

D-17 + CO

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

G r u p a: F I Z I K A



D I P L O M S K I R A D

R
HÅTREE-FOCK-ov METOD U IZRAČUNAVANJU
ATOMSKE STRUKTURE

Mentor:

dr. Vojislav Radojević

Kandidat:

Jelena Knežević

N o v i S a d, 1 9 7 2

Zahvaljujem se dr Vojislavu Radojeviću, koji
je svojim savetima i sugestijama omogućio da
ovaj rad završim na vreme i sa uspehom.



S A D R Ž A J:

I glava

1.	Uvod	3
2.	Atomske jedinice	4
3.	Predstavljanje aproksimativne funkcije stanja	5
4.	Izvodjenje izraza za energiju.....	6
5.	Aproksimacija centralnog polja	8
6.	Uvodjenje funkcija Y_k i Z_k	11

II glava

7.	Primena varijacionog principa.....	13
8.	Hartree-Fock-ove jednačine kao integrodiferencijalne jednačine	17
9.	Osobina nedijagonalnih parametara	18
10.	Jednačine samosaglašenog polja bez izmene i sa izmenom...	20

III glava

11.	Rešavanje jednačina za radijalne funkcije stanja	22
12.	Metod Numerova	23
13.	Primena metoda Numerova	24
14.	Primena metoda "progonki" na metod Numerova	25
15.	Podešavanje parametara	26
16.	Opis programa	28
17.	Blok šema programa	29
18.	Elektronske funkcije, funkcije stanja za Argon.....	31
19.	Grafici funkcija stanja za Argon	33
20.	Zaključak	34
21.	Literatura	36
	D o d a c i	36

U V O D

Za sistem više čestica nije moguće tačno rešiti Šredingerovu jednačinu. Zato dobijaju značaj aproksimativni metodi izračunavanja energije i funkcije stanja višečestičnih sistema.

Jedna od približnih metoda, koja se koristi za izračunavanje energijskih stanja više elektronskih atoma i složenih atomskih jezgara kao i odgovarajućih funkcija stanja je Hatree-Fock-ov metod ili metod samosaglašenog polja. Pošto se Hatree-Fock-ove jednačine dobijaju iz varijacije energije, možemo uočiti da metod samosaglašenog polja ima prevashodnu primenu za određivanje energije i to osnovnog i nižih energijskih stanja, dok za viša stanja koriste se druge metode. Prema tome, koristeći ovako dobijene funkcije stanja za izračunavanje ostalih fizičkih veličina /impulsa, momenta impulsa, ..., itd/, vrednosti ovih veličina ne mogu biti određene sa tolikom tačnošću kao energija,

Atom sa više od jednog elektrona predstavlja složeni sistem elektrona sa uzajamnim dejstvom, koji se kreću u polju jezgra. Međjudejstvo elektrona je kulonovsko, osim toga za svaki elektron posebno javlja se interakcija izmedju njegovog orbitnog i spinskog momenta. Spin-orbitna interakcija predstavlja relativističku popravku u Hamiltonovom operatoru za nerelativističko kretanje čestica sa spinom $1/2$. Ti relativistički efekti su mali, jer su višeg reda, te se mogu zanemariti, ili se mogu posmatrati kao perturbacija usled koje dolazi do cepanja nivoa. Navedeni metod ne uzima u obzir to medjudejstvo.



Strogo uzevši, za atom se mogu posmatrati samo stanja u celini. Ipak se ispostavlja da se sa dovoljnom tačnošću može uvesti pojam o stanjima svakog elementa posebno, kao i stacionarnim stanjima kretanja elektrona u nekom polju, koje potiče od jezgra i svih preostalih elektrona. Stanje elektrona u takvom polju zavisi od stanja kretanja svih ostalih elektrona. Ako se odrede funkcije stanja za dato polje, preko tih dobijenih funkcija stanja može se odrediti to polje. Kako se uzeto polje i polje odredjeno preko funkcija stanja ne razlikuju, to se ono naziva samosaglašeno i obeležava se \vec{V}_{sc}/\vec{r}_i .

Prema tome, Hamiltonov operator za atom može se napisati u vidu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

gde je:

$$\hat{H}_0 = \sum_l \frac{P^2}{2m} - \sum \frac{Ze^2}{r} + \sum V_{sc}(\vec{r}_i)$$

$$\hat{H}' = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i V_{sc}(\vec{r}_i)$$

Kako metod samosaglašenog polja razmatra elektrone kao nezavisne čestice, to on rešava probleme samo sa H_0 zanemarujući H' :

Pošto se predpostavlja da se elektroni u atomu kreću nezavisno jedan od drugog, aproksimativna funkcija stanja ovakvog sistema predstavlja se Slater-ovom determinantom jednoelektronskih funkcija stanja. Pri rešavanju atomskih struktura uvodi se dodatna aproksimacija, da su jednoelektronske funkcije stanja tipa centralnog polja. Kako su sverne funkcije poznate ostaje da se pri rešavanju atomskih struktura odrede funkcije stanja koje zavise od r . Taj proces sastoji se od tri etape:

1. Izvodjenje izraza za energiju $E' = \frac{\Phi H \Phi}{(\Phi, \Phi)}$ koji zavisi od radijalnih funkcija stanja.

2. Dobijanje jednačina za radijalne funkcije stanja primenom varijacionog principa, i

3. Rešavanje dobijenih jednačina.

Budući, da je Hatree-Fock-ov metod aproksimativan ne možemo očekivati tačne rezultate koje dobijamo. Zato funkcije stanja odredjene ovom metodom mogu se iskoristiti kao polazna aproksimacija kod drugih metoda, koje se koriste pri rešavanju atomskih struktura, a uzimaju u obzir neke druge efekte

A T O M S K E J E D I N I C E

Pri računanjima atomskih struktura i atomskih osobina, fizičke veličine uzimaju se u sistemu atomskih jedinica. Osnovne fizičke veličine u tom sistemu su masa /m/ naelektrisanja /e/, dejstvo /h/. Jedinice za te veličine su sledeće:

Za jedinicu mase /m/ uzima se masa mirovanja elektrona, za jedinicu naelektrisanja /e/ uzima se veličina koja odgovara punjenju elektrona i za jedinicu dejstva /h/ uzima se izračenost od jednog kvanta.

Sve ostale fizičke veličine mogu se izračunati preko osnovnih veličina. Ako se osnovne fizičke veličine izraze u navedenim jedinicama, tada u obrascima za druge veličine one se može pojaviti eksplicitno, jer se dobije da su jedinica.

Ovde je bitno pokazati jedinice dužine i energije, jer su priloženi rezultati dati u tim jedinicama. Za jedinicu dužine uzima se radijus prve borovske orbite vodonikovog atoma i iznosi $0,53 \times 10^{-8}$ cm. Za jedinicu energije uzima se potencijalna energija interakcije dva jedinična naelektrisanja koja se nalaze na jediničnom rastojanju. Ta energija je jednaka joniizacionom potencijalu vodonikovog atoma u osnovnom stanju. Atomsko jedinica energije približno iznosi 13,6 eV. Rezultati su dati u Ridberzima koja iznosi 2 atj.

PREDSTAVLJANJE APROKSIMATIVNE FUNKCIJE STANJA

U metodi samosaglašenog polja predpostavlja se da se elektroni u atomu kreću nezavisno jedan od drugog. Za takav sistem traži se aproksimativna funkcija stanja Φ , koja bi najbolje odgovarala primeni varijacionog principa. Ona se predstavlja Slater-ovom determinantom jednoelektronskih funkcija stanja Ψ , koja ima $N!$ članova /ako se uzme da atom ima N elektrona/.

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) \varphi_1(2) \dots \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_2(N) \\ \vdots \\ \varphi_N(1) \varphi_N(2) \dots \varphi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.1.)$$

Determinanta može da se transformiše u pogodujući oblik preko koeficijenata $\epsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}$ gde su $\alpha, \beta, \gamma \dots \pi$ brojevi, koji mogu imati samo jednu vrednost od 1 do N . Koeficijenti mogu da imaju samo tri vrednosti:

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}=0$ Koeficijenti su jednaki nuli, ako su dva broja u skupu jednak - zbog osobine determinante.

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}=1$ Ovu vrednost uzimaju ako su svi brojevi različiti, a permutacije parne, i

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}=-1$ Ako su svi brojevi različiti, a permutacije neparne.

Koristeći ovo determinanta se može prikazati u

$$\Phi = \epsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi} \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) \dots \varphi_\pi(N) \quad (1.2.)$$

obliku linearne kombinacije funkcija stanja pojedinih elektrona. Sumiranje se vrši po svim ponovljenim indeksima od 1 do N .

Koeficijenti imaju osobinu; /dodatak 1/

$$\epsilon_{\alpha_1 \beta_1 \dots \gamma_1} ; \epsilon_{\alpha_1' \beta_1' \dots \gamma_1'} = N!$$

$$\epsilon_{\alpha_1 \beta_1 \dots \gamma_1} \cdot \epsilon_{\alpha_1' \beta_1' \dots \gamma_1'} = (N-1)! \delta_{\alpha \alpha'} \quad (1.3.)$$

$$\epsilon_{\alpha_1 \beta_1 \dots \gamma_1} \epsilon_{\alpha_1' \beta_1' \dots \gamma_1'} = (N-2)! (\delta_{\alpha \alpha'} \delta_{\beta \beta'} - \delta_{\alpha \beta'} \delta_{\beta \alpha'})$$

koja se koristi pri sledećem izvodjenju:

IZVODJENJE IZRAZA ZA ENERGIJU

Ovde je potrebno pokazati kako izgleda izraz za energiju $E' = \frac{(\bar{\Phi}, H \bar{\Phi})}{(\bar{\Phi}, \bar{\Phi})}$ u gornjoj aproksimaciji. Hamiltonov operator za više elektronski atom je predstavljen u vidu:

$$H = - \sum_j \left(\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{z}{r_j} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1.4.)$$

Zamenom ovog u izraz za energiju dobiju se tri tipa integrala:

$$\int \bar{\Phi} \bar{\Phi} d\varrho^N; \int -\bar{\Phi} \sum_j \left(\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{z}{r_j} \right) \bar{\Phi} d\varrho^N; \int \bar{\Phi} \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \bar{\Phi} d\varrho^N \quad (1.5.6)$$

gde je $d\varrho^N = d\varrho_1 \dots d\varrho_N$, $\varrho \equiv (\vec{r}, s_z)$, $\int d\varrho = \sum_{s_z=\pm 1/2} \int d^3 r$

Dakle, integracija se vrši po prostornim koordinatama celog više elektronskog sistema. Oni se mogu svesti na prostije integrale, uzete po koordinatama jednog ili više elektrona, i tada se javljaju sledećim oblicima:

$$I_\alpha = -\frac{1}{2} \int \varphi_\alpha^*(j) \left(\nabla_j^2 + \frac{eZ}{r_j} \right) \varphi_\alpha(j) dq_j \quad (1.8.)$$

$$I_{\alpha\beta} = \int |\varphi_\alpha(i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\varphi_\beta(j)|^2 dq_i dq_j \quad (1.9.)$$

$$K_{\alpha\beta} = \int \varphi_\alpha^*(i) \varphi_\beta(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_\alpha(j) \varphi_\beta^*(j) dq_i dq_j \quad (1.10.)$$

Integrali zavise samo od funkcija stanja, koje su pod znakom integrala, a ne od broja elektrona po kojim se vrši integracija. Koristeći osobinu keoficijenata /1.3/ i to da su jednoelektronske funkcije stanja ortogonalne, vrednosti integrala su: $\int \Phi^* \Phi dq = N!$ (1.11.) /dodatak 2.a,b,c/

$$\int -\Phi^* \sum_j \left(\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \frac{Z}{r_j} \right) \Phi dq = N! \sum_\alpha I_\alpha \quad (1.12.)$$

$$\int \Phi^* \frac{1}{r_j} \Phi dq = \frac{1}{2} N! \sum_{\alpha\beta} (I_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}) = N! \sum'_{\alpha\beta} (I_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta}) \quad (1.13.)$$

U poslednjem integralu dobije se da je $I_{\alpha\beta} = K_{\alpha\beta}$ za $\alpha = \beta$. Prema tome, ta mogućnost izostaje i to je označeno sa \sum' . Na desnoj strani vrši se sumiranje po parovima $\alpha\beta$, a svaki par uzima se samo jedanput što i $1/2$ isčeza.

