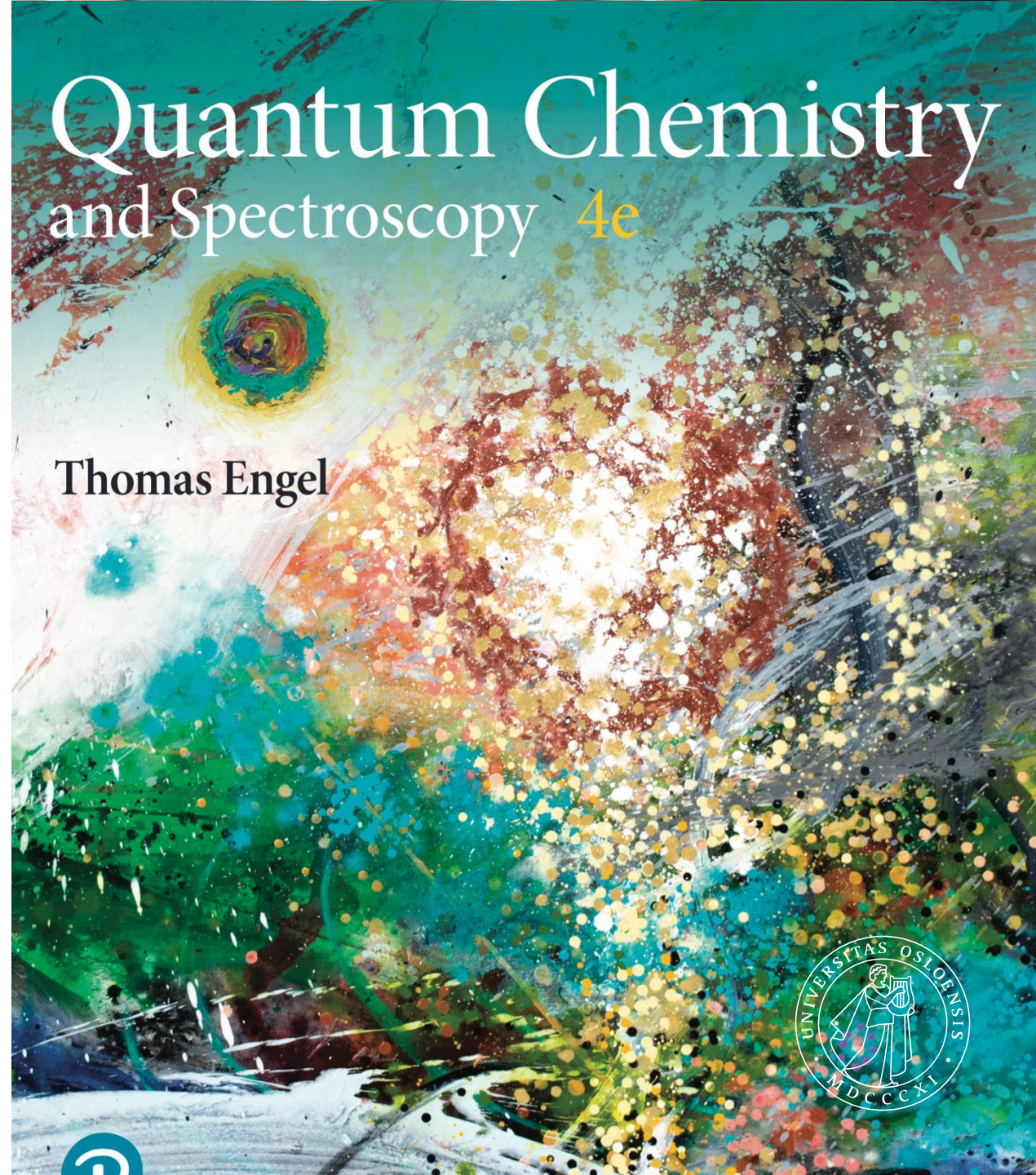


UNIVERSITETET I OSLO

KJM2601 – forelesning 12

Simen Kvaal (simen.kvaal@kjemi.uio.no)
Førsteamanuensis
Hylleraassenteret

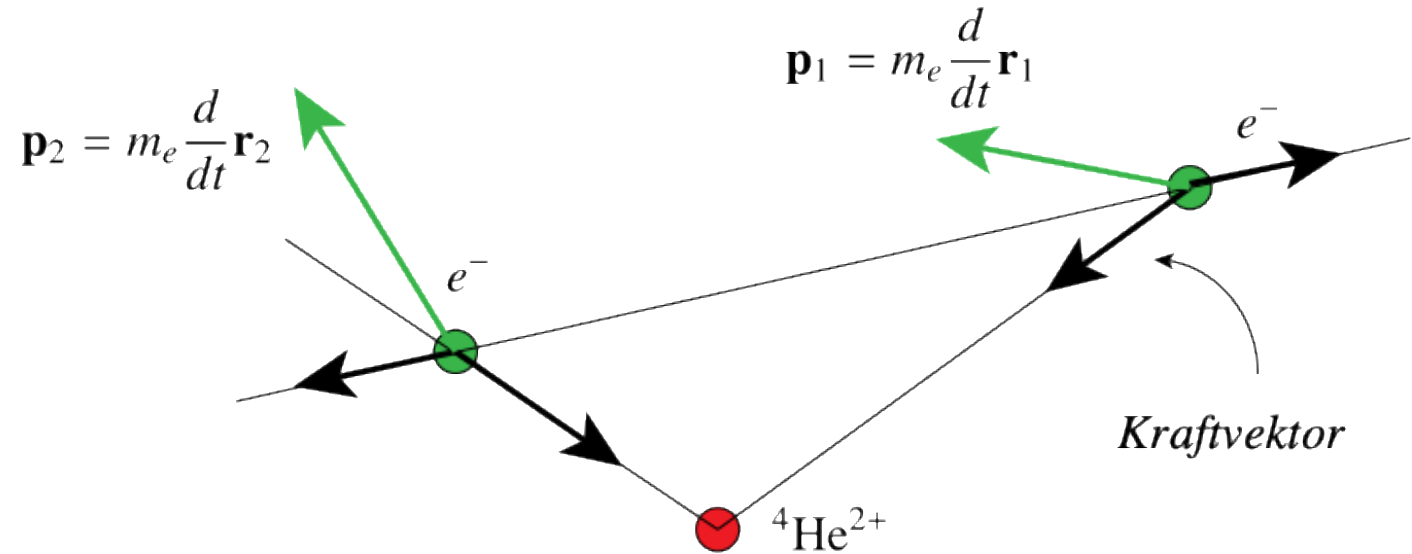
3/10/2024



Heliumatomet og Hylleraas

Det klassiske He-atomet

- Veldefinert posisjon, bevegelsesmengde
- Newtons lover
- Kaotiske, uforutsigbare baner
- Viste seg vanskelig å lage en Bohr-modell for helium



$$m_e \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i(t) = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

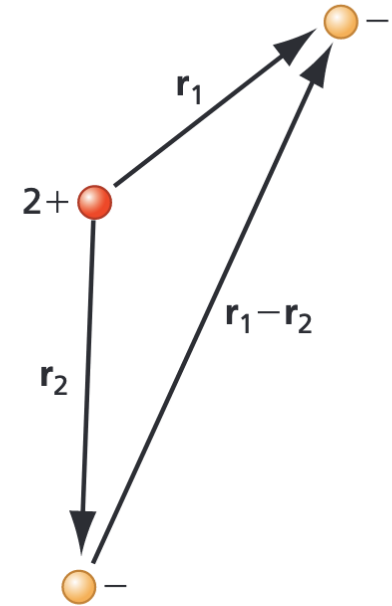
