VILNIAUS UNIVERSITETO MATEMATIKOS - GAMTOS FAKULTETAS
FACULTY OF SCIENCE OF VILNIUS UNIVERSITY

ADOLFAS JUCYS

Teorinis Ionų C^{4+} ir C^{++} ir Neutralaus C Tyrimas

Theoretical Investigation of Ions C^{4+} and C^{++}, and of Neutral C

Disertacija daktaro laipsniui gauti Vilniaus Universiteto Matematikos-Gamtos Fakultete.

KAUNAS „Raidės" sp. 1941

Šitą darbą skiriu

s a v o

MYLIMAI ŽMONAI

1 §. Įžanga.

Pagal Bohr'o teoriją kiekvienas atomo elektronas yra charakterizuojamas dviem kvantų skaičiais: pamatiniu n ir šalutiniu l. Pasiremdama empiriniais duomenimis šita teorija sugebėjo nustatyti kiekvieno atomo elektronų konfiguracijas. Pav., neutralio anglies elektronų konfiguracija yra $1s^2 2s^2 2p^2$. Reiškia, iš 6 anglies elektronų du turi $n=1$ ir $l=0$ (apskritai n gali turėti vertes 1, 2, 3 ..., o l — 0, 1, 2, ... Vietoje skaitinių l reikšmių 0, 1, 2, 3.... vartojami pažymėjimai s, p, d, f ...),

L, kurio skaitinėmis vertėmis gali būti sveikieji skaičiai 0, 1, 2, 3, ... Jie žymimi $S, P, D, F, \ldots$ ir vadinami termais. Taip, pav., jei $L=0$, tai sakoma, kad atomas yra termo S būvyje, jei $L=1$, tai — termo P būvyje ir t. t. Visų elektronų sukinių kvantų skaičiai susideda į atstojamąjį kvantų skaičių S, reiškiamą sveikaisiais arba sveikaisiais su pusėmis skaičiais. Pagaliau, kvantų skaičių L ir S atstojamieji kvantų skaičiai J gali keistis nuo $L+S$ iki $L-S$. Iš viso jis gali turėti $2S+1$ reikšmę. Šitų reikšmių skaičius duoda termų multipletiškumą (daugialypumą). Taip, pav., jei $S=0$, tai gauname singuletą ($2S+1=1$), jei $S=\frac{1}{2}$ — dupletą ($2S+1=2$), jei $S=1$ — tripletą ($2S+1=3$) ir t.t. Skaitinė $2S+1$ reikšmė rašoma aukštai kairėje termą žyminčios raidės pusėje. Pav., ^3P reiškia tripletą P termą ($L=1$ ir $S=1$). Trumpai sakoma: tripletas ^3P, dupletas ^2D, kvartetas ^4F ir t.t. Tokiu būdu išeina, kad vienas multipletas susideda iš keletos komponentų. Atskira šitokia komponenta yra charakterizuojama kvantiniu skaičiumi J, rašomu žemai dešinėje termą žyminčios raidės pusėje. Pav., jei $L=1$, $S=1$, tai J gali būti lygus 0, 1 ir 2, todėl šiuo atveju turime tripleto ^3P komponentas: $^3P_0$; $^3P_1$ ir $^3P_2$.

Tos pačios elektronų konfiguracijos atskirų termų padėtis nustato Hund'o ir Slater'o (su nedideliu išimčių skaičiumi) taisyklės:

1. Didžiausio multipletiškumo termas yra žemiausias (turi mažiausią energiją).

2. Iš keleto vienodo multipletiškumo termų žemiausias yra su didžiausiu L.

Tegu turime termus ^1S, ^3P ir ^1D. Pagal pirmąją taisyklę ^3P yra visų žemiausias, o iš likusiųjų dviejų pagal antrąją taisyklę ^1D yra žemesnis už ^1S. Todėl turimieji trys termai didėjančios energijos atžvilgiu susiskirsto į šią eilę ^3P, ^1D ir ^1S.

Formalinę atomo teoriją vainikuoja Pauli draudimo principas. Jis nusako, kad *negali būti viename atome dviejų identiškų* (tų pačių kvantų skaičių) *elektronų*, jei jie charakterizuojami keturiais kvantų skaičiais. Apie tris kvantų skaičius buvo jau kalbėta. Ketvirtas yra taip vadinamas *magnetinis kvantų skaičius* m. Jo skaitinė reikšmė gali būti (sveiki skaičiai) tarp l ir $-l$ imtinai. Iš viso yra $2l+1$ galimų jo reikšmių. Pauli principas ne tik vaizdžiai nusako kiek kokiame elektro-

niniame sluogsnyje gali tilpti elektronų, bet taip pat leidžia nustatyti kokie termai yra galimi duotai elektronų konfiguracijai. Šitai lengviausiai galime padaryti schematiniu Slater'o[1] metodu.

Šitame darbe tiriamosios konfiguracijos yra: $1s^2$ — ionui C^{4+}; $1s^2 2s^2$ — ionui C^{++} ir $1s^2 2s^2 2p^2$ — neutraliam C. Pirmuoju du atveju teturi tik po vieną termą ^1S, o trečiasis — tris termus: ^3P, ^1D ir ^1S. Todėl pilnas turimųjų konfiguracijų ir termų žymėjimas yra šitoks:

$$\text{iono } C^{4+} \text{ — } 1s^2\ {}^1S;$$
$$\text{iono } C^{++} \text{ — } 1s^2\,2s^2\ {}^1S,$$
$$\text{neutralaus } C \text{ — } \begin{cases} 1s^2\,2s^2\,2p^2\ {}^3P \\ 1s^2\,2s^2\,2p^2\ {}^1D \\ 1s^2\,2s^2\,2p^2\ {}^1S \end{cases}$$

Neutralaus C atomo termai yra suskirstyti didėjančios energijos tvarka, kaip seka iš Slater'o ir Hund'o taisyklių.

Šito darbo tikslas ir yra gauti visų duotųjų konfiguracijų visų termų elektronų bangų funkcijas ir apskaičiuoti atitinkamųjų termų energijas, kiek tai leidžia šiandieniniai bangų mechanikos metodai.

2 §. Hartree ir Hartree-Fock'o lygtys.

Bangų mechanikoje atomo elektroną apibrėžia tam tikra funkcija ψ, kuriai duodamas pavidalas:

$$\psi(a|x) = \frac{1}{r} P(nl|r) S(lm|\vartheta\varphi) K(s|s) \ldots\ldots\ldots (1)$$

Čia a stovi vietoje keturių elektrono kvantų skaičių: n, l, m ir s, o x — vietoje keturių elektrono koordinatų, iš kurių trys: r, ϑ, φ yra elektrono svorio centro koordinatos ir s — sukinio koordinata. $P(nl|r)$ yra tiktai r funkcija ir vadinsime pagal Hartree

[1] J. C. Slater. Phys. Rev. *34*, 1293, 1929.

radijine elektrono bangos funkcija (nors dažnai radijine funkcija vadinama funkcija $R=\frac{P}{r}$) ir normuojama sąlyga:*

$$\int_0^\infty P^2(nl|r)dr=1, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

o ortogonalumo sąlyga yra:

$$\int_0^\infty P(nl|r)P(n'l|r)dr=0, \text{ jei } n\neq n', \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2a)$$

$S(lm|\vartheta\varphi)$ yra Laplace'o rutulinė funkcija (paviršiaus sferinė harmonika), normuojama sąlyga:**

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \bar{S}(lm|\vartheta\varphi)S(lm|\vartheta\varphi)\sin\vartheta d\vartheta=1. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$K(s|s)$ yra lygi vienetui, kai s - sukinio kvantų skaičius ir s - sukinio koordinata yra tarpusavyje lygūs. Kitais atvejais $K(s|s)$ yra lygi nuliui (dėl to ir pavartotas tas pats simbolis s ir kvantų skaičiui ir koordinatai). Reiškia, (1) funkcija nėra lygi nuliui tik tuomet, kai s - kvantų skaičius $= s$ - koordinatai $=\frac{1}{2}$ arba $-\frac{1}{2}$. Tokiu būdu (1) keturių argumentų funkcija redukuojama į trijų argumentų funkciją:

$$\varphi(a|x)=\frac{1}{r}P(nl|r)S(lm|\vartheta\varphi). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1a)$$

Čia a jau bestovi vietoje trijų elektrono kvantų skaičių: n, l ir m, o x — vietoje trijų elektrono svorio centro koordinatų. (1) ir (1a) funkcijos yra savo didumais lygios. Skirtumas yra tai, kad atome tegali būti tik vienas elektronas apibrėžiamas (1) pavidalu, bet gali būti du (tiktai du) elektronu apibrėžiamu (1a) pavidalu, nes $K(\frac{1}{2}|\frac{1}{2})=K(-\frac{1}{2}|-\frac{1}{2})$.

---

* Kai pointegrinės funkcijos yra elektronų bangų funkcijos, tai integravimo ribos dažniausiai apima visą sritį, kurioje elektronų bangų funkcijos turi fizinę prasmę. Todėl tais atvejais dažnai integravimo ribos nerašomos.

** Brūkšnys viršuje reiškia sujungtinį kompleksinį dydį.

Prisiminę Laplace'o rutulinių f-jų savybę:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \bar{S}(lm|\vartheta\varphi) S(l'm'|\vartheta\varphi) \sin\vartheta d\vartheta = 0, \quad \text{jei } l \neq l', \quad \ldots \quad (3a)$$

matome, kad elektronų f-jos ψ patenkina normuotumo:

$$\int \bar{\psi}(a|x)\psi(a|x)dx = 1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

ir ortogonalumo:

$$\int \bar{\psi}(a|x)\psi(a'|x)dx = 0, \quad \text{jei} \quad a \neq a', \ldots\ldots\ldots \quad (4a)$$

sąlygas.

Iš pavienių atomo elektronų bangų funkcijų ψ sudarant viso atomo bangos funkciją, pamatan dedamas Pauli draudimo principas. Bangų mechanikoje šitas principas reikalauja, kad viso atomo bangos funkcija būtų: 1. *antisimetriška elektronų atžvilgiu* (sukeitus dviejų elektronų koordinatas vietomis, viso atomo bangos funkcijos ženklas turi pasikeisti) ir 2. *lygi nuliui, esant dviem (ar daugiau) identiškiems elektronams.* Šitas sąlygas patenkina determinantas:

$$\Psi(A|X) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi(a_1|x_1) & \psi(a_1|x_2) & \psi(a_1|x_3)\ldots & \psi(a_1|x_N) \\ \psi(a_2|x_1) & \psi(a_2|x_2) & \psi(a_2|x_3)\ldots & \psi(a_2|x_N) \\ \vdots & & & \\ \psi(a_N|x_1) & \psi(a_N|x_2) & \psi(a_N|a_3)\ldots & \psi(a_N|x_N) \end{vmatrix} \quad (5)$$

Jame, sukeitus dviejų elektronų koordinatas vietomis, viso determinanto ženklas pasikeičia (pirmoji Pauli principo sąlyga). Taip pat, jei dviejų elektronų kvantų skaičiai būtų vienodi, visas determinantas būtų lygus nuliui (antroji Pauli principo sąlyga). N yra atomo elektronų skaičius. Funkcijos ψ yra (1) pavidalo. A stovi vietoje visų elektronų kvantų skaičių, o X — vietoje visų elektronų koordinatų. Tokiu būdu $\Psi(A|X)$ yra $4N$ argumentų funkcija. Daugiklis $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ įvedamas dėl to, kad Ψ

būtų normuota, jei pavienių elektronų bangų funkcijos yra normuotos[2].

Visa atomo energija

$$E = \frac{\int \overline{\Psi} L \Psi \, dx}{\int \overline{\Psi} \Psi \, dx} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Čia L yra energijos operatorius, atominėje vienetų sistemoje* turįs pavidalą:

$$\left.\begin{aligned} L &= \sum_{k=1}^{N} H_k + \sum_{i>k=1}^{N} \frac{1}{r_{ik}} \\ H_k &= -\tfrac{1}{2}\Delta_k - \frac{N}{r_k} \end{aligned}\right\} \qquad \ldots\ldots\ldots \quad (7).$$

Čia r_k yra k-jo elektrono nuotolis nuo branduolio; r_k — i-jo ir k-jo elektronų tarpusavis atstumas; Δ — Laplace'o operatorius k-jam elektronui.