Izraz za energiju izgleda:

$$E' = \frac{N! \sum_\alpha I_\alpha + N! \sum'_{\alpha\beta} (I_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta})}{N!} = \sum_\alpha I_\alpha + \sum'_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} - \sum'_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}$$

Ako su funkcije stanja φ_α i φ_β sa različito usmerenim spinom integral $K_{\alpha\beta}$ je jednak nuli, usled ortogonalnosti spinskih funkcija. Dakle, uzimaju se parovi funkcija sa jednakim spinom što se označava sa $\sum''_{\alpha\beta}$. Tada je:

$$E' = \sum_\alpha I_\alpha + \sum'_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} - \sum''_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} \quad (1.14)$$

APROKSIMACIJA CENTRALNOG POLJA

Izvedeni izraz za energiju važi za svaki sistem elektro-na koji se pokorava Paulijevom principu. Za atom uvodi se dodatna aproksimacija, da su jednoelektronske funkcije stanja tipa centralnog polja. Kako su poznate sverne funkcije integracija po uglavnim promenljivim može se izvršiti, to će izraz /1.14/ imati samo integrale po radijalnim promenljivim.

Jednoelektronske funkcije stanja su oblika:

$$\varphi_{\alpha}(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega) \chi_{\alpha}(s_z) \quad (1.15.)$$

gde je $\alpha = (n, l, m, \lambda)$ skup kvantnih brojeva koji karakterišu dano stanje.

λ = spinski kvantni broj

l = orbitni kvantni broj /kvantni broj orbitnog momenta/

m = magnetni kvantni broj - određuje projekciju orbitnog momenta na bilo koji pravac.

n = glavni kvantni broj - prebrojava vrednosti za dano l, m .

Sada integral /1.8/ je oblika

$$I_{\alpha} = I_{n,l} = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P_{nl}(r) \left(\frac{d^l}{dr^l} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\lambda}{r} \right) P_{nl}(r) dr \quad (1.16.)$$

Koristeći da je:

$$dr_1 dr_2 = r_1^l r_2^l dr_1 d\Omega_1 dr_2 d\Omega_2$$

i to da se član interakcije može izraziti preko Ležandrovih polinoma k -tog reda za integrale /1.9/ i /1.10/ dobije se

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_k(\cos\delta) ; \alpha \neq (\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1.17.)$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} [P_{nl}(r_1)]^k [P_{nl'}(r_2)]^k \times \quad (1.18.)$$

$$\times d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{lm}^*(1) Y_{l'm'}^*(2) P_k(\cos\delta) Y_{lm}(1) Y_{l'm'}(2)$$

Uvodeći oznake:

$$a_k(lm, l'm') = \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{lm}^*(1) Y_{l'm'}^*(2) P_k(\cos\theta) Y_{lm}(1) Y_{l'm'}(2) \quad (1.19.)$$

$$F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{r_2^k}{r^{k+1}} [P_{nl}(r_1)]^k [P_{n'l'}(r_2)]^k \quad (1.20)$$

imamo da je:

$$I_{\alpha\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(lm, l'm') F_k(nl, n'l') \quad (1.21.)$$

Integral izmene može se izraziti u istom obliku samo sa koeficijentima b_k i integralom G_k /dodatak 3. a/

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(lm, l'm') G_k(nl, n'l') \quad (1.22.)$$

Bitna predpostavka je da su radijalne funkcije stanja ortogonalne za istu vrednost od l

$$\int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) = \delta_{nn'} \quad (1.23.)$$

U poslednja dva integrala javljaju se koeficijenti a_k i b_k , koji zavise samo od brojeva $|lm|$, a dobijeni su integracijom po uglovnom delu. Sumiranje po k u njima potiče od člana interakcije i ono je ograničeno, jer k ne može biti veće od $l+l'$. Za bilo koji par funkcija stanja $|\alpha\beta|$, koeficijenti a_α jednaki su jedinicama:

Prvi član u izrazu za energiju (1.14.) jednak je

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{nl} Q(nl) I_{nl} \quad (1.24.)$$

ako je $Q(nl)$ broj funkcija stanja u ljudsci $|nl|$.

U popunjenoj ljudsci kojoj pripada $Q(|nl|)$ funkcija stanja postoji $\frac{1}{2} Q(nl) [Q(nl) - 1]$ pari funkcija. Ovo ujedno određuje koeficijente uz integral $F_0 / nl, nl /$ za $|nl=n'l'|$, a za različite ljudske koeficijenti uz integral $F_0 / nl, n'l' /$ određeni su proizvodom funkcija stanja $Q(nl) Q(n'l')$.

Za popunjene ljudske koeficijenti a_k za $k > 0$ jednaki su nuli za m, ako se sumiranje vrši po vrednostima m' popunjene ljudske m' (dodatak 3. b.)

Otud, sledi dodatak od integrala $F_k(nl, nl)$ za $k > 0$ u izrazu za energiju. Za popunjene ljudske (1.14) izgleda:

$$\sum_{m'} a_k(lm, l'm') = 0 \quad (1.25.)$$

$$\begin{aligned}
 E' = & \sum_{n\ell} q(n\ell) I_{n\ell} + \sum_{n\ell} 1/2 q(n\ell) [q(n\ell) - 1] F_0(n\ell, n\ell) + \\
 & + \sum_{n\ell, n'\ell' \neq n\ell} q(n\ell) q(n'\ell') F_0(n\ell, n'\ell') - \sum_{n, \ell, k} A_{n\ell} F_k(n\ell, n\ell) - \\
 & - \sum_{n\ell, n'\ell', k} B_{n\ell} F_k(n\ell, n'\ell') \quad (1.26)
 \end{aligned}$$

Znak minus užima se u poslednja dva člana da bi koeficijenti $A_{n\ell}$ i $B_{n\ell}$ bili pozitivni:

UVODJENJE FUNKCIJA

$$Y_k : Z_k$$

Sledeći korak pri rešavanju atomskih struktura je izvodjenje jednačine za radijalne funkcije stanja primenom varijacionog principa na gornji izraz. Pri izvodjenju tih jednačina, a isto tako i pri rešavanju, pogodno je uvesti funkcije Y_k i Z_k koje zavise od radijalnih funkcija stanja. Funkcije Y_k su odredjene obrascem:

$$Y_{n\ell, n'\ell'}^k(r) = \int_0^r P_{n\ell}(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{n'\ell'}(r') dr' + \int_r^\infty P_{n\ell}(r') \left(\frac{r}{r'}\right)^{k+1} P_{n'\ell'}(r') dr' \quad (1.27)$$

Koristeći ovu funkciju, integrali $F_k : G_k$ mogu se prikazati u drugom obliku, koji će se koristiti u narednim izvodjenjima (dodatak 4.a.)

$$G_k(n\ell, n'\ell') = \int_0^\infty P_{n\ell}(r) P_{n'\ell'}(r) \frac{1}{r} Y_{n\ell, n'\ell'}^k(r) dr \quad (1.28)$$

$$F_k(n_e, n'_e) = \int_0^\infty P_{n_e}^k(r) \frac{1}{r} Y_{n'_e, n'_e}(r) dr = \\ = \int_0^\infty P_{n'_e}^k(r) \frac{1}{r} Y_{n_e, n_e}(r) dr \quad (1.28.)$$

Ako se prvi integral na desnoj strani funkcije Y^k označi sa Z^k dobiju se funkcije koje isto zavise od r

$$Z^k_{n_e, n'_e}(r) = \int_{r'=0}^r \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{n_e}(r') P_{n'_e}(r') dr' \quad (1.30)$$

Sledi da je

$$Y^k_{n_e, n'_e}(r) = Z^k_{n_e, n'_e}(r) + \int_{r=r}^\infty \left(\frac{r}{r'}\right)^{k+1} P_{n_e}(r') P_{n'_e}(r') dr' \quad (1.31.)$$

Množenjem izraza za funkcije Z^k i Y^k sa r^k i $r^{-(k+1)}$ i diferenciranjem po r , dobiju se diferencijalne jednačine prvog reda za Z^k i Y^k (dodatak 4. b, c)

$$\frac{d}{dr} Z^k_{n_e, n'_e}(r) = P_{n_e}(r) P_{n'_e}(r) - \frac{k}{r} Z^k_{n_e, n'_e}(r) \quad (1.32.)$$

$$\frac{d}{dr} Y^k_{n_e, n'_e}(r) = -\frac{1}{r} [k(k+1) Z^k_{n_e, n'_e}(r) - (k+1) Y^k_{n_e, n'_e}(r)] \quad (1.33.)$$

Iz definicije funkcija sledi:

$$Z^k_{n_e, n'_e}(0) = 0 \quad (1.34.)$$

$$Y^k_{n_e, n'_e}(r) - Z^k_{n_e, n'_e}(r) \rightarrow 0 \quad \text{kad } r \rightarrow \infty$$

Prema tome, funkcije Z^k i Y^k mogu se razmatrati kao rešenja datih jednačina sa gornjim graničnim uslovima. Funkcije Z^k i Y^k mogu se interpretirati na sledeći način. Kod sverno-simetrične gustine punjenja $\rho = \frac{U(r)}{4\pi r^2}$, gde je $U(r) = P_{nl}(r)P_{n'l'}(r)$ radijalna gustina, $Z^k_{nl,n'l'}(r)/r$ predstavlja vrednost polja, a $Y^k_{nl,n'l'}(r)/r$ je vrednost potencijala toga polja na rastojanju r .

PRIMENA VARIJACIONOG PRINCIPIA

Tražene jednačine za radijalne funkcije stanja izvode se iz varijacije energije. Potrebno je naći prvu varijaciju $\delta E'$ od energije E' , varirajući funkcije stanja $P_{nl}(r)$. Kako energija zavisi od njih preko integrala I_{nl} , F_k , F_k (nl, nl') sa ($nl \neq n'l'$) i G_k ($nl, n'l'$), to će se tražiti varijacije integrala za varijacije navedenih funkcija.

Varijacija integrala /1.16/ je:

$$\begin{aligned} \delta I_{nl} = -\frac{1}{2} \left\{ \int_0^\infty \delta P_{nl}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) dr + \right. \\ \left. + \int_0^\infty P_{nl}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \delta P_{nl}(r) dr \right\} \quad (2.1.) \end{aligned}$$

Budući da za dvostruko diferencijabilne funkcije, koja zajedno sa prvim izvodima teže nuli na granici oblasti integracije važi:

$$\int_0^\infty P \frac{d^2}{dr^2} \delta P dr = \int_0^\infty \delta P \frac{d^2}{dr^2} P dr \quad (2.2.)$$

što se lako može dokazati parcijalnom integracijom.

