{1^+ 0^+\}$, $\{1^+ 1^-\}$, ...

$$\text{Tenim que} \quad \begin{cases} \{1^+ 1^+\} = 0 & \dots \\ M_L = m_1 + m_2 & M_S = m_{s1} + m_{s2} \end{cases}$$

Definim el nombre de termes diferents amb uns L i S donats: $\mathcal{N}({}^{2S+1}L)$

S'ha de complir per M_L i M_S donats:

$$\sum_{\text{det.}}^{\text{pos.}} 1 = \sum_{LS}^{\text{pos.}} \mathcal{N}({}^{2S+1}L)$$

M_S	M_L	Det.	$\sum_{\text{det.}}^{\text{pos.}} 1 = \sum_{LS}^{\text{pos.}} \mathcal{N}({}^{2S+1}L)$
1	2	cap	$0 = \mathcal{N}({}^3D)$
1	1	$\{1^+0^+\}$	$1 = \mathcal{N}({}^3D) + \mathcal{N}({}^3P)$
1	0	$\{1^+ - 1^+\}$	$1 = \mathcal{N}({}^3D) + \mathcal{N}({}^3P) + \mathcal{N}({}^3S)$
0	2	$\{1^+1^-\}$	$1 = \mathcal{N}({}^3D) + \mathcal{N}({}^1D)$
0	1	$\{1^+0^-\} \{0^+1^-\}$	$2 = \mathcal{N}({}^3D) + \mathcal{N}({}^1D) + \mathcal{N}({}^3P) + \mathcal{N}({}^1P)$
0	0	$\{1^+ - 1^-\} \{-1^+1^-\} \{0^+0^-\}$	$3 = \mathcal{N}({}^3D) + \mathcal{N}({}^1D) + \mathcal{N}({}^3P) + \mathcal{N}({}^1P) + \mathcal{N}({}^3S) + \mathcal{N}({}^1S)$

$$\begin{cases} \mathcal{N}({}^3D) = \mathcal{N}({}^1P) = \mathcal{N}({}^3S) = 0 \\ \mathcal{N}({}^1D) = \mathcal{N}({}^3P) = \mathcal{N}({}^1S) = 1 \end{cases}$$

Identificam els estats

per ex. $|{}^1D : M_L = 2 \ M_S = 0\rangle = \{1^+1^-\}$

aplicant operadors d'escala $L_{\pm} \equiv \ell_{1\pm} + \ell_{2\pm}$

$$|{}^1D : M_L = 1 \ M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\{0^+1^-\} + \{1^+0^-\})$$

□ Restricció de Pauli per a capa plena

és el cas més extrem de tots

$$\begin{cases} \text{en LS només està permès } L=0 \text{ i } S=0 \\ \text{en jj només està permès } J=0 \end{cases}$$

La demostració fa us del teorema següent:

Donat un estat $|M\rangle$ tal que

$$\left. \begin{array}{l} J_z |M\rangle = M |M\rangle \\ J_+ |M\rangle = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \vec{J}^2 |M\rangle = M(M+1) |M\rangle ,$$

Es a dir, per aquest estat el moment angular és $J = M$.

$$\begin{aligned} \text{Dem. : } \vec{J}^2 |M\rangle &= (-J_+ J_- - J_- J_+ + J_z^2) |M\rangle \\ &= (-2J_- J_+ + J_z + J_z^2) |M\rangle = M(M+1) |M\rangle \end{aligned}$$

Capa plena en jj: $|M\rangle \equiv \{u_{jj}, u_{jj-1}, \dots, u_{j-j}\}$ (det. de Slater)

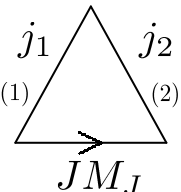
$$M = \sum_{m=-j}^j m = 0, \quad J_z |M\rangle = 0$$

$$\begin{aligned} J_+ |M\rangle &= J_+ \{u_{jj}, u_{jj-1}, \dots, u_{j-j}\} \\ &= \{j_+ u_{jj}, u_{jj-1}, \dots, u_{j-j}\} + \{u_{jj}, j_+ u_{jj-1}, \dots, u_{j-j}\} + \dots = 0 \end{aligned}$$

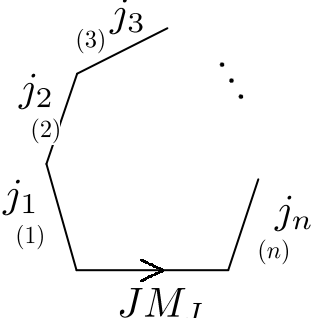
Segons el teorema $\vec{J}^2 |M\rangle = 0 \Rightarrow J = 0$

Exercici: demostrar que en acoblament LS per a capa plena només està permès el terme 1S , es a dir $L=0$ i $S=0$

□ La notació gràfica per a acoblaments angulars

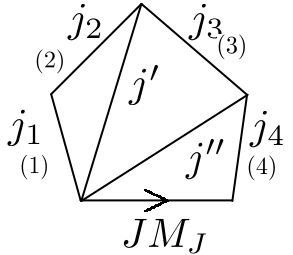
$|j_1 j_2 J M_J\rangle \equiv \sum_{m_1 m_2} C(j_1 j_2 J | m_1 m_2 M_J) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \equiv$


més partícules



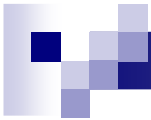
Per a n partícules fan falta $2n$ nombres quàntics.
Hem d'especificar les diagonals internes o acoblaments intermedis.