$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_e} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Det kvantemekaniske He-atomet

- Schrödingerlikning for He:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e1}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{e2}^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

- Bølgefunksjonen avhenger av to elektronposisjoner
- Kan ikke lenger løses analytisk
- (Vi mangler også elektronspinn, men kommer tilbake til det)



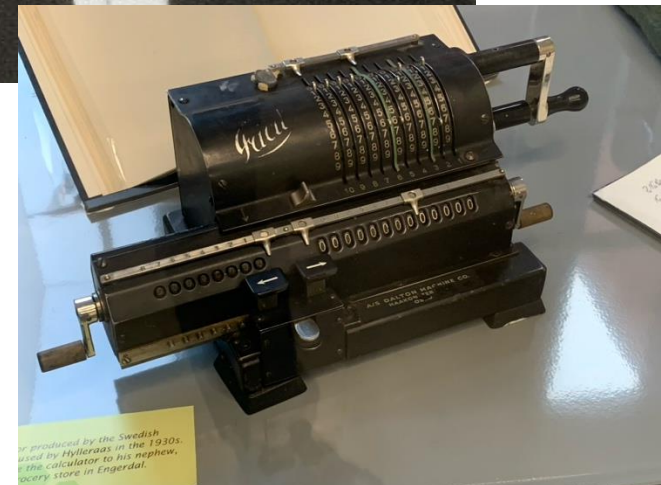
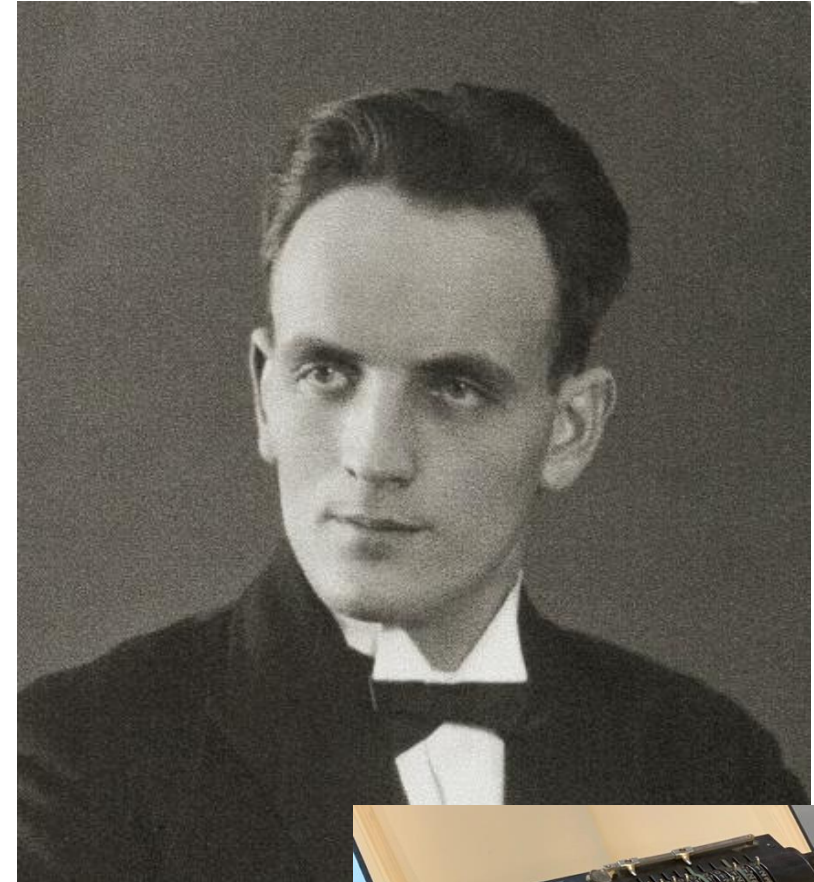
(a) Vector diagram of instantaneous position of nucleus and two electrons in He.