Sledi, da su u gornjem izrazu integrali jednaki, pa se dobije:

$$\delta I_{(nl)} = - \int_0^\infty \delta P_{ne}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{ne}(r) dr \quad (2.3.)$$

Kako funkcije $Y_{nl, ne}^k(r)$ ne zavise od varijacije funkcija $P_{ne}(r)$, to će varijacija integrala $F_k(nl, n'l')$ sa ($nl \neq n'l'$) biti jednaka:

$$\delta F_k(nl, n'l') = \lambda \int_0^\infty P_{ne}(r) \delta P_{ne}(r) \frac{1}{r} Y_{n'l', ne}^k(r) dr \quad (2.4.)$$

a za drugi slučaj kad je ($nl = n'l'$) će biti

$$\delta F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \delta [P_{ne}(r)] \frac{1}{r} Y_{nl, ne}^k(r) + \int_0^\infty [P_{ne}^2(r)] \frac{1}{r} \delta Y_{nl, ne}^k(r) dr \quad (2.5.)$$

Ako se iskoristi da je

$$\int_0^\infty \delta [P_{ne}(r)] \frac{1}{r} Y_{n'l', ne}^k(r) dr = \int_0^\infty [P_{n'l'}^2(r)] \frac{1}{r} \delta Y_{nl, ne}^k(r) dr$$

dobije se:

$$\delta F_k(nl, nl) = 4 \int_0^\infty P_{ne}(r) \delta P_{ne}(r) \frac{1}{r} Y_{nl, ne}^k(r) dr \quad (2.6.)$$

a za integral G_k je:

$$\delta G_k(nl, n'l') = \lambda \int_0^\infty P_{n'l'}(r) \delta P_{ne}(r) \frac{1}{r} Y_{nl, ne}^k(r) dr \quad (2.7.)$$

Zamenjivanjem integrala u (1.26.) sa njihovim varijacijama, dobije se izraz za prvu varijaciju energije.

$$\delta E' = \int_0^\infty \delta P_{ne}(r) Q_{nl}(r) dr \quad (2.8.)$$

Pošto se razmatra konfiguracija sa popunjениm ljuskama, $Q_{nl}(r)$ se sastoji od sledećih članova:

$$\text{od } \delta I_{(nl)}: \quad - q_{nl} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{ne}(r) \quad (2.9.)$$

$$\delta F_o(nl, nl):$$

$$1/\lambda q_{nl} [q_{nl} - 1] \frac{1}{r} Y_{nl, ne}^k(r) P_{ne}(r) \quad (2.10.)$$

$$\delta F_0(nl, nl')$$

-14-

$$(nl \neq nl') Q(nl) Q(n'l') \frac{2}{r} Y_{nl, nl'}(r) P_{nl}(r)$$

(2.11.)

$$\delta F_k(nl, nl) \text{ za } k > 0:$$

$$- A_{lk} \frac{4}{r} Y_{nl, nl}^k(r) P_{nl}(r)$$

(2.12.)

$$\text{i od } \delta G(nl, nl'):$$

$$- B_{lk} \kappa \frac{2}{r} Y_{nl, nl'}^k(r) P_{nl}(r)$$

(2.13.)

Ukupna varijacija energije dobije se variranjem svih radijalnih funkcija stanja i jednaka je sumi takvih prilaganja za različite vrednosti (nl) . Pri izvodjenju izraza za energiju pređpostavlja se da su radijalne funkcije stanja ortonormirane sa istom vrednosti od ℓ . Varijacije $\delta P_{nl}(r)$ moraju pripadati tom uslovu ortonormiranosti. Taj uslov uvodi se pomoću Lagranževog množitelja $\lambda_{nl, nl}$, te je

$$E'' = E' + \sum_{n, n', l} \lambda_{nl, nl} \int P_{nl}(r) P_{nl}(r) dr \quad (2.14.)$$

Potrebno je da ova veličina bude stacionirana za sve varijacije $\delta P_{nl}(r)$. Pri varijaciji bilo koje funkcije stanja $P_{nl}(r)$ i ako se $\delta E'$ zameni za /2.8/ dobije se /dodatak 5.a/

$$\delta E'' = \int \delta P_{nl}(r) \left[Q_{nl}(r) + 2 \sum_n \lambda_{nl, nl} P_{nl}(r) \right] dr \quad (2.15)$$

Kako su varijacije nezavisne, uslov stacionarnosti za E'' dobija oblik:

$$Q_{nl}(r) + 2 \sum_n \lambda_{nl, nl} P_{nl}(r) = 0 \quad (2.16.)$$

Ako se ovde zameni $Q_{nl}(r)$ sa datim izrazom, pomnoži ceo uslov sa $-\frac{1}{2} Q(nl)$ tako da koeficijent uz $\frac{d^2 P}{dr^2}$ bude jednak jedinici i uvedu nove oznake, to će uslov stacionarnosti dobiti prostiji oblik

$$Y(r) = \sum_n -\frac{1}{2} Q(nl) Y_{nl, nl}(r) \quad (2.17)$$

$$Y_{nl}(r) = Y(r) + \sum_k \alpha_{lk} Y_{nl, nl}^k(r) \quad (2.18.)$$

gde je za $k > 0$, $\alpha_{lk} = \frac{\lambda_{nl}}{Q(nl)}$, a za $k = 0$ $\alpha_{l0} = 1$ /2.19/

$$i \chi_{ne}(r) = -\frac{2}{r} \sum'_{n' \neq n} \beta_{n'l'} Y_{n'e,n'e'}(r) P_{n'e}(r)$$

12.20/

gde je $\beta_{n'l'} = \frac{B_{n'l'}}{\Omega(nl)}$, a sumiranje ide po svim vrednostima ($n'l'$) osim za ($n'l' = nl$). Za konfiguraciju popunjenih ljudsaka koeficijenti α_{lk} i $\beta_{ll'}$ su jednaki.

Sada je uslov 12.16/ oblika:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y_{nl}(r) - \varepsilon_{nl, nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) = \chi_{nl}(r) + \sum_{n \neq n'} \varepsilon_{n'e, n'e'} P_{n'e}(r) \quad (12.21.)$$

Ovo su tražene diferencijalne jednačine za radijalne funkcije stanja, a zvou se Hatree-Fock-ove jednačine. Ove se mogu razmatrati kao sistem nelinearnih diferencijalnih jednačina za funkcije $P_{nl}(r)$ i $Y_{nl, n'l'}(r)$.

R HATREE - FOCK- OVE JEDNAČINE KAO INTEGRALI- FERENCIJALNE JEDNAČINE

Kako se u ovim jednačinama javljaju članovi $Y_{nl}(r)$ i $\chi_{nl}(r)$, koji su definisani preko funkcija $Y_{nl, n'l'}(r)$, a ove su integrali radijalnih funkcija stanja, sledi da su one integradiferencijalne jednačine za nepoznate funkcije. To se vidi posle male transformacije i uvodjenja funkcije /dodatak 5.b/

$$J_{nl, n'l'}^k(r, r') = P_{n'l'}(r) \frac{r^k}{r'^{k+1}} P_{nl}(r') \quad (12.22.)$$

tada je

$$\frac{1}{r} Y_{nl, n'l'}^k(r) P_{nl}(r) = \int_0^\infty J_{nl, n'l'}^k(r, r') P_{nl}(r') dr' \quad (12.23.)$$



te se jednačine mogu napisati:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y_{ne}(r) - E_{ne,ne} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{ne}(r) = \\ = -2 \int_0^\infty K_{ne}^{(0)}(rr') P_{ne}(r') dr' + \sum_{n' \neq n} E_{ne,n'e}(r) P_{n'e}(r) \quad (2.24.)$$

gde je

$$K_{ne}^{(0)}(rr') = \sum_{n' l' k} \alpha_{l' k} Y_{n'e}^k(r'r') \quad (2.25.)$$

Prim označava da suma ne sadrži član za $(nl=n'l')$.

Iste jednačine mogu se izraziti u drugačijem obliku rastavljajući potencijalni član na dva sabirka:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(r) - E_{ne,ne} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{ne}(r) = \\ = -2 \int_0^\infty K_{ne}(rr') P_{ne}(r') dr' + \sum_{n' \neq n} E_{ne,n'e} P_{n'e}(r) \quad (2.25?)$$

gde je

$$K_{ne}(rr') = K_{ne}^{(0)}(rr') + \sum_k \alpha_{lk} Y_{ne}^k(r'r') \quad (2.26)$$

Ovo su Hartree-Fock-ove integrodiferencijalne jednačine.

OSOBINE NEDIJAGONALNIH PARAMETARA

$\epsilon_{n\ell,n'l}$

Za bilo koju konfiguraciju popunjениh ljsaka, parametri $\epsilon_{n\ell,n'l}$ za ($n' \neq n$) u jednačinama za različite funkcije stanja $P_{n\ell}(r)$ i $P_{n'l}(r)$ su jednaki. Ovi se dobijaju delenjem jednačina, za gornje funkcije stanja, sa jednom te istom vrednosti Lagranževog množitelja $\lambda_{n\ell,n'l}$.

Kako su ove ljske ($n\ell$) ($n'l$) popunjene i odgovara im ista vrednost od ℓ sledi, da u slučaju konfiguracije sa popunjениm ljskama, bilo koje rešenje Hartree-Fock-ovih jednačina zadovoljava uslov ortogonalnosti.

Razmatranjem sistema jednačina u vidu integradiferencijalnih jednačina, za dve radijalne funkcije stanja $P_{n_1\ell}(r)$ i $P_{n_2\ell}(r)$ sa jednom te istom vrednosti od ℓ , može se pokazati da su nedijagonalni parametri jednakci nuli.

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(r) - \epsilon_{n_1\ell,n_1\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P_{n_1\ell}(r) = \\ = -2 \int_0^\infty K_{n_1\ell}(rr') P_{n_2\ell}(r') dr' + \sum_{n' \neq n_1} \epsilon_{n_1\ell,n'\ell} P_{n'\ell}(r) \quad (2.27.)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y(r) - \epsilon_{n_2\ell,n_2\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] P_{n_2\ell}(r) = \\ = -2 \int_0^\infty K_{n_2\ell}(rr') P_{n_1\ell}(r') dr' + \sum_{n' \neq n_2} \epsilon_{n_2\ell,n'\ell} P_{n'\ell}(r)$$

Množenjem prve jednačine sa $-P_{n_2 l}(r)$, druge sa $P_{n_1 l}(r)$, zatim integrišući po r od 0 do ∞ i sabiranjem dobije se:

$$\begin{aligned}
 & \left(E_{n_1 l, n_1 l} - E_{n_2 l, n_2 l} \right) \int_0^\infty P_{n_1 l}(r) P_{n_2 l}(r) dr = \\
 & = \hbar \int_0^\infty \left[K_{n_1 l}(r, r') - K_{n_2 l}(r, r') \right] P_{n_1 l}(r) P_{n_2 l}(r') dr dr' - \\
 & - E_{n_1 l, n_2 l} \int_0^\infty \left[P_{n_1 l}^2(r) - P_{n_2 l}^2(r) \right] dr - \\
 & - \sum_{n' \neq n_1 n_2} \left[E_{n_1 l, n' l} \int_0^\infty P_{n_1 l}(r) P_{n' l}(r) dr - \right. \\
 & \quad \left. - E_{n_2 l, n' l} \int_0^\infty P_{n_2 l}(r) P_{n' l}(r) dr \right]
 \end{aligned} \tag{2.28.}$$

Svi članovi na levoj strani ponište se, osim koji sadrže koeficijente $E_{n l, n' l}$, a desna strana se predstavlja nizom integrala.

