Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu
Grupa Fizika

DIPLOMSKI RAD

POBUDJENA DISKRETNA STANJA ELEKTRONA U ATOMU PO METODI HARTRI-FOKA

Rukovodilac rada:
Dr Vojislav Radojević

K a n d i d a t:
Miljko Satarić

Novi Sad,1972.

Кандидат Миљко Сатарић је бранио и одбранио дипломски рад 26. VI. 1972 год. пред комисијом у саставу

1) Др. Војислав Радојевић (ментор)
2) Др. Слободан Царић (члан)
3) Др. Јован Вујаклија (члан).

Комисија је оценила

1) Писмени рад са оценом 10 (десет)
2) Одбрану рада са оцен. 10 (десет)

те закључује оцену дипл. рада 10 (десет).

У Нови Саду 26. VI. 1972.

Шеф
катедре за физику

TOPLO SE ZAHVALJUJEM Dr. VOJISLAVU RADOJEVIĆU NA SVESRDNOJ POMOĆI I SAVETIMA PRI OSTVARENJU OVOG RADA.

S a d r ž a j:

U V O D

Medju metodama približnog proučavanja stanja sistema više kvantno - mehaničkih čestica, posebno mesto zauzima Hartri - Fok-ov metod. Suština Hartri - Fok-ove aproksimacije je da se sistem posmatra kao skup nezavisnih čestica koje se kreću u usrednjenom elektrostatičkom polju.

Metod je našao široku primenu ne samo u atomskoj, već i u nuklearnoj fizici kao i u fizici čvrstog stanja.

Smisao ovog rada se sastoji u primeni Hartri - Fokovog metoda na izračunavanje funkcija diskretnih pobudjenih stanja elektrona u atomu ili jonu(*). To je drugi korak u kompleksnom problemu rešavanja osnovnog, diskretnih pobudjenih i neprekidnih pobudjenih stanja.

Problemu nalaženja funkcija diskretnih pobudjenih stanja će mo vršiti dva prilaza. Prvi je razmatranje takvog atoma preko konfiguracije sa nepopunjenim ljuskama, što je opštiji ali i komplikovaniji prikaz.

Drugi bi se sastojao u posmatranju pobudjenog elektrona u polju jezgra i svih ostalih N-1 elektrona. U ovom drugom postupku se predpostavlja da pobudjivanjem jednog elektrona, stanja preostalih N-1 elektrona ne trpe znatnije promene u odnosu na osnovno stanje. Zato se ona uzimaju u Hartri-Fok-ovom približenju za osnovno stanje.

Kako, dakle, ovaj praktično najvažniji prilaz zahteva nužno poznavanje funkcija osnovnog stanja atoma, to će drugi i delom treći odeljak rada biti posvećeni odredjivanju funkcija osnovnog stanja. Naročit akcenat je stavljen na nalaženje funkcija osnovnog stanja atoma čije konfiguracije se sastoje i iz nepopunjenih ljuski.

(*)/U daljem tekstu ćemo uvek pisati "atom", podrazumevajući da se izlaganje odnosi i na jone/.

APROKSIMACIJE U IZRAČUNAVANJU ATOMSKIH STRUKTURA
/ Hartri - Fokova aproksimacija /

Već klasična mehanika se suočila sa problemom sistema više čestica ali čak ni u slučaju " samo " tri tela problem nije mogao biti egzaktno rešen. Shodno tome i u kvantnoj mehanici se ukazala potreba za metodama približnog tretiranja višečestičnih sistema.

Prvi korak je bio primena ideje malih smetnji koja se već pokazala kao pogodna u klasičnoj mehanici pri rešavanju astronomske problematike. Primena ovog metoda je moguća samo u slučajevima koji ispunjavaju sledeću bitnu predpostavku. Naime, potencijal, za koji rešavamo problem ovom metodom, može se za malu perturbaciju prvog reda razlikovati od potencijala pri kome možemo tačno rešiti Šredingerovu jednačinu.

Ako bismo za jedan višeelektronski atom predpostavili da elektroni interaguju samo sa centrom sile / jezgrom / a ne i medjusobno, mogli bismo naći rešenje Šredingerove jednačine u egzaktnom obliku. Medjutim, smetnje koje nastaju usled Kulonovih interakcija elektrona medjusobno,nisu male u odnosu na centralni potencijal i tako nije ispunjen uslov za uspešnu primenu perturbacione teorije.

Za stacionarno stanje konzervativnog sistema više elektrona, bez spin orbitalne interakcije i bez spoljašnjeg magnetnog polja, uopštena Šredingerova jednačina ima vid:

$$H\Psi = E\Psi \qquad /1.1/$$

gde je:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{j}\Delta_j - \sum_{j}\frac{N}{r_j} + \sum_{i,j(i\neq j)}\frac{1}{r_{ij}} \qquad /1.2/$$

ako su masa i naelektrisanje izraženi u atomskim jedinicama. Ovde je $-\frac{1}{2}\Delta_j$ kvantno mehanički operator odgovarajući kinetičkoj energiji j-te čestice u klasičnoj mehanici, $-\frac{N}{r_j}$, operator koji odgovara potencijalnoj energiji j-tog elektrona u Coulomb-ovom polju jezgra rednog broja N; $\frac{1}{r_{ij}}$ je operator koji reprezentuje interakciju i-tog i j-tog elektrona sistema.

Ψ je talasna funkcija koja zavisi od koordinata svih elektrona.

Od svih mogućih svojstvenih funkcija operatora /1.2/ fizički smisao imaju samo one koje su antisimetrične u odnosu na permutacije svih parova elektrona. Takva rešenja jednostavno nazivamo antisimetričnim. Zahtev za antisimetričnošću rešenja je jedna od formulacija Paulievog principa.

Kako je konačno egzaktno odredjivanje funkcije stanja neizvodljivo, moraćemo uvesti dodatne olakšavajuće predpostavke o njenom obliku. One nas, doduše, neće dovesti do tačnog rešenja ali će proces rešavanja učiniti izvodljivim i ograničenim na razumno kratko vreme izvodjenja.

Te dopunske, olakšavajuće predpostavke nisu proizvoljne i veštačke, već odgovaraju fizičkoj realnosti koja je uslovljena specifičnošću gradje atoma i njegovom simetrijom.

Još pre zasnivanja kvantne mehanike Bor je izneo ideju da se svaki elektron atoma nalazi u stacionarnom stanju u polju jezgra i usrednjenom centralnom polju ostalih elektrona. Ta ideja je ušla u osnovu njegovog atomskog modela. I prvobitna formulacija Paulievog principa je počivala na ovakvoj aproksimaciji.

Talasna funkcija koja bi odgovarala ovakvoj aproksimaciji nezavisnih čestica ima oblik proizvoda jednočestičnih talasnih funkcija svih elektrona.

$$\Phi = \Psi_\alpha(1)\Psi_\beta(2)\Psi_\gamma(3)\cdots\cdots\Psi_\pi(p) \qquad /1.3/$$

gde su $\alpha, \beta, \gamma \cdots \pi$ indeksi jednoelektronskih talasnih funkcija od kojih svaka odgovara odredjenom popunjenom stanju, dok su 1, 2... p, indeksi elektrona, pri čemu odgovarajući indeks označava skup prostornih i spinskih koordinata tog elektrona.

Ukoliko približna talasna funkcija koja odgovara datim predpostavkama ima oblik /1.3/, onda $|\Psi_\alpha(j)|^2$ daje srednju gustinu naelektrisanja j-tog elektrona koji se nalazi u stanju odgovarajućem talasnoj funkciji Ψ_α. Na osnovu predpostavke o nezavisnosti čestica svaka od funkcija $\Psi_\alpha, \Psi_\beta \cdots \Psi_\pi$ treba da se odredi kao rešenje Šredingerove jednačine za jedan elektron u polju jezgra i srednje raspodele naelektrisanja svih ostalih elektrona, koji se nalaze u stanjima odgovarajućim ostalim jednočestičnim talasnim funkcijama. Polje srednje rasporedjenog naelektrisanja odredjenog elektrona odredjuje se pomoću izračunatih talasnih funkcija $\psi_\alpha, \psi_\beta \cdots \psi_\pi$, i ono mora odgovarati poljima koja se koriste pri izračunavanju tih funkcija. Na osnovu iznete osobine, atomsko polje, odredjeno takvom metodom nazvano je " samousaglašeno polje ". Oblik /1.3/, čak i uz napomenu da su sve talasne funkcije $\psi_\alpha, \dots, \psi_\pi$ različite, ne zadovoljava uslov antisimetričnosti.

Uslov antisimetričnosti biće ispunjen ukoliko približna talasna funkcija ima oblik determinante sačinjene iz jednoelektronskih talasnih funkcija:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \psi_\alpha(3) & \cdots & \psi_\alpha(p) \\ \psi_\beta(1) & \psi_\beta(2) & \psi_\beta(3) & \cdots & \psi_\beta(p) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_\pi(1) & \psi_\pi(2) & \psi_\pi(3) & \cdots & \psi_\pi(p) \end{vmatrix} \qquad /1.4/$$

U razvijenoj formi determinanta /1.4/ jednaka je sumi članova oblika /1.3/ od kojih svaki predstavlja novu permutaciju elektrona $1, 2, 3, \cdots p$ po stanjima $\psi_\alpha, \psi_\beta \cdots \psi_\pi$. Suma se sastoji od svih mogućih permutacija i uz sabirke stoje faktori +1 ili - 1, zavisno od toga da li je odgovarajuća permutacija parna ili neparna. Ovakva konstrukcija približne talasne funkcije je posledica činjenice da jedan odredjeni elektron nije moguće pripisati tačno odredjenom stanju. Drugim rečima, nužno je izvršiti permutovanje svih elektrona po svim mogućim stanjima.

Sada ćemo uvesti još dve predpostavke o jednočestičnim funkcijama $\psi_\alpha, \psi_\beta, \cdots \psi_\pi$ koje će biti od izvanrednog značaja u izvodjenu jednačina Hartri - Foka. Pošto se na osnovu opštih osobina determinanata, /1.6/ ne menja ako ψ_β zamenimo sa $\psi_\beta + A\psi_\alpha$, gde je A proizvoljna konstanta, to svaku od jednočestičnih talasnih funkcija možemo Švarcovim postupkom dovesti u stanje ortogonalnosti sa svim ostalim funkcijama. Ova predpostavka ne smanjuje opštost razmatranja. Isto tako, normiranje bilo koje od jednočestičnih talasnih funkcija dovodi do pojave faktora normiranja kao množitelja determinante. Kako se u našim kasnijim razmatranjima ti faktori skraćuju, predpostavka o normiranosti svih jednočestičnih funkcija takodje ne smanjuje opštost razmatranja.

Poslednja dopunska predpostavka koju ćemo učiniti u odnosu na jednočestične talasne funkcije je da one budu tipa centralnog polja

$$\Psi_\alpha(j) = \frac{1}{r_j} P(n_\alpha, l_\alpha, r_j)\, Y(l_\alpha, m_\alpha, \theta_j, \varphi_j)\, S(s_j) \qquad /1.5/$$

Dakle, u funkciji su separirane promenljive. To će nam takodje doneti značajna olakšanja u procesu dobijanja Fokovih jednačina. Funkcije uglovnih promenljivih $Y(l_\alpha, m_\alpha, \theta_j, \varphi_j)$ su sferni harmonici koji su ortogonalni ako se barem jedan od kvantnih brojeva $(l$ i $m)$ razlikuje u dvema od njih. U polju sa centralnom simetrijom svakom paru kvantnih brojeva (nl) odgovara $2(2l+1)$ funkcija stanja. Sve talasne funkcije koje odgovaraju jednom paru (nl) obrazuju " ljusku " ili " sloj ". Ukoliko sve moguće talasne funkcije jedne ljuske ulaze u Slejterovu determinantu /1.6/, onda je data ljuska popunjena.

Uobičajeno je da se broj talasnih funkcija $q(nl)$ date ljuske (nl) reprezentuje u obliku $(nl)^q$. U usvojenoj aproksimaciji atomska struktura će biti kvalitativno odredjena ako su poznati brojevi popunjenih stanja u svakoj od datih ljuski (nl). Primera radi, osnovno stanje $Ne; [N=10]$ ima sledeću konfiguraciju:

$$Ne;\ (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$$

Poznati brojevi popunjenih stanja u svakoj ljusci (nl) odredjuju ono što nazivamo " konfiguracijom " datog atomskog sistema.

Korišćenje talasnih funkcija koje odgovaraju centralnom simetričnom potencijalu uslovljeno je fizičkom realnošću radijalne simetrije atoma sa popunjenim ljuskama. Konfiguraciji sa popunjenim ljuskama odgovara nedegenerisani term ^1S. Talasna funkcija odgovarajuća takvom stanju mora biti izotropna. Smisao izotropnosti je u tome da su vrednosti talasne funkcije u tačkama $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$ i $(\vec{r}_1{}', \vec{r}_2{}' \dots)$ jednake ukoliko $(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots)$ prelazi u $(\vec{r}_1{}', \vec{r}_2{}' \dots)$ pri prelasku osa koordinatnog sistema u smerove suprotne prvobitnim. Ako bi se, naprotiv, desilo da data rotacija dovede do nove funkcije Ψ_1, to bi Ψ_0 i Ψ_1 bila dva različita rešenja koja bi odgovarala jednoj istoj vrednosti energije, a to protivureči predpostavci o nedegenerisanosti stanja . Delbrik[1] je dokazao da se pri rotaciji koordinatnog sistema sferni harmonici transformišu na takav način da /1.6/ ostaje izotropna samo pod uslovom ako jednočestične talasne funkcije imaju oblik /1.5/.

/Odeljak 2/

IZVODJENJE HARTRI-FOKOVIH JEDNAČINA ZA KONFIGURACIJE POPUNJENIH SLOJEVA[2.a]

Da bismo bili u mogućnosti da izračunavamo talasne funkcije atoma čije se konfiguracije sastoje i iz nepopunjenih ljuski, moramo prethodno izložiti slučaj konfiguracije sa svim popunjenim ljuskama. Takav put biramo zbog znatno jednostavnijeg prelaza sa popunjenih konfiguracija na nepopunjene, neposrednim njihovim poredjenjem, nego što je izvodjenje iz osnova Hartri-Fokovih jednačina za konfiguracije sa nepopunjenim ljuskama. S druge strane, da bismo mogli izračunavati funkcije diskretnih pobudjenih stanja, što nam je u krajnjoj liniji i cilj, moramo znati kako dolazimo do Hartri-Fokovih funkcija osnovnog stanja.

Pošto je skoro svaki matematički korak u narednim izvodjenjima prilično glomazan, da se u tekstu ne bi fizička suština podredila matematičkom formalizmu, pribeglo se prenošenju detaljnijih izračunavanja u dodatak. Sve je to učinjeno sa motivacijom da će se tako lakše slediti ideja izvodjenja, ali bez gubljenja potrebne strogosti.

Služićemo se aproksimacijom koja je obrazložena u odeljku 1, jer se ona pokazuje kao dovoljno dobra za izračunavanje energija osnovnog i nižih pobudjenih stanja, uz napomenu da se njenom primenom u slučajevima izračunavanja drugih fizičkih veličina dobija manja tačnost. Dakle, zanemarićemo spin-orbitalnu interakciju i predpostaviti da je funkcija osnovnog stanja atoma data Slejterovom determinantom jednočestičnih talasnih funkcija:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) & \psi_\alpha(2) & \cdots & \psi_\alpha(p) \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot \\ \psi_\pi(1) & \psi_\pi(2) & \cdots & \psi_\pi(p) \end{vmatrix} \qquad /2.1/$$

Polazna tačka izvodjenja Hartri - Fokovih jednačina je zahtev za stacionarnost energije sistema koji proističe iz opšteg Varijacionog principa. Energija sistema je funkcional talasnih funkcija koji ima sledeći oblik:

$$E' = \frac{\int \bar{\Phi} H \Phi \, d\tau}{\int \bar{\Phi} \Phi \, d\tau} \qquad /2.2/$$

gde je,

$$H = -\sum_{j=1}^{p} \left(\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{N}{r_j} \right) + \sum_{i,j;(i \neq j)} \frac{1}{r_{ij}} \qquad /2.3/$$

Smenom Hamiltonijana /2.3/ u /2.2/, dobijamo:

$$E' = \frac{\int -\bar{\Phi} \sum_{j=1}^{p} \left(\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{N}{r_j} \right) \Phi \, d\tau + \int \bar{\Phi} \sum_{i,j;\, i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \Phi \, d\tau}{\int \bar{\Phi} \Phi \, d\tau}$$

Očigledno, pojavljuje se potreba za rešavanjem sledeća tri integrala:

$$-\int \bar{\Phi} \sum_{j=1}^{p} \left(\frac{1}{2} \Delta_j + \frac{N}{r_j} \right) \Phi \, d\tau \qquad /2.4/$$

$$\int \bar{\Phi} \Phi \, d\tau \qquad /2.5/$$

$$\int \bar{\Phi} \sum_{i,j;(i \neq j)} \frac{1}{r_{ij}} \Phi \, d\tau \qquad /2.6/$$

Integracija se proteže po oblasti promene koordinata celog više-elektronskog sistema, i shodno tome je

$$d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2 \cdot \ldots \cdot d\tau_p \qquad /2.7/$$

gde je $d\tau_i = r_i^2 \sin\theta_i \, dr_i \, d\theta_i \, d\varphi_i$, element zapremine u prostoru koordinata i -tog elektrona. Skraćeno ćemo označavati $d\tau_i = r_i^2 dr_i \, d\omega_i$ gde je $d\omega_i = \sin\theta_i \, d\theta_i \, d\varphi_i$. Medjutim, zahvaljujući strukturi Hamiltonijana, zatim strukturi Slejterove determinante i predpostavci o ortonormiranosti jednočestičnih funkcija, moguće je odvajanje integracije po koordinatama pojedinih elektrona, pri čemu se dobiju tri sledeća tipa integrala:

$$I_\alpha = -\frac{1}{2}\int \bar{\Psi}_\alpha(j)\left(\Delta_j + \frac{2N}{r_j}\right)\Psi_\alpha(j)\,d\tau_j \qquad /2.8/$$

$$J_{\alpha\beta} = \int |\Psi_\alpha(i)|^2 \frac{1}{r_{ij}} |\Psi_\beta(j)|^2 d\tau_i\, d\tau_j \qquad /2.9/$$

$$K_{\alpha\beta} = \int \bar{\Psi}_\alpha(i)\Psi_\beta(i)\frac{1}{r_{ij}}\Psi_\alpha(j)\bar{\Psi}_\beta(j)\,d\tau_i\, d\tau_j \qquad /2.10/$$

$J_{\alpha\beta}$ - odgovara Kulonovskoj interakciji i-tog elektrona koji se nalazi u stanju Ψ_α i j- tog koji je u stanju Ψ_β .

$K_{\alpha\beta}$ - odgovara efektu izmene dva elektrona (i,j) izmedju dva stanja Ψ_α i Ψ_β .

Jasno je da integral I_α zavisi jedino od toga kakav je oblik jednočestične talasne funkcije Ψ_α , a ne od indeksa elektrona, jer svi elektroni imaju isti oblik " usendvičenog " operatora i istu oblast integracije po koordinatama. Slično, i integrali $J_{\alpha\beta}$ i $K_{\alpha\beta}$ zavise samo od indeksa α i β , odgovarajućih talasnih funkcija.