Egil A. Hylleraas (1898–1965)

- Norsk fysiker, professor ved UiO fra 1932
- Studerte heliumatomet i Göttingen
- Første kvantitative beregning på et to-elektronproblem
- Manuell optimering, komplisert flervariabelproblem, generelt på formen

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} \sum_{i,j,k} c_{ijk} r_1^i r_2^j r_{12}^k.$$

- Grunntilstandsenergi til 0.1 % nøyaktighet!
- Triumf for kvantemekanikk: Også 2 elektroner kunne beskrives med SL!



Egil Hylleraas sin kalkulator fra 1930-tallet. Fra utstilling på Hylleraas-senteret



Hartree-produkter

Orbital-tilnærming

- Vi er vant til å tenke på at elektroner er i «orbitaler»
- Dette er en tilnærming og i He-tilfellet kan vi skrive $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$
- For N elektroner:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)$$

- Kalles Hartree-produkt
- En enorm forenkling, vi argumenterer på tavla
- Viser seg at hver orbital vil minne om hydrogenorbitalene!
- Hver orbital vil også bli assosiert med en energi
 - Mer om dette senere!

Hartree-produkt mangler korrelasjon

- Hartree-produkt:

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N)$$

- Hva er sannsynlighetstettheten for elektron 1 alene?

$$P_1(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 = |\phi_1(\mathbf{r}_1)|^2$$

- Sannsynligheten avhenger kun av 1 orbital - elektronene er ikke korrelerte
- Bølgefunksjonen kan ikke beskrive kompliserte vekselvirkninger mellom elektronene

Elektronspinn

Elektronspinn

- Eksperimentelt faktum: partikler har et intrisitt angulærmoment
 - elektronet har en *strøm*, et magnetisk moment
- Kalles spinn
- Kan ikke forklares med klassisk mekanikk
 - Vi må til relativistisk kvantemekanikk (Dirac-likningen)



Partikkelnavn	Symbol	Spinn	Type
Elektron	e^-	1/2	Fermion (Lepton)
Positron	e^+	1/2	Fermion (Lepton)
Proton	p	1/2	Sammensatt Partikkel (Baryon)
Nøytron	n	1/2	Sammensatt Partikkel (Baryon)
Muon	μ^-	1/2	Fermion (Lepton)
Foton	γ	1	Boson (Kraftbærer)
Deuteron (D)	^2H	1	Sammensatt Partikkel (Kjerne av Deuterium)
Heliumkjerne	α	0	Sammensatt Partikkel (Kjerne av Helium-4)

Elektronet har spinn 1/2

- Beskrives med et 2-dimensjonalt vektorrom med basis α og β

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi = c_1\alpha + c_2\beta = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$$