Ex.:



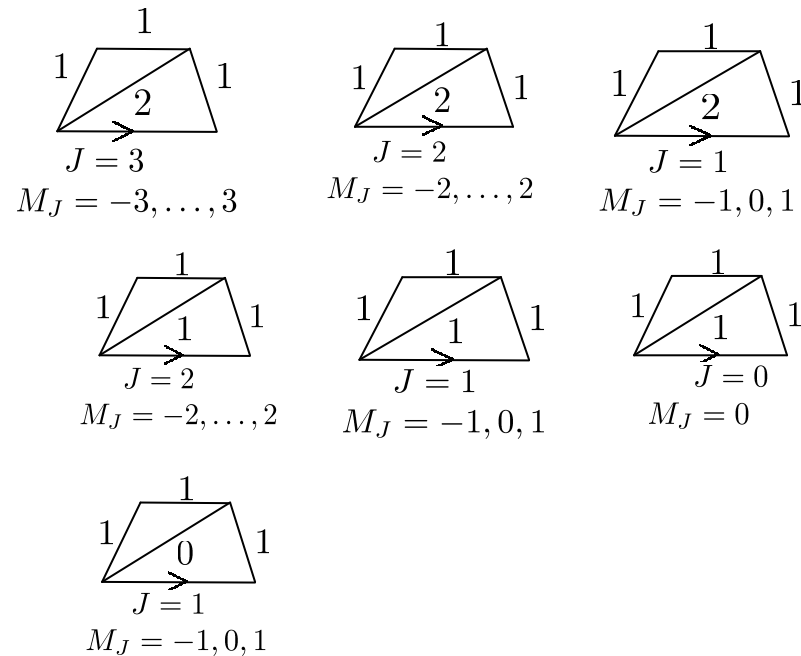
$$\equiv \sum_{m's} C(j_1 j_2 j' | m_1 m_2 m') C(j' j_3 j'' | m' m_3 m'') C(j'' j_4 J | m'' m_4 M_J)$$

$$|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle |j_4 m_4\rangle$$



Els estats d'acoblament de n moments angulars amb idèntic esquema intern i per a tots els valors d'acoblament intermedis formen una base de funcions ortonormals d'un espai vectorial de dimensió $\prod_{i=1}^n 2j_i + 1$

Ex.: 3 moments angulars de $j=1$, 27 estats



Canvis d'esquema intern.

Tres relacions bàsiques de transformació:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} a \quad b \\ (1) \quad (2) \\ \text{triangle with arrow } c \end{array} & = (-1)^{a+b-c} & \begin{array}{c} b \quad a \\ (2) \quad (1) \\ \text{triangle with arrow } c \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} b \\ a \quad d \\ \text{triangle with arrow } c \text{ and diagonal } e \end{array} & = \sum_f \mathcal{U}(abcd; ef) & \begin{array}{c} b \\ a \quad d \\ \text{triangle with arrow } c \text{ and diagonal } f \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} b \\ a \quad d \\ \text{triangle with arrow } c \text{ and diagonal } f \end{array} & = \sum_e \mathcal{U}(abcd; ef) & \begin{array}{c} b \\ a \quad d \\ \text{triangle with arrow } c \text{ and diagonal } e \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Coeficient de Racah

Dos tipus de coeficients de Racah

$$\mathcal{U}(abcd; ef) = \sqrt{(2e+1)(2f+1)} \mathcal{W}(abcd; ef)$$

unitaritzats

Taula de coeficients de Racah $\mathcal{W}(abcd; ef)$

Coeficients unitaritzats

$$\sum_e \mathcal{U}(abcd; ef) \mathcal{U}(abcd; ef') = \delta_{ff'}$$

$$\sum_f \mathcal{U}(abcd; ef) \mathcal{U}(abcd; e'f) = \delta_{ee'}$$

Notació per a estats antisimetritzats

$$\text{Diagram (left)} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_{\mathcal{P}} \varepsilon_{\mathcal{P}} \mathcal{P} \text{Diagram (right)}$$

Estat antisimètric d'una sola capa activa

$$\text{Diagram (left)}$$

Diagrammes duplicats en esquema LS

$$\text{Diagram 1} \equiv \text{Diagram 2} \equiv \text{Diagram 3}$$

Exercici: Antisimetrització d'estats de dos electrons en esquema LS

$$\begin{aligned}
 \begin{array}{c} \ell_a \frac{1}{2} \quad \ell_b \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} \ell_a \frac{1}{2} \quad \ell_b \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} - \begin{array}{c} \ell_a \frac{1}{2} \quad \ell_b \frac{1}{2} \\ (2) \quad (1) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} \right] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{c} \ell_a \frac{1}{2} \quad \ell_b \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} - (-1)^{\ell_a + \ell_b - L} (-1)^{1-S} \begin{array}{c} \ell_b \frac{1}{2} \quad \ell_a \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

Si els electrons són equivalents $\ell_a = \ell_b = \ell$

$$\begin{array}{c} \ell \frac{1}{2} \quad \ell \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + (-1)^{L+S} \right] \begin{array}{c} \ell \frac{1}{2} \quad \ell \frac{1}{2} \\ (1) \quad (2) \\ \xrightarrow{LM_L, SM_S} \end{array}$$

$L+S$ ha d'esser parell, sino s'anul·la l'estat.

És la restricció de Pauli.

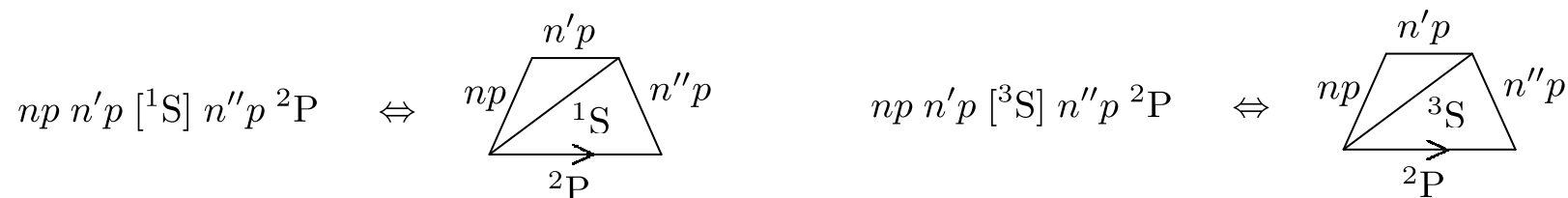
Combinació antisimetritzada i simple del termes permesos son iguals.

Coincideix amb el resultat de $(np)^2$ vist abans.

□ L'esquema de parentesc

Relaciona un estat de n amb el de $n-1$ electrons

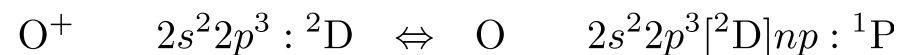
Ex.: la configuració $(np)(n'p)(n''p)$
no són e equivalents



L'electró que s'afegeix ha d'esser una pertorbació.