Detaljan postupak koji je dat u dodatku /2.1/ dovodi do sledeće zavisnosti E' od integrala /2.8/, /2.9/ i /2.10/.

$$E' = \sum_\alpha I_\alpha + \sum_{\alpha\beta}{}' J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha\beta}{}' K_{\alpha\beta} \qquad /2.11/$$

Prim, gore kraj sume, označava isključivanje slučaja $\alpha=\beta$, jer u takvom slučaju je $K_{\alpha\beta} = J_{\alpha\beta}$, pa se članovi potru. S druge strane, ukoliko su spinski faktori funkcija Ψ_α i Ψ_β ortogonalni / spinovi suprotni /, očigledno da integral $K_{\alpha\beta}$ postaje nula. Da bismo označili isključenje i tih slučajeva, gore desno, kraj treće sigme stavljamo još jednu zapetu.

$$E' = \sum_\alpha I_\alpha + \sum_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta} - \sum_{\alpha\beta}{}'' K_{\alpha\beta} \qquad /2.12/$$

Tako je izraz za E' znatno pojednostavljen, jer smo integraciju po prostoru koordinata svih elektrona sveli na integracije po koordinatama jednog, odnosno dva, elektrona.

Dosadašnje rezonovanje je primenljivo na proizvoljan sistem čestica koje se pokoravaju Paulievom principu. S obzirom na već učinjenu predpostavku /Odeljak 1/ o sfernoj simetriji atoma kao celine, iskoristićemo činjenicu da su jednočestične funkcije takvog sistema oblika /1.7/. Tako nam se pruža mogućnost da izvodjenje učinimo još jednostavnijim:

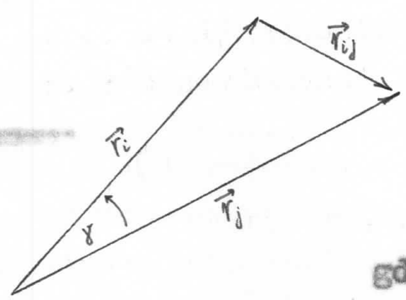
$$\Psi_\alpha(r_j) = \frac{1}{r_j} P(n_\alpha l_\alpha, r_j)\, Y(l_\alpha, m_\alpha, \theta_j\, \varphi_j)\, S(s_j)$$

Očigledno je da zbog razdvojenosti promenljivih zahtev za normiranošću $\Psi_\alpha(r_j)$ implicira:

$$\int P^2(n_\alpha, l_\alpha, r_j)\, dr_j = 1 \quad i \quad \int Y^2(l_\alpha, m_\alpha, \theta_j, \varphi_j) . d\omega_j = 1 \qquad /2.13/$$

Isto tako je neposredno vidljivo da za odredjeni sloj (nl) sve radijalne talasne funkcije, odgovarajuće svakom od $2(2l+1)$ raznih stanja, su jednake.

Iz teorije specijalnih funkcija je poznato:



$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k U_k(r,s)\, P_k(\cos\gamma) \qquad /2.14/$$

$$r = |\vec{r}_i| \ ; \ s = |\vec{r}_j| \qquad /2.15/$$

gde je:

$$U_k(r,s) = \begin{cases} \dfrac{r^k}{s^{k+1}} & za \quad r < s \\ \dfrac{s^k}{r^{k+1}} & za \quad r > s \end{cases} \qquad /2.16/$$

$P_k(\cos\gamma)$ je polinom Ležandra stepena k po $(\cos\gamma)$. Sasvim je jasno da je $(\cos\gamma)$ funkcija od $\theta_i, \theta_j, \varphi_i$ i φ_j. Kada se u svetlu gornjih činjenica razmotre integrali I_α, $J_{\alpha\beta}$ i $K_{\alpha\beta}$ / kao što je učinjeno u prilogu/2.2// dobije se:

$$I_\alpha = -\frac{1}{2}\int_0^\infty P(n_\alpha l_\alpha, r_j)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r_j} - \frac{l(l+1)}{r_j^2}\right] P(n_\alpha l_\alpha, r_j)\, dr_j = I(nl) \qquad /2.17/$$

$$\mathcal{J}_{\alpha\beta}=\sum_k a_k(l_\alpha,m_\alpha,l_\beta,m_\beta)\,F_k(n_\alpha l_\alpha,n_\beta l_\beta) \qquad /2.18/$$

gde je:

$$a_k(l_\alpha,m_\alpha,l_\beta,m_\beta)=\int_\Omega Y^2(l_\alpha,m_\alpha,\theta_i\varphi_i)\,P_k(\theta_i,\theta_j,\varphi_i,\varphi_j)\,Y^2(l_\beta,m_\beta,\theta_j,\varphi_j)\,d\omega_i\,d\omega_j \qquad /2.19/$$

i

$$F_k(n_\alpha l_\alpha,n_\beta l_\beta)=\int_0^\infty\int_0^\infty |P(n_\alpha l_\alpha,r)|^2 U_k(r,s)\,|P(n_\beta,l_\beta,s)|^2\,dr\,ds \qquad /2.20/$$

$$\mathcal{K}_{\alpha\beta}=\sum_k b_k(l_\alpha,m_\alpha,l_\beta,m_\beta)\,G_k(n_\alpha l_\alpha,n_\beta,l_\beta) \qquad /2.21/$$

gde je:

$$b_k(l_\alpha,m_\alpha,l_\beta,m_\beta)=\int Y(l_\alpha,m_\alpha,\varphi_i\theta_i)\,Y(l_\beta m_\beta,\varphi_i\theta_i)\,P_k(\cos\gamma)\,Y(l_\alpha m_\alpha,\theta_j\varphi_j)\,Y(l_\beta m_\beta,\theta_j\varphi_j)\,d\omega_i\,d\omega_j \qquad /2.22/$$

i

$$G_k(n_\alpha l_\alpha,n_\beta l_\beta)=\int_0^\infty\int_0^\infty P(n_\alpha l_\alpha,r)\,P(n_\beta l_\beta,r)\,P(n_\alpha l_\alpha,s)\,P(n_\beta l_\beta,s)\,U_k(r,s)\,dr\,ds \qquad /2.23/$$

Sumiranje po k u /2.18/ i /2.21/ bi se izvodilo na osnovu razvoja u red za sve celobrojne vrednosti k od 0 do ∞. Medjutim, dokazuje se da k ne može biti veće od $l_\alpha+l_\beta$. Taj zbir za u praksi razmatrane konfiguracije iznosi najviše 4. Shodno tome, postoje tablice izračunatih vrednosti a_k i b_k sve do indeksa k = 4. Prve takve tablice izračunao je Slejter.[2.6]

Kako se koeficijenti a_k i b_k u našem razmatranju smatraju datim, to dolazimo do momenta kada E' postaje funkcional samo radijalnih delova talasnih funkcija $P(nl,r)$. U podrobnom razmatranju datom u prilogu /2.3/, dobijena je sledeća zavisnost E' od novo dobijenih integrala /2.17/, /2.20/ i /2.23/.

$$E'=\sum_{(nl)} q(nl)I(nl)+\sum_{(nl)}\tfrac{1}{2}q(nl)[q(nl)-1]F_0(nl,nl)+\sum_{(nl),(n'l')\neq(nl)} q(nl)\,q(n'l')\,F_0(nl,n'l')$$
$$-\sum_{(nl),k} A_{lk}F_k(nl,nl)-\sum_{(nl),(n'l'),k} B_{ll'k}\,G_k(nl,n'l') \qquad /2.24/$$

za dato (nl) i k su svi $F_k(nl,nl)$ jednaki, pa sabiranjem svih $a_k(lm_\alpha,lm_\beta)$

uz iste $F_k(nl,nl)$, dobijamo A_{lk}. Na sličan način su uvedeni i koeficijenti $B_{ll'k}$.

Da bi smo uspeli postići što zgodnije efekte primenom varijacionog računa, uvešćemo pomoćne fuhkcije od r.

$$Y_k(nl,n'l',r) = r\int_0^{\infty} U_k(r,s)\,P(nl,s)\,P(n'l',s)\,ds = \\ = \int_{s=0}^{r}\left(\frac{s}{r}\right)^{k} P(nl,s)P(n'l',s)\,ds + \int_{s=r}^{\infty}\left(\frac{s}{r}\right)^{k+1} P(nl,s)P(n'l',s)\,ds \qquad /2.25/$$

Pomoću ovih funkcija integrali $F_k(nl,n'l')$ i $G_k(nl,n'l')$ mogu biti napisani u sledećim formama:

$$F_k(nl,n'l') = \int_0^{\infty} P^2(nl,r)\,\frac{1}{r}\,Y_k(n'l',n'l',r)\,dr = \int_0^{\infty} P^2(n'l',r)\,\frac{1}{r}\,Y_k(nl,nl,r)\,dr \qquad /2.26/$$

$$G_k(nl,n'l') = \int_0^{\infty} P(nl,r)\,P(n'l',r)\,\frac{1}{r}\,Y_k(nl,n'l',r)\,dr \qquad /2.27/$$

Konačno, pogodno je uvesti novu skraćenu oznaku za prvi od dva integrala na desnoj strani jednačine /2.25/.

$$Z_k(nl,n'l',r) = \int_{s=0}^{r}\left(\frac{s}{r}\right)^{k} P(nl,s)\,P(n'l',s)\,ds \qquad /2.28/$$

Jednostavnim transformacijama i, koristeći osobine diferenciranja pod znakom integrala, mogu se dobiti /prilog 2 tač.4/ diferencijalne jednačine za novouvedene funkcije

$$\frac{d}{dr} Z_k(nl,n'l',r) = P(nl,r)\,P(n'l',r) - \frac{k}{r} Z_k(nl,n'l',r) \qquad /2.29/$$

$$\frac{d}{dr} Y_k(nl,n'l',r) = -\frac{1}{r}\left[(2k+1)\,Z_k(nl,n'l',r) - (k+1)\,Y_k(nl,n'l',r)\right] \qquad /2.30/$$

Predhodni sistem diferencijalnih jednačina treba da zadovoljava i granične uslove koji proističu iz definicionih izraza za date funkcije.

Iz /2.28/ neposredno sledi

$$Z_k(nl,n'l',0) = 0 \qquad /2.31/$$

jer se gornja i donja granica integracije poistovećuju. S druge strane, prema /2.25/ je:

$$Y_k(nl,n'l',r) - Z_k(nl,n'l',r) \to 0 \quad \text{ZA} \quad r \to \infty \qquad /2.32/$$

Iz jednačina /2.29/ i /2.30/ se jednostavnim postupkom /prilog /2.4/ može dobiti sistem diferencijalnih jednačina drugog reda po $Y_k(nl, n'l'; r)$ koje ne sadrže $Z_k(nl, n'l'; r)$.

$$\frac{d^2}{dr^2} Y_k(nl, n'l'; r) = \frac{k(k+1)}{r^2} Y_k(nl, n'l'; r) - \frac{2k+1}{r} P(nl, r) P(n'l'; r) \qquad /2.33/$$

Novouvedene pomoćne funkcije $Y_k(nl, n'l'; r)$ i $Z_k(nl, n'l'; r)$ nisu slučajno izabrane, naprotiv, njima se može pripisati fizički smisao. Predpostavimo da je u atomu naelektrisanje sferno simetrično distribuirano. Neka je, zatim $U(r)$ naelektrisanje po jedinici radijusa. Gustina naelektrisanja je tada $\rho = \frac{U(r)}{4\pi r^2}$. Veličina $\frac{Z_0(nl, n'l', r)}{r^2}$ odredjuje jačinu polja, na rastojanju r od centra simetrije, koja je uslovljena raspodelom naelektrisanja radijalne gustine:

$$U(r) = P(nl, r) P(n'l'; r) \qquad /2.34/$$

S druge strane, veličina $\frac{Y_0(nl, n'l'; r)}{r}$ bi odgovarala potencijalu istog polja. Na sličan način možemo tumačiti da $\frac{Z_k(nl, n'l', r)}{r^2}$ i $\frac{Y_k(nl, n'l'; r)}{r}$ odgovaraju polju i potencijalu u slučajevima kada je gustina naelektrisanja /njena sferna distribucija/ odredjena Ležandrovim polinomima $P_k(\cos\theta)$.

PRIMENA VARIJACIONOG PRINCIPA

Vratimo se ponovo na izraz za E' dat u obliku /2.24/. Uočavamo da je E' funkcional svih radijalnih talasnih funkcija date konfiguracije jer one figurišu pod integralima $I(nl)$, $F_k(nl, n'l')$ i $G_k(nl, n'l')$. Izrazimo F_k i G_k preko Y_k i izvršimo parcijalnu varijaciju po jednoj fiksiranoj radijalnoj funkciji $P(nl, r)$. Ostale talasne funkcije, koje se u odnosu na ovu varijaciju ponašaju kao konstante označimo sa $P(n'l'; r)$. U dodatku /2.5/ je detaljno data varijacija svakog sabirka u izrazu za . Rezultat tog računanja je:

$$\begin{aligned}
\delta E' = & -q(nl) \int_0^\infty \delta P(nl, r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] P(nl, r)\, dr + \\
& + \frac{1}{2} q(nl)[q(nl)-1] \cdot 4 \cdot \int_0^\infty \delta P(nl, r) \frac{1}{r} P(nl, r) Y_0(nl, nl, r)\, dr + \\
& + \sum_{(n'l') \neq (nl)} q(nl) q(n'l')\, 2 \cdot \int_0^\infty \delta P(nl, r) P(nl, r) Y_0(n'l'; n'l'; r)\, dr - \\
& - \sum_k A_{lk} \cdot 4 \int_0^\infty \delta P(nl, r) P(nl, r) \frac{1}{r} Y_k(nl, nl, r)\, dr - \\
& - \sum_{(n'l'), k} B_{ll'k} \cdot 2 \int_0^\infty \delta P(nl, r) P(n'l'; r) \frac{1}{r} Y_k(nl, n'l'; r)
\end{aligned} \qquad /2.35/$$

Sumiranje po (nl) je odpalo, jer smo predpostavili da je $P(nl,r)$ fiksirana funkcija.

Zahtev za stacionarnošću energije biće ispunjen ukoliko su njene prve parcijalne varijacije jednake nuli. $/\delta E'=0/$. To će bezuslovno biti ostvareno za proizvoljnu varijaciju $\delta E(nl,r)$ samo ako je čitava podintegralna funkcija u /2.35/ jednaka nuli. Koncidno napisano, to bi izgledalo ovako

$$\delta E' = \int_0^\infty Q(nl,r)\,\delta P(nl,r)\,dr = 0 \quad \text{za} \quad Q(nl,r) = 0 \tag{2.36}$$

gde smo sa $Q(nl,r)$ označili mnogočlanu podintegralnu funkciju. Podsetimo se da smo u izvodjenju izraza za E' koristili predpostavku o normiranosti i ortogonalnosti talasnih funkcija sa istim l a raznim n. Uvedimo, stoga, Lagranžove množitelje i zahtevajmo da veličina

$$E'' = E' + \sum_{nn'l} \lambda_{nl,n'l} \int_0^\infty P(nl,r)\,P(n'l,r)\,dr \tag{2.37}$$

bude stacionarna, čime će biti ostvareno da i varijacije talasne funkcije $P(nl,r)$ zadovoljavaju uslov ortogonalnosti.

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

ili

$$\delta E'' = \int_0^\infty \Big[Q(nl,r) + 2\sum_{n'} \lambda_{nl,n'l} P(n'l,r)\Big]\delta P(nl,r)\,dr = 0 \tag{2.38}$$

za

$$Q(nl,r) + 2\sum_{n'} \lambda_{nl,n'l} P(n'l,r) = 0 \tag{2.39}$$

Ukoliko zamenimo eksplicitan izraz za $Q(nl,r)$, izvršimo grupisanje srodnih članova i celu jednačinu pomnožimo sa $-\frac{1}{q(nl)}$, dobijamo:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}Y(nl,r) - \varepsilon_{nl,nl} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r) = X(nl,r) + \sum_{n'\neq n} \varepsilon_{nl,n'l}\,P(n'l,r) \tag{2.40}$$

gde je

$$Y(nl,r) = Y(r) + \sum_k \alpha_{lk}\, Y_k(nl,nl,r) \tag{2.41}$$

$$Y(r) = N - \sum_{(n'l')} q(n'l')\,Y_0(n'l',n'l';r) \tag{2.42}$$

$$\alpha_{lk} = \frac{2A_{lk}}{q(nl)} \quad \text{za } k \neq 0 \quad \text{i} \quad \alpha_{l0} = 1 \tag{2.43}$$

$$X(nl,r) = -\frac{2}{r}\sum_{k,(n'l')\neq(nl)} \beta_{ll'k}\, Y_k(nl,n'l',r)\,P(n'l',r) \tag{2.44}$$

ovde je $\beta_{ll'k} = \frac{B_{ll'k}}{q(nl)}$

Sumiranje u /2.44/ treba provesti po svim vrednostima $(n'l')$ osim za $(n'l')=(nl)$, jer je taj član potrt sa istim takvim sa leve strane jednačine/2.40/. Jednačine oblika (2.40) se nazivaju jednačinama Foka ili jednačinama "samousaglašenog polja sa izmenom". Funkcije $Y(n\ell,r)$ i $X(n\ell,r)$ su izražene preko pomoćnih funkcija $Y_k(n\ell,n'\ell',r)$ koje su date u obliku integrala zavisnih od ponašanja radijalnih talasnih funkcija u čitavoj oblasti promene r. Stoga jednačine /2.40/ predstavljaju sistem integro-diferencijalnih jednačina u odnosu na radijalne talasne funkcije. Integralni karakter se eksplicitno odražava na član izmene $X(n\ell,r)$ /dokaz za ovo dat je u prilogu 2.6/. Medjutim, kako funkcije predstavljaju rešenja ranije dobijenog sistema /2.33/ diferencijalnih jednačina drugog reda, to /2.40/ zajedno sa/2.33/ pretstavlja sistem običnih simultanih diferencijalnih jednačina u odnosu na funkcije $P(n\ell,r)$ i $Y_k(n\ell,n'\ell',r)$.

Važno je istaći da kod konfiguracija sa popunjenim slojevima važe jednakosti $\varepsilon_{n\ell,n'\ell}=0$ za $n\neq n'$ /Dokaz za ovo vidi u prilogu /2.7/. Ovakvo tvrdjenje ne vredi kod konfiguracija sa nepopunjenim ljuskama.

U nekim slučajevima se vrši uprošćavanje jednačina Foka izostavljanjem člana izmene $X(n\ell,r)$. Tada, ako je još i $\varepsilon_{n\ell,n'\ell}=0$, sistem Fokovih jednačina biva znatno pojednostavljen za rešavanje i tada je reč o jednačinama "samousaglašenog polja bez izmene" ili Hartrievim jednačinama.

Smisao samousaglašenosti se ogleda u zahtevu da proces uzastopnih aproksimacija teče do momenta kada se funkcije korišćene za izračunavanje "potencijalnog člana" i"člana izmene" ne poklope sa funkcijama $P(n\ell,r)$ koje su rešenja Fokovih jednačina nakon te iteracije.

KONFIGURACIJE KOJE SE SASTOJE IZ POPUNJENIH I NEPOPUNJENIH LJUSKI (2.c)

Nepopunjeno nazivamo onu ljusku /nl/ kod koje je broj zauzetih stanja q/nl/ manji od $2(2l+1)$.