En generell
spinn-tilstand
spinor

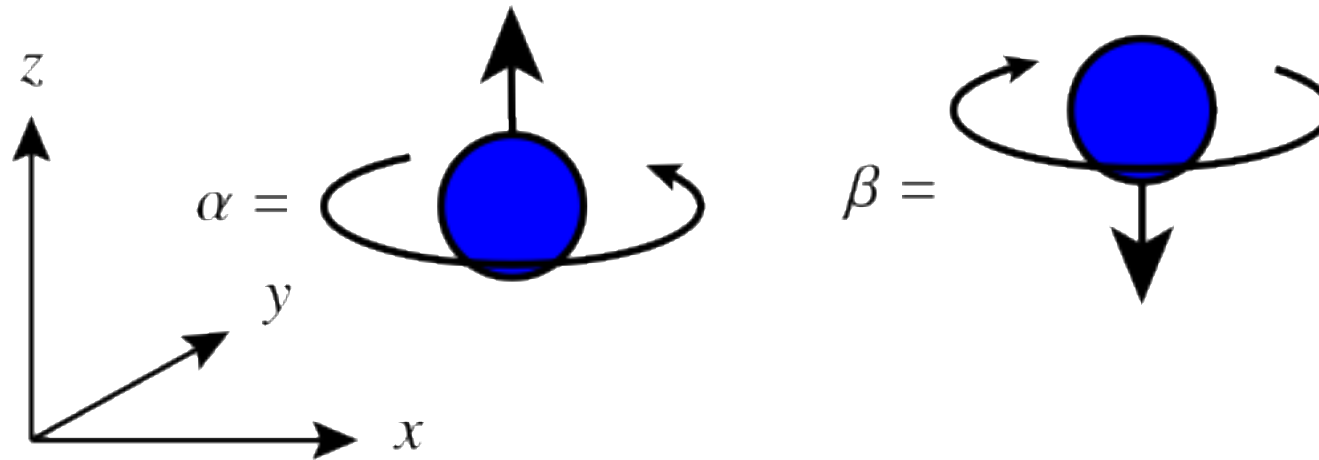
- Spinnoperatorene

$$\hat{s}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- Egenverdier $\hbar/2, -\hbar/2$

Eigenvektortolkning

- For spinn i z-retning:



- Andre retninger tilsvarende:

Eigenvektorer for \hat{s}_x er spinn-tilstander som peker i x -retning, feks

Totalspinn

- Spinnoperatorene er angulærmomentoperatorer:

$$[\hat{s}_x, \hat{z}_y] = i\hbar \hat{s}_z, \quad [\hat{s}_y, \hat{z}_z] = i\hbar \hat{s}_x, \quad [\hat{s}_z, \hat{z}_x] = i\hbar \hat{s}_y$$

- Av dette følger at totalspinn har mulige egenverdier

$$\hbar s(s+1), \quad 2s \text{ heltall}$$

- Men enkel utregning:

$$\hat{s}^2 = \hat{s}_x^2 + \hat{s}_y^2 + \hat{s}_z^2 = \frac{3\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \hbar s(s+1) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \implies s = \frac{1}{2}$$

Forklarer
hvorfor vi sier
«spinn 1/2»

- Spinnprojeksjonens kvantetall

$$m_s = -s, -s+1, \dots, s \implies m_s = \pm \frac{1}{2}$$

1-elektron bølgefunksjon

- Spinnet er en observabel
- Spinnet kan avhenge av posisjon, det er en egenskap elektronet har i seg selv
- Dermed: Den totale kvantetilstanden til 1 elektron er 2 bølgefunksjoner:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi^\alpha(\mathbf{r}) \\ \psi^\beta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \psi^\alpha(\mathbf{r})\alpha + \psi^\beta(\mathbf{r})\beta$$

- Vi merker oss at alfa og beta-komponentene er uavhengige.

Spinn-orbital

- En orbital er per definisjon en romlig funksjon, spinn ikke med
- En spinn-orbital er en 1e-funksjon laget av en orbital og med bestemt spinn.
- Så en orbital kan lage 2 spinn-orbitaler:

$$\phi(\mathbf{r})\alpha = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix}$$

«alfa spinn»:
Elektronet har romlig
bølgefunksjon ϕ og spinn
opp

$$\phi(\mathbf{r})\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ \phi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$$

«beta spinn»:
Elektronet har spinn
ned

- Notasjonen kan variere litt ... Vi prøver å holde oss til boka ...

The background is a grayscale, out-of-focus image of a document. It contains fragments of text in both Cyrillic and Latin scripts. Visible Cyrillic words include "средний" (average) and "вероятности" (probabilities). A Latin word "минимум" (minimum) is also partially visible. A white rectangular box is superimposed over the center of the image, containing the main title in black text.

Elektroner er identiske partikler

Identiske partikler

- Se for deg en skål med nonstop med samme farve
- Disse nonstopene er perfekt laget!
 - Ingen hakk, ujevnheter ...
- Anta at en student bytter om 2 (like) nonstop i pausen, mens foreleser henter seg kaffe
- Hvordan kan foreleser finne ut dette?
- (Retorisk spørsmål.)



Elektroner er identiske partikler. Det finnes ikke noe eksperiment som kan skille mellom to elektroner.

Naturlovene må gjenspeile dette.

Wolfgang Pauli (1900-1958)

- Fysiker fra Østerrike
- Nobelprisen i 1950 for oppdagelsen av pauliprinsippet
- Var beryktet for «Paulieffekten»
 - Når Pauli var i nærheten av et fysisk eksperiment, så feilet eksperimentet. (Pauli var hardcore teoretiker.)
 - Gikk i terapi hos C.G. Jung, ettersom han virkelig begynte å tro at han hadde effekten. (Jung var enig!)