Prvi integral sadrži članove $K_{n_1 l}(rr')$ i $K_{n_2 l}(rr')$ odredjene sumama kao što je pokazano. U razlici $K_{n_1 l}(rr') - K_{n_2 l}(rr')$ skrate se svi članovi u sumama $K_{n_1 l}(rr')$ odnosno $K_{n_2 l}(rr')$ osim za $l=l'$, $n=n_2$ i $l'=l$, $n=n_1$. Sledi da je

$$K_{n_1 l}^0(rr') - K_{n_2 l}^0(rr') = \sum_k \left[J_{n_2 l}^k(rr') - J_{n_1 l}^k(rr') \right]$$

Koristeći /2.26/ dobije se

$$K_{n_1 l}(rr) - K_{n_2 l}(rr) = \sum_k \left\{ \beta_{kk} \left[\mathcal{H}_{n_1 l}^k(rr) - \mathcal{H}_{n_2 l}^k(rr) \right] + \alpha_{kk} \left[\mathcal{H}_{n_1 l}^k(rr) - \mathcal{H}_{n_2 l}^k(rr) \right] \right\} \quad (2.29.)$$

da je prvi integral jednak nuli, pošto je za popunjene ljudske $\beta_{kk} = \alpha_{kk}$. Drugi integral je nula jer su radijalne funkcije stanja normirane. Što znači da su, za bilo koje rešenje Hatree-Fock-ovih jednačina, ako su ona normirana, nedijagonalni parametri $\varepsilon_{n_1 l} n'_l = \varepsilon_{n_2 l}, n'_l = 0$, za $n_1 \neq n'$ ili $n' \neq n_2$. Funkcije stanja $P_{n_1 l}(r)$ i $P_{n_2 l}(r)$ su ortogonalne nezavisno od koeficijenta $\varepsilon_{n_1 l, n'_l}$.

JEDNAČINE SAMOSAGLAŠENOG POLJA BEZ IZMENE I SA IZMENOM

Integralni karakter jednačina za radijalne funkcije stanja potiče od integrala izmene /1.10/. Ovaj član u izrazu za energiju E može se razmatrati kao rezultat izmene elektrona medju različitim stanjima. Ako se ne uzme u obzir ta izmena, a nedijagonalni parametri kako su nula, to se dobija prostiji sistem jednačina

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda}{r} \left[Y(r) + Y^o_{n_e, n_e}(r) \right] - \varepsilon_{n_e, n_e} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} P_{n_e l}(r) = 0 \quad (2.30.)$$

a zovu se jednačine "samosaglašenog polja bez izmene". To su diferencijalne jednačine drugog reda, gde se od svih mogućih funkcija $Y_{n_e n'_l}^k(r)$ susreću samo one sa $k=0$ i $n'_l = n_l$. Ako se uzmu u obzir ti efekti izmene, dobijaju se nelinearne jednačine koje su malo komplikovanije, a razlikuju se od predhodnih po broju funkcija $Y_{n_e, n'_l}^k(r)$. Broj tih funkcija je znatno veći od broja elektronskih ljudsaka, ako je $k > 0$ i $(n'_l = n_l)$

Pošto se razmatra konfiguracija sa popunjениm ljskama, nedijagonalni parametri $\varepsilon_{nl,n'l}$ jednaki su nuli, pa je opšti oblik jednačina za radijalne funkcije stanja sa izmenom:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y_{nl}(r) - \varepsilon_{nl,nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) = X_{nl}(r) \quad (2.31.)$$

Slater zamenjuje integralni član proizvodom $V_x(r) P_{nl}(r)$

Odavde sledi dodatak potencijalnoj energiji, koji bi odgovarao nekim silama, te se jednačine javljaju u vidu:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} Y_{nl}^*(r) - \varepsilon_{nl,nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P_{nl}(r) = 0 \quad (2.32.)$$

gde je $Y_{nl}^*(r)$ jednako za sve ljske (nl) , a funkcija $V_x(r)$ se zove "usrednjenum potencijalom izmene". Prednost ovih jednačina je u tome što se ne trebaju računati funkcije $Y_{nl,n'l}(r)$. Jednačine samosaglašenog polja bez izmene ili sa izmenom rešavaju se metodom sukcesivnih aproksimacija, koja se sastoji od:

1. Izračunavanja funkcija $Z(r)$ za različite ljske (nl)
2. Određivanje $V(r)$ i $Y_{nl}(r)$ za sve ljske (nl)
3. Zamenjivanje funkcije $Y_{nl}(r)$ u jednačine za radijalne funkcije stanja i nalaženje rešenja.
4. Određivanje parametra ε_{nl} u tim jednačinama, tako da se rešenja glatko spoje, rešenja dobijena integracijom od nule i rešenja dobijena pri integraciji iz beskonačnosti.

Usled iterativnog metoda rešavanja Hatree-Fock-ovih jednačina sistem nelinearnih jednačina prelazi u linearni sistem koji se lakše može rešiti.

Postupak je sledeći: U nultoj aproksimaciji uzme se proizvoljna funkcija stanja i pomoću nje se odredi potencijalni član /2.18/ i član izmene /2.20/. Tako određeni oni se zamenjuju u sistem jednačina /2.31/. Tada se dobije sistem

jednačina za radijalne funkcije stanja u prvoj aproksimaciji.
kotiste
Dobijena rešenja ovog sistema se za ponovno određivanje navedenih članova /2.18/ i /2.20/, pomoću kojih se nalazi funkcija u drugoj aproksimaciji. Taj proces se nastavlja sve dok se rezultati ne samosaglase, tj. dok se poslednje rešenje ne dobije isto kao predhodno.

REŠENJE JEDNAČINA ZA RADIJALNE FUNKCIJE STANJA

Pri rešavanju jednačina treba voditi računa da rešenja za svaku ljušku moraju zadovoljavati granične uslove.

$$P(0) = P(r) = 0 \text{ kad } r \rightarrow \infty \quad \text{kao i (3.1.)}$$

uslov normiranja

$$\int_0^{\infty} P^2(r) dr = 1 \quad (3.2.)$$

Da bi smo našli rešenja neophodno je rešiti sistem jednačina /2.31/

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} Y_{nl}(r) - \varepsilon_{nl} \right] P_{nl}(r) = \chi_{nl}(r)$$

Uvodeći označku:

$$F_{nl}(r) = -\frac{2}{r} Y_{nl}(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} + \varepsilon_{nl} \quad (3.3.)$$

dobija se prostiji sistem jednačina za funkcije stanja

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{nl}(r) = F_{nl}(r) P_{nl}(r) + \chi_{nl}(r) \quad (3.4.)$$

Rešenja se nalaze u dva koraka. Prvo se nadje rešenje koje zadovoljava granični uslov, pa se zatim ono mormira. Pri rešavanju ovih jednačina javlja se poteškoća, jer za $r=0$ član $F_{nl}(r)$ ima pol prvog reda. Da bi se to otklonilo treba menjati korak po r kod $r \rightarrow 0$, tako je zgodno izvršiti smenu promenljivih tako da korak po novoj promenljivoj može ostati stalan.

Nova promenljiva uvodi se smenom

$$S = dr + \beta ln r \quad (3.5.)$$

gde su α i β neke konstante. Posle smene promenljivih neophodno je zameniti i funkcije stanja $P(r)$ sledećim obrascem:

$$P(r) = \sqrt{\frac{r}{\alpha r + \beta}} f(s) \quad ; \quad r = r(s) \quad (3.6.)$$

Tada za funkcije $f(s)$ dobiju se jednačine:

$$\frac{d^2}{ds^2} f(s) = \tilde{F}_{ne}(s) f(s) + \tilde{\chi}_{ne}(s) \quad (3.7.)$$

gde je $\tilde{F}_{ne}(s) = \frac{1}{(\alpha s + \beta)^2} \left[\frac{\beta(\alpha s + \frac{\beta}{4})}{(\alpha s + \beta)^2} + r^2 F_{ne}(r) \right]$ (3.8.)

$$\tilde{\chi}_{ne}(s) = \left(\frac{r}{\alpha s + \beta} \right)^{3/2} \chi_{ne}(r) \quad (3.9.)$$

Prema tome, znajući funkcije $\tilde{Y}_{ne}(s)$ i zadavanjem parametra ε_{ne} mogu se odrediti članovi $\tilde{F}(s)$ i $\tilde{\chi}(s)$ a pomoću njih rešenja $f(s)$.

METOD NUMEROVA

Pri rešavanju jednačina za radijalne funkcije stanja $f(s)$, kako sa izmenom tako i bez izmene, osnovne operacije koje se koriste su kvadrature i integracija diferencijalnih jednačina. U jednom i drugom slučaju pogodno je oblast promenljive s podeliti na red jednakih ili nejednakih koraka i izraziti integracione formule preko konačnih razlika.

Za funkciju $f_i = f(s_i)$ gde je $s_i = s_0 + i h$, ($i = 1, 2, \dots, N$) ako je h korak po novoj promenljivoj s druga centralna razlika izgledaju

$$\delta f_{i+\frac{1}{2}} = f_{i+1} - f_i \quad (3.10.)$$

$$\delta^2 f_i = \delta f_{i+\frac{1}{2}} - \delta f_{i-\frac{1}{2}} = f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} \quad (3.11.)$$

Za reševanje sistema linearnih diferencijalnih jednačina drugog reda $f_i'' = g(\xi_i; f_i)$, gde je $\xi_i = \xi_0 + ih$, $f_i = f(\xi_i)$ $i = 0, 1, 2, \dots, N$ koristi se Numerovljeva formula, koja se izvodi na sledeći način:

Funkcije $f_{i\pm 1} = f(\xi_i \pm h)$ razvije se u Tajlorov red u tački ξ_i sa tačnošću šestog reda

$$f_{i\pm 1} = f_i \pm hf'_i + \frac{h^2}{2} f''_i \pm \frac{h^3}{3} f'''_i + \frac{h^4}{24} f''''_i \pm \frac{h^5}{120} f''''''_i + O(h^6) \quad (3.12)$$

i kad se saberi dobije se:

$$f_{i+1} + f_{i-1} = 2f_i + h^2 f''_i + \frac{h^4}{12} f''''_i + O(h^6) \quad (3.13)$$

odavde sledi:

$$h^2 f'' = f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} - \frac{h^4}{12} f''''_i + O(h^6) \quad (3.14)$$

$$\text{gde je: } \frac{h^4}{12} f''''_i + O(h^6) = O(h^4) \quad (3.15)$$

$$h^2 f'' = h^2 (h^2 f''_i)'' = h^2 (f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} + O(h^4))'' =$$

$$= h^2 (f''_{i+1} - 2f''_i + f''_{i-1}) + O(h^6) \quad (3.16)$$

Ako se iskoristi definicija druge razlike i vraćanjem na početni obrazac dobije se:

$$S^2 f = f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = h^2 f''_i + \frac{h^2}{12} (f''_{i+1} - 2f''_i + f''_{i-1}) + O(h^6) =$$

$$= \frac{h^2}{12} (f''_{i+1} + 10f''_i + f''_{i-1}) + O(h^6) \quad (3.17)$$

Ovo je Numerovljev obrazac, koji se koristi pri rešavanju Hatree-Fock-ovih jednačina.