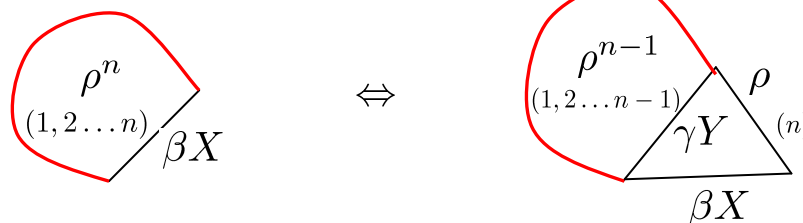
Poca validesa a la pràctica.

Sí quan els desplaçaments relatius són semblants:



L'esquema de parentesc fraccional per a electrons equivalents

Permet separar l'electró n -èssim



Els coeficients de parentesc fraccional (cpf)

$$\begin{array}{c} \rho^n \\ (1, 2 \dots n) \end{array} \beta X = \sum_{\gamma Y} \langle \rho^n : \beta X | \rho^{n-1} : \gamma Y \rangle \begin{array}{c} \rho^{n-1} \\ (1, 2 \dots n-1) \end{array} \begin{array}{c} \rho \\ \gamma Y \end{array} \begin{array}{c} (n) \\ \beta X \end{array}$$

↑ cpf

Ortogonalitat

$$\left\langle \begin{array}{c} \rho^n \\ (1, 2 \dots n) \end{array} \beta X \middle| \begin{array}{c} \rho^n \\ (1, 2 \dots n) \end{array} \beta' X' \right\rangle = \delta_{\beta\beta'} \delta_{XX'}$$

$$\sum_{\gamma Y} \langle \rho^n : \beta X | \rho^{n-1} : \gamma Y \rangle \langle \rho^n : \beta' X' | \rho^{n-1} : \gamma Y \rangle = \delta_{\beta\beta'} \delta_{XX'}$$

El càlcul dels cpf és un problema avançat de teoria de grups.

Nosaltres farem servir taules de cpf en esquema LS i jj.

Per distingir estats diferents de mateix moment angular s'introdueixen nombres quàntics addicionals.

Un d'ells és el de seniority.

L'esquema de seniority

Degut a Racah

Va be per a interaccions d'aparellament.

Nombre quàntic de seniority v .

Un estat de la configuració ρ^n està emparentat amb un estat d'una configuració de menys electrons ρ^v , on v és el nombre de seniority, al qual s'hi afegeixen $(n - v)/2$ parelles d'electrons amb moment angular nul.

Exemple per a estats de les configuracions d^n en esquema LS.

d	$v=1$ 2D								
d^2	$v=0$ 1S		3P	1D	3F	1G			
d^3		1D					2P	4P	$^2D \dots$
d^4	1S		3P	1D	3F	1G			1S $^3P \dots$
d^5		2D					2P	4P	$^2D \dots$

Taula I.1: Coeficients de parentesc fraccional en esquema LS

$p^2 \backslash p$	$2P$
$1S$	1
$3P$	1
$1D$	1

$d^2 \backslash d$	$2D$
$1S$	1
$3P$	1
$1D$	1
$3F$	1
$1G$	1

- 1.- Els c.p.f. venen donats per l'arrel quadrada del valor tabulat, en valor absolut.
- 2.- El signe del valor tabulat indica el signe del c.p.f.
- 3.- En el casos en que s'indica la columna N, s'ha de dividir el valor tabulat per $\sqrt{N}$

$p^3 \backslash p^2$	$1S$	$3P$	$1D$
$4S$	0	1	0
$2P$	$\frac{2}{9}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{5}{18}$
$2D$	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$

$d^3 \backslash d^2$	$1S$	$3P$	$1D$	$3F$	$1G$	N
$2P$	0	7	15	-8	0	30
$4P$	0	-8	0	-7	0	15
$v=1 \ 2D$	16	-9	-5	-21	-9	60
$v=3 \ 2D$	0	-49	45	21	-25	140
$2F$	0	28	-10	7	-25	70
$4F$	0	-1	0	4	0	5
$2G$	0	0	-10	21	11	42
$2H$	0	0	0	-1	1	2

$p^4 \backslash p^3$	$4S$	$2P$	$2D$
$1S$	0	1	0
$3P$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{4}$	$\frac{5}{12}$
$1D$	0	$-\frac{1}{4}$	$-\frac{3}{4}$

$p^5 \backslash p^4$	$1S$	$3P$	$1D$
$2P$	$\frac{1}{15}$	$\frac{3}{5}$	$\frac{1}{3}$

$d^4 \backslash d^3$	$2P$	$4P$	1^2D	3^2D	$2F$	$4F$	$2G$	$2H$	N
0^1S	0	0	1	0	0	0	0	0	1
4^1S	0	0	0	1	0	0	0	0	1
2^3P	-14	-64	135	-35	-56	-56	0	0	360
4^3P	25	-14	0	10	-25	16	0	0	90
2^1D	-42	0	105	45	28	0	-60	0	280
4^1D	42	0	0	20	63	0	15	0	140
3^3D	-14	49	0	60	-21	-21	45	0	210
5^3D	0	3	0	0	0	7	0	0	10
1^5F	120	0	0	200	-105	0	-3	-132	560
2^3F	16	-56	315	15	-14	224	90	110	840
4^3F	-200	-448	0	120	-175	-112	-405	220	1680
2^1G	0	0	189	-25	70	0	66	-154	504
4^1G	0	0	0	88	385	0	-507	-28	1008
3^3G	0	0	0	200	315	-560	297	308	1680
3^3H	0	0	0	0	5	20	-9	26	60
1^5I	0	0	0	0	0	0	3	7	10

Taula I.2: Coeficients de parentesc fraccional en esquema jj

$j = 3/2$

$j^3 \backslash j^2$	0	2	N
3/2	1	-5	6

$j = 5/2$

$j^3 \backslash j^2$	0	2	4	N
3/2	0	-5	2	7
5/2	4	-5	-9	18
9/2	0	3	-11	14

$j = 5/2$

$j^4 \backslash j^3$	3/2	5/2	9/2	N
0	0	1	0	1
2	12	7	9	28
4	-8	21	-55	84

$j = 5/2$

$j^5 \backslash j^4$	0	2	4	N
5/2	1	-5	-9	15

$j = 7/2$

$j^3 \backslash j^2$	0	2	4	6	N
3/2	0	3	-11	0	14
5/2	0	121	12	-65	198
7/2	9	-5	-9	-13	36
9/2	0	143	-900	343	1386
11/2	0	55	-39	-104	198
15/2	0	0	5	-17	22

$j = 7/2$

$j^4 \backslash j^3$	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	15/2	N
0	0	0	1	0	0	0	1
v=2 2	54	-231	280	-65	210	0	840
v=4 2	968	77	0	1755	280	0	3080
v=2 4	-121	-14	308	250	-91	140	924
v=4 4	169	2366	0	90	-2275	-560	5460
5	462	-343	0	-945	-650	680	3080
6	0	195	1144	-245	-624	-1224	3432
8	0	0	0	140	-234	627	1001

- 1.- Els c.p.f. venen donats per l'arrel quadrada del valor tabulat, en valor absolut.
- 2.- El signe del valor tabulat indica el signe del c.p.f.
- 3.- En el casos en que s'indica la columna N, s'ha de dividir el valor tabulat per $\sqrt{N}$

□ Els elements de matriu

Calcularem els valors esperats amb estats de n electrons.