(5) Ψ išraišką reikia statyti į (6) ir gauti atomo energiją išreikštą pavienių elektronų bangų funkcijomis. Vartosime Hartree pažymėjimus:

$$I(nl) = -\tfrac{1}{2}\int_0^\infty P(nl|r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] P(nl|r)\,dr \ldots \quad (8)$$

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

$$\int_0^\infty P^2(n'l'|r)\, Y_k(nl, nl|r)\, r^{-1} dr \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

$$G_k(nl,n'l') = \int_0^\infty P(nl|r) P(n'l'|r)\, Y_k(nl, n'l'|r)\, r^{-1} dr \quad (10)$$

---

[2] L. Brillouin. La Méthode du Champ Self-Consistent. Hermann, Paris, 1933.

* Čia visur bus vartojami atominiai vienetai.

$$Y_k(nl, n'l'|r) = Z_k(nl, n'l'|r) + r^{k+1}\int_r^\infty P(nl|r_1)P(n'l'|r_1)\frac{dr_1}{r_1^{k+1}} \quad (11)$$

$$Z_k(nl, n'l'|r) = \frac{1}{r^k}\int_0^r P(nl|r_1)P(n'l'|r_1)r_1^k dr_1 \ldots \quad (12)$$

Energija E gaunasi kaipo (algebrinė) suma (8), (9) ir (10) pavidalų integralų. Šitų integralų koeficientai randami Slater'o[1]* būdu. Atomams, kurių daliniai elektroniniai sluogsniai yra sotūs, minėtųjų integralų koeficientus duoda D. R. Hartree ir W. Hartree[3]. Ionai C^{4+} ir C^{++} susideda tik iš sočių sluogsnių, todėl jų energijų išraiškas galima rašyti tiesiog:

$$E(C^{4+}) = 2I(1s) + F_0(1s, 1s) \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

$$E(C^{++}) = 2I(1s) + 2I(2s) + F_0(1s, 1s) + F_0(2s, 2s) + 4F_0(1s, 2s) - 2G_0(1s, 2s). \ldots\ldots \quad (14)$$

Neutraliame C sočių dalinių sluogsnių išorėje turime du p-elektronus (kad dalinis sluogsnis $2p$ būtų sotus, reikia 6 elektronų). Šitą atvejį nagrinėjo pats Slater'as[1]. Be to, D. R. Hartree ir M. M. Black[4] tyrinėjo deguonies joną O^{++}, kurio konfiguracija yra ta pati kaip ir neutralaus C. Jie ir duoda visiems šitos konfiguracijos būviams (8), (9) ir 10) integralų koeficientus (Hartree ir Black[4] IV lentelė). Iš ten turime:

$$E(C) = 2I(1s) + 2I(2s) + 2I(2p) + F_0(1s, 1s) + F_0(2s, 2s) + F_0(2p, 2p) + 4F_0(1s, 2s) + 4F_0(1s, 2p) + 4F_0(2s, 2p) - 2G_0(1s, 2s) - \tfrac{2}{3}G_1(1s, 2p) - \tfrac{2}{3}G_1(2s, 2p) + \beta F_2(2p, 2p). \quad (15)$$

Čia $\beta = -0{,}2$; 0,04 ir 0,4 atitinkamai termams: ^3P, ^1D ir ^1S.

Energijų išraiškose belieka tik radijinės bangų funkcijos. Laplace'o rutulinės funkcijos sulig (3) ir (3a) išnyksta. Tuo ir pasirodo (5) Ψ išraiškos ypatingas patogumas. Išeina, kad visi bet kokio dalinio sluogsnio (tais pačiais nl) elektronai yra apibrėžti ta pačia radijine funkcija ir turi tą pačią energiją.

---

* Citatos nekartojamos, tačiau dėl patogumo dar kartą surašomos darbo gale.

[3] D. R. Hartree ir W. Hartree, Proc. Roy. Soc. *156*, 45, 1936.

[4] D. R. Hartree ir M. M. Black, Proc. Roy. Soc. *139*, 311, 1933.

Tokiu būdu sumažėja ieškomųjų bangų funkcijų skaičius. Kadangi į energijos išraiškas teįeina tik radijinės bangų funkcijos, todėl bet kokiems atomų tyrinėjimams tik ir tereikia gauti radijines bangų funkcijas, nes bet kokios rūšies atomų tyrimuose tesusiduriama tik su energijomis arba jų atmainomis.

Lygtys, kurias patenkina radijinės bangų funkcijos, gaunamos iš energijų išraiškų naudojantis fizikos dėsniu, kad *mažiausios energijos sistema yra pastoviausia.* Todėl tenka ieškoti tokių funkcijų* $P(nl)$, kad energija būtų mažiausia ir, be to, būtų patenkintos (2) ir (2a) sąlygos. Tokiu būdu gauname:

$$\delta E'=0. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (16)$$

Čia

$$E'=E+\sum_{nn'l}\varepsilon_{nln'l}\int_0^\infty P(nl|r)P(n'l|r)dr, \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

kur $\varepsilon_{nl,n'l}$ yra Lagrange'o daugikliai, o sumavimas yra išplėstas visiems l ir visiems n, išskiriant nelygių l atvejus.

D. R. Hartree ir W. Hartree[5] įrodo, kad

$$\delta E'=\sum_{nl}\int_0^\infty \frac{\partial E'}{\partial P(nl|r)}\delta P(nl|r)dr=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Čia sumavimas yra išplėstas visiems nl, įeinantiems į energijos išraišką. $\delta P(nl|r)$ yra nepriklausomos variacijos, todėl (18) sąlygai patenkinti turime:

$$\frac{\partial E'}{\partial P(nl|r)}=0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

kiekvienam nl ir visoms r reikšmėms. Tokiu būdu gauname tiek (19) pavidalo lygčių, kiek turime radijinių funkcijų $P(nl)$. Į E' įeina (2), (2a), (8), (9) ir 10) pavidalų integralai, todėl tenka ieškoti minėtųjų integralų dalinių išvestinių $P(nl)$ atžvilgiu. Šitas išvestines duoda D. R. Hartree ir W. Hartree[5]:

$$\frac{\partial I(nl)}{\partial P(nl|r)}=-\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]P(nl|r) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

* Reikėtų rašyti $P(nl|r)$, tačiau paprastumo dėlei rašoma $P(nl)$. Taip pat daroma ir su Y $(nl,n'l')$.

[5] D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. *154*, 588, 1936.

$$\frac{\partial F_k(nl, n'l')}{\partial P(nl|r)} = 2\frac{Y_k(n'l', n'l'|r)}{r} P(nl|r) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

$$\frac{\partial F_k(nl, nl)}{\partial P(nl|r)} = 4\frac{Y_k(nl, nl|r)}{r} P(nl|r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

$$\frac{\partial G_k(nl, n'l')}{\partial P(nl|r)} = 2\frac{Y_k(nl, n'l'|r)}{r} P(n'l'|r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial P(nl|r)} \int_0^\infty P(nl|r)P(n'l'|r)dr = \begin{cases} P(n'l'|r), \text{ jei } (n'l') \neq (nl) \\ 2P(nl|r), \text{ jei } (n'l') = (nl) \end{cases} \quad (24)$$

Iš (13), (14), (15), (2) ir (2a) sudarome atitinkamus E' ir, (19) sąlygai taikydami (20)—(24) formules, gauname lygtis:

Ionui C^{4+}:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 2Y_0(1s, 1s|r)}{r} - \varepsilon_{1s,1s}\right] P(1s|r) = 0 \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Ionui $C^{+,+}$:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 2Y_0(1s, 1s|r) - 4Y_0(2s, 2s|r)}{r} - \varepsilon_{1s,1s}\right] P(1s|r) +$$

$$+ \left[\frac{2Y_0(1s, 2s|r)}{r} - \varepsilon_{1s,2s}\right] P(2s|r) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (26)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 4Y_0(1s, 1s|r) - 2Y_0(2s, 2s|r)}{r} - \varepsilon_{2s,2s}\right] P(2s|r) +$$

$$+ \left[\frac{2Y_0(1s, 2s|r)}{r} - \varepsilon_{1s,2s}\right] P(1s|r) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (27)$$

Neutraliam C atomui:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 2Y_0(1s, 1s|r) - 4Y_0(2s, 2s|r) - 4Y_0(2p, 2p|r)}{r} - \right.$$

$$\left. - \varepsilon_{1s,1s}\right] P(1s|r) + \left[\frac{2Y_0(1s, 2s|r)}{r} - \varepsilon_{1s,2s}\right] P(2s|r) +$$

$$+ \frac{2}{3}\frac{Y_1(1s, 2p|r)}{r} P(2p|r) = 0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s,1s|r)-2Y_0(2s,2s|r)-4Y_0(2p,2p|r)}{r}-\right.$$

$$\left.-\varepsilon_{2s,2s}\right]P(2s|r)+\left[\frac{2Y_0(1s,2s|r)}{r}-\varepsilon_{1s,2s}\right]P(1s|r)+$$

$$+\tfrac{2}{3}\frac{Y_1(2s,2p|r)}{r}P(2p|r)=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s,1s|r)-4Y_0(2s,2s|r)-2Y_0(2p,2p|r)}{r}+\right.$$

$$\left.+\frac{2\beta Y_2(2p,\ 2p|r)}{r}-\frac{2}{r^2}-\varepsilon_{2p,2p}\right]P(2p|r)+$$

$$+\tfrac{2}{3}\frac{Y_1(1s,2p|r)}{r}P(1s|r)+\tfrac{2}{3}\frac{Y_1(2s,2p|r)}{r}P(2s|r)=0 \quad (30)$$

Čia N, anglies atomo branduolio įlydžių skaičius, nepakeičiamas jo verte 6 dėl to, kad parašytosios lygtys galioja bet kokiems atomams su tomis pačiomis elektronų konfiguracijomis. Kiekvienam atomo būviui (konfiguracijai ir termui) gavome po atskirą lygčių sistemą. (28), (29) ir (30) lygtys sudaro tris lygčių sistemas. Pirmosios dvi lygtys yra tos pačios visose trijose sistemose. Skirtinga tėra tik (30) lygtis dėl to, kad β atskiriems neutralaus anglies atomo termams yra skirtinga. Šitokias lygtis pirmas gavo V. Fock'as[6] 1930 metais, todėl jos dažnai ir vadinamos jo vardu. Jos yra ne kas kita kaip apibendrintos Hartree lygtys, kurias gavo D. R. Hartree[7] 1928 metais. Todėl jas kartais vadina apibendrintosiomis Hartree lygtimis. Geriausia tinkąs pavadinimas, rodos, yra *Hartree-Fock'o lygtys**.

Hartree-Fock'o lygtys nuo Hartree lygčių tesiskiria tik priediniais nariais. Svarbiausieji tų narių yra tie, kuriuose yra $Y\,(nl, n'l'|r)$ su $(nl)\neq(n'l')$. Jie reprezentuoja vienodų sukinių elektronų palinkimą pasimainyti vietomis. Todėl visų šitų narių suma vadinasi *pamainų narys*. Kitas priedinis narys tėra tik

---

[6] V. Fock. ZS. f. Phys. *61*, 126 ir *62*, 795, 1930.

[7] D. R. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc. *24*, 89 ir 111, 1928.

* Šitas terminas įsigali paskutiniuoju metu (žiūr. pav. Satosi Watanabe, ZS. f. Phys. *112*, 159, 1939).

(30) lygtyje $-2\beta Y_2(2p, 2p|r)\frac{P(2p|r)}{r}$. Jis yra skirtingas atskiriems tos pačios konfiguracijos termams. Hartree lygtyse $\beta=0$, todėl skirtingiems tos pačios konfiguracijos termams Hartree lygtys yra tos pačios. Hartree lygtys labai lengvai gaunamos iš Hartree - Fock'o lygčių numetant priedinius jų narius. Todėl čia ir duotos iš karto Hartree - Fock'o lygtys. Hartree lygtis tiriamosioms konfiguracijoms surašysime iš eilės.

Ionui C^{4+} Hartree lygtis nesiskiria nuo Hartree-Fock'o lygties dėl to, kad jame nėra vienodų sukinių elektronų.