PRIMENA METODA NUMEROVA

$$\text{Diferencijalne jednačine oblika } f'' = \tilde{F}(\xi) f + \tilde{\chi}(\xi)$$

rešavaju se pomoću izvedenog obrasca. Zamenjivanjem jednačina u obrazac dobije se tročlana jednačina /dodatak 6./

$$f_{i+1} A_{i+1} - 2f_i B_i + f_{i-1} A_{i-1} = w_i \quad (3.18.)$$

gde su:

$$A_i = 1 - \frac{h^2}{12} \tilde{F}(\xi_i); \quad B_i = 1 + \frac{5}{12}(h)^2 \tilde{F}(\xi_i) \quad (3.19.)$$

$$w_i = \frac{h^2}{12} \left[\tilde{\chi}_{i+1} + 10 \tilde{\chi}_i + \tilde{\chi}_{i-1} \right]$$

Pri rešavanju ovih jednačina neophodno je beskonačni interval integracije zameniti sa konačnim $[\xi_0, \xi_n]$, koji se dalje deli na tri oblasti: $[\xi_0, \xi_1] [\xi_1, \xi_2] [\xi_2, \xi_n]$. U tačkama ξ_1, ξ_2 potencijalni član menja znak. Rešenje $f(\xi)$ u prvoj oblasti raste u drugoj osciluje, a u trećoj opada. Gde će se primeniti metod Numerova zavisi od znaka koeficijenta $\tilde{F}(\xi)$. Tamo gde je taj koeficijent negativan, metod Numerova ima stabilna rešenja, a za pozitivnu vrednost koeficijenta ona su nestabilna. Stabilnost odnosno nestabilnost rešenja zavisi od toga sa kolikom greškom su ova odredjena. Kako se ovde radi o numeričkim rešenjima tj. o rešenjima u svakoj tački krive, svako rešenje će biti odredjeno sa izvesnom greškom. Ako u nekoj oblasti integracije greške svih rešenja imaju isti znak, onda su u toj oblasti rešenja nestabilna, jer su ona data sa velikom greškom, pošto se greške u ovom slučaju sabiraju.

Medjutim, ako se desi da greške nemaju isti znak za svako rešenje onda će se one poništavati pri integraciji, te će rešenja biti odredjena sa malom greškom i biće stabilna. Metod Numerova ima stabilna rešenja u središnjoj oblasti $[\xi_1 \xi_2]$ i ona se nalaze pomoću obrasca:

$$f_{i+1} = \frac{2B_i f_i - A_{i-1} f_{i-1} + w_i}{A_{i+1}} \quad (3.20.)$$

a obeležavaju se sa $f^*(\xi)$

Za oblasti gde metod Numerova ima nestabilna rešenja, primenjuje se metod "progonke" na taj metod koji tada ima stabilna rešenja.

PROMENA METODA "PROGONKE" NA METOD NUMEROVA

Metoda "progonke" primenjuje se u oblasti $[\xi_-, \xi_1] \cup [\xi_2, \xi_+]$. Smisao je taj da se sistem tročlanih jednačina /3.18/ zameni sistemom dvočlanih, korišćenjem graničnih uslova za funkcije stanja. Za oblast $[\xi_-, \xi_1]$ rešenja se nalaze po obrascu:

$$f_i = V_i f_{i+1} + U_i \quad (3.21.)$$

Gde še u smjeru rastućih ξ , direktni hod "progonke", računaju koeficijenti U_i i V_i ($i=1, \dots N-1$). Koeficijenti su odredjeni obrascima:

$$V_i = \frac{A_{i+1}}{2B_i - A_{i-1} V_i} \quad (3.22.)$$

$$U_i = \frac{A_{i-1} U_i - W_i}{2B_i - A_{i-1} V_i} \quad (3.23.)$$

U ovoj oblasti za obrnuti hod "progonke" tj. u smeru opadajućih β , pošto su odredjeni koeficijenti, izračunavaju se funkcije stanja ϕ_i , ako je poznata vrednost funkcije u tački β_1 . Vrednost funkcije u toj tački je proizvoljna i obično se uzima da je jednaka jedinici:

U oblasti $[\beta_1, \beta_+]$ vrši se sve isto samo u suprotnom smeru. U direktnom hodu "progonke" u smeru opadajućih β izračunavaju se koeficijenti:

$$\tilde{V}_i = \frac{A_{i-1}}{\lambda B_i - A_{i+1} \tilde{V}_i} \quad (3.24.)$$

$$\tilde{U}_i = \frac{A_{i+1} \tilde{U}_i - w_i}{\lambda B_i - A_{i+1} \tilde{V}_i} \quad (3.25.)$$

U obrnutom hodu "progonke" u smeru rastućih β izračunavaju se funkcije stanja.

$$\phi_{i+1} = \tilde{U}_i + \tilde{V}_i \phi_i \quad (3.26.)$$

gde se vrednost funkcije u tački β_+ uzima proizvoljno. Ova rešenja se obeležavaju sa $\phi^{\infty}(\beta)$.

PODEŠAVANJE PARAMETRA E_{nl}

Rešenja $\phi(\beta)$ moraju imati $(n_2 - l_{2-1})$ nula da bi uslov normiranja bio zadovoljen. Ako se za početnu vrednost energije E_{nl} dobije rešenje kod kojeg broj nula nije jednak navedenom, onda se parametar mora menjati i to po absolutnoj vrednosti.

Ako je za dato $\xi_n \neq 0$ broj nula veći $\xi > n_3 - l_{3-1}$ u tom slučaju parametar se povećava, a u drugom se smanjuje. Promena energije podešava se po obrascu:

$$\xi_3 = \xi_3 \left[1 - \frac{\sin(\xi - u_3 + l_{3-1})}{10 \pi} \right] \quad (3.27.)$$

U slučaju da je broj nula rešenja jednak $\xi = n_3 - l_{3-1}$, onda se energija ξ_n tako podešava da se rešenja spoje glatko u nekoj tački. Popravka energije vrši se prema:

$$\Delta \xi = \frac{f_i (\text{Res})_i}{h \|f\|^2} \quad (3.28.)$$

gde je:

$$(\text{Res})_i = A_{i-1} f_{i-1}^o - 2B_i f_i^o + A_{i+1} f_{i+1}^\infty - w_i \quad (3.29.)$$

Koeficijenti A_i, B_i i w_i su ranije definisani. Ovo se može transformisati u drugačiji oblik ako mu se doda i oduzme član $A_{i+1} f_{i+1}^o$.

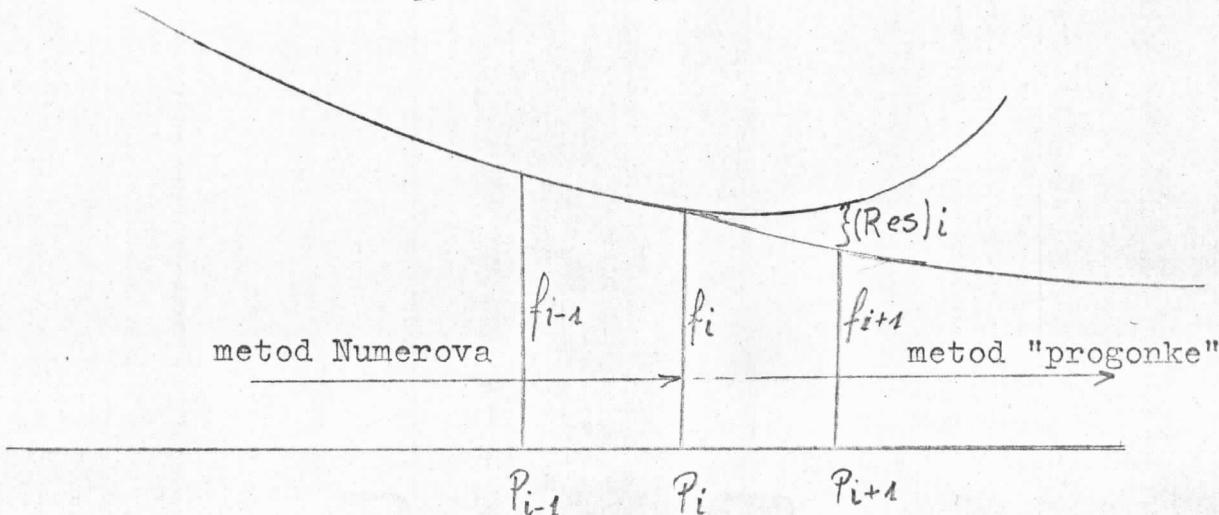
$$(\text{Res})_i = A_{i-1} f_{i-1}^o - 2B_i f_i^o + A_{i+1} f_{i+1}^o - w_i + A_{i+1} [f_{i+1}^\infty - f_{i+1}^o] \quad (3.30)$$

saglasno sa /3.18/

$$A_{i-1} f_{i-1}^o - 2B_i f_i^o + A_{i+1} f_{i+1}^o - w_i = 0$$

sledi da je $(\text{Res})_i$ razlika rešenja u nekoj tački

$$(\text{Res})_i = A_{i+1} [f_{i+1}^\infty - f_{i+1}^o] \quad (3.31.)$$



Prema tome, obrazac za popravku energije je:

$$\Delta E = \frac{\Phi_i A_{i+1} [f_{i+1}^{\infty} - f_{i+1}^0]}{h \|f\|^2} \quad (3.36)$$