Una sola capa activa.

Estats de bon moment angular.

Operadors a un i dos cossos.

Resultat en funció de valors esperats de una i dues partícules.

Només els operadors a dos cossos donen fragmentació.

■ A un cos

$$F_1 = \sum_{i=1}^n f_i$$

$$\begin{aligned} \langle F_1 \rangle &= \left\langle \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \left| \sum_{i=1}^n f_i \right| \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \right\rangle = n \left\langle \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \left| f_n \right| \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \right\rangle \\ &= n \sum_{\gamma\gamma'YY'} \langle \rho^n : \alpha X | \rho^{n-1} : \gamma Y \rangle \langle \rho^n : \alpha X | \rho^{n-1} : \gamma' Y' \rangle \underbrace{\left\langle \left(\rho^{n-1}_{(1,\dots,n-1)} \right)_{\gamma Y} \left| \rho_{(n)} \right| f_n \left| \rho_{(n)} \right| \left(\rho^{n-1}_{(1,\dots,n-1)} \right)_{\gamma' Y'} \right\rangle}_{\alpha X \quad \alpha X} \\ &= n \langle \rho | f | \rho \rangle \delta_{\gamma\gamma'} \delta_{YY'} \langle \rho | f | \rho \rangle \end{aligned}$$

No depèn de l'estat αX .
No dona fragmentació.

A dos cossos

$$F_2 = \sum_{i>j}^n g_{ij}$$

Fórmula recursiva per a valors esperats de n en funció de $n-1$
Finalment en funció dels valors esperats de 2 electrons.

Exercici: demostrar la relació de recurrència

$$\left\langle \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \left| \sum_{i>j}^n g_{ij} \right| \left(\rho^n_{(1,2\dots n)} \right)_{\alpha X} \right\rangle = \frac{n}{n-2} \sum_{\beta Y} \langle \rho^n : \alpha X | \rho^{n-1} : \beta Y \rangle^2 \times$$

$$\left\langle \left(\rho^{n-1}_{(1,\dots,n-1)} \right)_{\beta Y} \left| \sum_{i>j}^{n-1} g_{ij} \right| \left(\rho^{n-1}_{(1,\dots,n-1)} \right)_{\beta Y} \right\rangle$$

Correccions depenents de l'estat αX .

Fragmentació.

Espectroscopia.

En funció dels valors esperats de dos electrons.

elements de matriu de dos electrons en acoblament LS

Ens interessa

$$\left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12} \left| \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12}(1 - \mathcal{P}_{12}) \left| \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle$$

On $\alpha \equiv \{n_\alpha, \ell_\alpha, s_\alpha\}$ $\beta \equiv \{n_\beta, \ell_\beta, s_\beta\}$ $\gamma \equiv {}^{2S_\gamma+1} L_\gamma$

Per electrons equivalents ($\alpha = \beta$)

$$\left\langle \begin{array}{c} \alpha^2 \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12} \left| \begin{array}{c} \alpha^2 \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle = \left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \alpha \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12} \left| \begin{array}{c} \alpha \quad \alpha \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle$$

Expansió multipolar

$$g_{12} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \underbrace{g_\ell(r_1, r_2)}_{e^2 \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}}} \underbrace{\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{\ell m}(\theta_2, \phi_2)}_{Y_\ell(1) \cdot Y_\ell(2)}$$

Terme directe

$$\text{T.D.} \equiv \left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \middle| g_{12} \middle| \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle$$

$$\text{orbitals } \langle \mathbf{r} | \alpha \rangle \equiv \frac{R_{n_\alpha \ell_\alpha}(r)}{r} Y_{\ell_\alpha m_\alpha}(\theta, \phi) \chi_{s_\alpha m_{s_\alpha}}(\eta)$$

$$\begin{aligned} \text{T.D.} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 \underbrace{R_{n_\alpha \ell_\alpha}^2(r_1) R_{n_\beta \ell_\beta}^2(r_2) g_\ell(r_1, r_2)}_{F^{(\ell)}(\alpha, \beta) \text{ de Slater}} \times \left\langle \begin{array}{c} \ell_\alpha \quad \ell_\beta \\ \triangle \\ L_\gamma \end{array} \middle| Y_\ell(1) \cdot Y_\ell(2) \middle| \begin{array}{c} \ell_\alpha \quad \ell_\beta \\ \triangle \\ L_\gamma \end{array} \right\rangle \\ \times \underbrace{\left\langle \begin{array}{c} s_\alpha \quad s_\beta \\ \triangle \\ S_\gamma \end{array} \middle| \begin{array}{c} s_\alpha \quad s_\beta \\ \triangle \\ S_\gamma \end{array} \right\rangle}_1 \end{aligned}$$

I de la teoria de tensors esfèrics

$$\left\langle \begin{array}{c} \ell'_\alpha \quad \ell'_\beta \\ \triangle \\ L'_\gamma M'_\gamma \end{array} \middle| Y_\ell(1) \cdot Y_\ell(2) \middle| \begin{array}{c} \ell_\alpha \quad \ell_\beta \\ \triangle \\ L_\gamma M_\gamma \end{array} \right\rangle = \delta_{M_\gamma M'_\gamma} \delta_{L_\gamma L'_\gamma} (-1)^{\ell'_\alpha + \ell_\beta - L_\gamma} \frac{2\ell+1}{4\pi} \sqrt{(2\ell_\alpha+1)(2\ell_\beta+1)} \times \\ \mathcal{W}(\ell_\alpha \ell_\beta \ell'_\alpha \ell'_\beta; L_\gamma \ell) C(\ell_\alpha \ell \ell'_\alpha | 000) C(\ell_\beta \ell \ell'_\beta | 000)$$