Ionui C^{++} gauname:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-2Y_0(1s, 1s|r)-4Y_0(2s, 2s|r)}{r}-\varepsilon_{1s,1s}\right]P(1s|r)=0 \quad (26a)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s, 1s|r)-2Y_0(2s, 2s|r)}{r}-\varepsilon_{2s,2s}\right]P(2s|r)=0 \quad (27a)$$

Ir neutraliam C atomui:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-2Y_0(1s, 1s|r)-4Y_0(2s, 2s|r)-4Y_0(2p, 2p|r)}{r}-\varepsilon_{1s,1s}\right]P(1s|r)=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (28a)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s, 1s|r)-2Y_0(2s, 2s|r)-4Y_0(2p, 2p|r)}{r}-\varepsilon_{2s,2s}\right]P(2s|r)=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (29a)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s, 1s|r)-4Y_0(2s, 2s|r)-2Y_0(2p, 2p|r)}{r}-\varepsilon_{2p,2p}\right]P(2p|r)=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (30a)$$

Metodą atomų savybėms tirti šitų lygčių pagalba D. R. Hartree[7] pavadino *self-consistent'inio** (sutampančio) *lauko*

* Prancūzai ir vokiečiai vadina taip pat angliškai „self-consistent". Lietuviško žodžio taip pat nesiseka surasti; todėl angliškas terminas čia vartojamas. Tam tikrais atvejais galima vadinti „*sutampantis*", tačiau šita sąvoka neatstoja „self-consistent" sąvokos.

ti ribinės sąlygos. Be to, turi dar būti patenkintos (2) ir (2a) sąlygos. Hartree lygtims paskutinioji neprivaloma[18], o pirmoji sąlyga nesudaro jokių sunkumų, nes, Hartree lygtis suintegravę bet kokia $\left[\frac{dP(nl|r)}{dr}\right]_{r=o}$ reikšme ir gautąją funkciją $P(nl|r)$ padalinę* iš $\left[\int_0^\infty P^2(nl|r)\,dr\right]^{\frac{1}{2}}=s$, gauname funkciją $P(nl)$, patenkinančią (2) sąlygą.

Hartree-Fock'o lygčių sprendiniai turi patenkinti abi sąlygas. Šiuo atveju (2) sąlyga modifikuojama ta prasme, kad funkcijos vartojamos nenormuotos ir reikalaujama, kad

$$K_{\text{nustatytas}} = K_{\text{gautas}}\,, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (32)$$

kur

$$K = \left[\frac{\int_0^\infty P^2(2s|r)\,dr}{\int_0^\infty P^2(1s|r)\,dr}\right]^{\frac{1}{2}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (33)$$

Šitą modifikaciją vartojo D. R. Hartree ir W. Hartree[11] berilio atveju, todėl šitas metodas vartojamas ir šiuo atveju, nes abiem atvejais lygtys yra to paties pavidalo. Dabar (26) ir (27) lygtis parašome šiaip:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-2Y_0(1s,1s|r)-4Y_0(2s,2s|r)}{r}-\varepsilon_{1s,1s}\right]P(1s|r)+$$

$$+\frac{1}{K^2}\left[\frac{2KY_0(1s,2s|r)}{r}-K\,\varepsilon_{1s,2s}\right]P(2s|r)=0 \quad \ldots\ldots (26b)$$

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2N-4Y_0(1s,1s|r)-2Y_0(2s,2s|r)}{r}-\varepsilon_{2s,2s}\right]P(2s|r)+$$

$$+\left[\frac{2KY_0(1s,2s|r)}{r}-K\,\varepsilon_{1s,2s}\right]P(1s|r)=0 \quad \ldots\ldots (27b)$$

---

[18] L. Brillouin. Les Champs „Self-Consistent" de Hartree et de Fock. Hermann. Paris, 1934.

* Šitas dydis s nieko bendro neturi su s, vartojamu termams žymėti.

Pirmoji (31) sąlyga imama pagrindan pradedant skaitmeniškai integruoti lygtis, o antroji patenkinama parenkant energijos parametrą $\varepsilon_{ns,ns}$ (diagonalinį Lagrange'o daugiklį) tokį, kad funkcija $P(nl)$ prie gana didelių r būtų lygi nuliui. (2a) ir (32) sąlygos patenkinamos parenkant $\varepsilon_{nl,n'l}$ $(n \neq n')$ ir K tokius, kad gautosios f-jos patenkintų reikalaujamąsias sąlygas. (26b) ir (27b) integruojama ta pačia $\left[\frac{dP(nl|r)}{dr}\right]_{r=0}$ reikšme ir nuo (32) sąlygos pereinama prie (2) sąlygos gautąją $P(nl)$ padalinant iš $s = \left[\int_0^\infty P^2(nl|r)\,dr\right]^{\frac{1}{2}}$. Pirmiausia lygtys suintegruojamos įvairiomis $\varepsilon_{n'l,n'l}$ ir K reikšmėmis ir ekstrapoliuojant ar interpoliuojant gaunamos artimesnės nustatytosios

Funkcijas $P(nl)$, patenkinančias (34) pradinę sąlygą, vadinsime nenormuotomis, reiškia, nepatenkinančiomis (2) sąlygos. Normuotos (padalintos iš $s = \left[\int_0^\infty P^2(nl|r)\,dr\right]^{\frac{1}{2}}$) funkcijos $P(1s)$ ir $P(2s)$ yra duotos II-joje lentelėje. Ten pat duoti ir galutinieji energijų parametrai $\varepsilon_{1s,\,1s}$ ir $\varepsilon_{2s,\,2s}$. Lentelėje paduodamos funkcijos turi tris dešimtaines vietas. Skaičiuota buvo su keturiomis dešimtainėmis vietomis. Taip pat keturios dešimtainės vietos buvo vartotos ir atitinkamuose Z-tuose bei Y-kuose (smulkesnis skaičiavimų aprašymas duodamas 5 §). Palyginę $P(1s)$ ir $P(2s)$, duodamus II-joje lentelėje, su atitinkamosiomis funkcijomis, duotomis Torrance'o[17] neutraliam C, matome, kad ionui C^{++} jos yra pasidavusios labiau į atomo branduolio pusę. Tai yra faktas, kurio ir buvo laukta, nes, prašalinant išorinius $2p$ elektronus iš neutralaus C, likusieji elektronai artėja prie branduolio. Kadangi $2p$ ir $2s$ elektronai priklauso tam pačiam elektroniniam sluogsniui, todėl $2p$ elektronų pašalinimas turi didesnės įtakos į $2s$ elektronus negu į $1s$ elektronus, kurie priklauso jau kitam elektroniniam sluogsniui.

Kadangi Hartree funkcijos nepatenkina (2a) sąlygos, todėl gautoji funkcija $P(2s)$ nėra ortogonalinė su $P(1s)$. Tačiau, apskaičiuodami energiją, tegalime vartoti tik ortogonalines Hartree funkcijas, nes to reikalauja (5) išraiška. Ortogonalizuoti patogu šia formule[11]:

$$P'(2s) = \frac{P(2s) - \beta P(1s)}{1-\beta}, \qquad \ldots\ldots\ldots (35)$$

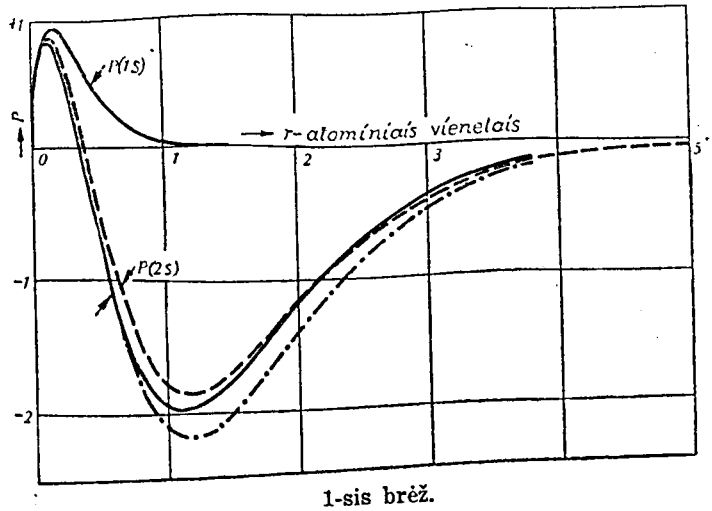
kur

$$\beta = \frac{\int_0^\infty P(1s|r)\,P(2s|r)\,dr}{\int_0^\infty P^2(2s|r)\,dr} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (36)$$

Jei $P(1s)$ ir $P(2s)$ patenkina (34) sąlygą, tai $P'(2s)$ taip pat patenkina tą pačią sąlygą ir, be to, yra ortogonalinė su $P(1s)$, reiškia,

$$\int_0^\infty P(1s|r)\,P'(2s|r)\,dr = 0.$$

Šitokios funkcijos yra atvaizduotos 1-jame brėžinyje. Čia $P(1s)$ yra nurodyta, $P(2s)$ vaizduoja brūkšnių kreivė, o $P'(2s)$ — brūkšnių ir taškų kreivė. Šitos kreivės pilnai primena Be atvejį (D. R. Hartree ir W. Hartree[11], Fig. 1). Tas



1-sis brėž.

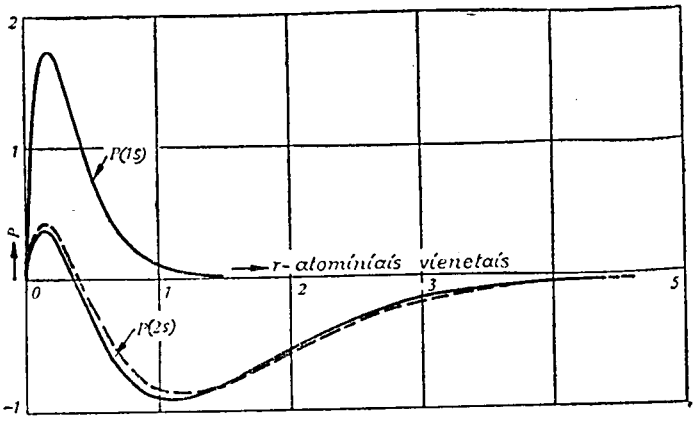
Nenormuotos radijinės bangų funkcijos ionui C^{++}. —— Hartree-Fock'o f-ja. — — Hartree f-ja. —·— Hartree f-ja ortogonalizuota su $P(1s)$. Skirtumas tarp Hartree-Fock'o $P(1s)$ ir Hartree $P(1s)$ yra tiek mažas, jog šiame brėžinyje negalima atvaizduoti. Visuose atvejuose

$$\left[\frac{aP(nl|r)}{dr}\right]_{r=0}=15.$$

pačias funkcijas, normuotas, vaizduoja 2-sis brėž. Čia taip pat $P(1s)$ yra nurodyta, $P(2s)$ vaizduoja brūkšnių kreivė, o $P'(2s)$ tiek mažai tesiskiria nuo $P(2s)$, jog šiame brėžinyje jos sutampa.

Iono C^{4+} Hartree lygtis (kuri sutampa su Hartree-Fock'o lygtimi) tėra tik viena, todėl jos sprendimas yra kur kas lengvesnis už Hartree lygčių ionui C^{++} sprendimą. C^{4+} gaunasi iš C^{++} prašalinant dar du $2s$ elektronus, todėl iš anksto aišku, kad šiuo atveju $P(1s)$ pasistums branduolio link. Iš D. R. Hartree ir W. Hartree darbo[11] turime atitinkamą Hartree funkciją ionui Be^{++} (tos pat konfiguracijos kaip C^{4+}) ir neutraliam Be (tos pat konfiguracijos kaip C^{++}). Todėl, imant nu-

statytąją funkciją $P(1s)$ ionui C^{4+}, buvo modifikuota iono C^{++} $P(1s)$, pasinaudojant atitinkamomis Be^{++} ir Be funkcijomis. Šitoks modifikavimas pasisekė, nes pakako dviejų artutinumų didžiausiam skirtumui tarp $Z_0(1s,1s)$, apskaičiuoto iš nustatytosios f-jos $P(1s)$, ir $Z_0(1s,1s)$, apskaičiuoto iš gautos f-jos $P(1s)$, sumažinti iki 0,0008. Normuota galutinoji funkcija $P(1s)$ yra duota II-joje lentelėje.



2-sis brėž.

Normuotos radijinės bangų funkcijos ionui C^{++}. —— Hartree-Fock'o f-ja. — — Hartree f-ja. Skirtumas tarp Hartree-Fock'o $P(1s)$ ir Hartree $P(1s)$ yra perdaug mažas, kad šitame brėžinyje būtų galima atvaizduoti.