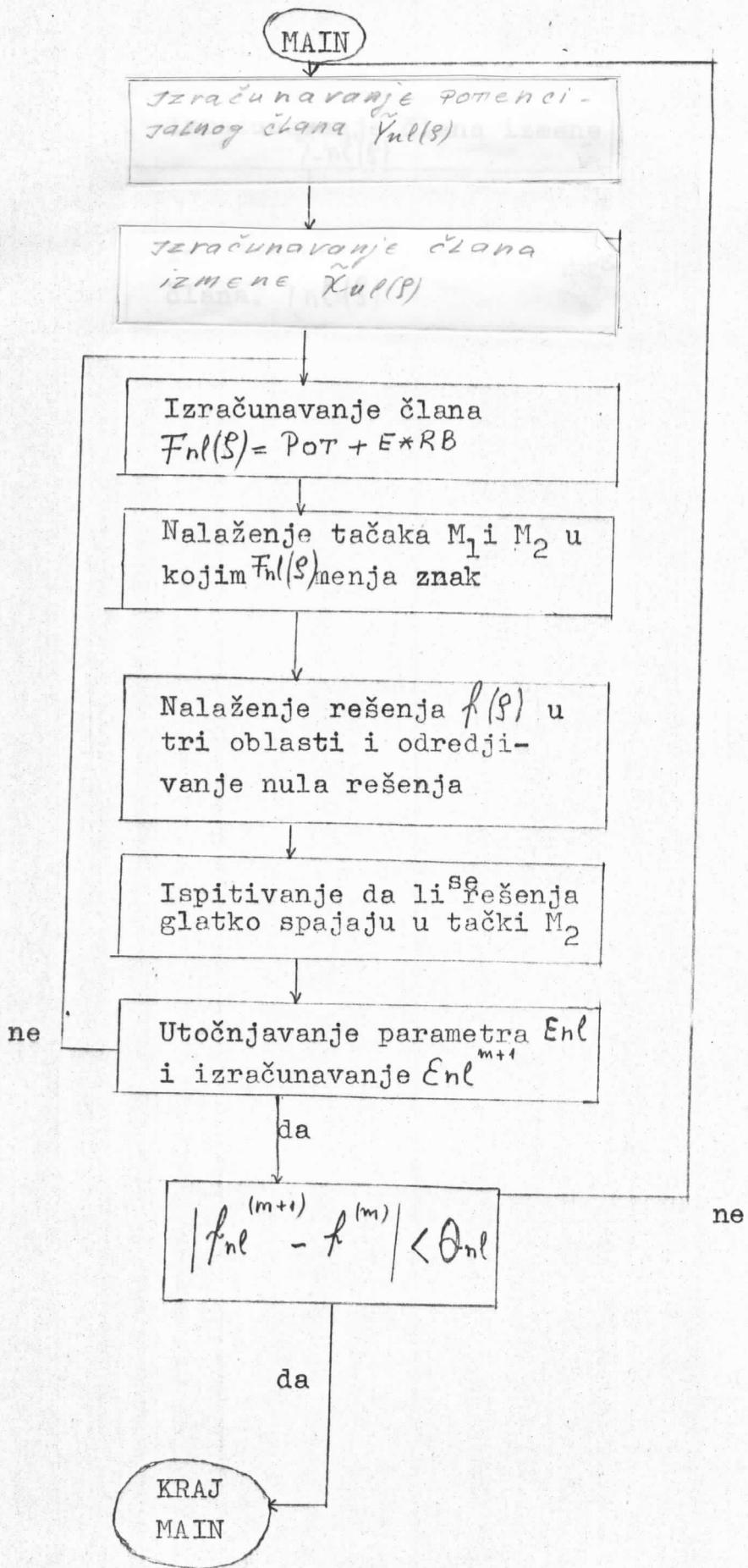
OPIS PROGRAMA

Numeričko rešavanje sistema nelinearnih integrodiferencijalnih jednačina je dosta komplikovano. Danas se koriste kompjuteri uz pomoć ranije opisanih metoda, gde je potrebno svega nekoliko minuta za rešavanje neke konfiguracije. Svakom kompjuteru mora biti dat program za rešavanje jednačina.

Program, koji smo mi koristili za rešavanje Hartree-Fock-ovih jednačina napravljen je u institutu А.Ф.ИОФФЕ u Lenjingradu u SSSR-u i napisan je u algol-u. Program je prilagodjen za rešavanje jednačina u institutu "Boris Kidrič" u Vinči. Jednačine su rešavane na elektronском računaru CDC - 3600.

Priložene tablice sadrže rezultate jedne atomske strukture. Jednačine su rešene za osnovno stanje atoma argona Ar, čija je konfiguracija ${}^1S_0; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Oblast integracije jednačina za radijalne funkcije stanja uzeta je 60 atomskih jedinica, a u tom intervalu vrši se numerička integracija u 448 tačaka. Za tačnost 10^{-6} proces njihovog rešavanja traje 40 minuta.

Računar na izlazu daje vrednosti jednoelektronskih funkcija stanja u N tačaka za svih pet ljudsaka, vrednosti radijus-vaktora u tačkama gde se vrši integracija i energiju za svaku ljudsku. Ti rezultati ili se štampaju ili se zapisuju na magnetnu traku, odakle se skidaju i koriste za druga računanja.



MAIN - Program /koji je najveći deo celog Hatree-Fock-ovog programa / koji rešava linearnu homogenu integrodiferencijalnu jednačinu $f''(\tilde{Y} + EXRB) + \tilde{\chi}$ gde je $\tilde{\chi}$ linearni integralni funkcional funkcije f koja se traži tj. $\tilde{\chi}(f) = \int K(\xi\xi') f(\xi') d\xi'$.

Glavni program/veoma mali/ poziva podprogram MAIN za pojedine ljudske, izračunava neusamosaglašenost odredjene ljudske, i poredi je sa datom tačnošću ϵ . Ako je zbir neusamosaglašenosti svih ljudsaka manji od tačnosti ϵ , završava se račun i izračunate veličine /funkcije stanja i energije/ šalju se na izlaz.

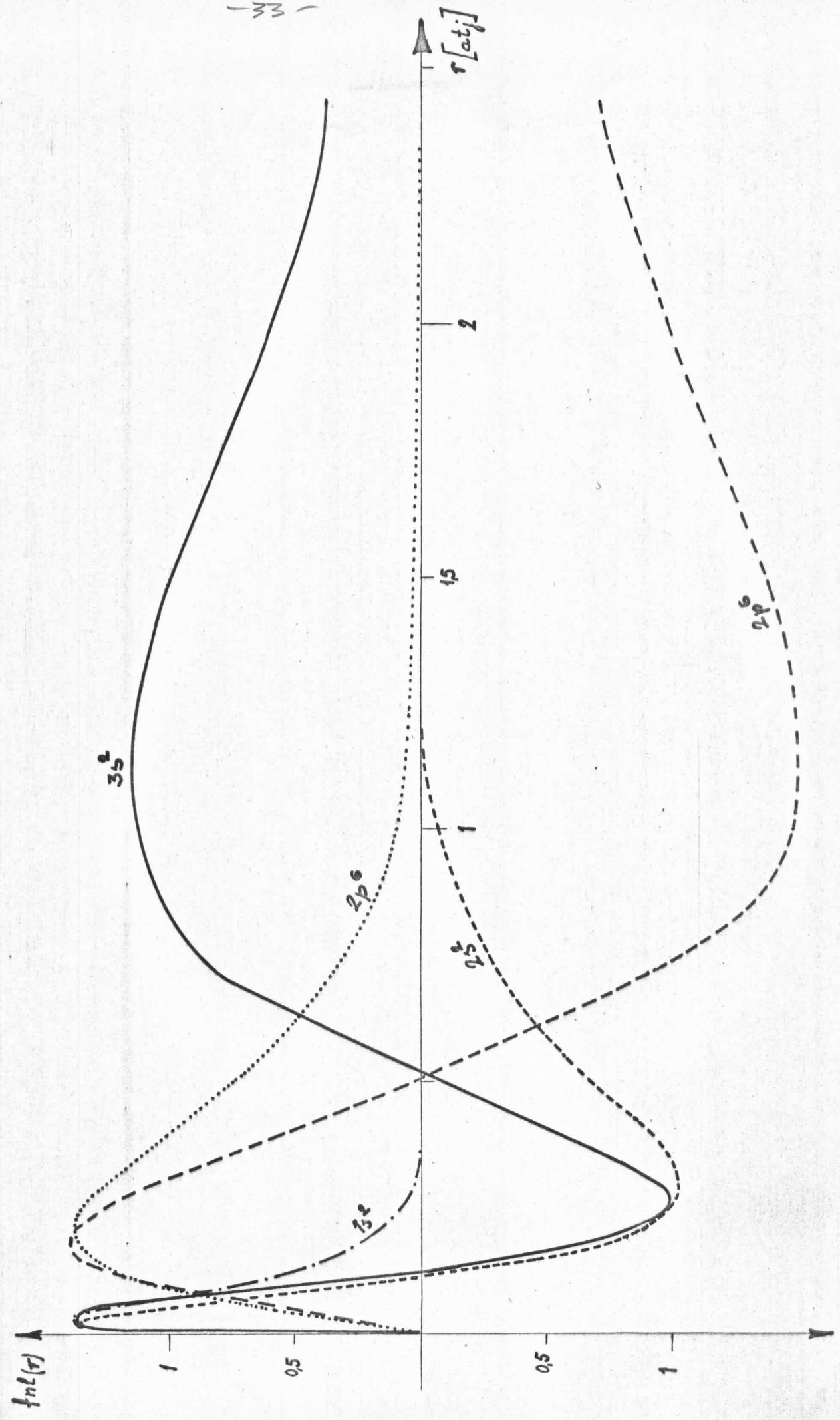
ELEKTRONSKE FUNKCIJE STANJA ZA AR.

$E_{nl}[R_i]$	237,231	24,645	19,142	2,554	1,182
$r [atj]$	$1s^2 - f_{nl}(r)$	$2s^2 - f_{nl}(r)$	$2p^6 - f_{nl}(r)$	$3s^2 - f_{nl}(r)$	$3p^6 - f_{nl}(r)$
0,0009	0,402	0,418	0,002	0,414	0,002
0,0012	0,465	0,479	0,003	0,480	0,003
0,0016	0,512	0,527	0,004	0,525	0,004
0,0041	0,805	0,829	0,018	0,820	0,020
0,0055	0,910	0,936	0,029	0,932	0,031
0,007	1,022	1,050	0,045	1,050	0,049
0,008	1,060	1,090	0,051	1,090	0,056
0,011	1,163	1,200	0,079	1,180	0,086
0,015	1,260	1,290	0,119	1,290	0,130
0,016	1,292	1,306	0,137	1,312	0,149
0,020	1,339	1,350	0,179	1,359	0,195
0,024	1,365	1,365	0,231	1,370	0,253
0,027	1,372	1,380	0,263	1,370	0,287
0,033	1,365	1,340	0,336	1,330	0,366
0,040	1,302	1,272	0,425	1,260	0,463
0,048	1,256	1,141	0,530	1,135	0,577
0,053	1,209	1,071	0,589	1,050	0,640
0,065	1,092	0,879	0,717	0,853	0,777
0,079	0,945	0,695	0,856	0,595	0,825
0,096	0,776	0,362	1,000	0,297	1,073
0,116	0,606	0,019	1,137	- 0,028	1,209
0,127	0,522	- 0,142	1,199	- 0,189	1,267
0,153	0,366	- 0,450	1,303	- 0,494	1,351
0,184	0,237	- 0,719	1,365	- 0,740	1,376
0,221	0,140	- 0,909	1,376	- 0,915	1,324

*/.

0,242	0,014	- 0,970	1,360	- 0,950	1,265
0,288	0,053	- 1,032	1,283	- 0,920	1,077
0,372	0,024	- 0,995	1,153	- 0,778	0,803
0,349	0,006	- 0,815	0,892	- 0,357	0,265
0,556	$< 10^{-3}$	- 0,560	0,609	0,179	- 0,334
0,697		- 0,327	0,365	0,678	- 0,882
0,862		- 0,162	0,191	1,003	- 1,280
1,052		- 0,062	0,087	1,145	- 1,481
1,193		- 0,036	0,048	1,130	- 1,509
1,424		- 0,012	0,018	1,009	- 1,430
1,680		- 0,004	0,0065	0,820	- 1,258
1,770		$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	0,750	- 1,190
2.255				0,443	- 0,835
2,908				0,200	- 0,483
3,624				0,080	- 0,254

Funkcije stanja su normirane na maksimalnu vrednost a ne na jedinicu:



Z A K L J U Č A K

U Hatree-Fock-ovoj aproksimaciji elektroni se posmatraju kao nezavisne čestice, koje se kreću u polju jezgra i samosaglašenom polju, koje potiče od elektrona. Zato se atom predstavlja aproksimativnom funkcijom stanja u obliku determinante jednoelektronskih funkcija stanja. Za ovaj metod uvodi se dodatna aproksimacija, da su jednoelektronske funkcije stanja tipa centralnog polja.

Pri rešavanju atomske strukture, potrebno je odrediti radijalne funkcije stanja. Jednačine za radijalne funkcije stanja izvode se primenom varijacionog principa na energiju. Iz prve varijacije energije dobiju se nelinearne Hatree-Fock-ove jednačine, koje su integrodiferencijalne. Njihov integralni karakter potiče od člana izmene koji se može razmatrati kao rezultat izmene elektrona medju različitim stanjima. Ti efekti izmene ne moraju se uvek uzimati u obzir. Usled toga postoje jednačine samosaglašenog polja sa izmenom i bez izmene. Jedan i drugi tip jednačina rešava se metodom sukcesivnih aproksimacija. Usled iterativnog načina rešavanja nelinearni sistem jednačina prelazi u linearни, koji se lakše rešava.