Naše razmatranje će biti usredsredjeno na lakše atome kod kojih je spin - orbitna interakcija zanemarljiva kao mala perturbacija prvog reda i čiji momenti podležu Rasel - Sandersovom pravilu sprezanja. Kod ovakvog sprezanja su pojedinačno očuvani i kvantizirani ukupan orbitni moment atoma L i njegove spinski moment S. Odredjenom paru /L,S/ odgovara term atoma koji se simbolički označava sa ^{2S+1}L . Znači, term je skup stanja sa jednakom energijom, ukoliko je odsutna spin - orbitna interakcija i spoljašnje magnetno polje. Inače, term se usled spin orbitne interakcije cepa u linije a ove, pod naknadnim dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja u stanja. Podrobniji prikaz konstrukcije termova koji odgovaraju zadatoj konfiguraciji može se naći u bilo kom standardnom udžbeniku atomske spektroskopije, a jedan primer je ilustrativno dat u dodatku /3.1/.

Osnovni problem sa kojim se srećemo u dobijanju Hartri-Fokovih jednačina za ovakve konfiguracije je: u kom obliku predpostaviti talasnu funkciju sistema Φ . Uzmimo slučaj konfiguracije koja pored popunjenih ljuski sadrži i jednu nepopunjenu tipa $(np)^2$. Evidentno je da dva elektrona mogu biti rasporedjena na više načina u $2(2l+1)$ mogućih stanja datog sloja. Broj tih raznih rasporeda je, očevidno, jednak broju kombinacija od šest elemenata druge vrste.

$$\binom{6}{2} = \frac{6\cdot 5}{2} = 15$$

Imajući u vodu da nijedno od postojećih šest stanja nema prioritet u zaposedanju elektronom, zaključujemo da su sva stanja ravnopravna. Otuda se nameće zaključak da reprezentovanje funkcije stanja Φ samo jednom Slejterovom determinantom ne bi bilo dobro.

U ovakvom slučaju funkcija stanja je predstavljena linearnom kombinacijom petnaest determinanata od kojih svaka biva konstruisana na sledeći način: uzmu se sve jednočestične funkcije stanja popunjenih ljuski i dve od šest mogućih iz nepopunjene ljuske i slože u jednu determinantu. No, kako za odbir ovih dveju poslednjih funkcija ima petnaest načina, to ćemo imati tih petnaest determinanata koje će se razlikovati samo u poslednjim dvema vrstama.

Na analogan način formiramo linearne kombinacije determinanata i za druge konfiguracije koje se sastoje iz popunjenih ljuski i jedne nepopunjene ljuske.

FORMIRANJE IZRAZA ZA E'

Da bi se došlo do Fokovih jednačina, sledi se isti misaoni put kao i kod konfiguracija sa samopopunjenim ljuskama. Obrazuje se izraz za E', i iz uslova stacionarnosti E' dobiju se jednačine. Medjutim, ovde se javljaju i neke nove okolnosti. Svako stanje odredjenog terma ima, u odsustvu spin-orbitne interakcije i spoljašnjeg magnetnog polja, istu energiju. Kako je, pak, često jedno stanje sadržano u raznim termovima date konfiguracije, da bi se odredile energije koje odgovaraju svakom od tih termova pojedinačno, mora se u izraz za E' staviti funkcija Φ koja je linearna kombinacija determinanata što odgovaraju tim pojedinim stanjima.

U našem primeru razmatranom u dodatku /3.1/ vrednostima $M_L=0$ i $M_S=0$ odgovaraju tri moguće determinante:

$$(np1+)(np\bar{1}-) \; ; \; (np0+)(np0-) \quad i \quad (np\bar{1}+)(np1-) \qquad /3.1/$$

Svaka od gornjih zagrada označava jednočestičnu funkciju stanja nepopunjene ljuske; prva dva broja n i p odgovaraju glavnom i orbitnom kvantnom broju, treći je projekcija orbitnog momenta na utvrdjenu osu, a četvrti odgovara projekciji spina. Negativne vrednosti projekcije orbitnog kvantnog broja su označene crtom iznad broja. Od cele determinante je, radi konciznosti, bilo dovoljno naznačiti samo dve jednočestične funkcije koje odgovaraju nepopunjenoj ljuski. Označimo determinante /3.1/ respektivno sa: Φ_1, Φ_2 i Φ_3. Nesumnjivo će i njihova linearna kombinacija imati iste vrednosti za M_L i M_S

$$\Phi = a\Phi_1 + b\Phi_2 + c\Phi_3 \qquad /3.2/$$

Ovde su a, b i c za sad neodredjene konstante. Ako smatramo Φ_1, Φ_2 i Φ_3 zadanim, možemo odrediti koeficijente a, b i c iz uslova stacionarnosti E'. Slejter je pokazao da je u mnogim slučajevima moguće dobiti izraz za E' ne odredjujući eksplicitno koeficijente a, b i c.

Neka su Φ_1, Φ_2 i Φ_3 normirane. Na osnovu jednočestične strukture determinanata sledi da su one i ortogonalne, nezavisno od oblika radijalnih faktora, jer je to uslovljeno ortogonalnošću uglovnih i spinskih delova. Sada napišemo izraz za E'

$$E' = \frac{\int \bar{\Phi} H \Phi \, d\tau}{\int \Phi^2 d\tau}$$

u prilogu /3.2/ je dato izračunavanje koje dovodi do relacije:

$$(a^2+b^2+c^2)E' = a^2 H_{11} + b^2 H_{22} + c^2 H_{33} + 2ab H_{12} + 2bc H_{23} + 2ac H_{13} \qquad /3.3/$$

gde je $H_{mn} = \int \bar{\Phi}_m H \Phi_n \, d\tau$ za m= 1,2,3 i n = 1,2,3

Da bismo odredili a, b i c, izvršimo parcijalnu varijaciju jednačine /3.3/ respektivno po a, b i c. Tada iz uslova stacionarnosti E' dobijemo, kao što je to učinjeno u prilogu /3.2/, sistem od tri homogene linearne algebarske jednačine.

$$\left.\begin{aligned} (H_{11}-E')a + H_{12}b + H_{13}c &= 0 \\ H_{12}a + (H_{22}-E')b + H_{23}c &= 0 \\ H_{13}a + H_{23}b + (H_{33}-E')c &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad /3.4/$$

Radi dobijanja netrivijalnog rešenja za Φ, isključićemo slučaj kada je a = b = c = o. To je ostvareno ako je determinanta sistema jednaka O.

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E' & H_{12} & H_{13} \\ H_{12} & H_{22}-E' & H_{23} \\ H_{13} & H_{23} & H_{33}-E' \end{vmatrix} = 0 \qquad /3.5/$$

Razvojem determinante dobija se jednačina trećeg stepena po

$$-(E')^3 + (H_{11}+H_{22}+H_{33})(E')^2 - ME' + N = 0 \qquad /3.6/$$

gde M i N predstavljaju polinome po H_{mn}, čiji eksplicitni izrazi ovde nisu od praktičnog značaja. Na osnovu opšteg svojstva determinanata suma sva tri rešenja jednačine /3.6/ se svodi na sumu dijagonalnih matričnih elemenata.

$$SUM.\ KOR.\ E' = H_{11} + H_{22} + H_{33} \qquad /3.7/$$

To je specijalan slučaj Slejterovog pravila " dijagonalnih suma ". Determinante /3.1/ su odgovarajuće stanjima triju raznih termova ^1S, ^1D i ^3P sa raznim energijama. Ukoliko je za neko stanje terma D odnosno terma P moguće funkciju napisati u obliku jedne determinante, lako je odgovarajuće vrednosti energije posebno izračunati kao u slučaju popunjenih ljuski. Tako preostaje da se iz /3.7/ odredi E' koje odgovara termu ^1S. Znači, odredili smo vrednost E' odgovarajuću termu ^1S, ne rešavajući kubnu jednačinu /3.6/ i ne odredjujući koeficijente a, b i c. Očigledno je da nije bilo neophodno izračunavati nedijagonalne matrične elemente H_{mn} / za m $\neq$ n /. Izloženi slučaj je specijalan u okviru opšteg Slejterovog tretmana.

Ako razmatramo sve determinante odgovarajuće datoj konfiguraciji / npr. svih petnaest koje odgovaraju $(np)^2$ konfiguraciji / i označimo proizvoljnu od njih sa Φ_A , tada će funkcija stanja u usvojenoj aproksimaciji imati oblik

$$\Phi = \sum a_A \Phi_A \qquad /3.8/$$

Formirajući izraz $\int \bar{\Phi} H \Phi d\tau$, uočavamo da su u njemu različiti od nule samo članovi kod kojih Φ_A i $\Phi_{A'}$ imaju iste vrednosti $M_L = \sum m_l$ i $M_S = \sum m_s$. Ukoliko primenimo Varijacioni princip na E' dobijemo sistem jednačina po neodredjenim koeficijentima a_1, a_2.... a_n analogan sistemu /3.4/

$$\begin{aligned} (H_{11}-E')a_1 + H_{12}a_2 + \cdots\cdots + \quad &= 0 \\ H_{12}a_1 + (H_{22}-E')a_2 + \cdots\cdots \quad &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots + (H_{nn}-E')a_n &= 0 \end{aligned} \qquad /3.9/$$

Ovde se matrica elemenata $H_{AA'}$ raspada na submatrice od kojih svaka odgovara po jednom paru / M_L, M_S/ date konfiguracije. Ukoliko postoje submatrice koje se sastoje iz jedne vrste i jedne kolone, onda one odgovaraju stanjima čije talasne funkcije imaju oblik jedne determinante, a to je analogno slučaju sa popunjenim ljuskama.

Suma dijagonalnih elemenata neke submatrice je, ustvari, suma elemenata oblika $\int \bar{\Phi}_A H \Phi_A d\tau$ koji odgovaraju istom paru $/M_L, M_S/$. Ukoliko odsustvuje magnetno polje, veličina E' za neki term /L,S/ ne zavisi od $/M_L$ i$M_S/$, tako da izraz za E' tog terma dobijamo iz sume dijagonalnih elemenata, kao što je to pokazano za ^1S term kod $(np)^2$ konfiguracije.

Ima slučajeva kada konfiguraciji odgovaraju dva ili više termova sa istim vrednostima /L,S/ i tada iz sume dijagonalnih matričnih elemenata nije moguće naći ovim metodom izraz za E' odgovarajući svakom termu posebno.

Racah[3] je dao opštiji metod od pravila "dijagonalne sume" i on rešava problem nalaženja izraza za E' svakog od termova koji odgovaraju istom paru /L,S/. Sam metod je prilično komplikovan jer počiva na složenom algebarskom formalizmu.

No, u najvećem broju praktičnih primera može nam korisno poslužiti pravilo "dijagonalne sume". Posmatrajmo slučaj kada se stanje nekog terma može pretstaviti jednom determinantom. Uočimo kakve se novosti javljaju u izrazu za E' datom preko te determinante. Radi uspešnijeg poredjenja sa slučajem konfiguracije sačinjene od popunjenih ljuski, analizirajmo sledeće integrale koji se ovde javljaju.

1. Integrali koji sadrže samo talasne funkcije popunjenih ljuski.

2. Integrali I u koje ulaze samo talasne funkcije ne popunjenih ljuski i integrali F i G u koje ulaze po jedna funkcija iz popunjenih ljuski a druga iz nepopunjenih. /3.10/

3. Integrali F i G u koje ulaze obe funkcije iz nepopunjenih ljuski.

Doprinos integrala prve vrste ne zavisi od oblika ne popunjenih ljuski. Integrali I iz druge grupe zavise samo od nepopunjene ljuske (nl) i imaju isti oblik kao i za funkcije popunjenih ljuski. Neka je α talasna funkcija jedne popunjene ljuske, $(n'l')$ a β druge, popunjene ili ne popunjene, onda sume integrala $\sum_\alpha \mathcal{J}(\alpha,\beta)$ i $\sum_\alpha \mathcal{K}(\alpha,\beta)$ ne zavise od kvantnih brojeva m_l i m_s funkcije β. Predpostavimo da ljuska (nl) sadrži $q(nl)$ zauzetih stanja a $(n'l')$, $q(n'l')$. Doprinos izrazu za E' koji odgovara interakciji ovih dveju ljuski jednak je doprinosu koji bi postojao da su obe ljuske popunjene, pomnoženom faktorom popunjenosti $q(nl)/2(2l+1)$ ljuske / nl /. Na osnovu toga, u slučaju jedne nepopunjene ljuske (nl), doprinos članova /3.10 .-2/ izrazu za E' je:

$$q(nl)\Big[I(nl)+\sum_{(n'l')\neq(nl)} q(n'l')F_0(nl,n'l')\Big]-\frac{q(nl)}{2(2l+1)}\Big[\sum_{(n'l'),k} B_{ll'k}\,G_k(nl,n'l')\Big] \qquad /3.11/$$

Koeficijenti $B_{ll'k}$ imaju ista značenja kao i u slučaju konfiguracija sa popunjenim ljuskama. Ukoliko ima više nepopunjenih ljuski, za svaku se dobije izraz oblika /3.11/. Integrali tipa /3.10.-3/ se razmatraju Racah-ovom[4] metodom i koeficijenti uz njih se odredjuju na osnovu zakonitosti slaganja momenata. Za slučaj konfiguracije sa samo jednom nepopunjenom ~~xxxxxxxxx-xxx~~ ljuskom (nl), doprinos integrala /3.10.-3/ izrazu za ima oblik:

$$-\sum_{k} A_{lk}\,F_k(nl,nl) \qquad /3.12/$$

gde su A_{lk} uopšteni koeficijenti odredjeni Racah-ovom metodom. Postoje tablice izračunatih koeficijenata za konfiguracije sa po jednom nepopunjenom ljuskom.

DIFERENCIJALNE JEDNAČINE ZA RADIJALNE TALASNE FUNKCIJE

Bavićemo se slučajem konfiguracija koje sadrže samo po jednu nepopunjenu ljusku (nl). Najpre ćemo postaviti jednačinu za radijalnu talasnu funkciju koja odgovara nepopunjenoj ljusci (nl). Oznaka $(n''l'')$ se odnosi na fiksiranu popunjenu ljusku, dok $(n'l')$ odgovara proizvoljnoj popunjenoj ljusci date konfiguracije. Jednačinu za radijalnu talasnu funkciju nepopunjene ljuske dobijamo iz zahteva da parcijalna varijacija E' po $P(nl,r)$ obezbedi stacionarnost E'. U tom smislu, od čitavog izraza za E', dovoljno je tačno poznavati onaj deo koji zavisi od $P(nl,r)$. Te članove smo već ranije dobili: /3.11/ i /3.12/. Već smo napomenuli da se izraz /3.11/ razlikuje od odgovarajućeg izraza za popunjenu ljusku jedino množiteljem $q(nl)/2(2l+1)$

ispred druge sume. Znači, i odgovarajuća varijacija po $P(n\ell,r)$ će se razlikovati samo u tome. Na osnovu priloga /2.5/3/ neposredno sledi da varijacija doprinosa /3.12/ ima vrednost:

$$-\frac{4}{r}\sum_{k} A_{\ell k} Y_k(n\ell,n\ell,r)\,P(n\ell,r)\,\delta P(n\ell,r) \qquad /3.13/$$

Podpuno analognim postupkom kao u odeljku 2, kod konfiguracija sa popunjenim ljuskama, ovde se množenjem uslova stacionarnosti sa $-\frac{1}{q(n\ell)}$ i pregrupisavanjem članova /postupak dat u prilogu /3.3// dobije:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}Y(n\ell,r)-\varepsilon_{n\ell,n\ell}-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]P(n\ell,r)=X(n\ell,r) \qquad /3.14/$$

gde je:

$$2Y(n\ell,r)=2N-\sum_{(n'\ell')}2q(n'\ell')Y_0(n'\ell',n'\ell',r)-2\left[q(n\ell)-1\right]Y_0(n\ell,n\ell,r)+$$
$$+\sum_{k}\frac{4A_{\ell k}}{q(n\ell)}Y_k(n\ell,n\ell,r) \qquad /3.15/$$

Sumiranje $\sum_{(n'\ell')}$ se odvija po svim popunjenim ljuskama a $\sum_k$ za $k>0$. Gornji koeficijenti $A_{\ell k}$ su, u opštem slučaju, različiti za razne termove koji odgovaraju istoj konfiguraciji, pa su i radijalne talasne funkcije odgovarajuće pojedinim termovima, različite.

Razmotrimo, sada, u čemu je doprinos nepopunjene lj.ske jednačini za radijalnu talasnu funkciju fiksirane popunjene ljuske $(n''\ell'')$. Iz /3.11/ i /3.12/ je jasno da su od interesa članovi:

$$q(n\ell)\left[q(n''\ell'')F_0(n\ell,n''\ell'')-\frac{1}{2(2\ell+1)}\sum_{k}B_{\ell\ell' k}G_k(n\ell,n''\ell'')\right] \qquad /3.16/$$

Razlika od članova koji bi odgovarali popunjenim ljuskama $(n\ell)$ i $(n''\ell'')$ je samo u faktoru $q(n\ell)/2(2\ell+1)$ pred sumom. Kako taj član ulazi u izraz za $X(n\ell,r)$, to se u njemu i pojavljuje razlika u odnosu na jednačinu koja odgovara konfiguraciji popunjenih ljuski, jer svaki član koji potiče od $(n\ell)$ ima faktor $q(n\ell)/2(2\ell+1)$. Potencijalni član $Y(n''\ell'',r)$ je isti kao i u slučaju popunjenih ljuski.

Primetimo da kada imamo konfiguraciju sa dve ili više nepopunjenih ljuski, članovi u izrazu za E' koji zavise od dve nepopunjene ljuske su oblika $G_k(n\ell, n'\ell')$ a oni ulaze u funkciju $X(n\ell, r)$. Funkcija $Y(n\ell, r)$ ima uz članove koji potiču od nepopunjenih ljuski odgovarajuće faktore $q(n\ell)/2(2\ell+1)$.

Postoje specijalni slučajevu konfiguracija sa nepopunjenim ljuskama za koje izneto opšte razmatranje dovodi do znatno pojednostavljenih jednačina. Naročito jednostavan slučaj imamo kod konfiguracija koje se sastoje iz popunjenih ljuski i povrh njih, jedne ljuske sa samo jednim elektronom. Tada u funkciji $Y(n\ell, r)$ odpadaju svi članovi oblika $Y_k(n\ell, n\ell)$. Tako Fokova jednačina dobija oblik:

$$\left\{\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r}\left[N - \sum_{(n'\ell')} q(n'\ell')Y_0(n'\ell', n'\ell', r)\right] - \varepsilon_{n\ell, n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right\} P(n\ell, r) = X(n\ell, r) \qquad /3.17/$$

Kako koeficijenti uz $P(n\ell, r)$ ne sadrže izraze zavisne od $P(n\ell, r)$ to je jednačina /3.17/ strogo linearna u odnosu na $P(n\ell, r)$ što pruža znatnu olakšicu u njenom rešavanju.

Istaknimo ovde jednu vrlo važnu činjenicu: naime, kada postavimo jednačine za radijalne talasne funkcije konfiguracija sa nepopunjenim ljuskama, način njihovog rešavanja je potpuno isti kao i u slučaju konfiguracija sa samo popunjenim ljuskama.