Hartree-Fock'o lygtims ionui C^{++} ieškant nustatytųjų funkcijų buvo taip pat naudoti D. R. Hartree ir W. Hartree[11] rezultatai beriliui. Jų buvo rasta, kad Hartree-Fock'o $P(1s)$ nautraliam Be yra artimesnė Hartree funkcijai $P(1s)$ ionui Be^{++} negu Hartree funkcijai $P(1s)$ neutraliam Be. Todėl, tuo patyrimu pasinaudojant, ir paimta Hartree funkcija $P(1s)$ ionui C^{4+} už nustatytąją Hartree-Fock'o funkciją ionui C^{++}. Palyginę 1-jo brėž. brūkšnių ir brūkšnių-taškų kreives su D. R. Hartree ir W. Hartree[11] darbo Fig. 1 atitinkamosiomis kreivėmis, matome labai ryškų panašumą. Teko laukti, kad ir Hartree-Fock'o funkcijos $P(2s)$ eiga bus šiuo atveju panaši į atitinkamos funkcijos eigą berilio atveju. Todėl, pasinaudojant minėtojo D. R. Hartree ir W. Hartree darbo Fig. 1, buvo „iš akies" nubrėžta šio darbo 1-jo brėž. ištisoji kreivė, atitinkanti

žasties yra tam tikras priedinis netikslumas nustatant S, nes $K\varepsilon_{1s,2s}$ padidėjus per 0,044 turėjo pasikeisti ir $P(1s)$, o tai turi įtakos į S. Tačiau buvo įsitikinta, kad šitas faktas galėjo pakeisti $P(1s)$ daugiausia per 0,0005, o tai nepakeistų S daugiau kaip per 0,0002. Todėl pereinamajame artutinume neapsimokėjo beintegruoti (26b) lygties dėl to, kad pati $P(1s)$ buvo jau gerai sutampanti su nustatytąja, nes atitinkamas $Z_0(1s, 1s)$ skirtumas jau buvo sumažintas iki 0,0008.

D. R. Hartree ir W. Hatree[11] parodo, jog Hartree-Fock'o lygčių sprendiniai nėra vienareikšmiai. Jei $P(1s)$ ir $P(2s)$ yra Hertree-Fock'o lygčių sprendiniai, tai

$$\left.\begin{aligned} P'(1s) &= P(1s) + \frac{\gamma}{K} P(2s) \\ \text{ir} \quad P'(2s) &= P(2s) - \gamma K P(1s) \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (37)$$

yra taip pat tų pačių lygčių sprendiniai. Šitos funkcijos $P'(1s)$ ir $P'(2s)$ yra ortogonalinės ir atitinka tai pačiai pradinei (34) reikšmei. Kaip iš (37) matome, Hartree-Fock'o lygčių sprendinių galime turėti be galo daug, nes kiekvienai γ reikšmei atitinka skirtinga funkcijų $P'(1s)$ ir $P'(2s)$ pora. Tačiau patogiausi sprendiniai yra su $\varepsilon'_{1s,2s} = 0$. Tuomet γ randama iš lygties:

$$(\varepsilon_{1s,1s} - \varepsilon_{2s,2s})\gamma = (1-\gamma^2)\varepsilon_{1s\,2s} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (38)$$

Šita γ atžvilgiu antrojo laipsnio lygtis duoda dvi skirtingas šaknis. Tačiau rezultatus abi duoda tuos pačius. Patogiausia vartoti mažesniojo absoliutinio didumo šaknis, nes ji tik pakeičia $P(1s)$ ir $P(2s)$ didumus, palikdama jų prasmes tas pačias. Didesniojo absoliutinio didumo šaknis ne tik pakeičia f-jų didumus, bet taip pat sukeičia jas vietomis, būtent, $P(1s)$ keičiasi į $P'(2s)$ ir priešingai. Šeštojo artutinumo rezultatus vartojant, iš (38) gauta mažesniojo absoliutinio didumo šaknis $\gamma = +0{,}00164$. Šita γ reikšme (37) formulėmis buvo apskaičiuotos funkcijos $P'(1s)$ ir $P'(2s)$. Šitaip transformuotoms funkcijoms ir atitinkamieji energijų parametrai pasikeičia[11] į

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon'_{1s,2s} &= \frac{\varepsilon_{1s,1s} + 2\gamma\varepsilon_{1s,2s} + \gamma^2\varepsilon_{2s,2s}}{1+\gamma^2} \\ \varepsilon'_{2s,2s} &= \frac{\varepsilon_{2s,2s} - 2\gamma\varepsilon_{1s,2s} + \gamma^2\varepsilon_{1s,1s}}{1+\gamma^2} \end{aligned}\right\} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

Iš gautųjų $P'(1s)$ ir $P'(2s)$ buvo apskaičiuoti atitinkamieji Y-kai ir laikinai darbas buvo nutrauktas. Septintasis ir aštuntasis artutinumai buvo skaičiuoti baigus spręsti Hartree-Fock'o lygtis neutraliam C. Anuo atveju bangų f-jos $P(1s)$, $P(2s)$ ir $P(2p)$ buvo vartojamos normuotos, būtent, tokios, kad $s^2=\int_0^\infty P^2(nl|r)dr=1$. Tuo įpratimu naudojantis ir čia buvo pereita prie normuotų funkcijų $P(1s)$ ir $P(2s)$. Tuomet $K=1$. Funkcijų normuotumas ar nenormuotumas darbo pobūdį mažai tekeičia (apie tai bus plačiau kalbama sekančiame paragrafe). Tačiau čia buvo išbandytas patogesnis būdas funkcijų $P(1s)$ ir $P(2s)$ ortogonališkumui išlaikyti.

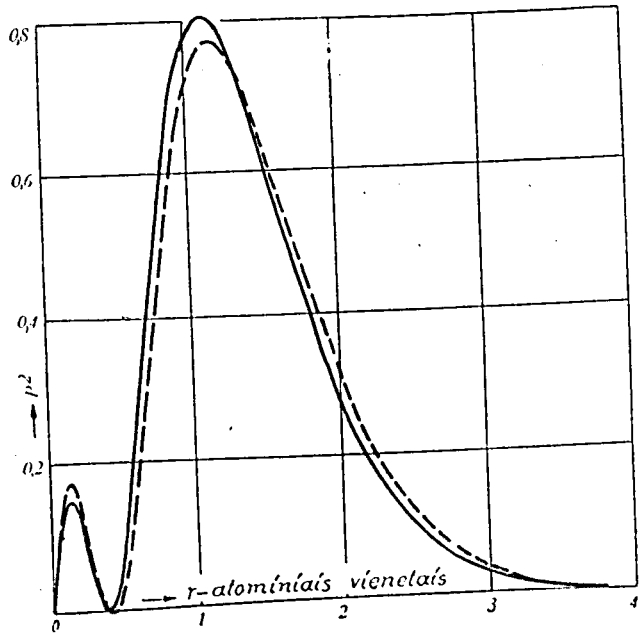
Pagrindinis Hartree-Fock'o lygčių sprendimo tikslas yra gauti funkcijas sutampančias su nustatytosiomis. Nėra svarbu kokiu būdu nustatytosios funkcijos yra gautos. Transformuojant sulig (37) formulėmis, pasirodė, kad $P(1s)$ keičiasi ta prasme, jog ji savo forma artėja į tokią funkciją $P(1s)$, kuri yra gaunama iš tos pat lygties su $\varepsilon_{1s,2s}=0$. Tenka manyti, kad $P(1s)$ galima gauti teisingą su $\varepsilon_{1s,2s}=0$. Todėl svarbu tik nustatyti funkciją $P(2s)$ tokią, kad sekantis lygčių sprendimas su $\varepsilon_{1s,2s}=0$ duotų funkcijas $P(1s)$ ir $P(2s)$ ortogonalines. Tokią nustatytąją funkciją patogiausia gauti turimą neortogonalinę nustatytąją funkciją $P(2s)$ ortogonalizuojant sulig (35) formule. Aišku, kad, sprendiniams $P(1s)$ ir $P(2s)$ konverguojant į galutinius sprendinius, $S=\int_0^\infty P(1s|r)P(2s|r)dr$ konverguos į nulį. Šitokie samprotavimai ir buvo panaudoti šia proga.

Septintajame artutinume buvo integruotos abi: (26) ir (27) lygtys su $\varepsilon_{1s,2s}=0$, imant už nustatytąsias funkcijas $P'(1s)$ ir $P'(2s)$. Gauta $S=0{,}0005$. Gautoji f-ja $P(2s)$ buvo ortogonalizuota iš atžvilgio į gautąją $P(1s)$ (35) formule ir paimta (kartu su gautąja $P(1s)$) už nustatytąją funkciją aštuntajam artutinumui . Naujas (26) ir (27) lygčių integravimas jau davė $S\approx 0{,}0000$. Tai reiškia, kad gautieji sprendiniai buvo ortogonaliniai. Be to, didžiausias skirtumas tarp Z_0-tų, apskaičiuotų iš nustatytųjų funkcijų, ir atitinkamųjų Z_0-tų, apskai-

čiuotų iš gautųjų funkcijų, savo absoliutiniu didumu neviršijo 0,0008. Tokiu būdu šitie sprendiniai buvo ir galutinieji. Jie surašyti II-joje lentelėje kartu su atitinkamaisiais energijų parametrais.

Šitoks sprendinių ortogoniškumui išlaikyti būdas buvo bandytas dėl to, kad dažnai tenka daug laiko sugaišti nustatinėjant $\varepsilon_{1s,2s}$. Kaip matome, šitas būdas yra kur kas trumpesnis, tačiau rezultatai neabejotinai yra tie patys. V. Fock ir M. Petrashen[8] Hartree-Fock'o lygtis tevartoja tik su $\varepsilon_{1s,2s}=0$, o sprendinius ortogonalizuoja.

1-me brėžinyje ištisosios kreivės vaizduoja Hartree-Fock'o funkcijas $P(1s)$ ir $P(2s)$, patenkinančias (34) sąlygą. Jos visai yra panašios į atitinkamąsias D. R. Hartree ir W. Hartree[11] Fig. 1 kreives. Brėžinio mastelyje negalima pavaizduoti skirtumo tarp Hartree funkcijos $P(1s)$ ir atitinkamosios Hartree -



3-sis brėž.

$P^2(2s)$ ionui C^{++}. —— iš Hartree-Fock'o lygties sprendinio; — — iš Hartree lygties sprendinio.

Fock'o funkcijos. 2-me brėžinyje yra atvaizduotos normuotos tos pačios funkcijos. 3-sis brėžinys vaizduoja $2s$ elektronų įlydžių [$P^2(2s|r)$, jei $P(2s)$ yra normuota] pasiskirstymą. Čia ištisoji kreivė atitinka įlydžių pasiskirstymą pagal Hartree-Fock'o lygties sprendinį, o brūkšnių — pagal Hartree lygties sprendinį. Skirtumas tarp $P^2(2s)$, iš ortogonalizuotos Hartree funkcijos, ir $P^2(2s)$, iš neortogonalizuotos Hartree funkcijos, tėra toks mažas, jog brėžinyje jo negalima atvaizduoti. Iš brėžinio matyti, kad $2s$ elektronų įlydžių pasiskirstymo maximumas pagal Hartree-Fock'o lygties sprendinį, palyginant su pasiskirstymu pagal Hartree lygties sprendinį, yra pasistūmęs branduolio link. 3-sis brėžinys taip pat primena D. R. Hartree ir W. Hartree[11] Fig. 2 kreives. Tik šiuo atveju kreivės yra arčiau viena antros dėl to, kad skirtumas tarp Hartree f-jos $P(2s)$ ir atitinkamosios Hartree-Fock'o f-jos yra mažesnis negu *Be* atveju.

II-ji lentelė.

Radijinės bangų funkcijos ionams C^{4+} *ir* C^{++}.