Finalment

$$\text{T.D.} = (-1)^{\ell_\alpha + \ell_\beta - L_\gamma} \sqrt{(2\ell_\alpha+1)(2\ell_\beta+1)} \sum_{\ell=0}^{\infty} F^{(\ell)}(\alpha, \beta) \mathcal{W}(\ell_\alpha \ell_\beta \ell_\alpha \ell_\beta; L_\gamma \ell) C(\ell_\alpha \ell \ell_\alpha | 000) C(\ell_\beta \ell \ell_\beta | 000)$$

Terme d'intercanvi

$$\text{T.I.} \equiv \left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ (1) \quad (2) \\ \gamma \end{array} \middle| g_{12} \middle| \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ (2) \quad (1) \\ \gamma \end{array} \right\rangle$$

$$\text{T.I.} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} G^{(\ell)}(\alpha, \beta) \left\langle \begin{array}{c} \ell_{\alpha} \quad \ell_{\beta} \\ (1) \quad (2) \\ L_{\gamma} \end{array} \middle| Y_{\ell}(1) \cdot Y_{\ell}(2) \middle| \begin{array}{c} \ell_{\alpha} \quad \ell_{\beta} \\ (2) \quad (1) \\ L_{\gamma} \end{array} \right\rangle \left\langle \begin{array}{c} s_{\alpha} \quad s_{\beta} \\ (1) \quad (2) \\ S_{\gamma} \end{array} \middle| \begin{array}{c} s_{\alpha} \quad s_{\beta} \\ (2) \quad (1) \\ S_{\gamma} \end{array} \right\rangle$$

$$(-1)^{\ell_{\alpha} + \ell_{\beta} - L_{\gamma}} \begin{array}{c} \ell_{\beta} \quad \ell_{\alpha} \\ (1) \quad (2) \\ L_{\gamma} \end{array} \quad (-1)^{1 - S_{\gamma}} \begin{array}{c} s_{\beta} \quad s_{\alpha} \\ (1) \quad (2) \\ S_{\gamma} \end{array}$$

de Slater

$$G^{(\ell)}(\alpha, \beta) = \int_0^{\infty} dr_1 dr_2 R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}(r_1) R_{n_{\beta} \ell_{\beta}}(r_2) R_{n_{\beta} \ell_{\beta}}(r_1) R_{n_{\alpha} \ell_{\alpha}}(r_2) g_{\ell}(r_1, r_2)$$

$$\text{T.I.} = (-1)^{\ell_{\alpha} + \ell_{\beta} - L_{\gamma}} (-1)^{1 - S_{\gamma}} (-1)^{2\ell_{\alpha} - L_{\gamma}} \sqrt{(2\ell_{\alpha} + 1)(2\ell_{\beta} + 1)} \times$$

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} G^{(\ell)}(\alpha, \beta) \mathcal{W}(\ell_{\beta} \ell_{\alpha} \ell_{\alpha} \ell_{\beta}; L_{\gamma} \ell) C(\ell_{\alpha} \ell \ell_{\beta} | 000) C(\ell_{\beta} \ell \ell_{\alpha} | 000)$$

$$\mathcal{W}(\ell_{\alpha} \ell_{\beta} \ell_{\beta} \ell_{\alpha}; L_{\gamma} \ell)$$

En definitiva, les correccions energètiques per estats de 2 electrons en LS són,
per capes diferents:

$$\left\langle \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12} \left| \begin{array}{c} \alpha \quad \beta \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle = (-1)^{\ell_\alpha + \ell_\beta - L_\gamma} \sqrt{(2\ell_\alpha + 1)(2\ell_\beta + 1)} \times$$

$$\sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ F^{(\ell)}(\alpha, \beta) \mathcal{W}(\ell_\alpha \ell_\beta \ell_\alpha \ell_\beta; L_\gamma \ell) C(\ell_\alpha \ell \ell_\alpha | 000) C(\ell_\beta \ell \ell_\beta | 000) \right.$$

$$\left. + (-1)^{2\ell_\alpha - L_\gamma} (-1)^{S_\gamma} G^{(\ell)}(\alpha, \beta) \mathcal{W}(\ell_\alpha \ell_\beta \ell_\beta \ell_\alpha; L_\gamma \ell) C(\ell_\alpha \ell \ell_\beta | 000) C(\ell_\beta \ell \ell_\alpha | 000) \right\}$$

per la mateixa capa (e equivalents):

$$\left\langle \begin{array}{c} \alpha^2 \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right| g_{12} \left| \begin{array}{c} \alpha^2 \\ \triangle \\ \gamma \end{array} \right\rangle = (-1)^{L_\gamma} (2\ell_\alpha + 1) \sum_{\ell=0}^{\infty} F^{(\ell)}(\alpha, \alpha) \mathcal{W}(\ell_\alpha \ell_\alpha \ell_\alpha \ell_\alpha; L_\gamma \ell) C(\ell_\alpha \ell \ell_\alpha | 000)^2$$

Factors dels acoblaments angulars.

En funció de F 's i G 's de Slater (parts radials dels orbitals).

Correccions dependents de l'estat γ .

La Taula II dóna els elements de matriu de configuracions simples.