Pri rešavanju tih jednačina javlja se poteškoća, jer potencijalni član ima singularitet za $r = 0$. Zbog toga vrši se smena promenljivih. Kod rešavanja treba voditi računa da rešenje za svaku ljudsku /nl/ mora zadovoljavati granične uslove u nuli i beskonačnosti kao i uslov normiranja.

Pri rešavanju ovih jednačina neophodno je beskonačni interval integracije zameniti zakonačni, koji se dalje deli na tri oblasti: rešenja se nalaze po obrascu Numerova, koji se primenjuje samo tamo gde ima stabilna rešenja - središne oblasti. Za druge dve oblasti primenjuje se metod "progonke" ha metod Numerova, koji tada ima stabilna rešenja.

Pošto se integracija vrši u tri oblasti, potrebno je odrediti energiju E_{nl} u tim jednačinama, tako da se rešenja glatko spoje u nekoj tački, tj. da se dobiju glatke krive, koje predstavljaju amplitudu nalaženja elektrona.

L i t e r a t u r a:

1. D.R. Hatrec, The Calculation of atomic structure,
Wiley, 1957
2. А. В. Чернишёва, Программ вычисления атомных
волновых функций в приближении
Хатри-Фока, Препринт ФТИ-337,
Ленинград, 1971.
3. C. Froese, Numerical solution of the Hatrec-Fock Equations,
Can. J.Phys, 41 /1963/, 1895
4. А. С. Давидов; Квантовая механика, Физматиз, 1963

D O D A C I

APROKSIMATIVNA FUNKCIJA STANJA

1. Osobine datih koeficijenata biće pokazane za atom koji sadrži N elektrona. Koeficijenti $\mathcal{E}_{\alpha\beta\dots\tau}$ su jednaki nuli ako su bilo koja dva broja iz skupa $\alpha, \beta, \dots, \tau$ jednaki, a proizvod $\mathcal{E}_{\alpha\beta\dots\tau} \cdot \mathcal{E}_{\alpha'\beta'\dots\tau'}$ je jednak nuli ako nije ispunjen uslov.

$$\alpha' = \alpha \quad \beta' = \beta \neq \alpha$$

$$\beta' = \alpha \quad \alpha' = \beta \neq \alpha$$

Ako se uzme da su dva broja fiksirana, recimo α i β i ako je ispunjen uslov $\alpha' = \alpha$, $\beta' = \beta \neq \alpha$ onda su skupovi brojeva $\alpha\beta\dots\tau$ i $\alpha'\beta'\dots\tau'$ jednaki. Svi preostali brojevi od γ do τ se permutuju po svim stanjima. Permutacije mogu biti parne i neparne. U ovom slučaju permutacije su parne, odakle sledi da su ti koeficijenti jednaki jedinici. Broj prilaganja za $\alpha+1$ jednako je $/N-2/!$ jer se $/N-2/$ elektrona permutuje

$$\text{Dakle, } \mathcal{E}_{\alpha\beta\dots\tau} \cdot \mathcal{E}_{\alpha'\beta'\dots\tau} = (N-2)!$$

ako je $\alpha' = \alpha$ $\beta' = \beta \neq \alpha$ i za neparne permutacije tj.

kad je $\alpha' = \beta$ $\beta' = \alpha \neq \beta$ dobije se da je $\mathcal{E}_{\alpha\beta\dots\tau} \cdot \mathcal{E}_{\alpha'\beta'\dots\tau} = -(N-2)!$

Ovim se dokazala jedna od navedenih osobina za koeficijente.

Jedan i drugi način permutovanja može se prikazati

$$\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\beta\alpha'} = \begin{cases} 11 - 00 = +1 & \alpha' = \alpha \quad \beta' = \beta \neq \alpha \\ 00 - 11 = -1 & \alpha' = \beta \quad \beta' = \alpha \neq \beta \end{cases}$$

Sledi da je:

$$\mathcal{E}_{\alpha\beta\dots\tau} \cdot \mathcal{E}_{\alpha'\beta'\dots\tau} = (N-2)! (\delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'} \delta_{\beta\alpha'})$$

Druge dve navedene osobine za koeficijente slede iz ovog.

IZVODJENJE IZRAZA ZA ENERGIJU

$$a) \int \Phi^* \Phi d\Omega_h^N = N!$$

$$\Phi = \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varphi_\alpha(1) \varphi_\beta(2) \dots \varphi_\pi(N)$$

$$\Phi^* \Phi = [\varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varphi_\alpha^*(1) \varphi_\beta^*(2) \dots \varphi_\pi^*(N)] [\varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \varphi_{\alpha'}'(1) \varphi_{\beta'}'(2) \dots \varphi_{\pi'}'(N)] =$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} [\varphi_\alpha^*(1) \varphi_\beta^*(2) \dots \varphi_\pi^*(N)] [\varphi_{\alpha'}'(1) \varphi_{\beta'}'(2) \dots \varphi_{\pi'}'(N)] =$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \left[\int \varphi_\alpha^*(1) \varphi_{\alpha'}'(1) d\Omega_1 \right] \left[\int \varphi_\beta^*(2) \varphi_{\beta'}'(2) d\Omega_2 \right] \times$$

$$\times \dots \left[\int \varphi_\pi^*(N) \varphi_{\pi'}'(N) d\Omega_N \right] =$$

Pošto su jednoelektronske funkcije stanja ortogonalne sledi:

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} \dots \delta_{\pi\pi'} =$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} = N!$$

b) U integralu $\int \bar{\Phi}^* H \bar{\Phi} d^n q$ razmotrimo samo jedan od članova za $j = 1$

$$-\frac{1}{2} \int \bar{\Phi}^* \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \bar{\Phi} d^n q = -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \times$$

$$\times \left[\varphi_\alpha^*(1) \varphi_\beta(2) \dots \varphi_\pi^*(N) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) \varphi'_\beta(2) \dots \varphi'_{\pi'}(N) \right] d^n q =$$

$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \left[\int \varphi_\alpha^*(1) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) d q_{1\perp} \right] \times$$

$$\times \left[\int \varphi_\beta^*(2) \varphi'_\beta(2) d q_{2\perp} \right] \dots \left[\int \varphi_\pi^*(N) \varphi'_{\pi'}(N) d q_{N\perp} \right] =$$

$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \left[\int \varphi_\alpha^*(1) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) d q_{1\perp} \right] \delta_{\beta\beta'} \delta_{\gamma\gamma'} \dots \delta_{\pi\pi'} =$$

$$= -\frac{1}{2} \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \int \varphi_\alpha^*(1) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) d q_{1\perp} =$$

$$= -\frac{1}{2} (N-1)! \delta_{\alpha\alpha'} \int \varphi_\alpha^*(1) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) d q_{1\perp} =$$

$$= -\frac{1}{2} \int \varphi_\alpha^*(1) \left(\nabla_1^2 + \frac{2Z}{r_1} \right) \varphi'_\alpha(1) d q_{1\perp} = I_\alpha = I_{n\ell}$$

$$(N-1)! I_\alpha = (N-1)! \sum_\alpha I_\alpha$$

Kako su u integralu $\int \bar{\Phi}^* H \bar{\Phi} d^n q$ prilaganja za svi N elektrona jednaka, to je:

$$\int \bar{\Phi}^* H \bar{\Phi} d^n q = N! \sum_\alpha I_\alpha$$

c) U integralu $\int \Phi^* \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\Omega^N$ razmotrimo opet samo član sa $i = 1$ i $j = 2$

$$\int \Phi^* \frac{1}{r_{12}} \Phi d\Omega^N = \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \times$$

$$\times \left[\int \varphi_\alpha^*(1) \varphi_\beta^*(2) \varphi_\mu^*(3) \dots \varphi_\pi^*(N) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\alpha'}(1) \varphi_{\beta'}(2) \varphi_{\mu'}(3) \dots \varphi_{\pi'}(N) d\Omega^N \right] =$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} \left[\iint \varphi_\alpha^*(1) \varphi_\alpha^*(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\beta^*(2) \varphi_\beta^*(2) d\Omega_1 d\Omega_2 \right] \times$$

$$\times \left[\int \varphi_\mu^*(3) \varphi_\mu^*(3) d\Omega_3 \right] \dots \left[\int \varphi_\pi^*(N) \varphi_\pi^*(N) d\Omega_N \right] =$$

$$\iint \varphi_\alpha^*(1) \varphi_{\alpha'}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\beta^*(2) \varphi_{\beta'}(2) d\Omega_1 d\Omega_2 = u_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} u_{\alpha\alpha',\beta\beta'} S_{\mu\mu'} \dots S_{\pi\pi'} =$$

$$= \varepsilon_{\alpha\beta\dots\pi} \varepsilon_{\alpha'\beta'\dots\pi'} u_{\alpha\alpha',\beta\beta'} =$$

$$= (N-2)! (S_{\alpha\alpha'} S_{\beta\beta'} - S_{\alpha\beta'} S_{\beta\alpha'}) u_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = (N-2)! (u_{\alpha\alpha,\beta\beta} - u_{\alpha\beta,\beta\alpha})$$

gde je:

$$u_{\alpha\alpha,\beta\beta} = I_{\alpha\beta} \quad u_{\alpha\beta,\beta\alpha} = K_{\alpha\beta}$$

a suma ide po svim indeksima α, β

$$= (N-2)! \sum_{\alpha\beta} (I_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta})$$

Integral $\int \Phi^* \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\Omega^N$ sadrži $\frac{1}{2} N(N-1)$

članova $\frac{1}{r_{ij}}$ a svakom odgovara jednako prilaganje tko je

$$\int \Phi^* \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\Omega = \frac{1}{2} N! \sum_{\alpha \beta} (I_{\alpha \beta} - K_{\alpha \beta}) = N! \sum_{\alpha \beta} (I_{\alpha \beta} - K_{\alpha \beta})$$

jer se sumiranje vrši po parovima.

3.