FUNKCIJE DISKRETNIH POBUDJENIH STANJA ATOMA(G)

Elektron koji u aktu apsorpcije primi energiju i iz osnovnog stanja predje u neko više, pobudjeno stanje, nastavlja da se kreće u polju jona sa preostalih N-1 elektrona. Odlaskom elektrona iz prvobitno popunjene ljuske nastaje "rupa" i ljuska prestaje da bude popunjena. Funkcija stanja pobudjenog elektrona ne zavisi samo od njegovog orbitnog momenta i projekcije orbitnog momenta na stalnu osu /l i m /, već i od porekla pobudjenog elektrona, to jest, od položaja "rupe".

Strogo razmatrano, atom sa pobudjenim elektronom ima konfiguraciju koja se sastoji iz popunjenih i barem dve nepopunjene ljuske. Jedna nepopunjena ljuska je ona koja pobudjivanjem izgubi elektron, a druga je ona što primi pobudjeni elektron. Na osnovu opšteg prikaza datog u odeljku /3/ o konfiguracijama sa nepopunjenim ljuskama, podpuna talasna funkcija jednog atoma u diskretnom pobudjenom stanju je:

$$\Phi^{N}_{LS_i M_L M_S} = \sum_{m_i s_i} C^{L}_{m_i m} C^{S}_{s_i s} \Phi_{\varepsilon i}$$

Ovde indeksi L, S, M i Ms označavaju respektivno; ukupan orbitni moment atoma, ukupan spinski moment, projekciju ukupnog orbitnog i projekciju ukupnog spinskog momenta atoma. $\Phi_{\varepsilon i}$ je Slejterova determinanta koja se razlikuje od one što odgovara osnovnom stanju atoma po tome što je funkcija stanja "rupe" / φ_i / zamenjena talasnom funkcijom φ_ε odredjenog pobudjenog stanja. Dalje, m_i i s_i su projekcije orbitnog i spinskog momenta "rupe" a m i s , odgovarajuće vrednosti pobudjenog elektrona.

Koeficijenti $C^{L}_{m_i m}$ i $C^{S}_{s_i s}$ su nastali slaganjem momenata Racah-ovom metodom i odgovarajući su koeficientima a, b i c / vidi /3.2 / upotrebljenim u opštem razmatranju konfiguracija sa nepopunjenim ljuskama. Sumiranje u /4.1/ se odvija po svim mogućim funkcijama stanja ljuske iz koje potiče pobudjeni elektron. To je zbog činjenice da sva stanja date ljuske mogu biti na isti način pobudjena, pa ni jedno u odnosu na ostala nema prioritet.

Kada nam je zadata konfiguracija pobudjenog atoma, mi najpre konstruišemo talasnu funkciju /4.1/, pa onda iz pravila " diagonalnih suma " odredimo vrednost energije.

Ovakav put odredjivanja funkcija pobudjenih stanja je isuviše komplikovan i ne koristi rezultate Hartri Fokove aproksimacije za osnovno stanje sa kojima već raspolažemo.

Predpostavimo da je reč o pobudjenom atomu čije jednočest. funkcije osnovnog stanja u Hartri Fokovoj aproksimaciji poznajemo.

Za osnovno stanje atoma Hartri-Fokova jednačina za proizvoljnu jednočestičnu funkciju stanja $\Psi_n(\vec{r})$ ima oblik

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2}-\frac{Z}{r}+\sum_{j=1}^{N}\int\frac{d\vec{r}'\,\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right)\Psi_n(\vec{r})-\sum_{j=1}^{N}\delta(s_j,s_n)\int\frac{d\vec{r}'\,\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\Psi_j(\vec{r})=$$

$$=\mathcal{E}_n\Psi_n(\vec{r}) \qquad /4.2/$$

Ukoliko u gornju jednačinu stavimo $j=n$, što bi fizički odgovaralo interakciji elektrona sa samim sobom, odgovarajući sabirci u prvoj i drugoj sumi će se potrti. Na taj način, svaki elektron osnovnog stanja atoma je posmatran u polju jezgra i preostalih N-1 elektrona.

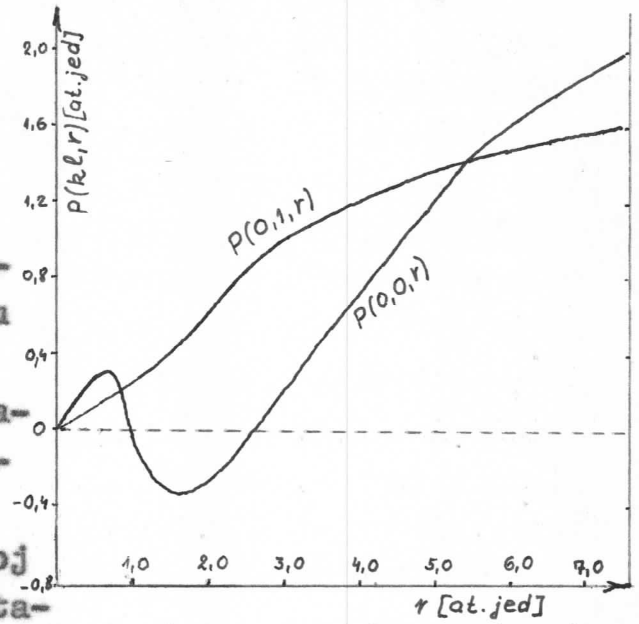
Ukoliko napišemo analognu Fokovu jednačinu koja će odredjivati funkcije pobudjenih stanja atoma u polju jezgra i svih N fiksiranih funkcija osnovnog stanja koje su date u HF aproksimaciji, neće dolaziti do potiranja članova kao u /4.2/ jer je sada $\Psi_n(\vec{r})$ različita od svih $\Psi_j(\vec{r})$ osnovnog stanja. Dakle, ovde će pobudjeno stanje biti posmatrano u polju jezgra i svih N elektrona osnovnog stanja.

Kelly[7] je izvršio izračunavanja pobudjenih stanja u potencijalu koji potiče od jezgra i svih N elektrona osnovnog stanja za Be. Konfiguracija osnovnog stanja Be je Be; $(1s)^2(2s)^2$

Fokova jednačina /4.2/ kada se izvrši integracija po uglovnim promenljivim biva svedena na oblik:

$$\frac{d^2P(nl,r)}{dr^2}=\frac{l(l+1)}{r^2}P(nl,r)+2V(r)P(nl,r)-2\varepsilon P(nl,r) \qquad /4.3/$$

gde je $\frac{1}{r}P(nl,r)$ radijalni deo funkcije pobudjenog stanja, $V(r)$ je HF potencijal N elektrona i potencijal polja jezgra, ε - energija pobudjenog stanja. Za $\varepsilon = 0$ / granica diskretnog i kontinualnog spektra / ponašanje funkcije P/$k\,l,r$ / odredjuje broj diskretnih stanja pri vrednosti angularnog momenta i pri potencijalu V/r /. Na slici su date funkcije P/0,0,r/ i P/0,1,r / u slučaju berilijuma.



k-odgovara glavnom kvantnom broju u slučaju kontinualnog spektra

Kako funkcija P/0,0,r / ima dve nule isključujući onu za r =0, to tim nulama odgovaraju dve diskretne funkcije stanja, a ostale leže u kontinuiranom spektru. Te dve diskretne funkcije su u stvari P$(1s,r)$ i P$(2s,r)$ osnovnog stanja, a pobudjenim stanjima odgovara kontinuum. Funkcija P/0,1,r / ima monoton rast u celoj oblasti definisanosti i njoj ne odgovara ni jedno diskretno stanje.

Istraživanja su pokazala da, ukoliko u polju neutralnog atoma ima diskretnih nivoa izvan popunjenih stanja, njihov broj je mali. Takvi slučajevi se javljaju kod atoma halogenih elemenata i time se kod njih i objašnjava nastajanje negativnih jona, jer jedan strani elektron zaposedne neko od tih diskretnih stanja.

Eksperimenti su pokazali da pobudjeni atomi imaju diskretne nivoe koji se zgušnjavaju i pri ε =0 prelaze u kontinuum. Sledi zaključak da potencijal neutralnog atoma ne može biti korišćen za izračunavanja pobudjenih stanja atoma. "Nestanak" jednog elektrona iz osnovnog stanja dao je ideju da se pobudjena stanja razmatraju u polju jezgra i preostalih N-1 elektrona, čije funkcije stanja su fiksirane i produkt su Hartri - Fokovog približenja.

Prva uspešna provera ovakvog pristupa bila je izvedena izračunavanjem pobudjenih stanja neutralnog berilijuma. Ukoliko je pobudjen jedan elektron iz / $2s$ / ljuske, jednačine za pobudjena stanja $\Psi_n(\vec{r})$ imaće oblik:

$$-\frac{\nabla^2}{2}\Psi_n(\vec{r})-\frac{Z}{r}\Psi_n(\vec{r})+2\int d\vec{r}\,'\frac{\Psi_{1s}^*(\vec{r}\,')\Psi_{1s}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\Psi_n(\vec{r})+\int d\vec{r}\,'\frac{\Psi_{2s}^*(\vec{r}\,')\Psi_{2s}(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\Psi_n(\vec{r})-$$
$$-\int d\vec{r}\,'\frac{\Psi_{1s}^*(\vec{r}\,')\Psi_n(\vec{r}\,')}{|\vec{r}-\vec{r}\,'|}\Psi_{1s}(\vec{r})=\mathcal{E}_n\Psi_n(\vec{r}) \qquad /4.4/$$

Ukoliko umesto $\Psi_{1s}(\vec{r})$ i $\Psi_{2s}(\vec{r})$ u jednačinu /4.4/ smenimo HF orbitale osnovnog stanja i rešimo je, dobićemo skup ortogonalnih stanja $\Psi_n(\vec{r})$ medju kojima i $\Psi_{1s}(\vec{r})$ i $\Psi_{2s}(\vec{r})$. Rešenje $\Psi_{2s}(\vec{r})$ jednačine se poklapa sa rešenjem HF $\Psi_{2s}(\vec{r})$ za osnovno stanje, dok se $\Psi_{1s}(\vec{r})$ iz /4.4/ razlikuje od HF $\Psi_{1s}(\vec{r})$. Ta razlika je mala i pojavljuje se na trećem decimalnom mestu. Kod berilijuma je bazis ovako dobijenih funkcija pobudjenih stanja korišćen za izračunavanje korelacionih efekata po BG / Brueckner - Goldston / teoriji i dobijeni su odlični rezultati.

DISKRETNA POBUDJENA STANJA NEUTRALNOG KISEONIKA /8/

Razmotrimo, sada, i slučajeve pobudjenih stanja neutralnog atoma kiseonika. Predpostavimo da je pobudjen jedan elektron iz / $2s$ / ljuske. Tada skup jednačina koje odredjuju stanja sa vrednošću ℓ =0 ima opšti vid:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}-\frac{8}{r}\right)P(n0,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P(n0,r)-\int_0^\infty dr'P(1s,r')P(n0,r')U_0(r,r')P(1s,r)+$$
$$+\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P(n0,r)+4\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P(n0,r)-\frac{2}{3}\int_0^\infty dr'P(2p,r')P(n0,r')U_1(r,r')P(2p,r)=$$
$$=\mathcal{E}_{n0}P(n0,r)+\mathcal{E}_{1s,n0}P(1s,r)+\mathcal{E}_{2s,n0}P(2s,r)+\mathcal{E}_{2p,n0}P(2p,r)$$

gde je $n\neq 1,2$ a $U_k(r,r')$ je definisano ranije relac./2.16/ /4.5/

SA HF $P(n\ell,r)$ OZNAČAVAMO FUNKCIJE OSNOVNOG stanja date u Hartri - Fokovoj aproksimaciji

Tako bi strogo trebalo da izgleda jednačina sa nedijagonalnim parametrima. Pojava nedijagonalnih parametara je uslovljena neortogonalnošću funkcija pobudjenih stanja i HF funkcija osnovnog stanja. Ta dva skupa funkcija su neortogonalna zbog činjenice da su to, u stvari, svojstvene funkcije dvaju različitih operatora. Kako su nedijagonalni parametri obično mali, radi uprošćenja izračunavanja, u početku ih izjednačavamo sa nulom. No, ima slučajeva kada oni nisu mali i njihov doprinos se suštinski odražava na sve rezultate. O podešavanju nedijagonalnih parametara biće reči u odeljku o rešavanju jednačina za pobudjena stanja.

U jednačini /4.5/ su $P(1s,r)$, $P(2s,r)$ i $P(2p,r)$ već poznate Hartree-Fock-ove orbitale osnovnog stanja. Ukoliko se pomoću /4.5/ izračuna $P(2s,r)$, ona se poklapa sa HF rešenjem za osnovno stanje, dok se na isti način izračunata $P(1s,r)$ malo razlikuje od odgovarajućeg rešenja za osnovno stanje u HF aproksimaciji.

U prilogu 4. data je tabela u kojoj su uporedjene vrednosti radijalnih funkcija osnovnog stanja izračunate u HF aproksimaciji, i vrednosti istih funkcija, ali izračunate pomoću jednačine /4.5/. Odstupanja u vrednostima $P(1s,r)$ se pojavljuju tek na trećoj decimali. Medjutim, odgovarajuće vrednosti energije se značajnije razlikuju. Energija koja se dobije rešavanjem jednačine /4.5/ iznosi:

$$\varepsilon_{1s} = -\ 21{,}726 \text{ at.jed.} \qquad /\ 1 \text{ at.jed.} = 27{,}21 \text{ eV}\ /$$

Vrednost koju daje HF metod je:

$$^{HF}\varepsilon_{1s} = -\ 20{,}669 \text{ at.jed.}$$

Objasnimo ovu razliku analizirajući konkretne jednačine. U opšti oblik /4.5/ zamenimo $P(n\sigma,r)$ sa $P'(1s,r)$. Prim. gore ukazuje da ovu radijalnu funkciju treba razlikovati od HF $P(1s,r)$ koja takodje figuriše u jednačini, ali bez prim-a. Imajući to u vidu, dobijamo:

$$\begin{aligned}&\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}-\frac{8}{r}\right)P'(1s,r) + 2\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P'(1s,r) - \int_0^\infty dr'P(1s,r')P'(1s,r')U_0(r,r')P(1s,r) + \\ &+\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P'(1s,r) + 4\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P'(1s,r) - \\ &-\frac{2}{3}\int_0^\infty dr'P(2p,r')P'(1s,r')U_1(r,r')P(2p,r) = \varepsilon'_{1s}P'(1s,r) \qquad (4.6)\end{aligned}$$

Ako na osnovu opšteg izraza za Fokove jednačine /2.40/ napišemo jednačinu za $P(1s,r)$, ona će imati oblik:

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}-\frac{8}{r}\right)P(1s,r)+\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P(1s,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P(1s,r)-$$
$$-\int_0^\infty dr'P(1s,r')P(2s,r')U_0(r,r')P(2s,r)+4\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P(1s,r)-$$
$$-\frac{2}{3}\int_0^\infty dr'P(2p,r')P(1s,r')U_1(r,r')P(2p,r)=\varepsilon_{1s}P(1s,r) \qquad /4.7/$$

Vidi se da u jednačini /4.6/ potencijal sadrži dvostruku direktnu interakciju / drugi sabirak / i jednu interakciju izmene / treći sabirak / sa uvrštenim HF $P(1s,r)$ stanjem, zatim jednu direktnu interakciju sa HF $P(2s,r)$ stanjem kao i interakcije sa HF $P(2p,r)$ i jezgrom.

Medjutim, interakcija izmene $-\int_0^\infty dr'P(1s,r')P'(1s,r')U_0(r,r')P(1s,r)$ je vrlo bliska direktnoj interakciji $\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P'(1s,r)$ pa ih možemo potreti u jednačini /4.6/

Kada nakon te opaske uporedimo jednačine /4.6/ i /4.7/, vidimo da one imaju odgovarajuće članove istog reda veličine / čak vrlo približnih vrednosti /, osim što u jednačini /4.7/ egzistira dvostruki član direktne interakcije sa $P(2s,r)$ stanjem i negativni član izmene sa $P(2s,r)$ stanjem za razliku od jednačine /4:6/ u kojoj je prvi član jednostruk a drugog nema. No, kako je član direktne interakcije mnogo veći od člana izmene, to je ukupan potencijal u /4.7/ pozitivniji, pa je i vrednost HF veća.

Za slučaj $\ell = 1$, radijalna jednačina pobudjenih stanja je sledećeg oblika:

$$\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dr^2}-\frac{2}{r^2}\right)-\frac{8}{r}\right]P(n1,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P(n1,r)-$$
$$-\frac{1}{3}\int_0^\infty dr'P(1s,r')P(n1,r')U_1(r,r')P(1s,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P(n1,r)-$$
$$-\frac{1}{3}\int_0^\infty dr'P(2s,r')P(n1,r')U_1(r,r')P(2s,r)+3\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P(n1,r)-$$
$$-\frac{3}{50}\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_2(r,r')P(n1,r)-\frac{6}{25}\int_0^\infty dr'P(2p,r')P(n1,r')U_2(r,r')P(2p,r)=$$
$$=\varepsilon_{n1}P(n1,r) \qquad /4.8/$$

Pomoću ove jednačine računamo stanja u polju neutralnog kiseonika kome je pobudjen jedan / $2p$ / elektron.

Često je poželjno izračunavati pobudjena stanja kiseonikovog atoma za $\ell > 1$ u Hartri - Fokovom polju osnovnog stanja iz koga je udaljen / pobudjen / jedan /$2p$/ elektron. Za takva stanja je odredjivanje koeficienata α_k i β_k nešto komplikovanije.

Za $\ell = 2$ jednačina za radijalne funkcije pobudjenih stanja ima oblik:

$$\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{6}{r^2}\right)-\frac{8}{r}\right]P(n2,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P(n2,r)-\frac{1}{5}\int_0^\infty dr'P(1s,r')P(n2,r')U_2(r,r')P(1s,r)+$$
$$+2\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P(n2,r)-\frac{1}{5}\int_0^\infty dr'P(2s,r')P(n2,r')U_2(r,r')P(2s,r)+$$
$$+3\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P(n2,r)-0{,}11\int_0^\infty dr'P(2p,r')P(n2,r')U_2(r,r')P(2p,r)=\varepsilon_{n2}P(n2,r) \qquad /4.9/$$

Za $\ell = 3$, $P(n3,r)$ su odredjene iz:

$$\left[\frac{1}{2}\left(-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{12}{r^2}\right)-\frac{8}{r}\right]P(n3,r)+2\int_0^\infty dr'P^2(1s,r')U_0(r,r')P(n3,r)-\frac{1}{7}\int_0^\infty dr'P(1s,r')P(n3,r')U_3(r,r')P(1s,r)+$$
$$+2\int_0^\infty dr'P^2(2s,r')U_0(r,r')P(n3,r)-\frac{1}{7}\int_0^\infty dr'P(2s,r')P(n3,r')U_3(r,r')P(2s,r)+$$
$$+3\int_0^\infty dr'P^2(2p,r')U_0(r,r')P(n3,r)-0{,}1\int_0^\infty dr'P(2p,r')P(n3,r')U_2(r,r')P(2p,r)=\varepsilon_{n3}P(n3,r) \qquad /4.10/$$

Primena ovih jednačina dovela je do rešenja koja se dobro saglašavaju sa eksperimentalnim rezultatima. Jednačina /4.5/ rešena po $P(1s,r)$ daje rezultate koji čak pokazuju izvanredno slaganje sa analitičkim rešenjem Hartree - Fock-ovih jednačina koje su za ovaj slučaj izveli Bagus i Rothman. Rešenja su se razlikovala u ciframa na četvrtom decimalnom mestu.