Taula II: Elements de matriu de g_{12} per a estats de dos electrons en LS

Per a electrons
equivalents fer $F=G$
i dividir per 2

ℓs	
$^1L, ^3L = F_0 \pm G_\ell$	$G_\ell = \frac{G^\ell}{2\ell+1}$

pp	
$^1S, ^3S = F^0 + 10F_2 \pm (G^0 + 10G_2)$	$F_2 = \frac{F^2}{25}$ $G_2 = \frac{G^2}{25}$
$^1P, ^3P = F^0 - 5F_2 \mp (G^0 - 5G_2)$	
$^1D, ^3D = F^0 + F_2 \pm (G^0 + G_2)$	

pd	
$^1P, ^3P = F^0 + 7F_2 \pm (G_1 + 63G_3)$	$F_2 = \frac{F^2}{35}$ $G_1 = \frac{G^1}{15}$ $G_3 = \frac{G^3}{245}$
$^1D, ^3D = F^0 - 7F_2 \mp (3G_1 - 21G_3)$	
$^1F, ^3F = F^0 + 2F_2 \pm (6G_1 + 3G_3)$	

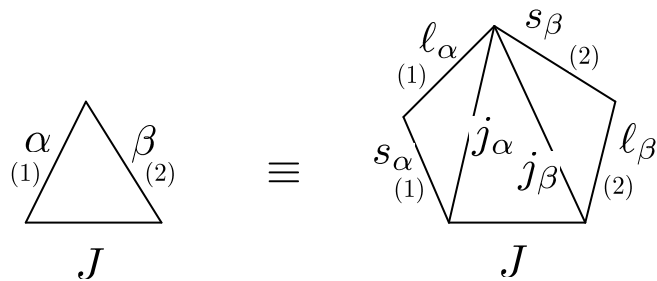
dd	
$^1S, ^3S = F^0 + 14F_2 + 126F_4 \pm (G_0 + 14G_2 + 126G_4)$	$F_2 = \frac{F^2}{49}$ $F_4 = \frac{F^4}{441}$ $G_2 = \frac{G^2}{49}$ $G_4 = \frac{G^4}{441}$
$^1P, ^3P = F^0 + 7F_2 - 84F_4 \mp (G_0 + 7G_2 - 84G_4)$	
$^1D, ^3D = F^0 - 3F_2 + 36F_4 \pm (G_0 - 3G_2 + 36G_4)$	
$^1F, ^3F = F^0 - 8F_2 - 9F_4 \mp (G_0 - 8G_2 - 9G_4)$	
$^1G, ^3G = F^0 + 4F_2 + F_4 \pm (G_0 + 4G_2 + G_4)$	

elements de matriu de dos electrons en acoblament jj

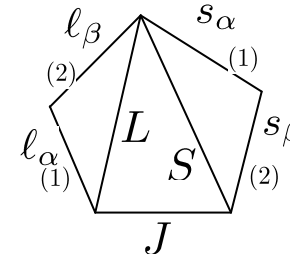
Els calcularem amb la transformació a la base LS

La transformació unitària LS-jj

Estats jj amb bona J



Estats LS amb bona J



Transformació
unitària

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} \text{Diagram 1: } l_{\beta(2)}, s_{\alpha(1)}, s_{\beta(2)}, l_{\alpha(1)}, J \\ \text{Diagram 2: } l_{\alpha(1)}, s_{\alpha(1)}, j_{\alpha}, j_{\beta}, l_{\beta(2)}, s_{\beta(2)}, J \end{array} = \sum_{j_{\alpha} j_{\beta}} T(j_{\alpha} j_{\beta}, LS) \begin{array}{c} \text{Diagram 3: } l_{\alpha(1)}, s_{\alpha(1)}, j_{\alpha}, j_{\beta}, l_{\beta(2)}, s_{\beta(2)}, J \\ \text{Diagram 4: } l_{\beta(2)}, s_{\alpha(1)}, s_{\beta(2)}, l_{\alpha(1)}, J \end{array}
 \end{aligned}$$

També és cert amb estats antisimetritzats

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \ell_{\beta}^{(2)}, s_{\alpha}^{(1)}, \ell_{\alpha}^{(1)}, s_{\beta}^{(2)} \text{ around } L, S \text{ with } J \end{array} & = \sum_{j_{\alpha} j_{\beta}} T(j_{\alpha} j_{\beta}, LS) & \begin{array}{c} \text{Diagram 2: } \ell_{\alpha}^{(1)}, s_{\beta}^{(2)}, \ell_{\beta}^{(2)}, s_{\alpha}^{(1)} \text{ around } j_{\alpha}, j_{\beta} \text{ with } J \end{array} \\
 \begin{array}{c} \text{Diagram 3: } \ell_{\alpha}^{(1)}, s_{\beta}^{(2)}, s_{\alpha}^{(1)}, \ell_{\beta}^{(2)} \text{ around } j_{\alpha}, j_{\beta} \text{ with } J \end{array} & = \sum_{LS} T(j_{\alpha} j_{\beta}, LS) & \begin{array}{c} \text{Diagram 4: } \ell_{\beta}^{(2)}, s_{\alpha}^{(1)}, \ell_{\alpha}^{(1)}, s_{\beta}^{(2)} \text{ around } L, S \text{ with } J \end{array}
 \end{array}$$

Taula III. Coeficients de transformació SL-jj.