Identiske elektroner og Pauliprinsippet

- Viktig prinsipp, eksperimentelt verifiserbart
 - Spektrene til atomer ville sett helt annerledes ut!
- Konsekvens, 2 elektroner (uten spinn for enkelhets skyld):

$$|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2$$

- Mer generelt: *permutasjoner* av koordinatene gir samme sannsynlighet (se tavla)
- **Postulat:** Bølgefunksjonen for flere identiske partikler er symmetrisk (bosoner) eller antisymmetrisk (fermioner)



«Pauli-prinsippet»

Elektroner har antisymmetriske bølgefunksjoner

- Fermioner (odde spinn) har *Fermistatistikk*:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = -\Psi(\underline{x_2}, \underline{x_1}, \dots, x_N) = -\Psi(x_3, \underline{x_2}, x_1, \underline{x_4}, \dots, x_N) \quad \dots$$

- *Ombytte av par av partikler gir alltid minus-fortegn*
- Hartree-produkter er ikke antisymmetriske! (Se tavla.)
- Hvordan lage et «antisymmetrisk Hartree-produkt»?
- Slater-determinant

Eksempel: 2 elektroner, He-atom

$$\Psi(x_1, x_2) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) - \psi_2(x_1)\psi_1(x_2)$$

$$\Psi(1, 2) = \psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(2)\psi_1(1)$$

Enklere notasjon

2 elektroner i samme
1s-orbital

$$\psi_1 = \phi_{1s}\alpha, \quad \psi_2 = \phi_{1s}\beta$$

$$\begin{aligned}\Psi(1, 2) &= \phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\alpha(2) - \phi_{1s}(1)\beta(1)\phi_{1s}(2)\alpha(1) \\ &= \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)[\alpha(1)\alpha(2) - \alpha(2)\alpha(1)]\end{aligned}$$

Her har vi symmetrisk
romdel, antisymmetrisk
spinn

Kort om determinanter

- Vi kan generalisere dette til flere elektroner.
- Ikke bare for atomer, også molekyler.
- Se tavla for en kort gjennomgang av determinanter.

Slater-determinanter

- Med generelle 1-elektron-funksjoner:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- Ombytte av rader = ombytte av partikler: gir minusfortegn
- Ombytte av kolonner = ombytte av 1e-funksjoner: gir minusfortegn
 - Dersom to 1e-funksjoner er identiske får vi null!

Annen formulering av
Pauli: elektronene kan ikke
være i samme spinn-orbital

Spinn-orbitaler

- Vi introduserer spinn-orbitaler $\phi_n\alpha$, $\phi_n\beta$
- Anta N er partall:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \cdots & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

- En annen vanlig notasjon for dette:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = [\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2 \cdots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}]$$

- Orbitalene er «dobbeltokkupert»

Helium igjen, med angulærmoment og spinn!

- Anta begge elektronene er i 1s-orbital

$$\psi_1 = \phi_{1s}\alpha, \quad \psi_2 = \phi_{1s}\beta, \quad \phi_{1s}(\mathbf{r}) = f(r)Y_0^0(\theta, \varphi)$$

Generelt ikke en hydrogenorbital! Det viktige er at angulærmomentdelen er en sfærisk harmonisk

- Slater-determinant:

$$\psi = [\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}] = \phi_{1s}(r_1)\phi_{1s}(r_2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

- Slik visualiserer vi en orbital:

1s —————

Spinn-orbital:

1s ————— ↑
1s ————— ↓

Slater-determinant:

1s ————— ↑ ↓

Konfigurasjoner

- Hver orbital kan «okkuperes» av maks 2 elektroner:
 - alfa og beta får plass, men ikke fler i følge Pauli
- Typisk vil hver orbital bli assosiert med en energi: $1s < 2s < 2p \dots$
- Dette leder til konfigurasjoner, fylling av elektronskall med bestemt angulærmoment
- Heliumgrunntilstanden: Begge elektroner i 1s, motsatt rettet spinn

- $1s^2$ – to elektroner i 1s.

- Fullt innerste skall.

- Li: $\psi = [\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}\phi_{2s}]$

- $1s^2$

- $2s^1$ – ikke fullt skall

- Be: $1s^2 2s^2$ $\psi = [\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}\phi_{2s}\bar{\phi}_{2s}]$

- $1s^2$ – to elektroner, $2s^2$ – to elektroner

Hvordan vet vi rekkefølgen på orbitalene? Det kommer fra HF-beregninger på atomer!

Så hva kom først? Høna eller egget?

B: $1s^2 2s^2 2p^1$

$\psi = [\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}\phi_{2s}\bar{\phi}_{2s}\phi_{2p_x}]$

Hvordan bestemme orbitalene?