– U ovom odeljku jednačine za funkcije stanja nisu izražavane preko pomoćnih funkcija $Y(n\ell,n'\ell',r)$, već su dati njihovi eksplicitni oblici, radi lakšeg poredenja pojedinih članova.

NUMERIČKO REŠAVANJE HARTREE-FOCK-OVIH JEDNAČINA[6]

Istaknimo odmah da procedura rešavanja Fock-ovih jednačina u principu ima istu formu, bez obzira da li su Fock-ove jednačine napisane za konfiguraciju osnovnog stanja ili diskretnog pobudjenog stanja. Razlike se javljaju u numeričkim koeficijentima α_{llk} i $\beta_{ll'k}$ koji zavise od konfiguracije, kao i u pojavi nedijagonalnih parametara $\varepsilon_{nl,n'l}$ u slučaju pobudjenih stanja. Sve te razlike su takve da diferencijalne jednačine koje treba rešiti zadržavaju isti oblik. Ukoliko u diferencijalnoj jednačini za pobudjeno stanje:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}Y(nl,r)-\varepsilon_{nl,nl}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r)=X(nl,r)+\sum_{n'(n'\neq n)}\varepsilon_{nl,n'l}P(n'l,r)$$

uvedemo koncizne oznake

$$-\frac{2}{r}Y(nl,r)+\varepsilon_{nl,nl}+\frac{l(l+1)}{r^2}=F(nl,r) \qquad /5.1/$$

$$X(nl,r)+\sum_{n'(n'\neq n)}\varepsilon_{nl,n'l}P(n'l,r)=Q(nl,r) \qquad /5.2/$$

tako da dobijemo:

$$\frac{d^2P(nl,r)}{dr^2}=F(nl,r)P(nl,r)+Q(nl,r) \qquad /5.3/$$

Pri rešavanju ovih jednačina koristimo se numeričkim metodama koje su pogodne za rad sa automatskim elektronskim računarima. Jasno je da numeričke metode daju približna rešenja. Medjutim, kako i sam Hartree - Fock-ov metod ne daje tačan opis sistema, nema smisla ni insistirati na egzaktnom rešavanju Fock-ovih jednačina.

Iz fizičke prirode radijalnih talasnih funkcija je jasno da moraju zadovoljavati sledeće granične uslove:

$$P(nl,0)=P(nl,\infty)=0$$

Eksponencijalno opadanje funkcije P $/nl,r/$ kad daje za pravo da se pri numeričkom rešavanju uzme u razmatranje samo konačan interval njene promene. Praktično, sve bitno što se dogadja sa funkcijom P $/nl,r/$ dogadja se u intervalu promene r od 0 do nekoliko desetina r_0 / gde je r_0 Bohr-ov radijus /.

Bitna karakteristika koja odlikuje rešavanje Fock-ove jednačine za pobudjeno stanje od odgovarajuće jednačine za osnovno stanje sastoji se u sledećem: za osnovno stanje je potrebno rešiti sistem od onoliko jednačina koliko ljusaka ima data konfiguracija. Rešavanje teče iterativnim metodom. Predpostave se početni oblici svih funkcija i zamene u izraze za $Y(nl,r)$ i $X(nl,r)$ i reše se jednačine. Novodobijene funkcije se ponovo uvrste kao početne i sve teče ispočetka. Iteracija traje sve dok " neusaglašenost ",to jest razlika poslednjeg i njemu predhodećeg rešenja ne bude manja od zadatog malog broja.

Pri odredjivanju funkcije diskretnog pobudjenog stanja ne rešavamo sistem, već samo jednu diferencijalnu jednačinu i u izraze $Y(nl,r)$ i $X(nl,r)$ zamenjujemo već izračunate funkcije osnovnog stanja, i za vreme izračunavanja smatramo ih fiksiranim. Odsustvom samousaglašavanja proces izračunavanja funkcije pobudjenog stanja je znatno ubrzan.

Prva poteškoća koju treba otkloniti pri rešavanju jednačine /5.3/ je singularitet za $r=0$. Uvodeći smenu

$$\rho = ar + b\ln r \qquad /5.4/$$

otklanjamo ovu smetnju i za $r \to 0$ možemo uzimati ekvidistantne korake po ρ a da se ne dosegne do nule. Pokažimo da je smenom /5.4/ očuvan karakter ponašanja funkcije P $/nl,r/$. Pri $r \to \infty$, ρ se ponaša kao r pa se P $/nl,\rho/$ ponaša kao P $/nl,r/$. Za $r \to 0$, P $/nl,r/ \sim r^{l+1}$. Drugim rečima P $/nl,\rho/ \underset{\substack{r\to 0\\ \rho\to -\infty}}{\sim} e^{(l+1)\rho}$ eksponencijalno opada.

Da bi nakon smene /5.4/ jednačina /5.3/ sačuvala formu, uvodimo novu funkciju.

$$f(nl,\rho) = \sqrt{\frac{ar+b}{r}}\,P(nl,r) \quad ; \quad r = r(\rho) \qquad /5.5./$$

Smenom P $/nl,r/$ u /.5.3/ dobijamo:

$$\frac{d^2 f(nl,\rho)}{d\rho^2} = F^*(nl,\rho)\,f(nl,\rho) + Q^*(nl,\rho) \qquad /5.6/$$

gde je: $$F^*(n\ell,\rho)=\frac{1}{(ar+b)^2}\left[\frac{b(ar+\frac{b}{4})}{(ar+b)^2}+r^2F(n\ell,r)\right]$$

$$Q^*(n\ell,\rho)=\left(\frac{r}{ar+b}\right)^{3/2}Q(n\ell,r) \qquad /5.7/$$

Odredjivanje funkcija $F^*/n\ell,\rho$ / i $Q^*/n\ell,\rho$ / se, u stvari, sastoji u rešavanju sistema simultanih diferencijalnih jednačina /2.29/ i /2.30/ koje posle smene promenljivih /5.4/ postaju:

$$\frac{d}{d\rho}Z_k(n\ell,n'\ell';\rho)=-\frac{k}{ar+b}Z_k(n\ell,n'\ell';\rho)+\frac{r^2}{(ar+b)^2}f(n\ell,\rho)f(n'\ell';\rho)$$

$$\frac{d}{d\rho}Y_k(n\ell,n'\ell';\rho)=\frac{k+1}{ar+b}Y_k(n\ell,n'\ell';\rho)-\frac{2k+1}{ar+b}Z_k(n\ell,n'\ell';\rho) \qquad /5.8/$$

Da bismo rešili dobijeni sistem jednačina, zamenimo beskonačan interval promene ρ, konačnim $\rho_- \leqslant \rho \leqslant \rho_+$
Uzima se da je $b = 1$ i $\rho_- \cong 10^{-4} r_0$. Koeficijent a se odredi iz formule:

$$a=\frac{1}{r_+}(\rho_+ - b\ln r_+)$$

Za $r_+ = 60\, r_0$, $a \approx 0{,}5$

Kako pri $\rho \to -\infty$, $Z_k(n\ell,n'\ell';\rho)$ opada znatno brže nego $f(n\ell,\rho)$, možemo staviti da je:

$$Z_k(n\ell,n'\ell';\rho_-)=0$$

S druge strane je:

$$Y_k(n\ell,n'\ell';\rho_+)=Z_k(n\ell,n'\ell';\rho_+)$$

Ukoliko se cela oblast promene ρ podeli na konačan broj jednakih intervala dužine h, onda će medju vrednostima traženih funkcija i njihovih prvih izvoda u trima susednim tačkama vredeti sledeće relacije:

$$Z_m = Z_{m-1}+\frac{h}{12}\left(5Z'_m+8Z'_{m-1}-Z'_{m-2}\right) \qquad /5.9/$$

$$Y_m = Y_{m+1}-\frac{h}{12}\left(5Y'_m+8Y'_{m+1}-Y'_{m+2}\right) \qquad /5.10/$$

Primenom ovih numeričkih obrazaca na jednačine /5.8/

dobijamo:
$$Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_m) = \frac{1}{1+\frac{5k\ell}{12(ar_m+b)}}\left\{Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m-1}) + \frac{h}{12}\left[8Z'_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m-1}) - Z'_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m-2}) + \frac{5r_m^2}{(ar_m+b)^2} f(n\ell, \rho_m) f(n'\ell', \rho_m)\right]\right\} \qquad /5.11/$$

$$Y_k(n\ell, n'\ell', \rho_m) = \frac{1}{1+\frac{5h(k+1)}{ar_m+b}}\left\{Y_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m+1}) - \frac{h}{12}\left[8Y'_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m+1}) - Y'_k(n\ell, n'\ell', \rho_{m+2}) - \frac{5(2k+1)}{ar_m+b} Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_m)\right]\right\} \qquad /5.12/$$

Iz ovih izraza odredjuju se $Z_k(n\ell, n'\ell', \rho)$ i $Y_k(n\ell, n'\ell', \rho)$ pri graničnim uslovima:

$$Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_{-1}) = Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_{-2}) = 0 \quad ; \quad (\rho_{-1} = \rho_{-} - h)$$

i

$$Y_k(n\ell, n'\ell', \rho_{N+2}) = Y_k(n\ell, n'\ell', \rho_{N+1}) = Z_k(n\ell, n'\ell', \rho_{N+1})^{(*)} \quad ; (\rho_N \equiv \rho_+)$$

Ako zadamo izvesnu vrednost parametra $\varepsilon_{n\ell, n\ell}$ lako dobijamo funkciju $F^*/ n\ell, \rho$ / i $Q^*/ n\ell, \rho$ /. U prvoj iteraciji izraz Q^* / $n\ell, \rho$ / ne sadrži nedijagonalne parametre jer, radi jednostavnosti, uzimamo da su nule. U sledećim iteracijama ti parametri se odredjuju iz integrala " prekrivanja " i uvršćuju se u Q^* / $n\ell, \rho$ /.

REŠAVANJE FOCK-OVE JEDNAČINE METODOM NUMEROVA

Sada pristupimo rešavanju diferencijalne jednačine drugog reda /5.6/. Vrlo pogodan za rešavanje ovog tipa diferencijalnih jednačina je metod Numerova[9]. Izvodjenje koje je dato u prilogu /5.1/ dovodi do približne formule.

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12}\left(f''_{i+1} + 10f''_i + f''_{i-1}\right) \qquad /5.13/$$

Greška koja se čini primenom metoda Numerova je mala veličina čiji je red / h^4 /. Primenjena na jednačinu /5.6/ relacija /5.13/ daje: /Prilog 5.2/

$$f(n\ell, \rho_{i+1}) M_{i+1} - 2f(n\ell, \rho_i) N_i + f(n\ell, \rho_{i-1}) M_{i-1} = \lambda_i \qquad /5.14/$$

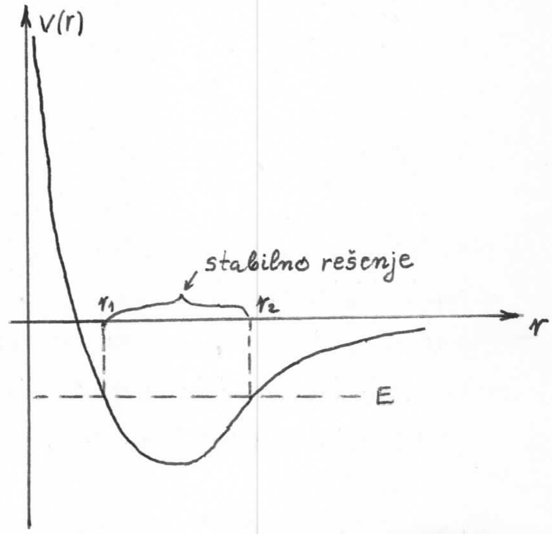
gde je:

$$M_i = 1 - \frac{h^2}{12} F^*(nl, \rho_i)$$

$$N_i = 1 + \frac{5}{12} h^2 F^*(nl, \rho_i) \qquad /5.15/$$

$$\lambda_i = \frac{h^2}{12}\left[Q^*(nl, \rho_{i+1}) + 10\,Q^*(nl, \rho_i) + Q^*(nl, \rho_{i-1})\right]$$

Kako funkcija $F^*/nl,\rho/$ predstavlja potencijalni član, preciznije, odgovara razlici $E - V/r/$, to ona u dvema tačkama menja znak. Ovo postaje razumljivije kada se vidi kvalitativni grafik:



Tačke u kojima potencijalni član menja znak su ρ_1, i ρ_2. Tamo gde je $F^*/nl,\rho/ < 0$ jednačina /5.6/ ima stabilno rešenje. Sa slike je jasno da je to interval $[\rho_1; \rho_2]$. U intervalu $[\rho_-; \rho_1]$ rešenje jednačine /1.6/ eksponencijalno raste, u $[\rho_1; \rho_2]$ ima oscilatoran oblik i u $[\rho_2; \rho_+]$ eksponencijalno opada.

Da bi se obezbedila stabilnost rešenja, izračunavanje funkcije $f(nl,\rho)$ u gornjim intervalima vrši se na razne načine. Rešenje u intervalu $[\rho_-; \rho_1]$ se nalazi metodom " progonki ", primenom na jednačinu /5.14/. Neka je interval $[\rho_-; \rho_1]$ podeljen na N_1 jednakih delova dužine h pa je $\rho_i = \rho_- + ih$; $i = 1, 2, \cdots N_1$. Koristeći početni uslov $f(nl,\rho_-) = 0$, u jednačini /5.14/ je moguće eliminisati jednu od tri nepoznate veličine i taj postupak se induktivno uopštava i dovodi do relacije:

$$f(nl,\rho_i) = V(i,i+1)\, f(nl,\rho_{i+1}) + U(i,i+1) \qquad /5.16/$$

gde su:

$$V(i,i+1) = \frac{M_{i+1}}{2N_i - M_{i-1} V(i-1,i)}$$

$$/5.17/$$

$$U(i,i+1) = \frac{M_{i-1}\, U(i-1,i) - \lambda_i}{2N_i - M_{i-1} V(i-1,i)}$$

Veličine $V/i, i+1/$ i $U/i, i+1/$ se izražavaju na osnovu rekurentnih formula /5.17/ uz početne uslove:

$$U(0,1) = 0 \quad i \quad V(0,1) = 0$$

To izračunavanje teče sve do tačke ρ_1 . Ako je poznata vrednost funkcije $f(n\ell,\rho_1)$, na osnovu jednačine /5.17/ mogu se odrediti sve vrednosti $f(n\ell,\rho)$ u $[\rho_- ; \rho_1]$ idući s desna u levo. Pošto se talasna funkcija može normirati, izbor $f(n\ell,\rho_1)$ može biti proizvoljan i najčešće se uzima jedinica.

U oblasti $[\rho_1 ; \rho_2]$ jednačina /5.6/ ima stabilno rešenje. Stabilnost rešenja se ogleda u tome što greške oscilatornog dela funkcije nemaju isti, već suprotni znak, pa se u procesu integracije ne nagomilavaju, već se potiru. Metod Numerova daje u ovoj oblasti rešenja:

$$f_{i+1} = \frac{2N_i f_i - M_{i-1} f_{i-1} + \lambda_i}{M_{i+1}} \qquad /5.18/$$

Rešenja u oblasti $[\rho_1 ; \rho_2]$ označavaćemo sa $f^{0}(\rho)$

U intervalu ~~se~~ $[\rho_2 , \rho_+]$ rešenje se opet nalazi metodom " progonki ". Ali, kako se granični uslov ovde javlja na desnoj granici, " progonka " ide obrnutim poretkom / vrednosti $f(n\ell,\rho)$ se odredjuju u smeru rašćenja ρ/

$$f_{i+1} = \tilde{U}(i-1,i) + \tilde{V}(i-1,i) f_i \qquad /5.19/$$

gde su:

$$\tilde{V}(i-1,i) = \frac{M_{i-1}}{2N_i - M_{i+1}\tilde{V}(i+1,i)}$$

$$\tilde{U}(i-1,i) = \frac{M_{i+1}\tilde{U}(i+1,i) - \lambda_i}{2N_i - M_{i+1}\tilde{V}(i+1,i)} \qquad /5.20/$$

pri graničnim uslovima.

$$U(N-1,N) = 0 \qquad \rho_+ \equiv \rho_N$$

$$V(N-1,N) = 0 \qquad /5.21/$$

Rešenje u oblasti $[\rho_2 , \rho_+]$ ćemo označavati sa $f^{\infty}(n\ell,\rho)$

PODEŠAVANJE PARAMETARA $\mathcal{E}_{n\ell,n\ell}$ i $\mathcal{E}_{n\ell,n'\ell}$

~~Rešenja u ovoj oblasti ćemo označavati sa~~

Dobijeno celovito rešenje Fokove jednačine mora imati broj nula koji je jednak /$(n-\ell-1)$/ da bi se funkcija $f/ n\ell,\rho$ / mogla normirati. Taj zahtev se ostvaruje podešavanjem parametra $\mathcal{E}_{n\ell,n\ell}$.

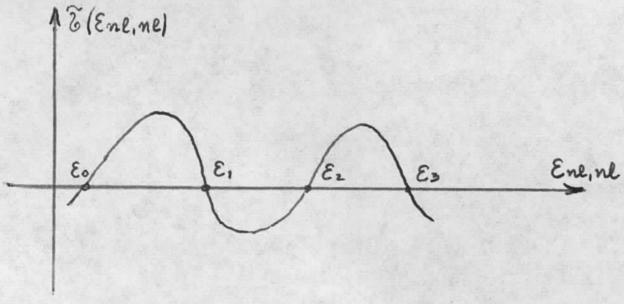
Pošto $\varepsilon_{nl,nl}$ ulazi u sastav člana $F^*(nl,\rho)$, sledi da, ukoliko je ovaj član veći po apsolutnoj vrednosti, funkcija $f(nl,\rho)$ se sporije menja. To uslovljava i sporiju promenu drugog izvoda pa je i broj nula na istom intervalu manji. Zato, kada iteracija da rešenje koje ima više nula od zahtevanih $(n-l-1)$, $\varepsilon_{nl,nl}$ treba po modulu uvećati, i obratno, ako ih ima manje, treba ga smanjiti.