sl $\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 1 \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{2+1}}$ $\begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$	p^2 $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \sqrt{2} & 1 \\ 1 & -\sqrt{2} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \sqrt{2} & 1 \\ 1 & -\sqrt{2} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}}$	pd $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 2\sqrt{3} & 1 & 4\sqrt{2} \\ 3\sqrt{2} & 2\sqrt{6} & \sqrt{3} \\ -\sqrt{3} & 2\sqrt{5} & -\sqrt{10} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{45}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} -3\sqrt{2} & 135 & -4 & -\sqrt{210} \\ -6 & 4\sqrt{15} & 2\sqrt{21} & 3\sqrt{10} \\ 6\sqrt{6} & 4\sqrt{10} & -\sqrt{14} & -2\sqrt{15} \\ 3 & -\sqrt{15} & 4\sqrt{21} & -3\sqrt{10} \end{matrix} \frac{1}{15\sqrt{2}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} -\sqrt{3} & 3 & 3\sqrt{2} \\ 2\sqrt{5} & 4 & -\sqrt{2} \\ \sqrt{15} & -\sqrt{5} & \sqrt{10} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{30}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} -\sqrt{2} & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & \sqrt{2} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{5}}$	dd $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 0 & 2\sqrt{2}-\sqrt{2} \\ \sqrt{5} & 1 & 2 \\ \sqrt{5} & -1 & -2 \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{10}}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 0 & -3\sqrt{14}-2\sqrt{2} & 6\sqrt{6} \\ 5\sqrt{7} & 2\sqrt{21} & 3\sqrt{5} & 8 \\ 5\sqrt{7}-2\sqrt{21}-3\sqrt{5} & -8 \\ 0 & -2\sqrt{14} & 12\sqrt{2}-\sqrt{6} \end{matrix} \frac{1}{5\sqrt{14}}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 0 & 2\sqrt{30} & 3\sqrt{2}-4\sqrt{7} \\ 5\sqrt{5}-\sqrt{30} & 4\sqrt{2}-3\sqrt{7} \\ 5\sqrt{5} & \sqrt{30} & 4\sqrt{2} & 3\sqrt{7} \\ 0 & \sqrt{70} & -2\sqrt{42} & 2\sqrt{5} \end{matrix} \frac{1}{5\sqrt{10}}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 0 & 2\sqrt{7} & 2\sqrt{2}-\sqrt{14} \\ 5 & -\sqrt{2} & -\sqrt{7} & -4 \\ 5 & \sqrt{2} & \sqrt{7} & 4 \\ 0 & 3\sqrt{2}-2\sqrt{7} & 2 \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{30}}$
d^2 $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 & 2 \\ -2 & 1 \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{5}}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 2\sqrt{4} & 2\sqrt{15} & -3 \\ 3\sqrt{7} & -\sqrt{30} & 4\sqrt{2} \\ -\sqrt{6} & 135 & 2\sqrt{21} \end{matrix} \frac{1}{5\sqrt{5}}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \\ \frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{matrix} \begin{matrix} -\sqrt{2} & \sqrt{3} \\ \sqrt{3} & \sqrt{2} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{5}}$	pp $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \sqrt{2} & 0 & -2 \\ -\sqrt{2} & \sqrt{3} & -1 \\ \sqrt{2} & \sqrt{3} & 1 \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{6}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} 2\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{30} & -2 \\ 4 & 3\sqrt{5} & \sqrt{6} & \sqrt{5} \\ -4 & 3\sqrt{5} & -\sqrt{6} & -\sqrt{5} \\ -\sqrt{2} & 0 & -2\sqrt{5} & 2\sqrt{10} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{54}}$ $\begin{matrix} \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{matrix} \begin{matrix} \sqrt{2} & 1 \\ 1 & -\sqrt{2} \end{matrix} \frac{1}{\sqrt{3}}$	The Transformation from jj Coupling to LS Coupling	

Per calcular els valors esperats d'estats de 2 electrons en jj farem la transformació a estats LS i calcularem el valors esperats en aquesta base amb els resultats anteriors.

El terme a dos cossos és sempre diagonal en L i S

Exemple per a la configuració p^2

$$\begin{aligned}
 & \left(\begin{array}{c} \ell_\alpha = 1 \\ j_\alpha = \frac{3}{2} \\ s_\alpha = \frac{1}{2} \end{array} \begin{array}{c} s_\beta = \frac{1}{2} \\ j_\beta = \frac{3}{2} \\ \ell_\beta = 1 \end{array} \right)_{J=2} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\begin{array}{c} \ell_\beta = 1 \\ L = 1 \\ \ell_\alpha = 1 \end{array} \begin{array}{c} s_\alpha = \frac{1}{2} \\ S = 1 \\ s_\beta = \frac{1}{2} \end{array} \right)_{J=2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\begin{array}{c} \ell_\beta = 1 \\ L = 2 \\ \ell_\alpha = 1 \end{array} \begin{array}{c} s_\alpha = \frac{1}{2} \\ S = 0 \\ s_\beta = \frac{1}{2} \end{array} \right)_{J=2} \\
 & \left\langle \left(\begin{array}{c} j_\alpha = \frac{3}{2} \\ j_\beta = \frac{3}{2} \\ J = 2 \end{array} \right) \middle| g_{12} \middle| \left(\begin{array}{c} j_\alpha = \frac{3}{2} \\ j_\beta = \frac{3}{2} \\ J = 2 \end{array} \right) \right\rangle = \frac{2}{3} \left\langle \left(\begin{array}{c} L = 1 \\ S = 1 \\ J = 2 \end{array} \right) \middle| g_{12} \middle| \left(\begin{array}{c} L = 1 \\ S = 1 \\ J = 2 \end{array} \right) \right\rangle + \frac{1}{3} \left\langle \left(\begin{array}{c} L = 2 \\ S = 0 \\ J = 2 \end{array} \right) \middle| g_{12} \middle| \left(\begin{array}{c} L = 2 \\ S = 0 \\ J = 2 \end{array} \right) \right\rangle \\
 & = \frac{2}{3} \left(F^{(0)}(np, np) - \frac{5}{25} F^{(2)}(np, np) \right) + \frac{1}{3} \left(F^{(0)}(np, np) + \frac{1}{25} F^{(2)}(np, np) \right) \\
 & = F^{(0)}(np, np) - \frac{3}{25} F^{(2)}(np, np)
 \end{aligned}$$

La Taula III també es pot llegir en l'altre sentit

Exemple per a la configuració dd

$$\begin{array}{c} \ell_\beta = 2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ L = 4 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \ell_\alpha = 2 \quad S = 1 \quad s_\beta = \frac{1}{2} \\ \swarrow \quad \searrow \\ J = 4 \end{array} = \sqrt{\frac{5}{10}}
 \begin{array}{c} \ell_\alpha = 2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ j_\alpha = \frac{5}{2} \\ \swarrow \quad \searrow \\ s_\alpha = \frac{1}{2} \quad j_\beta = \frac{3}{2} \quad \ell_\beta = 2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ J = 4 \end{array} + \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{10}}
 \begin{array}{c} \ell_\alpha = 2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ j_\alpha = \frac{3}{2} \\ \swarrow \quad \searrow \\ s_\alpha = \frac{1}{2} \quad j_\beta = \frac{5}{2} \quad \ell_\beta = 2 \\ \swarrow \quad \searrow \\ J = 4 \end{array}$$

La Taula IV dóna els elements de matriu ja calculats en esquema jj per alguns casos senzills.

Exercici: amb la transformació LS-jj vista abans reproduir les entrades de la Taula IV per als estats amb $J=2$ de les configuracions p^2 i pp .