APROKSIMACIJA CENTRALNOG POLJA

Genealoški koefisijenti

$$a) \quad \varphi_\alpha(\vec{q}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm}(r) \chi_\alpha(s_z)$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_k(\cos \angle) \quad ; \quad \angle \neq (r_1, r_2)$$

$$d^3r_1 \cdot d^3r_2 = r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\Omega_1 d\Omega_2$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_2) P_{nl'}(r_2) P_{n'l'}(r_2) \times \\ \times \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{lm}^*(1) Y_{l'm'}^*(2) P_k(\cos \angle) Y_{lm}(1) Y_{l'm'}(1)$$

gde je

$$G_k(nl, n'l') = \int_0^{\infty} dr_1 \int_0^{\infty} dr_2 \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_2) P_{nl'}(r_2) P_{n'l'}(r_2)$$

$$b_k(lm, l'm') = \int d\Omega_1 d\Omega_2 Y_{lm}^*(1) Y_{l'm'}^*(2) P_k(\cos \angle) Y_{lm}(1) Y_{l'm'}(1)$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{k=0}^{\infty} b_k(lm, l'm') G_k(nl, n'l')$$

B) da je $\sum_{m'} a_k(l_m, l'm') = 0$ gde je
 m' vrednost popunjene ljske. Ovo se može pokazati ako se
u izraz za koeficijente a_k uvrste Ležandrovi polinomi i isko-
risti pravilo sabiranja momenata.

$$P_k(\cos \vartheta) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m_k=-k}^{+k} Y_{km_k}^*(\vartheta) Y_{km_k}(\vartheta)$$

ako je $Y_{lm}(\vartheta) \equiv l_m$

$$a_k(l_m, l'm') = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m_k} (l_m | Y_{km_k}^* | l_m) (l'm' | Y_{km_k} | l'm')$$

kako je $(l_m | Y_{km_k}^* | l_m) = (l_m | Y_{km_k} | l_m)^*$

$$(LM | Y_{l'm'} | LM) = \sqrt{\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2L+1)}} (ll'oo | LO) (ll'mm' | LM)$$

$$a_k(l_m l'm') = (l_{k00} | l_0) (l'_{k00} | l'_0) (l_{km0} | l_m) (l'_{km'0} | l'm')$$

odakle se vidi da je $m_k = 0$. Na isti način se pokazuje da je
 $m_k \neq 0$ za b_k koeficijente.

$$b_k(l_m, l'm') = \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} \sum_{m_k} (l_{k00} | l'_0)^2 (l_{km'mk} | l'm')^2$$

4. UVODJENJE FUNKCIJA ZA Y_k i Z_k

a) izraziti F_k i G_k preko funkcija Y^k

$$Y_{nle'l'}^k(r) = r \int_0^\infty P_{nl}(r') \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{n'l'}(r') dr' = \\ = \int_0^\infty P_{nl}(r') \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{nl}(r') dr' + \int_r^\infty P_{nl}(r') \left(\frac{r}{r'}\right)^{k+1} P_{nl}(r') dr'$$

$$F_k(nl, nl') = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{r^k}{r^{k+1}} [P_{nl}(r_1)]^2 [P_{nl'}(r_2)]^2 = \\ = \left[\int_0^{r_1} P_{nl}(r') \left(\frac{r'}{r_1}\right)^k P_{nl}(r') dr' + \int_{r_1}^\infty P_{nl}(r') \left(\frac{r_1}{r'}\right)^{k+1} P_{nl}(r') dr' \right] \int_0^\infty [P_{nl'}(r_2)]^2 dr_2 = \\ = \int_0^\infty [P_{nl}(r)]^2 \frac{1}{r} Y_{nle'l'}^k(r) dr = \int_0^\infty [P_{nl}(r)]^2 \frac{1}{r} Y_{nle'l'}^k(r) dr$$

$$G_k(nl, n'l') = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{nl}(r_1) P_{n'l'}(r_1) P_{nl}(r_2) P_{n'l'}(r_2) = \\ = \left[\int_0^{r_1} dr' P_{nl}(r') \left(\frac{r'}{r_1}\right)^k P_{n'l'}(r') + \int_{r_1}^\infty P_{nl}(r') \left(\frac{r_1}{r'}\right)^{k+1} P_{n'l'}(r') dr' \right] \int_0^\infty P_{nl}(r_2) P_{n'l'}(r_2) dr_2 = \\ = \int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l'}(r) \frac{1}{r} Y_{nle'l'}^k(r) dr$$

b) jednačina za funkcije Z_k

$$Z_{nl,n'e}^k(r) = \int_0^r \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{nl}(r') P_{n'e}(r') dr' / r^k$$

$$r^k Z^k = \int_0^\infty \left(r'\right)^k P_{nl}(r') P_{n'e}(r') dr'$$

diferenciramo po r .

$$kr^{k-1} Z^k + r^k \frac{dZ^k}{dr} = \left(r'\right)^k P_{nl}(r') P_{n'e}(r) / r^k$$

$$\frac{k}{r} Z^k + \frac{dZ^k}{dr} = \left(\frac{r'}{r}\right)^k P_{nl}(r') P_{n'e}(r) \quad r' = r$$

$$\frac{dZ^k}{dr} = P_{nl}(r) P_{n'e}(r) - \frac{k}{r} Z^k$$

c) jednačina za funkcije Y_k

$$Y_{nl,n'e}^k(r) = Z_{nl,n'e}^k(r) + \int_r^\infty \left(\frac{r}{r'}\right)^{k+1} P_{nl}(r') P_{n'e}(r') dr' / r^{-(k+1)}$$

$$r^{-(k+1)} Y^k = r^{-(k+1)} Z^k + \int_r^\infty \left(\frac{1}{r'}\right)^{k+1} P_{nl}(r') P_{n'e}(r') dr'$$

diferencira se po r

$$-(k+1) r^{-(k+2)} Y^k + r^{-(k+1)} \frac{dY^k}{dr} =$$

$$= -(k+1) r^{-(k+2)} Z^k + r^{-(k+1)} \frac{dZ^k}{dr} - \left(\frac{1}{r'}\right)^{k+1} P_{nl}(r') P_{n'e}(r')$$

$$\begin{aligned}
 & -(k+1) r^{-(k+2)} Y^k + r^{-(k+1)} \frac{dY^k}{dr} = \\
 & = -(k+1) r^{-(k+2)} Z^k + r^{-(k+1)} P_{ne}(r) P_{n'e}(r) - r^{-(k+1)} \frac{\kappa}{r} Z^k - \\
 & - \left(\frac{1}{r} \right)^{k+1} P_{ne}(r) P_{n'e}(r) / r^{k+1} \\
 & - \frac{(k+1)}{r} Y^k + \frac{dY^k}{dr} = - \frac{(k+1)}{r} Z^k + P_{ne}(r) P_{n'e}(r) - \frac{\kappa}{r} Z^k - P_{ne}(r) P_{n'e}(r) \\
 & \frac{dY^k}{dr} = - \frac{1}{r} \left[(2k+1) Z^k - (k+1) Y^k \right]
 \end{aligned}$$

5.

PRIMENA VARIJACIONOG PRINCIPA

a)

Varijacija izraza za E

$$E'' = E' + \sum_{nn'l} \lambda_{nl,n'l} \int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr$$

$$\delta E'' = \delta E' + \sum_{nn'l} \lambda_{nl,n'l} \left[\int_0^\infty \delta P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr + \int_0^\infty P_{nl}(r) \delta P_{n'l}(r) dr \right]$$

$$\delta E'' = \int_0^\infty \delta P_{nl}(r) Q_{nl}(r) dr + 2 \sum_{nn'l} \lambda_{nl,n'l} \int_0^\infty \delta P_{nl}(r) P_{n'l}(r) dr$$

jer su poslednja dva integrala jednaka

$$\delta E'' = \int_0^\infty \delta P_{nl}(r) \left[Q_{nl}(r) + 2 \sum_n \lambda_{nl,nl} P_{nl}(r) \right]$$

b) integrodiferencijabilne jednačine

$$\mathcal{H}_{n'e'}^k(r r') = P_{n'e}(r) \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{n'e'}(r') \quad / \cdot P_{n'e}(r')$$

Kako je:

$$Y_{nl,n'l'}^k(r) = r \int_0^\infty P_{n'e}(r') \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{n'e'}(r') dr'$$

sledi:

$$\frac{1}{r} Y_{nl,n'l'}^k(r) P_{n'e}(r) = \int_0^\infty \mathcal{H}_{n'e'}^k(r r') P_{n'e}(r') dr'$$

te je

$$\begin{aligned} X_{nl}(r) &= -\frac{\hbar}{r} \sum_{n'l'k}^l \beta_{ll'k} Y_{n'e'n'l'}^k(r) P_{n'e}(r) = \\ &= -\frac{\hbar}{r} \sum_{n'l'k}^l \beta_{ll'k} \int_0^\infty r \mathcal{H}_{n'e'}^k(r r') P_{n'e}(r') dr' = \\ &= -\hbar \int_0^\infty K_{ne}(rr') P_{ne}(r') dr' \end{aligned}$$

gde je

$$K_{ne}(rr') = \sum_{n'l'k}^l \beta_{ll'k} \mathcal{H}_{n'e'}^k(rr')$$

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{r^2} Y_{nl}(r) - E_{nl,ne} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{ne}(r) &= \\ -\hbar \int_0^\infty K_{ne}(rr') P_{ne}(r') dr' + \sum_{n' \neq n} E_{n'e',nl} P_{n'e'}(r) & \end{aligned}$$

6.

METOD NUMEROVA

$$f'' = \tilde{F}(s) f + \tilde{\chi}(s)$$

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12} (f''_{i+1} + 10f''_i + f''_{i-1})$$

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12} [\tilde{F}(s_{i+1}) f_{i+1} + \tilde{\chi}(s_{i+1}) + 10(\tilde{F}(s_i) f_i + \tilde{\chi}(s_i)) + \tilde{F}(s_{i-1}) f_{i-1} + \tilde{\chi}(s_{i-1})]$$

$$f_{i+1} - \frac{h^2}{12} \tilde{F}_{i+1} f_{i+1} - 2f_i - 10 \frac{h^2}{12} \tilde{F}_i f_i + f_{i-1} - \frac{h^2}{12} \tilde{F}_{i-1} f_{i-1} =$$

$$= \frac{h^2}{12} \tilde{\chi}_{i+1} + 10 \frac{h^2}{12} \tilde{\chi}_i + \frac{h^2}{12} \tilde{\chi}_{s_{i-1}}$$

$$\left(1 - \frac{h^2}{12} \tilde{F}_{i+1}\right) f_{i+1} - 2 \left(1 + \frac{5}{12} h^2 \tilde{F}_i\right) f_i + \left(1 - \frac{h^2}{12} \tilde{F}_{i-1}\right) f_{i-1} =$$

$$= \frac{h^2}{12} [\tilde{\chi}_{i+1} + 10 \tilde{\chi}_i + \tilde{\chi}_{i-1}]$$

gdzie:

$$A_i = 1 - \frac{h^2}{12} \tilde{F}_i \quad B_i = 1 + \frac{5}{12} h^2 \tilde{F}_i$$

$$W_i = \frac{h^2}{12} [\tilde{\chi}_{i+1} + 10 \tilde{\chi}_i + \tilde{\chi}_{i-1}]$$

te j.e.:

$$A_{i+1} f_{i+1} - 2f_i B_i + A_{i-1} f_{i-1} = W_i$$

7.

PRIMENA METODE "progonke"

$$A_{i+1}f_{i+1} - 2f_iB_i + A_{i-1}f_{i-1} = w_i$$

$$i=2, \dots, N-1$$

$$f_1 = 0 \quad f_N = 0$$

$$i=2$$

$$A_3f_3 - 2f_2B_2 = w_2 \quad , \quad f_2 = \frac{-w_2 + A_3f_3}{2B_2}$$

$$i=3$$

$$A_4f_4 - 2f_3B_3 + A_2f_2 = w_3$$

Sledi da je

$$A_4f_4 - 2f_3B_3 - \frac{A_2w_2}{2B_2} + \frac{A_3A_2}{2B_2}f_3 = w_3$$

$$f_3\left(2B_3 - \frac{A_3A_2}{2B_2}\right) = -w_3 - \frac{A_2w_2}{2B_2} + A_4f_4$$

$$f_3 = \frac{-w_3 - \frac{A_2w_2}{2B_2} + A_4f_4}{2B_3 - \frac{A_3A_2}{2B_2}} = U_3 + V_3f_4$$

gde je

$$V_3 = \frac{A_4}{2B_3 - \frac{A_3A_2}{2B_2}}$$

$$U_3 = \frac{-\frac{A_2w_2}{2B_2} - w_3}{2B_3 - \frac{A_3A_2}{2B_2}}$$

ili uopšteno

$$V_i = \frac{A_{i+1}}{2B_i - A_{i-1}V_i} \quad , \quad U_i = \frac{-A_{i-1}U_i - w_i}{2B_i - A_{i-1}V_i}$$

Sve se isto vrši i u oblasti $[S_2, S_1]$ samo u suprotnom smeru.