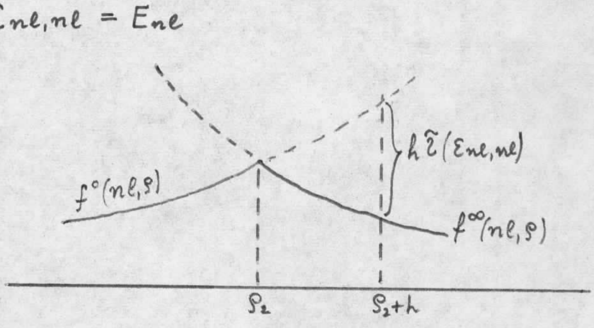
Novi zahtev koji treba da ispuni parametar $\varepsilon_{nl,nl}$ je da obezbedi dovoljno glatko spajanje grana $f^0(nl,\rho)$ i $f^\infty(nl,\rho)$ u tački ρ_2. Dalje utačnjavanje u tom smislu vrši se na osnovu znaka razlike

$$\tau(\varepsilon_{nl,nl}) = \frac{1}{h}\left\{ f^{(0)}(nl,\rho_2+h) - f^\infty(nl,\rho_2+h) \right\} \qquad /5.22/$$

Svojstvenoj vrednosti energije odgovara $\tau(E_{nl})=0$

Veličina $\tau(\varepsilon_{nl,nl})$ kao funkcija od $\varepsilon_{nl,nl}$ ima kvalitativno sledeći oblik:





Indeksi uz epsilon $/\varepsilon/$ označavju da rešenje $P(nl,\rho)$ ima toliko korena. Vidi se da za paran broj korena vredi sledeće zaključivanje. Ukoliko je $\tau<0$, treba povećati $\varepsilon_{nl,nl}$ a ako je $\tau>0$, smanjiti. Za rešenja sa neparnim brojem korena vredi obrnuto rezonovanje. Sve te uslove koncizno izražava formula:

$$\varepsilon^{(m+1)}_{nl,nl} = \varepsilon^{(m)}_{nl,nl}\left\{ 1 + \mu\frac{(-1)^{n-l}\operatorname{sign}\tau(\varepsilon^m_{nl,nl})}{\eta} \right\} \qquad /5.23/$$

μ je konstanta koja odredjuje veličinu " koraka " promene $\varepsilon_{nl,nl}$, $\operatorname{sign}\tau(\varepsilon^m_{nl,nl})$ je znak veličine $\tau(\varepsilon^m_{nl,nl})$, η neusaglašenost talasne funkcije. Kada je koren " urakljen ", on se dalje može utačnjavati sledećim izborom:

$$\varepsilon^{(m+1)}_{nl,nl} = \frac{\tau(\varepsilon^m_{nl,nl})\,\varepsilon^{m-1}_{nl,nl} - \tau(\varepsilon^{m-1}_{nl,nl})\,\varepsilon^m_{nl,nl}}{\tau(\varepsilon^m_{nl,nl}) - \tau(\varepsilon^{m-1}_{nl,nl})} \qquad /5.24/$$

Kada razlika dve uzastopne vrednosti $\varepsilon_{nl,nl}^{m-1}$ i $\varepsilon_{nl,nl}^{m}$ postane dovoljno mala, manja od unapred odabranog malog broja, znači da je uslovljena tačnost postignuta i da treba prestati sa utačnjavanjem. Sve do tog momenta rešavanje je bilo analogno rešavanju jednačine za osnovno stanje, jer su parametri $\varepsilon_{nl,n'l}$ izjednačavani sa nulom. Jedina razlika je što smo ovde funkcije osnovnog stanja držali fiksiranim. Sada treba odrediti nedijagonalne parametre. U tom postupku ćemo vrednost $\varepsilon_{nl,nl}$ održavati fiksiranom.

Vrednosti nedijagonalnih parametara su proporcionalne integralima " prekrivanja ":

$$\varepsilon_{nl,n'l}^{(1)} = C\int_0^\infty P(n'l,r)P^{(0)}(nl,r)dr \qquad /5.25/$$

gde je $P(n'l,r)$ fiksirana funkcija osnovnog stanja, a $P^{(0)}(nl,r)$ funkcija diskretnog pobudjenog stanja, C je brojni parametar uveden za ubrzanje konvergencije. Ovako odredjeni parametri se uvrste u jednačinu /5.6/ u izraz $Q^*(nl,\rho)$. Onda se jednačina reši sa tačnošću Θ_m koja je jednaka sumi integrala " prekrivanja ". Ako se pri novom približenju suma integrala " prekrivanja " pokaže veća od zadanog broja ε, to parametre $\varepsilon_{nl,n'l}$ popravljamo za iznos novih vrednosti integrala " prekrivanja ":

$$\varepsilon_{nl,n'l}^{(m+1)} = \varepsilon_{nl,n'l}^{(m)} + C\int_0^\infty P(n'l,r)P^{(m)}(nl,r)dr \qquad /5.26/$$

i račun se ponavlja iznova sa tačnošću jednakom novoj sumi integrala " prekrivanja ". Kada Θ_m postane manje od ε, utačnjava se vrednost $\varepsilon_{nl,nl}$ i preračunava se funkcija stanja do tog momenta kad suma Θ_m i neusaglašenosti η za izračunatu funkciju stanja ne postane manja od ε.

Da bismo dobijene funkcije normirali, koristimo se nekom od numeričkih metoda integracije. Vrlo dobre rezultate daje aproksimacija funkcije parabolama koje su odredjene sa po tri uzastopne tačke. To je poznata Simpsonova formula.

Ako oblast integracije [a,b] podelimo na paran broj (2n) jednakih intervala h, tada Simpsonova formula za integraciju ima vid:

$$\int_a^b y\,dx = \frac{h}{3}\left[y_0 + y_{2n} + 4(y_1 + y_3 + \cdots + y_{2n-1}) + 2(y_2 + y_4 + \cdots + y_{2n-2})\right] \qquad /5.27/$$

Kako su diskretne vrednosti funkcije $f_0, \ldots f_i \ldots f_{2n}$; $(f_i = y_i)$; $i = 1, 2 \ldots$ već odredjene, to njihova smena u /5.27/ daje vrednost traženog integrala.

OPIS PROGRAMA

Praktično izračunavanje funkcija diskretnih pobudjenih stanja se izvodi na automatskim elektronskim računarima. Program u mnogome podseća na onaj za izračunavanje funkcija osnovnog stanja ali ima i bitne nove karakteristike koje su već naglašene u izlaganju o numeričkom postupku rešavanja /Odeljak 5/. Program rešava jednačinu oblika

$$y'' = [p(x) + \lambda r(x)]y + g(x)$$

gde je

$$g(x) = \int K(x,x')y(x')dx'$$

Globalan pregled programa je dat na šemi.

COMMON je deo programa u kome se vrši: deklarisanje promenljivih koje učestvuju u procesu računanja, izdaju se naredbe za njihovo zapisivanje i očitavanje. U ovom delu se odredjuju i granice promene funkcije /r i r /.

ZERO Zadaje početnu vrednost funkcije pobudjenog stanja dok funkcije N-1 elektrona osnovnog stanja ne zadaje jer su one već poznate i fiksirane pa će u potrebnom momentu biti uzete sa magnetne trake gde se "pamte". Ovdde se, takodje zada i početna vrednost energije pobudjenog stanja.

V A R Predstavlja proceduru prelaza sa r na novu promenljivu kao i izračunavanje koeficijentnih funkcija koje se javljaju u Fokovoj jednačini usled tog prelaza.

P T L Vrši izračunavanje potencijalnog člana

E X C H Je deo koji služi za izračunavanje člana izmene.

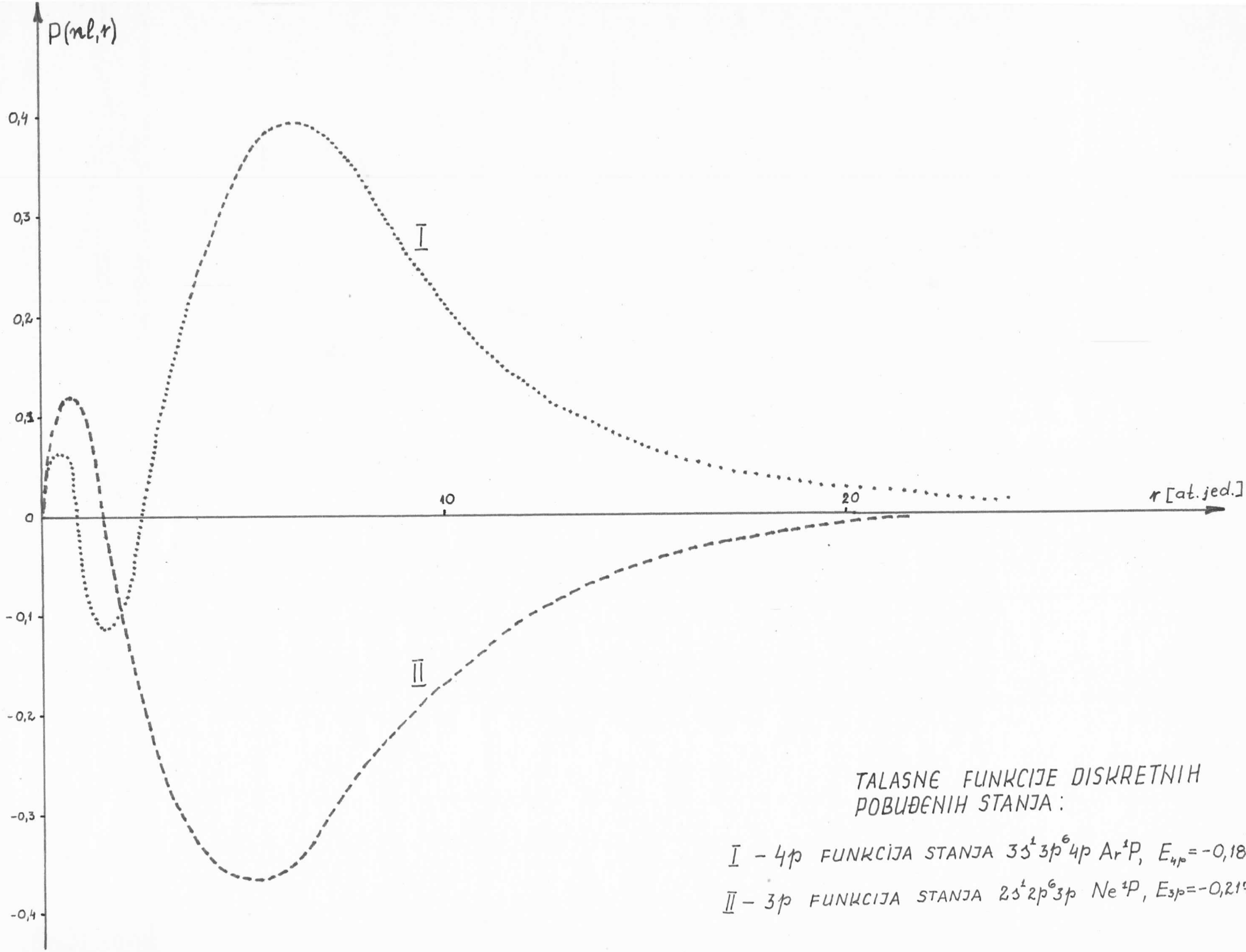
Počev od PTL pa do kraja programa svi procesi se zajedničkim imenom označavaju kao MAIN, što znači, glavni deo programa.

MAIN se sastoji iz više celovitih procedura koje su smeštene u podblokove označene sa DMET uz koje ide odgovarajući index. Radi veće jasnoće mi smo te podblokove označili pravougaonicima u kojima je kratko naznačen proces koji se tu odvija.

Da bi smo jasno naglasili činjenicu da se funkcije N-1 elektrona osnovnog stanja koriste u ovom programu kao poznate, označili smo strelicom njihovo dovodjenje na MAIN.

Program sa kojim smo raspolagali je pisan algol jezikom i sačinjen je u institutu А.Ф. ИОФФЕ u Lenjingradu.

Radi ilustracije navodimo grafičke prikaze nekih funkcija pobudjenih stanja atoma argona i neona. Navedene su i vrednosti energije odgovarajuće tim pobudjenim stanjima. Rezultati su dobijeni u već spomenutom Institutu u Lenjingradu.



TALASNE FUNKCIJE DISKRETNIH POBUĐENIH STANJA:

I – 4p FUNKCIJA STANJA $3s^1 3p^6 4p$ $Ar\,^1P$, $E_{4p} = -0{,}186$ [at.j]

II – 3p FUNKCIJA STANJA $2s^1 2p^6 3p$ $Ne\,^1P$, $E_{3p} = -0{,}2179$ [at.j]

LITERATURA

1/ M. Delbrück; Proc. Roy Soc 129, 686 /1930/

2/ a/ Douglas R. Hartree; The Calculation of Atomic structures, Wiley 1957, /Glava 2 i 3/

b/ Douglas R. Hartree; The Calculation of Atomic structures, Wiley 1957, /Glava 3, tablica 1/.

c/ Douglas R. Hartree; The Calculation of Atomic structures, Wiley 1957, /glava 6/

3/ G. Racah; Phys Rev 62, 438 /1942/, Theory of complex spectra.

4/ G.Racah; Phys Rev 61, 537 /1942/, On a New Type of Vector Coupling in Complex Spectra

5/ Douglas R. Hartree; The Calculation of Atomic structures Wiley 1957, /glava 6, tablica 8/

6/ Л.В. Чернышева, Н.А. Черепков; Программы вычисления атомных волновых функций в приближении Хартри-Фока, инстут А.Ф. Иоффе, Ленинград 1971

7/ H.P.Kelly,Phus Rev 131, 684 /1963/

8/ H.P.Kelly,Phus Rev 144, 39 /1966/

9/ C.FROESE; Canadian Journal of Physics, Vol 41, 1895 /1963/

10/ Р.С. Гутер, Б.В. Овчинский; Элементы численого анализа, издательство „Наука", Москва 1970

D O D A C I

Dodatak /1.1/

Da bi se olakšao proces svodjenja integrala /2.4/, /2.5/ i/2.6/ na jednostavnije oblike, uvodi se koncizno obeležavanje

$$\Phi = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi}\, \psi_\alpha(1)\psi_\beta(2)\psi_\gamma(3)\cdots\psi_\pi(p) \qquad /1/$$

gde koeficijent $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi}$ poseduje sledeća svojstva:

$\alpha, \beta, \gamma \cdots, \pi$ su proizvoljni članovi skupa celih brojeva 1,2,...p

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi} = 0$, ako medju indeksima postoje bar dva jednaka.

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi} = +1$, ako su svi indeksi različiti i obrazuju parnu permutaciju brojeva 1, 2, ...p

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi} = -1$ -"- -"- -"- i obrazuju neparnu permutaciju istih brojeva.

Ukoliko se u nekom izrazu ili proizvodu izraza sreće dvaput neki od indeksa $\alpha, \beta, \gamma \cdots \pi$, po tom indeksu treba izvesti sumiranje za sve vrednosti od 1. do p. Tako je, na primer, $\delta_{\alpha\alpha} = p$. Na osnovu izložene konvencije nije teško uvideti da /1./ stvarno predstavlja Slejterovu determinantu /2.1/. Ako je $\beta = \alpha$, onda je $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi}$ nezavisno od vrednosti preostalih indeksa. Isto će važiti i u slučaju $\beta' = \alpha'$ tako da imamo:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi}\, \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\cdots\pi} = 0 \qquad \text{ako je } \beta = \alpha \text{ ili } \beta' = \alpha'$$

Fiksirajmo, sada, indekse α i β tako da je $\alpha \neq \beta$. Tada je $\varepsilon_{\alpha\beta\cdots\pi} = 0$ samo ukoliko niz brojeva $\gamma \cdots \pi$ nije permutacija brojeva koji se dobiju kada se iz niza $1, 2, \cdots p$ isključe α i β. Dalje, $\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\cdots\pi}$ nije nula samo ako je $\alpha' = \alpha$ i $\beta' = \beta$ ili $\alpha' = \beta$ i $\beta' = \alpha$.

Odatle neposredno sledi:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi} \cdot \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\cdots\pi} = 0 \qquad /2/$$

ako nisu ispunjeni uslovi:

$$\text{i} \quad \begin{matrix} \alpha' = \alpha \\ \beta' = \beta \neq \alpha \end{matrix} \qquad \text{ili} \qquad \text{i} \quad \begin{matrix} \beta' = \alpha \\ \alpha' = \beta \neq \alpha' \end{matrix}$$

Ukoliko je $\alpha' = \alpha$ i $\beta' = \beta \neq \alpha$, skupovi brojeva $\alpha, \beta, \gamma \cdots \pi$ i $\alpha', \beta', \gamma \cdots \pi$ su jednaki. Tako će proizvod $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\cdots\pi} \cdot \varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\cdots\pi}$ biti suma sabiraka jednakih +1 za one skupove $\gamma, \cdots \pi$ koji su permutacije $(p-2)$

brojeva 1,2 ....p isključivši α i β, i jednakih nuli za sve druge skupove. Broj sabiraka ravnih +1 je $(p-2)!$.

Na osnovu toga je:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\ldots\pi} = (p-2)! \quad \text{ZA } \alpha'=\alpha \quad i \quad \beta'=\beta\neq\alpha$$

i

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\ldots\pi} = -(p-2)! \quad \text{ZA } \alpha'=\beta \quad i \quad \beta'=\alpha\neq\beta$$

S druge strane je:

$$\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'} = 0$$

osim za $\alpha'=\alpha$ i $\beta'=\beta$

ili za $\beta'=\alpha$ i $\alpha'=\beta$

Ukoliko je $\beta=\alpha$, onda je $\delta_{\beta\alpha'}=\delta_{\alpha\alpha'}$ i $\delta_{\beta\beta'}=\delta_{\alpha\beta'}$, pa je:

$$\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'} = 0, \quad \text{za } \beta=\alpha \quad \text{ili} \quad \alpha'=\beta'$$

$$i \quad \delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'} = \begin{cases} 1\cdot 1 - 0\cdot 0 = +1 & \text{ZA } \begin{matrix}\alpha'=\alpha\\ \beta'=\beta\end{matrix} \quad ; \beta\neq\alpha \\ 0\cdot 0 - 1\cdot 1 = -1 & \text{ZA } \begin{matrix}\alpha'=\beta\\ \beta'=\alpha\end{matrix} \quad \beta\neq\alpha \end{cases} \qquad /3/$$

Na osnovu svega dobijamo:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\ldots\pi} = (p-2)!\left(\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'}\right) \qquad /4/$$

Iz /4/ je lako dobiti posebne slučajeve:

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta\gamma\ldots\pi} = (p-1)!\,\delta_{\alpha\alpha'} \qquad /5/$$

i

$$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi} = p! \qquad /6/$$

Iskoristimo ove rezultate za svodjenje integrala /2.4/, /2.5/ i /2.6/.

a/ u konciznoj formi funkcija $\bar{\Phi}\cdot\Phi$ je jednaka:

$$\left[\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\bar{\Psi}_\alpha(1)\,\bar{\Psi}_\beta(2)\,\bar{\Psi}_\gamma(3)\ldots\bar{\Psi}_\pi(p)\right] \times \left[\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\ldots\pi'}\,\Psi_{\alpha'}(1)\,\Psi_{\beta'}(2)\,\Psi_{\gamma'}(3)\ldots\Psi_{\pi'}(p)\right]$$

Koristimo komutativnost:

$$\bar{\Phi}\Phi = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\ldots\pi'}\left[\bar{\Psi}_\alpha(1)\Psi_{\alpha'}(1)\right]\times\left[\bar{\Psi}_\beta(2)\Psi_{\beta'}(2)\right]\times\ldots\times\left[\bar{\Psi}_\pi(p)\Psi_{\pi'}(p)\right]$$

Sumiranje se izvodi po svim vrednostima indexa $\alpha,\beta,\ldots\pi$ i $\alpha',\beta',\ldots\pi$ jer su svi ponovljeni. Razmotrimo sada integral $\int\bar{\Phi}\Phi\,d\tau$.