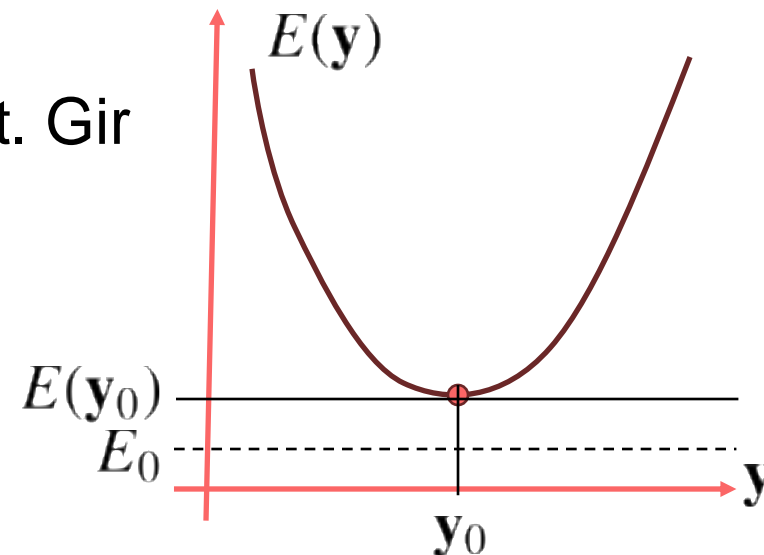
- Vi har nå kun sett hvordan en Slater determinant ser ut - skjematisk.
- Vi trenger likevel å bestemme orbitalene, og deres energier
- Hartree-Fock-teori (HF)
 - Oppfunnet allerede på 1920-tallet, og svært viktig den dag i dag!
- HF er basert på variasjonsmetoden, som vi skal se på før vi går løs på HF

Variasjonsmetoden

Variasjonsmetoden

- En metode der en ansats/prøvebølgefunksjon blir optimert. Gir veldig gode tilnærminger.
- Fungerer fordi energi er alltid begrenset nedentil av grunntilstandsenergi:

$$E_0 \leq E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$$



- Eksempel: Hylleraas' bølgefunksjon

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} \sum_{i,j,k} \underline{c_{ijk}} r_1^i r_2^j r_{12}^k.$$

$$\mathbf{y} = [\alpha, c_{000}, c_{100}, c_{010}, c_{110}, c_{001}, c_{011}, c_{101}, c_{111}]$$

Ansats-parametre

$$E(\mathbf{y}_0) \leq E(\mathbf{y}) \quad \text{for alle } \mathbf{y}$$

Et optimeringsproblem

Eksempel: LCAO for partikkel i boks

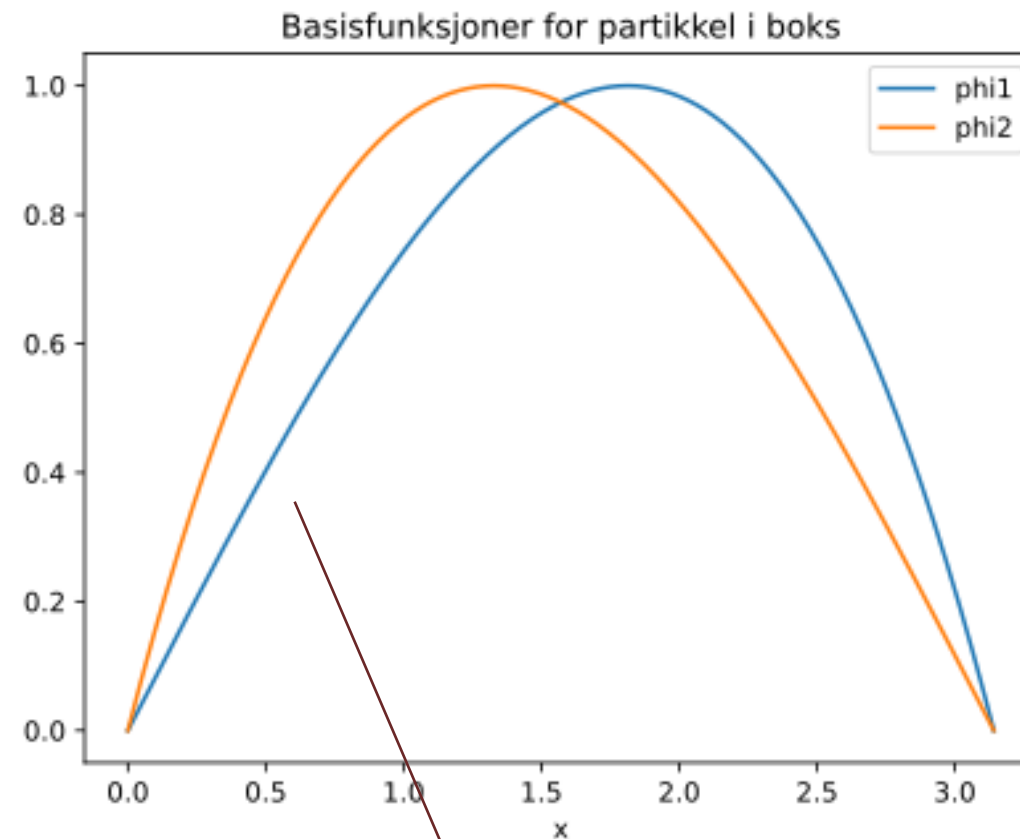
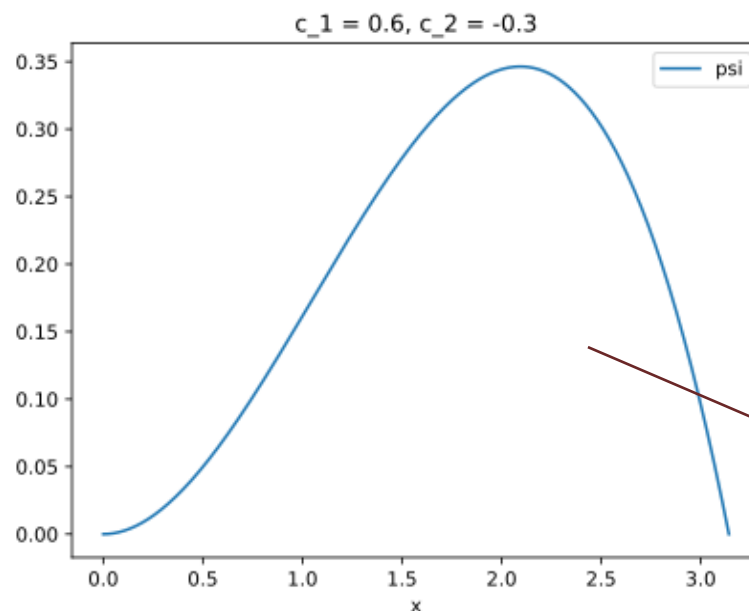
«Linear Combination of Atomic Orbitals»