	C^{4+}	C^{++}			
		Hartree		Hartree - Fock'o	
r	$P(1s)$	$P(1s)$	$P(2s)$	$P(1s)$	$P(2s)$
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,02	0,495	0,491	0,127	0,492	0,122
0,04	0,879	0,873	0,225	0,874	0,215
0,06	1,171	1,164	0,299	1,164	0,284
0,08	1,387	1,379	0,351	1,380	0,333
0,10	1,541	1,533	0,386	1,534	0,364
0,12	1,645	1,636	0,407	1,638	0,381
0,14	1,708	1,699	0,415	1,702	0,385
0,16	1,738	1,730	0,412	1,733	0,379
0,18	1,742	1,735	0,401	1,738	0,364
0,20	1,726	1,720	0,382	1,723	0,342
0,25	1,622	1,619	0,312	1,621	0,263
0,30	1,466	1,466	0,218	1,467	0,161
0,35	1,291	1,294	0,112	1,294	0,048
0,40	1,115	1,121	0,001	1,119	— 0,068

0,45	0,949	0,956	— 0,111	0,954	— 0,183
0,50	0,799	0,807	— 0,220	0,804	— 0,292
0,55	0,667	0,675	— 0,322	0,672	— 0,394
0,60	0,552	0,560	— 0,416	0,557	— 0,487
0,65	0,454	0,462	— 0,502	0,459	— 0,569
0,70	0,371	0,379	— 0,578	0,376	— 0,642
0,75	0,302	0,310	— 0,645	0,307	— 0,704
0,80	0,245	0,252	— 0,703	0,250	— 0,756
0,9	0,160	0,165	— 0,791	0,164	— 0,833
1,0	0,103	0,107	— 0,846	0,106	— 0,878
1,1	0,066	0,069	— 0,874	0,068	— 0,895
1,2	0,041	0,044	— 0,880	0,044	— 0,890
1,3	0,026	0,028	— 0,868	0,028	— 0,869
1,4	0,016	0,018	— 0,842	0,018	— 0,835
1,5	0,010	0,011	— 0,806	0,011	— 0,793
1,6	0,006	0,007	— 0,763	0,007	— 0,745
1,7	0,004	0,004	— 0,715	0,004	— 0,694
1,8	$0,002_5$	$0,002_5$	— 0,665	$0,002_7$	— 0,641
1,9	$0,001_5$	$0,001_5$	— 0,615	$0,001_7$	— 0,589
2,0	0,001	0,001	— 0,565	$0,001_1$	— 0,538
2,1	$0,000_5$	0,001	— 0,516	$0,000_7$	— 0,488
2,2		$0,000_5$	— 0,469	$0,000_4$	— 0,442
2,3			— 0,425	$0,000_3$	— 0,398
2,4			— 0,383	$0,000_2$	— 0,357
2,6			— 0,309	$0,000_1$	— 0,284
2,8			— 0,246		— 0,224
3,0			— 0,194		— 0,175
3,2			— 0,151		— 0,135
3,4			— 0,117		— 0,104
3,6			— 0,090		— 0,079
3,8			— 0,069		— 0,060
4,0			— 0,053		— 0,046
4,5			— 0,026		— 0,022
5,0			— 0,013		— 0,011
5,5			— 0,006		— 0,005
6,0			— 0,003		— 0,002
6,5			— 0,001		— 0,001
7,0			— 0,001		— 0,001
$\varepsilon_{nl,nl}$	28,945	25,310	$3,258_5$	25,295	3,3896

giklis s, kad, lygtį perintegravus tąją pačia $P(nl|0{,}01)$ reikšme, būtų patenkinta sąlyga:

$$s_{\text{nustatytas}} = s_{\text{gautas}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (40)$$

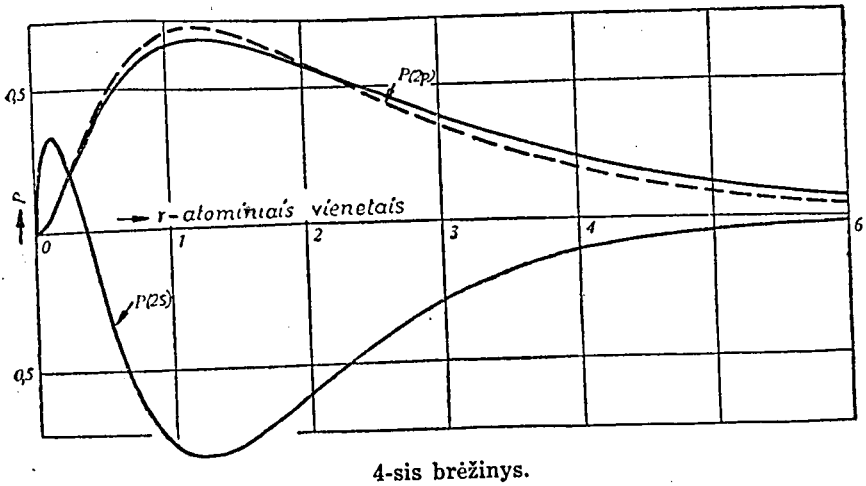
Šita sąlyga yra lengvesnė išlaikyti negu (2) sąlyga. Ji skaitoma išlaikyta tuomet, kai S_{gautas}, įvestas į lygtį, lygties sprendinio nebekeičia. Pailiustruosime pavyzdžiu: (29) lygtis termui ^1S antrajame artutinume buvo integruota su $P(2s|0{,}01) = 0{,}0566$. Gauta $s=1{,}0057$. Į pamainų narį įvedus šitą s ir, lygtį perintegravus, gauta $s=1{,}0063$. Įsitikinta, kad daugiklį 1,0057 pakeitus daugikliu 1,0063, lygties sprendinys nebesikeičia. Visame darbe (40) sąlygai patenkinti neteko lygties perintegruoti daugiau kaip du kartu. Šitas (2) sąlygai patekinti metodas yra dar ir tuo patogus, kad pakartotinieji sprendimai, įvedus į pamainų narį daugiklį s, yra labai lengvi. Reikia tik sekti pasikeitusio pamainų nario įtaką į lygties sprendinį. Kiekvienu atveju gautoji funkcija, prieš vartojant sekančiam artutinumui, turi būti normuota padalijant ją iš gautojo s.

Galutinieji rezultatai parodė, jog didžiausias skirtumas tarp funkcijų $P(1s)$ atskiriems multipletams absoliutiniu didumu neviršija 0,0005, o didžiausias skirtumas tarp atitinkamųjų $Z_0(1s,1s)$ atskiriems multipletams neviršijo 0,0003. Kadangi sutapimo (self-consistencijos) kriterijus Z_0-tų skirtumą leidžia iki 0,001, tai aišku, jog $P(1s)$ yra visiems multipletams (leidžiamų paklaidų ribose) tas pats. Todėl III-joje lentelėje ir teduodamas tik vienas $P(1s)$ bendras visiems multipletams. Nors $P(1s)$ visiems multipletams ir sutampa, tačiau $\varepsilon_{1s,1s}$ yra skirtingas skirtingiems multipletams. Jo reikšmės duodamos V-joje lentelėje.

$P(2s)$ yra skirtingas skirtingiems multipletams, tačiau pasikeitimai yra proporcingi β skirtumams. Todėl bet kokiam r $P(2s)$ termui ^1D galima gauti iš atitinkamųjų $P(2s)$ tam pačiam r termams ^3P ir ^1S interpoliuojant proporcingai β. Dėl to III-joje lentelėje funkcijos $P(2s)$ teduodamos tik kraštutiniams multipletams ^3P ir ^1S. Panaši interpoliacija funkcijai $P(2p)$ nebetinka, nes didžiausias skirtumas tarp tikrosios $P(2p)$ vertės termui ^1D ir interpoliuotos iš ^3P ir ^1S absoliutiniu savo didumu siekia 0,0019, o tai išeina iš leidžiamų paklaidų ribų, nes lentelėse duodamųjų funkcijų verčių paklaidos neviršija

$\pm 0{,}001$. Todėl III-joje lentelėje funkcijos $P(2p)$ yra duotos visiems multipletams. Deguonies iono O^{++} atveju[16] funkcija $P(1s)$ yra taip pat bendra visiems multipletams, o funkcijoms $P(2s)$ ir $P(2p)$ galioja interpoliavimas proporcingai β. Kaip matėme, šiuo atveju funkcijai $P(2p)$ minėtoji interpoliacija negalioja. Šitas faktas gali būti paaiškinamas tuo, kad šiuo atveju skirtumai tarp funkcijų $P(2p)$ įvairiems multipletams yra didesni nekaip iono O^{++} atveju[16].

4-sis brėžinys vaizduoja normuotas radijines bangų funkcijas neutraliam C. $P(1s)$ čia neduota, nes grafiškas jos vaizdas sutampa su 2-jo brėžinio funkcijos $P(1s)$ vaizdu. Skirtu-



4-sis brėžinys.

Normuotos Hartree-Fock'o funkcijos $P(2s)$ ir $P(2p)$ neutraliam C. —— $P(2p)$ termui ^1S; — — $P(2p)$ termui ^3P. Skirtumas tarp funkcijų $P(2s)$ įvairiems termams tėra toks mažas, jog jo šiame brėžinyje negalima atvaizduoti.

mai tarp funkcijų $P(2s)$ įvairiems multipletams tėra tokie maži, jog jų brėžinyje negalima atvaizduoti. Funkcijos $P(2p)$ teduotos tik kraštutiniesiems multipletams dėl to, kad, išbrėžus dar tarp jų trečiąją kreivę, vietomis visos trys kreivės susilietų ir brėžinys nustotų ryškumo. 5-jame brėžinyje atvaizduotas sluogsnio $(2s)(2p)$ radijinis elektroninių įlydžių — $P^2(2s|r)+P^2(2p|r)$ — pasiskirstymas taip pat kraštutiniesiems termams ^3P ir ^1S. Iš brėžinio matyti, kad termo ^3P elektroniniai įlydžiai yra pasistūmę branduolio link termo ^1S įlydžių atžvil-

giu. Tai reiškia, kad neutralus anglies atomas seka Slater'o ir Hund'o taisykles.

0,06	1,162	0,245	0,018	0,018	0,248	0,018
0,08	1,378	0,287	0,031	0,030	0,291	0,030
0,10	1,532	0,315	0,046	0,045	0,318	0,044
0,12	1,636	0,329	0,062	0,061	0,333	0,060
0,14	1,700	0,333	0,080	0,079	0,337	0,078
0,16	1,731	0,328	0,100	0,098	0,332	0,096
0,18	1,736	0,316	0,120	0,118	0,320	0,115
0,20	1,720	0,298	0,141	0,139	0,301	0,136
0,25	1,619	0,231	0,195	0,192	0,233	0,188
0,30	1,466	0,146	0,249	0,246	0,146	0,240
0,35	1,293	0,050	0,303	0,299	0,050	0,292
0,40	1,120	— 0,048	0,355	0,350	— 0,050	0,341
0,45	0,956	— 0,146	0,404	0,398	— 0,149	0,388
0,50	0,807	— 0,239	0,449	0,443	— 0,244	0,431
0,55	0,675	— 0,327	0,492	0,485	— 0,333	0,471
0,60	0,561	— 0,408	0,530	0,522	— 0,414	0,508
0,65	0,463	— 0,480	0,564	0,556	— 0,487	0,540
0,70	0,381	— 0,545	0,595	0,586	— 0,553	0,569
0,75	0,312	— 0,602	0,622	0,612	— 0,610	0,594
0,80	0,254	— 0,650	0,646	0,635	— 0,659	0,616
0,9	0,168	— 0,726	0,682	0,670	— 0,734	0,650
1,0	0,110	— 0,776	0,707	0,694	— 0,784	0,673
1,1	0,072	— 0,804	0,721	0,708	— 0,811	0,686
1,2	0,047	— 0,815	0,726	0,713	— 0,821	0,691
1,3	0,030	— 0,811	0,724	0,711	— 0,816	0,690
1,4	0,020	— 0,796	0,715	0,704	— 0,800	0,684
1,5	0,013	— 0,774	0,702	0,691	— 0,776	0,673
1,6	0,009	— 0,745	0,684	0,675	— 0,746	0,659
1,7	0,006	— 0,713	0,664	0,656	— 0,712	0,643
1,8	0,004	— 0,677	0,642	0,636	— 0,675	0,625
1,9	$0,002_5$	— 0,640	0,617	0,613	— 0,637	0,606
2,0	$0,001_7$	— 0,603	0,592	0,590	— 0,599	0,585
2,1	$0,001_2$	— 0,565	0,566	0,566	— 0,560	0,564
2,2	$0,000_8$	— 0,528	0,540	0,542	— 0,523	0,542
2,3	$0,000_6$	— 0,492	0,514	0,518	— 0,486	0,521
2,4	$0,000_4$	— 0,458	0,488	0,493	— 0,451	0,499
2,6	$0,000_2$	— 0,393	0,438	0,446	— 0,386	0,457
2,8	$0,000_1$	— 0,335	0,391	0,401	— 0,327	0,417
3,0		— 0,284	0,346	0,359	— 0,276	0,378
3,2		— 0,239	0,306	0,320	— 0,232	0,342
3,4		— 0,201	0,269	0,285	— 0,194	0,309
3,6		— 0,168	0,236	0,252	— 0,162	0,278
3,8		— 0,140	0,206	0,223	— 0,134	0,250
4,0		— 0,116	0,180	0,197	— 0,111	0,224

4,5	— 0,072	0,127	0,142	— 0,069	0,169
5,0	— 0,045	0,088	0,102	— 0,042	0,127
5,5	— 0,027	0,061	0,072	— 0,026	0,094
6,0	— 0,016	0,041	0,051	— 0,016	0,069
6,5	— 0,010	0,028	0,036	— 0,010	0,051
7,0	— 0,006	0,019	0,025	— 0,006	0,038
7,5	— 0,003	0,013	0,017	— 0,003	0,028
8,0	— 0,002	0,009	0,012	— 0,002	0,020
9	— 0,001	0,004	0,006	— 0,001	0,011
10		0,002	0,003		0,006
11		0,001	0,001		0,003
12			0,001		0,002
13					0,001
14					0,001

5 §. Hartree ir Hartree-Fock'o lygčių skaitmeniško sprendimo metodas.