Po nezavisno promenljivim $\tau_1,\tau_2,\ldots\tau_p$ možemo integrisati odvojeno:

$$\int\bar{\Phi}\Phi\,d\tau = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\ldots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\ldots\pi}\left[\int\bar{\Psi}_\alpha(1)\Psi_{\alpha'}(1)\,d\tau_1\right]\times\left[\int\bar{\Psi}_\beta(2)\Psi_{\beta'}(2)\,d\tau_2\right]\times\ldots\times\left[\int\bar{\Psi}_\pi(p)\Psi_{\pi'}(p)\,d\tau_p\right]$$

Primenom predpostavke o ortonormiranosti jednočestičnih funkcija dobijamo:

$$\int \bar{\Phi}\Phi d\tau = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\dots\pi'}\,\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'}\dots\delta_{\pi\pi'} = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}\cdot\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}$$

pa je $$\int \bar{\Phi}\Phi d\tau = p! \qquad /7/$$

b/ Svodjenje integrala /2.4/

Posmatrajmo najpre oblik jednog sabirka, na primer člana sa j = 1. Tada imamo:

$$-\frac{1}{2}\int \bar{\Phi}\left(\Delta_1 + \frac{2N}{r_1}\right)\Phi d\tau = -\frac{1}{2}\varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\dots\pi} \times \left[\int \bar{\Psi}_\alpha(1)\left(\Delta_1+\frac{2N}{r_1}\right)\Psi'_{\alpha}(1)d\tau_1\right] \times$$

$$\times\left[\int \bar{\Psi}_\beta(2)\Psi_{\beta'}(2)d\tau_2\right]\times\dots\times\left[\int \bar{\Psi}_\pi(p)\Psi_{\pi'}(p)d\tau_p\right]$$

$$= -\frac{1}{2}(p-1)!\,\delta_{\alpha\alpha'}\int \bar{\Psi}_\alpha(1)\left(\Delta_1+\frac{2N}{r_1}\right)\Psi_{\alpha'}(1)d\tau_1$$

Uvedimo oznaku: $I_\alpha = -\frac{1}{2}\int \bar{\Psi}_\alpha(1)\left(\Delta_1+\frac{2N}{r_1}\right)\Psi_\alpha(1)d\tau_1$ pa kako se index α ponavlja, to po njemu treba izvršiti sumiranje. Na taj način smo dobili :

$$-\frac{1}{2}\int \bar{\Phi}\left(\Delta_1+\frac{2N}{r_1}\right)\Phi d\tau = (p-1)!\sum_\alpha I_\alpha$$

Kako imamo p sabiraka gornjeg oblika, konačno nalazimo:

$$-\int \bar{\Phi}\sum_j\left(\frac{1}{2}\Delta_j+\frac{N}{r_j}\right)\Phi d\tau = p(p-1)!\sum_\alpha I_\alpha = p!\sum_\alpha I_\alpha \qquad /8/$$

c/ Svodjenje integrala /2.6/

Analizirajmo integral $\int \bar{\Phi}\sum_{i,j}{}'\frac{1}{r_{ij}}\Phi d\tau$ polazeći samo od jednog sabirka, na primer člana sa i = 1 i j = 2

$$\int \bar{\Phi}\frac{1}{r_{12}}\Phi d\tau = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}\cdot\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma'\dots\pi'}\left[\int \bar{\Psi}_\alpha(1)\Psi_{\alpha'}(1)\frac{1}{r_{12}}\bar{\Psi}_\beta(2)\Psi_{\beta'}(2)d\tau_1 d\tau_2\right]\times$$

$$\times\left[\int \bar{\Psi}_\gamma(3)\Psi_{\gamma'}(3)d\tau_3\right]\times\dots\times\left[\int \bar{\Psi}_\pi(p)\Psi_{\pi'}(p)d\tau_p\right] = \varepsilon_{\alpha\beta\gamma\dots\pi}\,\varepsilon_{\alpha'\beta'\gamma\dots\pi}\,U_{\alpha\alpha',\beta\beta'}$$

gde je $$U_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = \int \bar{\Psi}_\alpha(1)\Psi_{\alpha'}(1)\frac{1}{r_{12}}\bar{\Psi}_\beta(2)\Psi_{\beta'}(2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$\int \bar{\Phi}\frac{1}{r_{12}}\Phi d\tau = (p-2)!\left(\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} - \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\beta\alpha'}\right)U_{\alpha\alpha',\beta\beta'} = (p-2)!\sum_{\alpha\beta}\left(\mathcal{I}_{\alpha\beta} - \mathcal{K}_{\alpha\beta}\right)$$

gde smo uveli skraćene oznake:

$$\mathcal{J}_{\alpha\beta} = \int |\Psi_\alpha(i)|^2\frac{1}{r_{ij}}|\Psi_\beta(j)|^2 d\tau_i d\tau_j$$

$$\mathcal{K}_{\alpha\beta} = \int \bar{\Psi}_\alpha(i)\Psi_\beta(i)\frac{1}{r_{ij}}\Psi_\alpha(j)\bar{\Psi}_\beta(j)d\tau_i d\tau_j$$

No kako u podpunom izrazu $\int \bar{\Phi}\sum_{i,j}{}'\frac{1}{r_{ij}}\Phi d\tau$ ima $\frac{1}{2}p(p-1)$ sabiraka oblika $\int \bar{\Phi}\frac{1}{r_{ij}}\Phi d\tau$, to ćemo dobiti:

$$\int \bar{\Phi}\sum_{ij}{}'\frac{1}{r_{ij}}\Phi d\tau = \frac{1}{2}p!\sum_{\alpha\beta}{}'\left(\mathcal{J}_{\alpha\beta} - \mathcal{K}_{\alpha\beta}\right)$$

gde se sumiranje izvodi po svim parovima (α,β), a pošto svaki par uzimamo samo jedanput, to izostavljamo $\frac{1}{2}$ ispred gornje sume:

Tako, na kraju, izraz za E' postaje:

$$E' = \frac{p!\sum_{\alpha} I_{\alpha} + p!\sum'_{\alpha\beta}(J_{\alpha\beta} - K_{\alpha\beta})}{p!} = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum'_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta} - \sum'_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta} \qquad /9/$$

Dodatak /1.2/

Na osnovu /1.7/ i /2.15/ neposredno imamo:

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2}\int \frac{1}{r_j} P(nl, r_j) Y(l, m, \theta_j \varphi_j)\left(\Delta_j + \frac{2N}{r_j}\right)\frac{1}{r_j} P(nl, r_j) Y(l m, \theta_j \varphi_j) r_j^2 dr_j d\omega_j$$

gde je $d\omega_j$ element sferne površine $d\omega_j = \sin\theta_j \, d\theta_j \, d\varphi_j$.

Onda, dalje, imamo:

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty} P(nl, r_j)\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r_j} - \frac{l(l+1)}{r_j^2}\right) P(nl, r_j) dr_j \int Y^2(lm, \theta_j \varphi_j) \sin\theta_j \, d\theta_j d\varphi_j$$

i na osnovu normiranosti sfernih harmonika

$$I_{\alpha} = -\frac{1}{2}\int_0^{\infty} P(nl, r_j)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r_j} - \frac{l(l+1)}{r_j^2}\right] P(nl, r_j) dr_j = I(nl) \qquad /1/$$

$$J_{\alpha\beta} = \int \left|\frac{1}{r} P(n_{\alpha} l_{\alpha}, r) Y(l_{\alpha} m_{\alpha}, \theta_i \varphi_i)\right|^2 \sum_k U_k(r, s) P_k(\theta_i \theta_j, \varphi_i \varphi_j) \left|\frac{1}{s} P(n_{\beta} l_{\beta}, s) Y(l_{\beta} m_{\beta}, \theta_j \varphi_j)\right|^2 d\tau_i d\tau_j$$

$$= \sum_k \int_{\Omega} Y^2(l_{\alpha} m_{\alpha}, \theta_i \varphi_i) P_k(\theta_i \theta_j, \varphi_i \varphi_j) Y^2(l_{\beta} m_{\beta}, \theta_j \varphi_j) d\omega_i d\omega_j \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} |P(n_{\alpha} l_{\alpha}, r)|^2 U_k(r, s) |P(n_{\beta} l_{\beta}, s)|^2 dr\, ds$$

$$= \sum_k a_k(l_{\alpha} m_{\alpha}, l_{\beta} m_{\beta}) F_k(n_{\alpha} l_{\alpha}, n_{\beta} l_{\beta}) \qquad /2/$$

$$K_{\alpha\beta} = \sum_k b_k(l_{\alpha} m_{\alpha}, l_{\beta} m_{\beta}) G_k(n_{\alpha} l_{\alpha}, n_{\beta} l_{\beta}) \qquad /3/$$

Dodatak /2.3/

Podjemo od izraza /2.12/ za E'

$$E' = \sum_{\alpha} I_{\alpha} + \sum'_{\alpha\beta} J_{\alpha\beta} - \sum''_{\alpha\beta} K_{\alpha\beta}$$

Integral I_{α} smo sveli na $I(nl)$, a kako su za dati (nl) svi $I(nl)$ jednaki, to će doprinos od celog sloja (nl) prvoj sumi biti jednak proizvodu iz broja stanja koja odgovaraju tom sloju, $q(nl)$, i samog $I(nl)$, konstantnog za taj sloj. Takvo rezonovanje vredi za sve slojeve pa imamo:

$$\sum_{\alpha} I_{\alpha} = \sum_{(nl)} q(nl) I(nl) \qquad /1/$$

Neposredno iz izraza za a_k sledi da je za bilo koji par funkcija (α, β) $a_0 = 1$. Za bilo koji sloj $(n\ell)$ koji se sastoji iz $q(n\ell)$ stanja postoji $\frac{1}{2}q(n\ell)[q(n\ell)-1]$ načina kombinovanja funkcija stanja u parove koji dovode do integrala $F_0(n\ell, n\ell)$ a uz svaki od njih je koeficijent jedinica $/a_0 = 1/$ Na taj način se dobija da je doprinos jednog sloja $(n\ell)$ preko integrala $F_0(n\ell, n\ell)$ jednak:

$$\frac{1}{2}q(n\ell)[q(n\ell)-1]F_0(n\ell, n\ell)$$

Ukupan doprinos od svih slojeva je:

$$\sum_{(n\ell)} \frac{1}{2}q(n\ell)[q(n\ell)-1]F_0(n\ell, n\ell) \qquad /2/$$

Analogno, za par slojeva $(n\ell)$ i $(n'\ell') \neq (n\ell)$ koeficijenti uz $F_0(n\ell, n'\ell')$ su jedinice a kako postoji $q(n\ell)\cdot q(n'\ell')$ raznih kombinacija talasnih funkcija ta dva sloja, njihov doprinos izrazu za E' je

$$q(n\ell)\,q(n'\ell')\,F_0(n\ell, n'\ell')$$

dok će za sve slojeve biti

$$\sum_{(n\ell),\,(n'\ell')\neq(n\ell)} q(n\ell)\,q(n'\ell')\,F_0(n\ell, n'\ell') \qquad /3/$$

Dokazuje se da u slučaju popunjenih slojeva koeficijenti a_k za $k>0$ ispunjavaju sledeći uslov:

$$\sum_{m_\beta} a_k(\ell_\alpha m_\alpha, \ell_\beta m_\beta) = 0 \qquad /4/$$

Za proizvoljno m_α , gde se sumiranje izvodi po svim mogućim m_β koje odgovaraju datom ℓ_β . Takav zaključak važi za bilo koje m_α koje odgovara datom ℓ_α . Dakle, suma koeficijenata koji se javljaju uz iste integrale oblika $F_k(n\ell, n'\ell')$ za $k>0$, jednaka je nuli. Odatle proizilazi da integrali oblika $F_k(n\ell, n'\ell')$ nedaju nikakav doprinos izrazu za E' . Ostaju samo integrali oblika $F_k(n\ell, n\ell)$ koji potiču od pojedinih slojeva $(n\ell)$. Za dato $(n\ell)$ su svi $F_k(n\ell, n\ell)$ jednaki, pa možemo sabrati sve $a_k(\ell m_\alpha, \ell m_\beta)$ koji se tu javljaju i formirati novu konstantu $A_{\ell k}$ kao njihov zbir. Na taj način dobijamo da je doprinos integrala oblika $F_k(n\ell, n\ell)$ za $k>0$, izrazu za E' , jednak:

$$-\sum_{(n\ell),\,k>0} A_{\ell k}\,F_k(n\ell, n\ell) \qquad /5/$$

Što se tiče doprinosa integrala $G_k(nl,n'l')$, tu nema ograničenja sličnih onim za $F_k(nl,n'l')$ u (4) , te je njihov doprinos:

$$-\sum_{(nl),(n'l'),k} B_{ll'k}\, G_k(nl,n'l') \qquad /6/$$

gde je $B_{ll'k}$ suma svih $b_k(lm,l'm')$ za date $(nl),(n'l')$ i k. Tada, konačno, imamo:

$$E' = \sum_{(nl)} q(nl) I(nl) + \sum_{(nl)} \frac{1}{2} q(nl)[q(nl)-1] F_0(nl,nl) + \sum_{(nl),(n'l')\neq(nl)} q(nl) q(n'l') F_0(nl,n'l') -$$

$$-\sum_{(nl),k} A_{lk} F_k(nl,nl) - \sum_{(nl),(n'l'),k} B_{ll'k}\, G_k(nl,n'l') \qquad /7/$$

Dodatak /1.4/

a/ $Z_k(nl,n'l';r) = \int_{s=0}^{r} \left(\frac{s}{r}\right)^k P(nl,s) P(n'l';s) ds$ /množimo sa r^k pa diferenciramo po r/

$$r^k Z_k = \int_{s=0}^{r} s^k P(nl,s) P(n'l';s) ds$$

$$k r^{k-1} Z_k + r^k \frac{dZ_k}{dr} = \frac{d}{dr}\int_{s=0}^{r} s^k P(nl,s) P(n'l';s) ds$$

$$k r^{k-1} Z_k + r^k \frac{dZ_k}{dr} = r^k P(nl,r) P(n'l';r) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{dZ_k}{dr} = -\frac{k}{r} Z_k + P(nl,r) P(n'l';r) \qquad /1/$$

b/ $Y_k(nl,n'l';r) = Z_k(nl,n'l';r) + \int_{s=r}^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P(nl,s) P(n'l';s) ds$

/vrši se množenje sa $r^{-(k+1)}$ i diferenciranje po r/

$$-(k+1) r^{-(k+2)} Y_k + r^{-(k+1)} \frac{dY_k}{dr} = -(k+1) r^{-(k+2)} Z_k + r^{-(k+2)} \frac{dZ_k}{dr} + r^{-(k+1)} \frac{d}{dr}\int_{s=r}^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P(nl,s) P(n'l';s) ds -$$

$$-(k+1) r^{-(k+2)} \int_{s=r}^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P(nl,s) P(n'l';s) ds =$$

$$= -(k+1) r^{-(k+2)} Z_k + r^{-(k+1)} \frac{dZ_k}{dr} - r^{-(k+1)} P(nl,r) P(n'l',r)$$

Rešavanjem po $\frac{dY_k}{dr}$ i smenom $\frac{dZ_k}{dr}$ iz (1) , dobijamo:

$$\frac{dY_k}{dr} = -\frac{1}{r}\left[(2k+1) Z_k - (k+1) Y_k\right] \qquad /2/$$

c/ Diferencirajmo jednačinu (2) po r

$$\frac{d^2 Y_k}{dr^2} = \frac{1}{r^2}\left[(2k+1) Z_k - (k+1) Y_k\right] - \frac{1}{r}\left[(2k+1)\frac{dZ_k}{dr} - (k+1)\frac{dY_k}{dr}\right]$$

smenimo $\frac{dZ_k}{dr}$ iz jednačine (1) a onda eliminišemo Z_k iz (2). Posle tih smena i sredjivanja dobije se sledeći sistem diferencijalnih jednačina drugog reda samo po $Y_k(nl, n'l', r)$

$$\frac{d^2 Y_k(nl, n'l', r)}{dr^2} = \frac{1}{r^2} k(k+1) Y_k(nl, n'l', r) - \frac{2k+1}{r} P(nl, r) P(n'l', r) \qquad /3/$$

Dodatak /2.5/

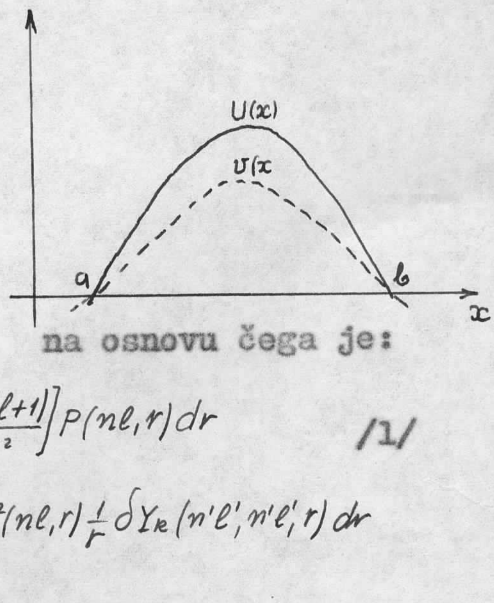
Razmatranje variđacija integrala koji ulaze u sastav izraza /2.24/ za E'

a/ $\delta I(nl) = -\frac{1}{2}\left\{ \int_0^\infty \delta P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] P(nl,r)\,dr + \int_0^\infty P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\delta P(nl,r)\,dr \right\}$

Iz izraza $\int_a^b u \frac{d^2 v}{dx^2} dx = \int_a^b v \frac{d^2 u}{dx^2} dx$ koji se dobija parcijalnom integracijom relacije

$$\frac{d}{dx}\left(u\frac{dv}{dx} - v\frac{du}{dx}\right) = u\frac{d^2 v}{dx^2} - v\frac{d^2 u}{dx^2}$$

pod



uslovima datim na slici, sledi;

$$\int_0^\infty P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\delta P(nl,r)\,dr = \int_0^\infty \delta P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] P(nl,r)\,dr$$

na osnovu čega je:

$$\delta I(nl) = -\int_0^\infty \delta P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] P(nl,r)\,dr \qquad /1/$$

b/ $\delta F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \delta\left[P^2(nl,r)\right]\frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l')\,dr + \int_0^\infty P^2(nl,r)\frac{1}{r}\delta Y_k(n'l', n'l', r)\,dr$

no, kako $Y_k(n'l', n'l', r)$ ne zavisi od $P(nl,r)$,

$$\delta F_k(nl, n'l') = 2\int_0^\infty P(nl,r)\,\delta P(nl,r)\frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l', r)\,dr \qquad /2/$$

c/ u slučaju $(nl) = (n'l')$ imamo:

$$\delta F_k(nl, nl) = \int_0^\infty \delta\left[P^2(nl,r)\right]\frac{1}{r} Y_k(nl, nl, r)\,dr + \int_0^\infty P^2(nl,r)\frac{1}{r} Y_k(nl, nl, r)\,dr$$

No, iz definicije /2.26/ je

$$\int_0^\infty P^2(nl,r)\frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l', r)\,dr = \int_0^\infty P^2(n'l', r)\frac{1}{r} Y_k(nl, nl, r)\,dr$$

a jednakost integrala uslovljava i jednakost njihovih varijacija po $P(nl,r)$

$$\int_0^\infty \delta\left[P^2(nl,r)\right]\frac{1}{r} Y_k(n'l', n'l', r)\,dr = \int_0^\infty P^2(n'l', r)\frac{1}{r}\delta Y_k(nl, nl, r)\,dr$$