Taula IV: Elements de matriu de g_{12} per a estats de dos electrons en jj

j	j'	J	s^2
1/2	1/2	0	F_0

j	j'	J	p^2	$F_2 = \frac{F^2}{25}$
1/2	1/2	0	F_0	
1/2	3/2	1	$F_0 - 5F_2$	
1/2	3/2	2	$F_0 - F_2$	
3/2	3/2	0	$F_0 + 5F_2$	
3/2	3/2	2	$F_0 - 3F_2$	

j	j'	J	pp	$F_2 = \frac{F^2}{25}$
1/2	1/2	0	$F_0 + G_0$	
1/2	1/2	1	$F_0 - G_0$	
1/2	3/2	1	$F_0 - 5G_2$	$G_2 = \frac{G^2}{25}$
1/2	3/2	2	$F_0 - G_2$	
3/2	3/2	0	$F_0 + 5F_2 + G_0 + 5G_2$	
3/2	3/2	1	$F_0 + F_2 - G_0 - G_2$	
3/2	3/2	2	$F_0 - 3F_2 + G_0 - 3G_2$	
3/2	3/2	3	$F_0 + F_2 - G_0 - G_2$	

j	j'	J	d^2	$F_2 = \frac{F^2}{49}$	$F_4 = \frac{F^4}{441}$
3/2	3/2	0	$F_0 + 49/25 F_2$		
3/2	3/2	2	$F_0 - 147/25 F_2$		
3/2	5/2	1	$F_0 + 7 F_2 - 84 F_4$		
3/2	5/2	2	$F_0 + 19/25 F_2 - 36 F_4$		
3/2	5/2	3	$F_0 - 8 F_2 - 9 F_4$		
3/2	5/2	4	$F_0 + 8/5 F_2 - F_4$		
5/2	5/2	0	$F_0 + 56/5 F_2 + 42 F_4$		
5/2	5/2	2	$F_0 + 28/25 F_2 - 21 F_4$		
5/2	5/2	4	$F_0 - 28/5 F_2 - 7 F_4$		

j	j'	J	pd	$F_2 = \frac{F^2}{25}$
1/2	3/2	1	$F_0 + 5/3 G_1$	
1/2	3/2	2	$F_0 - 5 G_1$	
3/2	3/2	0	$F_0 + 7 F_2 - G_1 - 63 G_3$	$G_1 = \frac{G^1}{15}$
3/2	3/2	1	$F_0 + 7/5 F_2 - 11/15 G_1 - 189/5 G_3$	
3/2	3/2	2	$F_0 - 21/5 F_2 - 1/5 G_1 - 63/5 G_3$	
3/2	3/2	3	$F_0 + 7/5 F_2 - 3/5 G_1 - 9/5 G_3$	
1/2	5/2	2	$F_0 - 35 G_3$	$G_3 = \frac{G^3}{245}$
1/2	5/2	3	$F_0 - 5 G_3$	
3/2	5/2	1	$F_0 + 28/5 F_2 + 3/5 G_1 + 84/5 G_3$	
3/2	5/2	2	$F_0 - 4/5 F_2 - 9/5 G_1 - 92/5 G_3$	
3/2	5/2	3	$F_0 - 22/5 F_2 + 18/5 G_1 - 71/5 G_3$	
3/2	5/2	4	$F_0 + 2 F_2 - 6 G_1 - 3 G_3$	

j	j'	J	dd	$F_2 = \frac{F^2}{49}$	$F_4 = \frac{F^4}{441}$	$G_2 = \frac{G^2}{49}$	$G_4 = \frac{G^4}{441}$
3/2	3/2	0	$F_0 + 49/5 F_2 + G_0 + 49/5 G_2$				
3/2	3/2	1	$F_0 + 49/25 F_2 - G_0 - 49/25 G_2$				
3/2	3/2	2	$F_0 - 147/25 F_2 + G_0 - 147/25 G_2$				
3/2	3/2	3	$F_0 + 49/25 F_2 - G_0 - 49/25 G_2$				
3/2	5/2	1	$F_0 + 196/25 F_2 - 21/25 G_2 - 84 G_4$				
3/2	5/2	2	$F_0 - 28/25 F_2 + 47/25 G_2 - 36 G_4$				
3/2	5/2	3	$F_0 - 154/25 F_2 - 46/25 G_2 - 9 G_4$				
3/2	5/2	4	$F_0 + 14/5 F_2 - 6/5 G_2 - G_4$				
5/2	5/2	0	$F_0 + 56/5 F_2 + 42 F_4 + G_0 - 56/5 G_2 + 42 G_4$				
5/2	5/2	1	$F_0 + 184/25 F_2 - 6 F_4 - G_0 - 184/25 G_2 + 6 G_4$				
5/2	5/2	2	$F_0 + 28/25 F_2 - 21 F_4 + G_0 - 28/25 G_2 - 21 G_4$				
5/2	5/2	3	$F_0 - 116/25 F_2 + 19 F_4 - G_0 + 116/25 G_2 - 19 G_4$				
5/2	5/2	4	$F_0 - 28/5 F_2 - 7 F_4 + G_0 - 28/5 G_2 - 7 G_4$				
5/2	5/2	5	$F_0 + 4 F_2 + F_4 - G_0 - 4 G_2 - G_4$				

Exercicis

6.1- Demostrar que el terme 1S és l'únic permès per a capa plena en acoblament LS.

6.2- Demostrar la relació de recurrència

$$\left\langle \begin{array}{c} \rho^n \\ (1,2\dots n) \end{array} \middle| \sum_{i>j}^n g_{ij} \middle| \begin{array}{c} \rho^n \\ (1,2\dots n) \end{array} \right\rangle_{\alpha X} = \frac{n}{n-2} \sum_{\beta Y} \langle \rho^n : \alpha X | \rho^{n-1} : \beta Y \rangle^2 \times$$

$$\left\langle \begin{array}{c} \rho^{n-1} \\ (1,\dots n-1) \end{array} \middle| \sum_{i>j}^{n-1} g_{ij} \middle| \begin{array}{c} \rho^{n-1} \\ (1,\dots n-1) \end{array} \right\rangle_{\beta Y}$$

6.3- Sigui $N = 2j_\alpha + 1$ el nombre màxim de partícules que caben dins una capa de moment angular j_α . Determinar el coeficient de parentesc fraccional $\langle j_\alpha^N : J = 0 | j_\alpha^{N-1} : J_\delta \rangle$. Realitzar la separació explícita de l'electró N -èssim del determinant de Slater corresponent a la capa plena.

6.4- Amb la fórmula explícita per a l'element de matriu de dos electrons i fent servir els valors dels coeficients de Racah i de Clebsch-Gordan que hi intervenen comprovar el resultats de la taula II per a la configuració pp .

6.5- Utilitzant la transformació LS-jj reproduir les entrades de la taula IV per als estats amb $J = 2$ de les configuracions p^2 i pp .