- Vi gjør et litt annet eksempel enn i boka
- Vi definerer en prøvelfunksjon på formen

$$\psi(x, c_1, c_2) = \underline{c_1}\phi_1(x) + \underline{c_2}\phi_2(x)$$

$$\phi_1(x) = bx(a-x)(a+x), \quad \phi_2(x) = bx(a-x)(2a-x),$$

$$b = \frac{3\sqrt{3}}{2a^3}$$



De to
basisfunksjonene

Eksempel på hvordan
en lineærkombinasjon
ser ut

Eksempel, forts:

- Mellomregninger:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \mathbf{c}^T \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \\ \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle \end{pmatrix} \mathbf{c} = \mathbf{c}^T \mathbf{H} \mathbf{c}$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = \mathbf{c}^T \begin{pmatrix} \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \\ \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \end{pmatrix} \mathbf{c} = \mathbf{c}^T \mathbf{S} \mathbf{c}$$

Ganske greie integraler

- Vi får forventningsverdi:

$$E(\mathbf{c}) = \frac{\mathbf{c}^T \mathbf{H} \mathbf{c}}{\mathbf{c}^T \mathbf{S} \mathbf{c}}$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{18a}{35} & \frac{279a}{560} \\ \frac{279a}{560} & \frac{18a}{35} \end{pmatrix} \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{27}{10a} & \frac{189}{80a} \\ \frac{189}{80a} & \frac{27}{10a} \end{pmatrix}$$

- Betingelse for minimum:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} E(\mathbf{c}) = 0$$

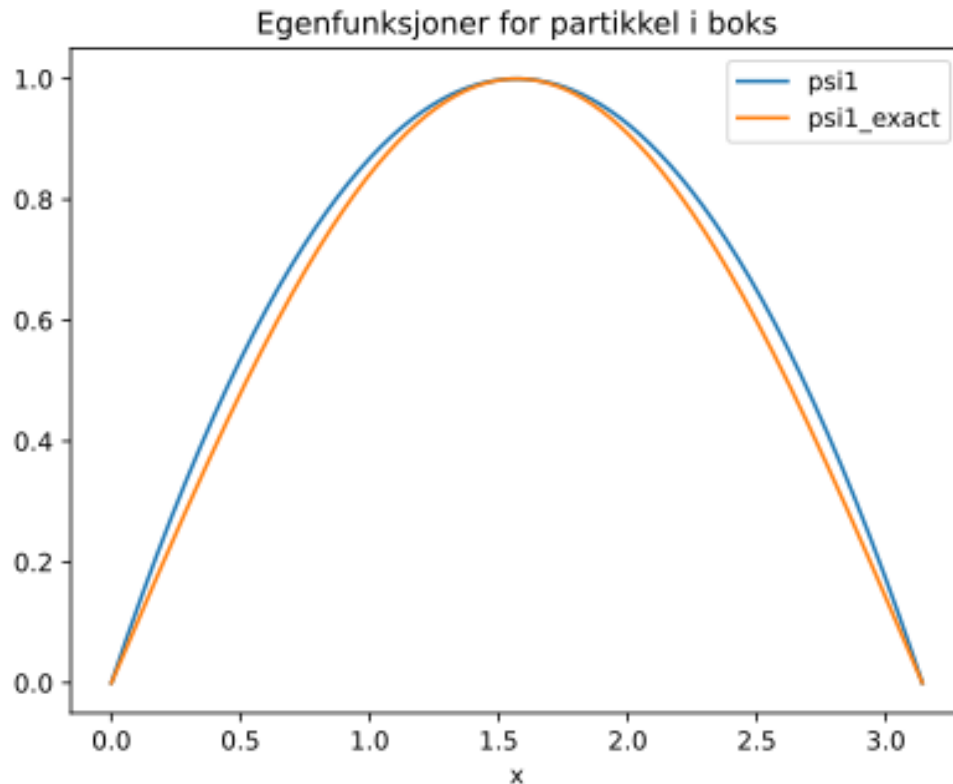
$$\mathbf{H} \mathbf{c} = E \mathbf{S} \mathbf{c}$$