Apskaičiavus Y-kus, Hartree-Fock'o lygtis įgauna pavidalą:

$$\frac{d^2P(nl|r)}{dr^2}+\left[\frac{2Z_p(nl|r)}{r}-\varepsilon_{nl,nl}\right]P(nl|r)+G(r)=0 \quad \ldots. \quad (41)$$

Čia $-\frac{Z_p(nl|r)}{r}$ yra patencinė elektrono energija, o $G(r)$ — pamainų narys. (41) galima parašyti trumpiau:

$$P''=f(P,r), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

kur brūkšniukai reiškia išvestinę sulig r, o kvantiniai skaičiai nl ir argumentas r yra patogumo dėlei išleisti. Čia turime integruoti antros eilės diferencialinę lygtį be pirmosios išvestinės. Kai yra žinoma keletas gretimų P reikšmių $\ldots P_{-2}, P_{-1}$ ir P_0, sekančią P reikšmę P_1 randame iš antrojo P skirtumo δ^2P_0, apskaičiuojamo iš formulės:[19, 20]

$$\delta^2P_0=(\delta r)^2\left[P_0''+\frac{1}{12}\delta^2P_0''-\frac{1}{240}\delta^4P_0''+\ldots\right]. \quad (43)$$

---

[19] E. U. Condon ir G. H. Shortley. The Theory of Atomic Spectra. Cambridge, 1935, 344 p.

[20] D. R. Hartree. Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 77, 1933, 91 p.

Imkime pavyzdį iš (26b) lygties integravimo pirmajame artutinume. Rastos skaitmeniškos P_{-3}, P_{-2}, P_{-1} ir P_0 reikšmės, atitinkančios $r_{-3}=0{,}000$; $r_{-2}=0{,}005$; $r_{-1}=0{,}010$ ir $r_0=0{,}015$. Šiuo atveju $\delta r=0{,}005$.* (Žiūr. IV-ją lentelę, 38 p.).

Turime $\delta^2P_{-2}=-0{,}0043$ ir $\delta^2P_{-1}=-0{,}0041$. δ^2P_0 randame iš (43) formulės. Čia $\delta r=0{,}005$, $P_0''=-156{,}81$, o δ^2P_0'' ir sekantieji P_0'' skirtumai nežinomi. Paprastai tarpas δr imamas toks, kad $\frac{1}{240}\delta^4P_0''$ nebeturėtų įtakos (43) formulėje. Turime $\delta^2P''_{-2}=-0{,}29$ ir $\delta^2P''_{-1}=-0{,}32$. Todėl galime spėti $\delta^2P_0''\approx\approx-0{,}32$ ir $\frac{1}{12}\delta^2P_0''\approx-0{,}03$. Tuomet iš (43) gauname:

$$\delta^2P_0\approx(0{,}005)^2(-156{,}81-0{,}03)=-0{,}003921.$$

Funkcijoje P teimant keturias dešimtaines vietas, tenka imti $\delta^2P_0=-0{,}0039$. Gautąją δ^2P_0 reikšmę užrašome IV-sios lentelės δ^2P stulpelyje, $r=0{,}015$ eilutėje. Tuoj randame:

$$\delta P_{\frac{1}{2}}=\delta P_{-\frac{1}{2}}+\delta^2P_0=0{,}0644-0{,}0039=0{,}0605$$

ir

$$P_1=P_0+\delta P_{\frac{1}{2}}=0{,}2057+0{,}0605=0{,}2662.$$

---

* Jei funkcija $f(r)$ yra duota lygiuose argumento r tarpuose δr, tai $f(r)$ skirtumai apibrėžiami:

Pirmasis

$$\delta f(r)=f(r+\tfrac{1}{2}\delta r)-f(r-\tfrac{1}{2}\delta r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

Antrasis

$$\delta^2f(r)=\delta\,[\delta f(r)]=\delta f(r+\tfrac{1}{2}\delta r)-\delta f(r-\tfrac{1}{2}\delta r)=f(r+\delta r)-2f(r)+f(r-\delta r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

Trečiasis

$$\delta^3f(r)=f(r+\tfrac{3}{2}\delta r)-3f(r+\tfrac{1}{2}\delta r)+3f(r-\tfrac{1}{2}\delta r)-f(r-\tfrac{3}{2}\delta r) \quad \ldots\ldots \quad (46)$$

$$\vdots$$

n-tasis

$$\delta^nf(r)=f(r+\tfrac{n}{2}\delta r)-C_n^1f(r+\tfrac{n-2}{2}\delta r)+C_n^2f(r+\tfrac{n-4}{2}\delta r)+\ldots$$

$$+(-1)^nf(r+\tfrac{n-2n}{2}\delta r) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

IV-ji lentelė.

Pavyzdys iš (26b) lygties integravimo pirmajame artutinume.

r	P	δP	$\delta^2 P$	r	P''	$\delta P''$	$\delta^2 P''$
0,000	+0,0000			0,000	−180,00		
		−0,0728				+8,03	
0,005	+0,0728		−0,0043	0,005	−171,97		−0,29
		+0,0685				+7,74	
0,010	+0,1413		−0,0041	0,010	−164,23		−0,32
		+0,0614				+7,42	
0,015	+0,2057		−0,0039	0,015	−156,81		−0,31
		+0,0605				+7,11	
0,020	+0,2662			0,020	−149,70		

Dabar randame* $P_1''=f(P_1, r_1)=-149{,}70$. Toliau:

$$\delta P''_{\frac{1}{2}}=P_1''-P_0''=-149{,}70-(-156{,}81)=7{,}11$$

ir

$$\delta^2 P_0''=\delta P''_{\frac{1}{2}}-\delta P''_{\frac{1}{2}}=7{,}11-7{,}42=-0{,}31.$$

Spėtąją $\delta^2 P_0''$ reikšmę $-0{,}32$ pakeitę gautąja $-0{,}31$, gauname taip pat $\delta^2 P_0=-0{,}0039$. Reiškia, gautasis P_1 yra teisingas mūsų reikalaujamuoju tikslumu. Jei $\delta^2 P_0''$ spėti būtų nepasisekę, tai spėjame iš naujo tol, kol pasiseka. Tačiau, jei tarpai δr yra pakankamai maži, beveik visuomet pakanka vieno spėjimo. Radę P_1, tokiu pat būdu randame P_2, P_3 ir t. t.

Tarpų δr negalima imti perdaug mažų, nes tokiu atveju būtų daug nereikalingų rašinėjimų. Tokiu būdu tenka visas r intervalas (nuo 0 iki ∞) padalinti į dalinius intervalus, charakterizuojamus tarpų δr didumais, kurie parenkami tokie, kad $\frac{1}{240}\delta^4 P''$ nebeturėtų įtakos. Duotojo pavyzdžio atveju daliniai intervalai buvo: nuo $r=0$ iki $r=0{,}1$ su $\delta r=0{,}005$; nuo $r=0{,}1$ iki $r=0{,}2$ su $\delta r=0{,}01$; nuo $r=0{,}2$ iki $r=1{,}2$ su $\delta r=0{,}02$; nuo $r=1{,}2$ iki $r=2{,}6$ su $\delta r=0{,}05$; nuo $r=2{,}6$ iki $r=6{,}4$ su $\delta r=0{,}1$ ir nuo $r=6{,}4$ iki ∞ (praktiškai iki tokio r, kol P virsta nuliu) su

---

* Paprastai susidaroma atskira dydžių $\frac{2Z_p(nl|r)}{r}-\varepsilon_{nl,nl}$ ir $G(r)$ lentelė, kuri čia neduodama, nes ji vietos užimtų, o aiškumo nepadidintų.

$\delta r=0{,}2$. Integruojant Hartree-Fock'o lygtis neutraliam C viso r intervalo dalinimas į dalinius intervalus buvo šiek tiek pakeistas kai kuriose vietose δr padidinant. Tuomet daliniai intervalai buvo: nuo $r=0$ iki $r=0{,}2$ su $\delta r=0{,}01$; nuo $r=0{,}2$ iki $r=0{,}8$ su $\delta r=0{,}02$; nuo $r=0{,}8$ iki $r=2{,}4$ su $\delta r=0{,}05$; nuo $r=2{,}4$ iki $r=4$ su $\delta r=0{,}1$; nuo $r=4$ iki $r=8$ su $\delta r=0{,}2$ ir nuo $r=8$ iki

eiti nuo $\delta r=0{,}005$ prie $\delta r=0{,}01$. Daintegravus iki $r=0{,}1$, skaitome, kad viena lentelės dalis yra jau baigta. Sekančiai lentelės daliai pradėti imame už žinomas P reikšmes gautąsias reikšmes prie $r=0{,}08$; 0,09 ir 0,10. Kai tenka pereiti prie pustrečio karto didesnio δr, pav., prie $r=1{,}2$ nuo $\delta r=0{,}02$ prie $\delta r=0{,}05$, tuomet tenka turėti žinomas P reikšmes prie $r=1{,}10$; 1,15 ir 1,20. Pirmoji ir trečioji iš šitų reikšmių lentelėje būna gautos, o vidurinė prie $r=1{,}15$ tenka interpoliuoti iš gretimų reikšmių prie $r=1{,}14$ ir $r=1{,}16$. Šiam reikalui vartojame formulę[20]:

$$P_{\frac{1}{2}}=P_0+\tfrac{1}{2}\delta P_{\frac{1}{2}}-\frac{1}{16}(\delta^2P_0+\delta^2P_1)+\frac{3}{256}(\delta^4P_0+\delta^4P_1)\ \ldots \quad (49)$$

Taip pat interpoliuojame ir P'' reikšmę prie $r=1{,}15$.

Čia jau aprašytas integravimas intervalo viduryje. Jis, kaip matome, yra lengvas. Dabar aprašysime integravimo pradžią ir užbaigą atskirai.

D. R. Hartree ir W. Hartree pradeda integruoti eilutėmis skleidimo metodu. Šiame darbe vartotas iteracijos metodas[21]. (42) diferencialinę lygtį skaidome į dvi pirmos eilės diferencialines lygtis:

$$P'=y; \qquad y'=f(P,r). \ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (42a)$$

Žinome, kad $[P]_{=0}=0$, o tai mūsų yra paimta už P_{-3}. Imta $\left[\frac{dP}{dr}\right]_{r=0}=15$. Spėjame P_{-2}, P_{-1} ir P_0 (atitinkamai $r=0{,}005$; 0,010 ir 0,015) reikšmes ir vadiname jas nustatytosiomis reikšmėmis. (42a) lygčių sistemą išsprendę gauname naujas P_{-2}, P_{-1} ir P_0 reikšmes. Šitas naująsias reikšmes imame už nustatytąsias ir vėl perintegruojame (42a) sistemą. Taip darome tol, kol gautosios reikšmės sutampa su nustatytosiomis reikšmėmis reikalaujamuoju tikslumu (šiuo atveju ketvirtojoje dešimtainėje vietoje). Neutralaus C atveju nuo šito metodo buvo atsisakyta (žiūr. 4§). Šiuo atveju integravimo pradžiai buvo imama sekančioji po $[P]_{=0}$ P reikšmė ir iš šitų dviejų P reikšmių integravimas pradedamas. Tegu duota (IV lentelė) $P_{-3}=0{,}0000$ ($r=0{,}000$) ir imta $P_{-2}=0{,}0728$ ($r=0{,}005$). Ran-

[21] Žiūr. pav. C. Runge ir H. König. Vorlesungen über Numerisches Rechnen. J. Springer. Berlin, 1924, 300 p.

dame P''_{-2}. P''_{-3} negalime rasti, nes $\left[\frac{dP}{dr}\right]_{r=0}$ nėra nustatytas. Todėl, spėjus $\delta^2 P''_{-2}$ ir iš to radus $\delta^2 P_{-2}$, P_{-1} ir P''_{-1}, negalime gauti $\delta^2 P''_{-2}$ ir patikrinti spėtosios jo reikšmės. Tačiau, kai tarpai δr yra pakankamai maži, $\delta^2 P''_{-2}$ mažą teturi įtaką į $\delta^2 P_{-2}$ ir spėtąją $\delta^2 P''_{-2}$ reikšmę patikriname palygindami ją su sekančiomis $\delta^2 P''$ reikšmėmis $\delta^2 P_{-1}$, $\delta^2 P_0$ ir t. t. Jei kartais kyla abejonių dėl $\delta^2 P''_{-2}$ patikrinimo, tai tuomet yra verčiau sumažinti tarpus δr taip, kad jokių abejonių nebebūtų. Aprašytasis metodas yra labai parankus, todėl jis ir vartotas.