Ako u poslednju jednakost stavimo $(n'l')=(nl)$ dobijemo:

$$\int_0^\infty \delta[P^2(nl,r)]\frac{1}{r}Y_k(nl,nl,r)dr=\int_0^\infty P^2(nl,r)\frac{1}{r}\delta Y_k(nl,nl,r)dr$$

Na kraju je:

$$\delta F_k(nl,nl)=2\int_0^\infty \delta[P^2(nl,r)]\frac{1}{r}Y_k(nl,nl,r)dr=4\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(nl,r)\frac{1}{r}Y_k(nl,nl,r)dr \qquad /3/$$

d/
$$\delta G_k(nl,n'l')=\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(n'l',r)\frac{1}{r}Y_k(nl,n'l',r)dr+\int_0^\infty P(nl,r)P(n'l',r)\frac{1}{r}\delta Y_k(nl,n'l',r)dr$$

$$\delta G_k(nl,n'l')=2\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(n'l',r)\frac{1}{r}Y_k(nl,n'l',r)dr \qquad /4/$$

Kada se svi ovi rezultati imaju u vidu, izraz za parcijalnu varijaciju energije poprimi vid:

$$\delta E'=-q(nl)\int_0^\infty \delta P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r)dr+$$
$$+\sum_{(n'l')\neq(nl)} q(nl)q(n'l')2\int_0^\infty \delta P(nl,r)\frac{1}{r}P(nl,r)Y_0(n'l',n'l',r)dr+$$
$$+\frac{1}{2}q(nl)[q(nl)-1]\cdot 4\int_0^\infty \delta P(nl,r)\frac{1}{r}P(nl,r)Y_0(nl,nl,r)-$$
$$-\sum_k A_{lk}\cdot 4\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(nl,r)\frac{1}{r}Y_k(nl,nl,r)dr-$$
$$-\sum_{(n'l'),k} B_{ll'k}\cdot 2\int_0^\infty \delta P(nl,r)\frac{1}{r}P(n'l',r)Y_k(nl,n'l',r)dr \qquad /5/$$

Dodatak /2.6/

Dokaz integro-diferencijalnog karaktera Fokovih jednačina /2.40/
Uvedimo pomoćnu fuŋkciju:

$$\mathcal{H}_k(n'l',r,s)=P(n'l',r)U_k(r,s)P(n'l',s) \qquad /1/$$

tada je: $\frac{1}{r}Y_k(nl,n'l',r)P(n'l',r)=\int_0^\infty \mathcal{H}_k(n'l',r,s)P(nl,s)ds$

i /2.40/ prelazi u oblik:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2Y(nl,r)}{r}-\varepsilon_{nl,nl}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r)=-2\int_0^\infty K_0(nl,r,s)P(nl,s)ds+\sum_{n'\neq n}\varepsilon_{nl,n'l}P(n'l,r) \qquad /2/$$

gde je: $K_0(nl,r,s)=\sum_{(n'l'),k}\mathcal{H}_k(n'l',r,s)B_{ll'k}$ za $(n'l')\neq(nl)$

Dodamo li obema stranama jednačine (2) izraz $\frac{2}{r}[Y(r)-Y(nl,r)]P(nl,r)$
i iskoristimo relaciju /2.41/ dobijamo:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2Y(r)}{r}-\varepsilon_{nl,nl}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r)=-2\int_0^\infty K(nl,r,s)P(nl,s)ds+\sum_{n'\neq n}\varepsilon_{nl,n'l}P(n'l,r) \qquad /3/$$

gde je: $K(nl,r,s)=K_0(nl,r,s)+\sum_k \alpha_{lk}\mathcal{H}_k(nl,r,s) \qquad /4/$

Dodatak /2.7/

Napišemo jednačine za radijalne talasne funkcije $P(n_1 l, r)$ i $P(n_2 l, r)$ u obliku $(2.6/3)$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}Y(r)-\varepsilon_{n_1 l, n_1 l}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(n_1 l, r)=-2\int_0^\infty K(n_1 l, r, s)P(n_1 l, s)ds+\sum_{n'\neq n_1}\varepsilon_{n_1 l, n' l}P(n' l, r)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}Y(r)-\varepsilon_{n_2 l, n_2 l}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(n_2 l, r)=-2\int_0^\infty K(n_2 l, r, s)P(n_2 l, s)ds+\sum_{n'\neq n_2}\varepsilon_{n_2 l, n' l}P(n' l, r)$$

Pomnožimo prvu jednačinu sa $-P(n_2 l, r)$ a drugu sa $P(n_1 l, r)$, saberemo ih i integrišemo po r od nula do ∞. Na levoj strani sume svi članovi koji sadrže koeficijente $\varepsilon_{nl, nl}$ skrate se; na desnoj strani promenljive r i s možemo permutovati:

$$(\varepsilon_{n_1 l, n_1 l}-\varepsilon_{n_2 l, n_2 l})\int_0^\infty P(n_1 l, r)P(n_2 l, r)dr =$$

$$=2\int_0^\infty\left[K(n_1 l, r, s)-K(n_2 l, r, s)\right]P(n_1 l, r)P(n_2 l, s)drds-\varepsilon_{n_1 l, n_2 l}\int_0^\infty\left[P^2(n_1 l, r)-P^2(n_2 l, r)\right]dr-$$

$$-\sum_{n'\neq n_1, n_2}\left[\varepsilon_{n_1 l, n' l}\cdot\int_0^\infty P(n_2 l, r)P(n' l, r)dr-\varepsilon_{n_2 l, n' l}\int_0^\infty P(n_2 l, r)P(n' l, r)dr\right] \qquad /1/$$

Razmatrajmo prvi integral sa desne strane:
Funkcije $K(n_1 l, r, s)$ i $K(n_2 l, r, s)$ sadrže sumu odredjenu formulom

$$K_0(nl, r, s)=\sum_{(n'l'), k}\mathcal{H}_k(n'l', r, s)\beta_{ll'k} \qquad \text{ZA} \quad (n'l')\neq(nl)$$

u razlici $K_0(n_1 l, r, s)-K_0(n_2 l, r, s)$ skrate se svi članovi te sume osim članova sa $l'=l$ i $n'=n_2$ u $K(n_1 l, r, s)$ i članova sa $l'=l$ i $n'=n_1$ u $K(n_2 l, r, s)$.
Onda sledi:

$$K_0(n_1 l, r, s)-K_0(n_2 l, r, s)=\sum_k\left[\mathcal{H}_k(n_2 l, r, s)-\mathcal{H}_k(n_1 l; r, s)\right]$$

i imajući u vidu $(2.6/4)$:

$$K(n_1 l, r, s)-K(n_2 l, r, s)=\sum_k\left\{\beta_{llk}\left[\mathcal{H}_k(n_2 l, r, s)-\mathcal{H}_k(n_1 l, r, s)\right]+\alpha_{lk}\left[\mathcal{H}_k(n_1 l, r, s)-\mathcal{H}_k(n_2 l, r, s)\right]\right\}$$

No, kako iz definicije koeficijenata sledi:

$$\beta_{llk}=\alpha_{lk}$$

podintegralni izraz prvog integrala sa desne strane u (1) je nula. Iz ortonormiranosti funkcija $P(nl, r)$ i preostala dva integrala sa desne strane su nule. Odatle sledi da za svako rešenje jednačine /2.40/ u kome su $P(n_1 l, r)$ i $P(n_2 l, r)$ normirane i

$$\varepsilon_{n_1 l, n' l}=\varepsilon_{n_2 l, n' l}=0$$

$$\text{ZA} \quad n'\neq n_1 \quad i \quad n'\neq n_2 \qquad /2/$$

Funkcije $P(n_1 l, r)$ i $P(n_2 l, r)$ su ortogonalne nezavisno od vrednosti $\mathcal{E}_{n_1 l, n_2 l}$ To je i trebalo dokazati!

Dodatak /3.1/

Konstrukcija termova koji odgovaraju konfiguraciji $(np)^2$

Napisaćemo sve determinante kojih ima 15, simbolički predstavljajući samo po dve talasne funkcije koje odgovaraju nepopunjenoj ljusci

(1)	$(3p1+)(3p0+)$	$M_L = 1$	$M_S = 1$
(2)	-"-"- $\bar{1}+$	0	1
(3)	-"-"- $1-$	2	0
(4)	-"-"- $0-$	1	0
(5)	-"-"- $\bar{1}-$	0	0
(6)	$(3p0+)(3p\bar{1}+)$	$\bar{1}$	1
(7)	-"-"- $1-$	1	0
(8)	-"-"- $0-$	0	0
(9)	-"-"- $\bar{1}-$	$\bar{1}$	0
(10)	$(3p\bar{1}+)(3p1-)$	0	0
(11)	-"-"- $0-$	$\bar{1}$	0
(12)	-"-"- $\bar{1}-$	$\bar{2}$	0
(13)	$(3p1-)(3p0-)$	1	$\bar{1}$
(14)	-"-"- $\bar{1}-$	0	$\bar{1}$
(15)	$(3p0-)(3p\bar{1}-)$	$\bar{1}$	$\bar{1}$

Pošto konfiguraciji samo sa popunjenim ljuskama odgovara ukupni orbitni moment jednak nuli a takodje i ukupni spinski moment je nula što odgovara termu ^1S. Tako je potrebno sabrati samo momente koji odgovaraju dvema funkcijama iz nepopunjene ljuske. Uočavamo da samo jedna determinanta ima takav oblik da su $M_L = 2$ i $M_S = 0$ a isto tako samo je jedan slučaj sa $M_L = 1$ i $M_S = 1$. S druge strane, postoje tri determinante /5/, /8/ i /10/ kojima odgovaraju $M_L = 0$ i $M_S = 0$.

U razmatranom primeru najveće M_L je 2, što znači da nema termova sa $L > 2$. Inače, da takav term postoji, on bi morao sadržavati bar jedno stanje sa $M_L > 2$. Dalje, vidimo da za $M_L = 2$ nema determinante sa $M_S > 0$. Odatle sledi da vrednosti $L = 2$ odgovara $S = 0$. Na taj način zaključujemo da je ^1D jedan od termova koji odgovaraju datoj konfiguraciji. Pri tome, determinanta kojoj odgovara $M_L = 2$ i $M_S = 0$ daje približnu talasnu funkciju jednog od stanja toga terma. Ostalim stanjima /njih 4/ odgovaraju $M_S = 0$ i respektivno $M_L = 1, 0, \bar{1}, \bar{2}$. Talasne funkcije ovih stanja i ne moraju biti pojedinačne determinante /ovo se odnosi na stanja koja se pojavljuju i u drugim termovima/. Isto tako sa priložene tabele vidimo da nema stanja u kome bi istovremeno bilo $M_L > 1$ i $M_S > 1$. Znači, egzistira term sa $M = 1$ i $S = 1$ a to je ^3P. Taj term ima ukupno devet stanja kojima odgovaraju $M_L = 1, 0$ i $\bar{1}$ i pri svakoj od ovih vrednosti $M_S = 1, 0$ i $\bar{1}$. Preostaje nam još jedna determinanta sa $M_L = 0$ i $M_S = 0$. Ona pripada jednom nedegenerisanom stanju terma ^1S. Konačno, zaključujemo da konfiguraciji $(np)^2$ odgovaraju tri terma ^1D, ^3P, i ^1S.

Dodatak /3.2/

$$E' = \frac{\int [a\bar{\Phi}_1 + b\bar{\Phi}_2 + c\bar{\Phi}_3] H [a\Phi_1 + b\Phi_2 + c\Phi_3]\, d\tau}{\int (a\Phi_1 + b\Phi_2 + c\Phi_3)^2 d\tau}$$

Zbog ortonormiranosti imamo:

$$\int (a\Phi_1 + b\Phi_2 + c\Phi_3)^2 d\tau = a^2 + b^2 + c^2$$

pa je:

$$(a^2+b^2+c^2)E' = a^2\int \bar{\Phi}_1 H \Phi_1 d\tau + ab\int \bar{\Phi}_1 H \Phi_2 d\tau + ac\int \bar{\Phi}_1 H \Phi_3 d\tau + ab\int \bar{\Phi}_2 H \Phi_1 d\tau +$$
$$+ b^2\int \bar{\Phi}_2 H \Phi_2 d\tau + bc\int \bar{\Phi}_2 H \Phi_3 d\tau + ac\int \bar{\Phi}_3 H \Phi_1 d\tau + bc\int \bar{\Phi}_3 H \Phi_2 d\tau +$$
$$+ c^2\int \bar{\Phi}_3 H \Phi_3 d\tau$$

Ermitski karakter operatora H dozvoljava:

$$(a^2+b^2+c^2)E' = a^2H_{11} + b^2H_{22} + c^2H_{33} + 2abH_{12} + 2acH_{13} + 2bcH_{23} \qquad /1/$$

gde je $H_{mn} = \int \bar{\Phi}_m H \Phi_n d\tau$ za $m = 1,2,3$ i $n = 1,2,3$.

Varirajmo / 1 / respektivno po a, b i c

$$2aE'\Delta a + (a^2+b^2+c^2)\Delta E' = 2aH_{11}\Delta a + 2bH_{12}\Delta a + 2cH_{13}\Delta a$$

stacionarnost se obezbedjuje sa $\Delta E' = 0$

$$(2aE' - 2aH_{11} - 2bH_{12} - 2cH_{13})\Delta a = 0$$

da bi ovo vredelo za proizvoljno Δa , mora biti ostvareno:

$$(H_{11}-E')a + H_{12}b + H_{13}c = 0 \qquad /2/$$

Na sličan način se za preostale dve varijacije dobije:

$$\left.\begin{aligned} H_{12}a + (H_{22}-E')b + H_{23}c = 0 \\ H_{13}a + H_{23}b + (H_{33}-E')c = 0 \end{aligned}\right\} \qquad /3/$$

Dodatak /3.3/

$$\begin{aligned} \delta E' = & -q(nl)\int_0^\infty \delta P(nl,r)\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl,r)\,dr \\ & + 2q(nl)[q(nl)-1]\int_0^\infty \delta P(nl,r)\frac{1}{r}P(nl,r)Y_0(nl,nl,r)\,dr \\ & + \sum_{(n'l')\neq(nl)} 2q(nl)q(n'l')\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(nl,r)Y_0(n'l',n'l',r)\,dr - \\ & - \sum_k 4A_{lk}\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(nl,r)\frac{1}{r}Y_k(nl,nl,r)\,dr - \\ & - \sum_{(n'l'),k} B_{ll'k}\frac{2q(nl)}{2(2l+1)}\int_0^\infty \delta P(nl,r)P(n'l',r)\frac{1}{r}Y_k(nl,n'l',r)\,dr = 0 \end{aligned}$$

ODAVDE SE JEDNOSTAVNO DOBIJE (3.14)

DODATAK /4.1/

RADIJALNE FUNKCIJE $P(1s,r)$ - ZA KISEONIK

r	$P(1s,r)^a$	$P(1s,r)^b$	$P(1s,r)^c$
0,01	0,39819	0,39841	0,39848
0,04	1,25498	1,25566	1,25560
0,08	1,83251	1,83339	1,83336
0,10	1,95985	1,96069	1,96072
0,12	2,01383	2,01457	2,01465
0,14	2,01336	2,01394	2,01404
0,16	1,97319	1,97359	1,97367
0,20	1,81724	1,81726	1,81726
0,24	1,61023	1,60990	1,60982
0,28	1,38982	1,38922	1,38912
0,30	1,28164	1,28094	1,28085
0,34	1,07726	1,07645	1,07640
0,40	0,81167	0,81086	0,81090
0,50	0,48605	0,48552	0,48561

(TABELA UZETA PO Kelly-ju [8])

$P(1s,r)^a$ - VREDNOSTI RAČUNATE U POLJU (N-1) OSTALIH ELEKTRONA

$P(1s,r)^b$ - VREDNOSTI RAČUNATE HARTRI-FOKOVIM METODOM ZA OSNOVNO STANJE, UPOTREBOM ITERATIVNE NUMERIČKE TEHNIKE

$P(1s,r)^c$ - HARTRI-FOKOVO REŠENJE ZA OSNOVNO STANJE IZVEDENO ANALITIČKI OD BAGUS-a i ROOTHAAN-a

Dodatak /5.1/

Izvodjenje relacije Numerova za rešavanje diferencijalnih jednačina oblika $y'' = p(x)\,y + q(x)$

$$x_i = x_0 + ih \qquad i = 1, 2, \cdots N$$

$$y_i \equiv f_i = f(x_0 + ih)$$

Na osnovu Tajlorove formule je:

$$f_{i+1} = f_i + hf_i' + \frac{h^2}{2!}f_i'' + \frac{h^3}{3!}f_i''' + \frac{h^4}{4!}f_i^{IV} + \frac{h^5}{5!}f_i^{V} + O(h^6)$$

$$f_{i-1} = f_i - hf_i' + \frac{h^2}{2!}f_i'' - \frac{h^3}{3!}f_i''' + \frac{h^4}{4!}f_i^{IV} - \frac{h^5}{5!}f_i^{V} + O(h^6)$$

Sabiranjem gornjih relacija dobijamo:

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = h^2 f_i'' + \frac{h^4}{12}f_i^{IV} + O'(h^6) \qquad (1)$$

Rešimo poslednju relaciju po $h^2 f_i''$

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

$$\frac{h^4}{12}f_i^{IV} + O'(h^6) = O(h^4)$$

$$h^4 f_i^{IV} = h^2\left(h^2 f_i''\right)'' = h^2\left[f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} + O(h^4)\right]''$$

$$h^4 f_i^{IV} = h^2\left(f_{i+1}'' - 2f_i'' + f_{i-1}''\right) + O^2(h^6)$$

smenimo $h^4 f_i^{IV}$ u (1)

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12}\left(f_{i+1}'' + f_{i-1}'' - 2f_i''\right) + h^2 f_i'' + O^2(h^6)$$

Ako grešku šestog reda po h zanemarimo biće:

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12}\left(f_{i+1}'' + 10f_i'' + f_{i-1}''\right) \qquad /2/$$

Dodatak /5.2/

Primenimo obrazac Numerova na jednačinu:

$$f'' = F^* f + Q^*$$

$$f_{i+1} - 2f_i + f_{i-1} = \frac{h^2}{12}\left(F_{i+1}^* f_{i+1} + Q_{i+1}^* + 10F_i^* f_i + 10Q_i^* + F_{i-1}^* f_{i-1} + Q_{i-1}^*\right)$$

sredjivanjem sledi:

$$\left(1-\frac{h^2}{12}F_{i+1}^*\right)f_{i+1}-2\left(1+\frac{5}{12}h^2F_i^*\right)f_i+\left(1-\frac{h^2}{12}F_{i-1}^*\right)f_{i-1}=\frac{h^2}{12}\left(Q_{i+1}^*+10Q_i^*+Q_{i-1}^*\right)$$

uvedimo oznake:

$$M_i = 1-\frac{h^2}{12}F_i^* \quad ; \quad N_i = 1+\frac{5}{12}h^2F_i^* \quad ; \quad \lambda_i = \frac{h^2}{12}\left(Q_{i+1}^*+10Q_i^*+Q_{i-1}^*\right)$$

Pa dobijemo:

$$M_{i+1}\,f(nl,\rho_{i+1})-2N_i\,f(nl,\rho_i)+M_{i-1}\,f(nl,\rho_{i-1})=\lambda_i$$

ŠEMA PROGRAMA ZA RAČUNANJE FUNKCIJA DISKRETNIH POBUĐENIH STANJA