Generalisert egenverdiproblem

Eksempel, forts.:

- Vi setter in $a = \pi$ $E_n^{\text{eksakt}} = \frac{n^2}{2}, \quad \psi_n(x) = \frac{2}{\pi} \sin(nx)$

$$E_1 = 0.50660592, \quad \mathbf{c}_1 = (0.39647203, 0.39647203),$$
$$E_2 = 2.12774486, \quad \mathbf{c}_2 = (-3.14689915, 3.14689915)$$



Ganske god match,
med bare to
basisfunksjoner/
parametre.

Hva lærte vi akkurat nå?

- Vi søkte en ukjent funksjon, og introduserte et basissett

$$\phi_1 \quad \text{og} \quad \phi_2$$

- Basissett = funksjoner vi mener burde fange bølgefunksjonen bra
- Vi ekspanderte bølgefunksjonen i basissettet:

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^{n_{\text{basis}}} c_i \phi_i(x)$$

- Minimerte energien til slike funksjoner med variasjonsmetoden
- Dette gav et egenverdiproblem:


$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{S}\mathbf{c}$$



LCAO: En god
ide som brukes
MYE i
kvantekjemi

Lineæritet vs. ikkelineæritet

- NB! LCAO brukte en lineærkombinasjon av »atomorbitaler»
 - Gav lineært egenverdiproblem
- Hylleraas hadde også ikkelineære parametre

$$\psi(r_1, r_2, r_{12}) = e^{-\alpha(r_1+r_2)} \sum_{i,j,k} c_{ijk} r_1^i r_2^j r_{12}^k.$$


- Dette gir mer kompliserte minimeringslikninger
- Hartree-Fock teori, som vi kommer til nå, er også ikke-lineær, men inneholder likevel egenverdiproblem.

Hartree-Fock-metoden

Douglas R. Hartree (1897-1958)

- Britisk matematiker og fysiker
- Ingen nobelpris på ham
- Bygde den første differensialanalysatoren utenfor USA, mekanisk datamaskin for differensiallikninger
- Internasjonalt anerkjent ekspert på tidlige digitale computere
- Oppfant en tidlig variant av Hartree-Fock teori

The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. By D. R. HARTREE, Ph.D., St John's College.

The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. By D. R. HARTREE, Ph.D., St John's College.

[Received 19 November. read 21 November, 1927.]



Vladimir A. Fock (1898-1974)

- Sovjetrussisk fysiker
- Ingen nobelpris på ham heller
- Banebrytende arbeid i kvantefeltteori og kvantekjemi
- Introduserte (samtidig med J.C. Slater) antisymmetri i Hartrees metode



Slater determinant for lukka skall

- Vi introduserer spinn-orbitaler $\phi_n\alpha, \phi_n\beta$
- Anta N er partall:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \cdots & \phi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \cdots & \phi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(N)\alpha(N) & \phi_1(N)\beta(N) & \cdots & \phi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$

- En annen vanlig notasjon for dette:

$$\psi(1, 2, \dots, N) = [\phi_1\bar{\phi}_1\phi_2\bar{\phi}_2 \cdots \phi_{N/2}\bar{\phi}_{N/2}]$$

- Orbitalene er «dobbeltokkupert»

Variasjonsmetoden gir Hartree-Fock-likningene

- Vi plugger determinanten inn i variasjonsmetoden
- Dette gir en ikkelineær koblet Schrödingerlikning

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N/2$$

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + 2J(\mathbf{r}) - K(\mathbf{r})$$

Disse avhenger av orbitalene!

$J(\mathbf{r}) =$ Hartree-potensial

$K(\mathbf{r}) =$ Exchange-potensial

Kommer fra Hartrees opprinnelige metode

Kommer fra Focks korreksjon: antisymmetri

- For atomer: Det effektive potensialet er rotasjonssymmetrisk
 - Separasjon av variable

$$\phi_i(\mathbf{r}) = R_{i,l_i,m_i}(r) Y_{l_i}^{m_i}(\theta, \varphi)$$

Vi kan snakke om 1s, 2s, 2p, ...

Nok for i dag ...

- ... vi fortsetter i morgen