Sunkiau yra integravimą užbaigti. Painiava yra ta, kad negalima pataikinti tokio $\varepsilon_{nl,nl}$, kad gautume $P=0$ prie pakankamai didelių r (praktiškai) arba prie $r=\infty$ (teoretiškai). Paprastai ji arba pereina per nulį arba atsilenkia nulio nepasiekus. Pirmuoju atveju $\varepsilon_{nl,n}$ yra perdaug mažas, o antruoju — perdaug didelis. Tiesioginiai ieškoti tokio tarpinio $\varepsilon_{nl\,nl}$, kad gautųsi $P=0$ prie $r=\infty$, nebūtų jokios prasmės. Netiesioginiai metodai yra du. Jiedu abu* yra duoti D. R. Hartree ir W. Hartree [5, 11]. Vienas iš jų tinka bet kokioms Hartree lygtims ir tokioms Hartree-Fock'o lygtims, kuriose prie pakankamai didelių r pamainų narys nebeturi įtakos į P'' (reikalaujamuoju tikslumu). Tokios Hartree-Fock'o lygtys šiame darbe tebuvo tik (27b).

Šiuo metodu užbaigdami, (41) lygtis integruojame iki tam tikros r reikšmės r_t (Hartree lygtyse r_t gali būti bet koks, nes $G(r)=0$ visame intervale, tačiau Hartree-Fock'o lygtyse reikia imti r_t pakankamai didelį, kad $G(r_t)$ praktiškai būtų lygus nuliui) ir naudodamiesi formule:

$$\frac{dP_0}{dr}=\frac{\delta P_{\frac{1}{2}}+\delta P_{-\frac{1}{2}}}{2\delta r}-\frac{1}{12}\delta r(\delta P''_{\frac{1}{2}}+\delta P''_{-\frac{1}{2}})+\ldots \quad \ldots\ldots \quad (50)$$

apskaičiuojame $\left[\frac{1}{P}\frac{dP}{dr}\right]_{r=r_t}$. Įvedame naują funkciją:

$$\eta=-\frac{1}{P}\frac{dP}{dr} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (51)$$

---

* D. R. Hartree ir W. Hartree[11] yra dar davę trečią būdą. Tačiau jis yra tiek painus, jog patys autoriai vėlesniuose savo darbuose [6; 12; 13; 14; 15] jo nebevartoja.

Iš to:

$$\frac{dP}{dr} = -\eta P. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (51a)$$

Toliau:

$$\frac{d^2P}{dr^2} = -\eta \frac{dP}{dr} - P \frac{d\eta}{dr} = \eta^2 P - P \frac{d\eta}{dr}$$

Tai reiškia:

$$\frac{d^2}{dr^2} P = \left(\eta^2 - \frac{d\eta}{dr} \right) P.$$

Tai įstatydami į (41) lygtį (pamainų narys lygus nuliui) gauname:

$$\left[\eta^2 - \frac{d\eta}{dr} + \frac{2Z_p}{r} - \varepsilon_{nl,nl} \right] P = 0.$$

Kadangi P nėra identiškai lygus nuliui, tai skliaustuose stovįs reiškinys privalo būti lygus nuliui. Iš to gauname:

$$\frac{d\eta}{dr} = \eta^2 + \frac{2Z_p}{r} - \varepsilon_{nl,nl} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (52)$$

Tai įstatydami į (41) lygtį (pamainų narys lygus nuliui), gauintegruojame atgal nuo pakankamai didelių r (nuo tokių, prie kurių $P=0$), vartodami pradinę sąlygą:

$$\left[\frac{d\eta}{dr} \right]_{r=\infty} = 0.$$

Šitą pradinę sąlygą patenkina dvi η reikšmi. Jos abi yra lygių absoliutinių didumų, bet skirtingų ženklų. Iš (51) matome, jog funkcijos P galūnėje η tegali būti tik teigiamas, nes P ir $\frac{dP}{dr}$ galūnėje yra visuomet priešingų ženklų. (52) lygtį atgal suintegruojame iki $r=r_t$. Turime gauti, kad $\left[\eta\right]_{r=r_t}$, gautas paakiui integruojant, būtų lygus $[\eta]_{r=r_t}$, gautam atgal integruojant. Suintegravus lygtis paakiui ir atbulai dviem skirtingomis $\varepsilon_{nl,nl}$ reikšmėmis ir interpoliuodami, arba extrapoliuodami, ieškome tikrosios $\varepsilon_{nl,nl}$ reikšmės. Radus tikrąją $\varepsilon_{nl,nl}$ reikšmę, funkcijos P galūnę (už $r=r_t$) gauname integruodami (51a) lygtį.

Antras[5] funkcijos P galūnei gauti būdas yra truputį paprastesnis. Jis tinka bet kokių Hartree ar Hartree-Fock'o lygčiai užbaigti. Integruojama tik paakiui. Pirmiau-

reikšmėmis, įsitikiname, nuo kokio $r=r_n$ sudarytosios funkcijos galūnės nebesiskiria. Sudarant funkcijas $P(1s)$ galūnę, pastovaus santykio metodą tenka taikinti labai atsargiai. Šiuo atveju nors ir truputį klaidinga galūnė gali žymiai pakeisti integralo $S=\int_0^\infty P(1s|r)P(2s|r)dr$ reikšmę, nes funkcijos $P(1s)$ galūnės vietoje funkcija $P(2s)$ yra arti savo ekstremumo.

Ir vieną ir antrą aprašytuosius lygties integravimui užbaigti metodus galime pagreitinti taip vadinamu „varijacijos integravimu“. Juo išvengiame dviejų integravimų nuo pat $r=0$. Darome šiaip. Suintegravę vieną kartą, sužinome, ar paimtasis $\varepsilon_{nl,nl}$ yra per didelis, ar per mažas. Duodame $\varepsilon_{nl,n}$ prieauglį (teigiamą ar neigiamą, sulig reikalo) $\Delta\varepsilon_{nl,nl}$, tuomet P gaus prieauglį ΔP. Priaugusiai funkcijai $P+\Delta P$ ir priaugusiam energijos parametrui $\varepsilon_{nl,nl}+\Delta\varepsilon_{nl,nl}$ taip pat galioja (41) lygtis. Gauname:

$$\frac{d^2(P+\Delta P)}{dr^2}=-\left[\frac{2Z_p}{r}-(\varepsilon_{nl,nl}+\Delta_{\varepsilon_{nl,nl}})\right](P+\Delta P)-G(r) \quad (55)$$

$\Delta\varepsilon_{nl,nl}\Delta P$ kaipo antros eilės mažą dydį atmesdami ir atsižvelgdami į (41), iš (55) gauname:

$$\frac{d^2\Delta P}{dr^2}=-\left[\frac{2Z_p}{r}-\varepsilon_{nl,nl}\right]\Delta P+P\Delta_{\varepsilon_{nl,nl}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (56)$$

Tai yra diferencialinė lygtis, kurią patenkina ΔP ($\Delta\varepsilon_{nl,nl}$ yra nepriklausomoji varijacija). (56) lygtis yra labai lengva integruoti, nes ΔP reikšmės yra, palyginti, mažos visame integravimo intervale. Todėl, vieną pilną integravimą pakeitę šituo „varijacijos integravimu“, sutaupome nemažai laiko.

6 §. Funkcijų Z ir Y skaičiavimas.

Funkcijos Z ir Y, kurias trumpai vadiname Z-tais ir Y-kais, yra definuotos (11) ir (12) formulėmis. Nei į Hartree, nei į Hartree-Fock'o lygtis Z-tai patys neįeina. Z-tais yra apibrėžiami Y-kai. Todėl dažnai Z-tai ir teskaičiuojami Y-kams gauti. Be to, jie yra labai patogūs vartoti sutapimo (self-con-

sistencijos) matui, nes jie yra vienodžiau jautrūs visoms radi jinėms funkcijoms P negu kiti Hartree ir Fock'o teorijoje vartojamieji dydžiai. Tačiau vien sutapimo matui nebūtų verta jų skaičiuoti, nes reikalui esant galima pasitenkinti pačių funkcijų P sutapimo palyginimu.

Visi diagonaliniai ir nediagonaliniai Z_k-tai su $k=0$ buvo gaunami pereinamuosiuose skaičiavimuose skaičiuojant (2) ir (2a) integralus. Jei $P(nl)$ ir $P(n'l)$ yra normuotos radijinės funkcijos, tai iš (12) turime*:

$$Z_0(nl, n'l|r) = \int_0^r P(nl|r_1)P(n'l|r_1)dr_1. \quad \ldots\ldots \quad (57)$$

Kai $r=\infty$, (57) virsta arba į (2) (jei $n=n'$), arba į (2a) (jei $n\neq n'$). Praktika parodė, kad, apskaičiuojant (2) ir (2a) integralus, išvengiama skaičiavimo klaidų, jei šitie integralai gaunami apskaitinėjant visus $Z_0(nl, n'l|r)$ nuo $r=0$ iki $r=\infty$. Šiam reikalui kiekvienu kartu buvo sudarinėjamos sandaugų $P(nl|r)P(n'l|r)$ lentelės kartu su jų pirmaisiais ir antraisiais skirtumais**. Iš (12) matome, kad $Z_0(nl, n'l|0)=0$. Naudodamiesi formule:

$$\int_{r_0-\delta r}^{r_0+\delta r} f(r)dr = 2\delta r[f(r_0)+\tfrac{1}{6}\delta^2 f(r_0)-\ldots], \quad \ldots\ldots\ldots \quad (58)$$

randame $Z_0(nl, n'l|2\delta r)$. Prie to pridėję $\int_{2\delta r}^{4\delta r} P(nl|r)P(n'l|r)dr$, gauname $Z_0(nl, n'l|4\delta r)$ ir taip toliau iki $r=\infty$ (reiškia, iki $P(nl|r)P(n'l|r)=0$). Paskiau, naudodamiesi formule:

$$\int_{r_0}^{r_0+\delta r} f(r)dr = \delta r\left[\frac{f(r_0+\delta r)+f(r_0)}{2} - \frac{1}{12}\,\frac{\delta^2 f(r_0+\delta r)+\delta^2 f(r_0)}{2} + \ldots\right], \quad \ldots\ldots (59)$$

* Čia išskiriamas atvejis $l\neq l'$, nes tokių Z_0-tų neprisieina apskaitinėti.

** Apsiribojama antraisiais skirtumais dėl to, kad tarpai δr buvo vartojami tokie, kad aukštesniųjų eilių skirtumai nebeturėtų įtakos reikalaujamuoju tikslumu.

randame $Z_0(nl, n'l|\delta r)$. Toliau vėl naudojame (58) formulę ir gauname $Z_0(nl, n'l|3\delta r)$, $Z_0(nl, n'l|5\delta r)$ ir t. t. iki $r=\infty$. Tokiu būdu begalybę pasiekiame du kartu ir, jei gauname tą patį $Z_0(nl, n'l|\infty)$, tai aišku, kad skaičiavimas yra teisingas.

Tarpai δr nebuvo lygūs visame integravimo intervale. Kiekviename daliniame intervale tarpų skaičius buvo lyginis, todėl pirmuoju kartu, ieškant $Z_0(nl, n'l|2m\delta r)$, nesudaro jokių kliūčių, tik dalinių intervalų rubežiuose pasikeičia δr didumas. Tačiau antruoju kartu, ieškant $Z_0(nl, n'l|\overline{2m+1}\delta r)$, reikalinga kiekvieno dalinio intervalo gale patikrinti skaičiavimą (59) formule, taikant ją paskutiniajam tarpui. Naujo dalinio intervalo pradžioje vėl reikia pradėti (59) formule ir tęsti (58) formule. Taip darome iki pat $r=\infty$.

Daugiausia integralus $\int_0^\infty P(nl|r)P(n'l|r)dr$ teko skaičiuoti iš nenormuotų funkcijų $P(nl)$ ir $(Pn'l)$. Tuomet atitinkamieji Z_0-tai gaunami šiaip:

$$Z_0(nl, nl|r) = \frac{\int_0^r P^2(nl|r_1)dr_1}{\int_0^\infty P^2(nl|r_1)dr_1}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (60)$$

jei $n=n'$. Ir

$$Z_0(nl, n'l|r) = \frac{\int_0^r P(nl|r_1)P(n'l|r_1)dr_1}{\left[\int_0^\infty P^2(nl|r_1)dr_1 \int_0^\infty P^2(n'l|r_1)dr_1\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad \ldots (61)$$

jei $n\neq n'$.

D. R. Hartree ir W. Hartree patyrimu patogiau yra vartoti 1 — $Z_0(nl, nl|r)$ nekaip $Z_0(nl, nl|r)$, todėl, (60) dalybą atliekant, buvo iš karto atimama iš vieneto.

Turint Z_0-tus, atitinkamieji Y_0-kai gaunami atbulai integruojant pirmos eilės diferencialinę lygtį[11]:

$$\frac{dY_0}{dr} = \frac{Y_0 - Z_0}{r}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (62)$$

gaunamą iš (11) ir (12), kai $k=0$. Pradinė sąlyga yra:

$$Y_0=Z_0, \quad \text{kai } r=\infty, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (63)$$

arba, praktiškiau, kai $P(nl|r_1)P(n'l|r_1)=0$. (62) lygtis integruojama naudojantis formule:

$$\delta f(r_0+\tfrac{1}{2}\delta r)=\int_{r_0}^{r_0+\delta r} f'(r)\,dr =$$

$$=\delta r\left[\frac{f'(r_0)+f'(r_0+\delta r)}{2}-\frac{1}{12}\,\frac{\delta^2 f'(r_0)+\delta^2 f'(r_0+\delta r)}{2}+\ldots\right]. \quad \ldots.(64)$$

Ji yra visai panaši į (59) formulę ir duoda ieškomosios funkcijos pirmąjį skirtumą. Iš viso, (62) lygtis yra nesunki integruoti, todėl lengvai gauname visus Y_0-kus.

Sunkiau yra rasti Y_k-kus, kai $k>0$. Šiuo atveju atitinkamųjų Z_k-tų negauname kaipo tarpinių integralų. D. R. Hartreę ir W. Hartree juos skaičiuoja atskirai ir iš jų gauna atitinkamuosius Y_k-kus. Jie vartoja šias lygtis[4]:

$$\frac{dY_k}{dr}=\frac{(k+1)Y_k-(2k+1)Z_k}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (65)$$

$$\frac{dZ_k}{dr}=\varrho-\frac{k}{r}Z_k\,, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (66)$$

gaunamas iš (11) ir (12) apibrėžimų, kai $k\neq 0$. *Čia* $\varrho=P(nl|r)P(n'l'|r)=\varrho(nl,n'l'|r)$. (66) lygtį integruojant, gaunami Z_k-tai, o (65) — atitinkamieji Y_k-kai. Išeina, kad vienam Y_k-kui gauti, reikia suintegruoti dvi pirmos eilės diferencialines lygtis. Šiame darbe buvo išvengta šitų dviejų integravimų.

Iš (65) ir (66) eliminuodami* Z_k, gauname:

$$\frac{d^2Y_k}{dr^2}=\frac{(k+1)k}{r^2}\,Y_k-\frac{2k+1}{r}\,\varrho. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (67)$$

Šita antros eilės be pirmosios išvestinės diferencialinė lygtis ir

---

* Šia proga malonu priminti, kad šitą metodą išbandyti pasiūlė prof. D. R. Hartree.

buvo paimta Y_k-kams apskaitinėti, kai $k>0$. Jei Y_{ka} yra (67) lygties atskiras sprendinys, tai bendrasis sprendinys yra:

$$Y_k = Y_{ka} + Ar^{k+1} + Br^{-k}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (68)$$

kur r^{k+1} ir r^{-k} yra (67) homogeninės lygties tiesiškai nesurišti atskirieji sprendiniai, o A ir B — laisvosios konstantos. Joms nustatyti turime sąlygas:

$$Y_k = 0, \quad \text{kai} \quad r=0. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (69)$$

$$r^k Y_k = \text{const} = \int_0^\infty r_1^k P(nl|r_1) P(n'l'|r_1) dr_1, \text{ kai } r=\infty, \ldots (70)$$

kurios seka iš Y_k apibrėžimo.

Y_{ka} gauname suintegruodami (67) lygtį, vartodami (69) sąlygą ir imdami bet kokią, laisvai parinktą, $\left[\frac{dY_{ka}}{dr}\right]_{r=0}$ reikšmę. Tačiau vietoje šitos paskutiniosios reikšmės patogu imti laisvai parinktą Y_{ka} $(nl, n'l'|0{,}01)$ reikšmę taip, kaip Hartree ir Hartree-Fock'o lygtis integruojant. (67) lygtis integruojama 5 § aprašytu metodu. Tokį atskirą sprendinį turint, (69) sąlyga betarpiškai duoda:

$$B=0. \ldots \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (71)$$

A gauname iš (70) sąlygos. (68) formulei duodame pavidalą:

$$\frac{r^k Y_k}{r^{2k+1}} = \frac{Y_{ka}}{r^{k+1}} + A. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (72)$$

Įvedame naują nepriklausomąjį kintamąjį:

$$x = r^{-(2k+1)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (73)$$

ir juo diferencijuojame (72) lygties abi puses. Gauname:

$$r^k Y_k = \frac{d}{dx}\left(\frac{Y_{ka}}{r^{k+1}}\right), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (74)$$

nes (72) lygties kairiosios pusės skaitiklis sulig (70) sąlyga yra konstanta, jei imame tokias r reikšmes, kur $\varrho=0$. Iš (72) ir (74) tuomet seka:

$$A = x \frac{d}{dx} \frac{Y_{ka}}{r^{k+1}} - \frac{Y_{ka}}{r^{k+1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (75)$$

arba

$$k(k+1)A=x\frac{d}{dx}\frac{k(k+1)Y_{ka}}{r^{k+1}}-\frac{k(k+1)Y_{ka}}{r^{k+1}} \quad \ldots\ldots(76)$$

Šita paskutinioji formulė yra labai patogi taikinti praktikoje, nes, kai $\varrho=0$, dešinioji (67) lygties pusė, padalyta iš r^{k-1}, duoda tiesiog antrąjį (76) formulės dešiniosios pusės narį. Praktiškai (76) formulės dešiniosios pusės diferencialinį santykį pakeičiame diferenciniu (skirtuminiu) santykiu ir tuomet labai lengvai randame $k(k+1)A$, t. y. ir A. Turint Y_{ka} ir A, iš (68) lengvai gauname Y_k.

Šitą metodą išbandžius, įsitikinta, kad jis yra žymiai lengvesnis už D. R. Hartree ir W. Hartree vartojamąjį metodą, nes šiuo atveju (67) lygtis yra lengvesnė integruoti negu, pav., viena (65) lygtis. Be to, čia tereikia integruoti tik vieną lygtį. A surasti čia yra visai paprastas dalykas. Taip pat prie gautojo atskirojo sprendinio Y_{ka} pridėlioti Ar^{k+1} yra labai spėrus darbas.

7 §. Energijos.

Atomistikoje svarbiausias ir sunkiausias uždavinys yra gauti elektronų bangų funkcijas. Šitas funkcijas galima naudoti bet kokiems fiziniams reiškiniams tirti. Čia apskaičiuosime tiktai energijas.

Energijoms gauti reikia apskaičiuoti visus dydžius, įeinančius į (13), (14) ir (15) išraiškas. Sunkiausias dalykas yra apskaičiuoti $I(nl)$. D. R. Hartree ir W. Hartree[5] $I(nl)$ skaičiavimų išvengia, naudodamiesi pačiomis Hartree-Fock'o lygtimis. Be to, jie energijų skaičiavimą supaprastina, teskaičiuodami skirtumą tarp ieškomojo atomo būvio energijos ir konfiguracijos $1s^2$ energijos, būtent, šiuo atveju tenka apskaičiuoti sluogsnio $(2s)$ energiją ionui C^{++} ir sluogsnio $(2s)(2p)$ energiją neutraliam anglies atomui. Jie pažymi

$$E_1=2I(1s)+F_0(1s,1s). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (77)$$

Iono C^{4+} atveju $E_1=E(C^{4+})=E_1(C^{4+})$. Kitoms konfiguracijoms E_1 skiriasi nuo $E(C^{4+})$, tačiau D. R. Hartree ir W. Hartree[5] darbai parodo, kad šitas skirtumas savo absoliutiniu di-

dumu neviršija 0,0001. Kadangi, kaip vėliau pamatysime, energijas teapskaičiuojame su paklaida ±0,002, tai su minėtuoju skirtumu galime nesiskaityti. Tuomet pažymime:

$$E-E_1=E_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (78)$$

ir iš (13), (14) ir (15) gauname:

$$E_2(C^{4+})=0 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13a)$$

$$E_2(C^{++})=2I(2s)+F_0(2s,2s)+4F_0(1s,2s)-2G_0(1s,2s) \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} E_2(C)=&2I(2s)+2I(2p)+F_0(2s,2s)+F_0(2p,2p)+\\ &+4F_0(1s,2s)+4F_0(1s,2p)+4F_0(2s,2p)+\\ &-2G_0(1s,2s)-\tfrac{3}{3}G_1(1s,2p)-\tfrac{3}{3}G_1(2s,2p)+\\ &+\beta F_2(2p,2p). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15a)\end{aligned}$$

Energijas skaičiuodami iš Hartree-Fock'o funkcijų, $I(nl)$ išreiškiame iš Hartree-Fock'o lygčių. Iš (27) lygties gauname:*

$$I(2s)=-2F_0(1s,2s)-F_0(2s,2s)-\tfrac{1}{2}\varepsilon_{2s\,2s}+G_0(1s,2s). \ldots \quad (79)$$

Iš (29) lygties:

$$\begin{aligned} I(2s)=&-2F_0(1s,2s)-F_0(2s,2s)-2F_0(2s,2p)-\tfrac{1}{2}\varepsilon_{2s,2s}+\\ &+G_0(1s,2s)+\tfrac{1}{3}G_1(2s,2p). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (80)\end{aligned}$$

Ir taip pat iš (30):

$$\begin{aligned} I(2p)=&-2F_0(1s,2p)-2F_0(2s,2p)-F_0(2p,2p)+\\ &-\beta F_2(2p,2p)-\tfrac{1}{2}\varepsilon_{2p,2p}+\tfrac{1}{3}G_1(1s,2p)+\tfrac{1}{3}G_1(2s,2p). \quad \ldots\ldots \quad (81)\end{aligned}$$

Dabar $I(2s)$ iš (79) statydami į (14a), gauname:

$$E_2(C^{++})=-\varepsilon_{2s,2s}-F_0(2s,2s). \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14b)$$

Taip pat $I(2s)$ ir $I(2p)$ iš (80) ir (81) statydami į (15a), gauname:

$$\begin{aligned} E_2(C)=&-\varepsilon_{2s,2s}-\varepsilon_{2p,2p}-F_0(2s,2s)-F_0(2p,2p)+\\ &-4F_0(2s,2p)+\tfrac{2}{3}G_1(2s,2p)-\beta F_2(2p,2p) \quad \ldots\ldots \quad (15b)\end{aligned}$$

(14b) ir (15b) išraiškose visai nedaug beliko apskaičiuotinų integralų. Todėl šitas energijų skaičiavimo būdas ir yra labai patogus.

Iš galutinųjų Hartree-Fock'o funkcijų pagal (9) ir (10) apibrėžimus apskaičiuotieji F ir G yra surašyti V-joje lentelėje. Čia taip pat surašyti ir Hartree-Fock'o lygčių energijų parametrai. Energijos duotos VI-sios lentelės stulpelyje (a).

---

* Abi lygties puses dauginame iš $I'(2s)$, naudojame integralų Y, F ir G apibrėžimus (8), (9) ir (10) ir taip pat (2) ir (2a) sąlygas.

V-ji lentelė.

Integralai F ir G, apskaičiuoti iš Hartree-Fock'o funkcijų, ir Hartree-Fock'o lygčių energijų parametrai.

	C^{++}	C		
		^3P	^1D	^1S
$F_0(2s, 2s)$	0,6596	0,5733	0,5756	0,5794
$F_0(2p, 2p)$		0,5372	0,5234	0,4995
$F_0(2s, 2p)$		0,5536	0,5473	0,5358
$G_1(2s, 2p)$		0,3432	0,3371	0,3258
$F_2(2p, 2p)$		0,2426	0,2345	0,2198
$\varepsilon_{1s,1s}$	25,295	$22,657_5$	$22,694_2$	$22,781_2$
$\varepsilon_{2s,2s}$	3,3896	1,4126	1,4379	1,4796
$\varepsilon_{2p,2p}$		0,8632	0,7623	0,6233

VI-ji lentelė.

$(2s)(2p)$ sluogsnio energijos.

		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
C ^3P	$\beta=-0,2$	—10,647	—10,681	—10,352	—10,382	—10,885
C ^1D	$\beta=0,04$	—10,546	—10,579	—10,250	—10,280	—10,792
C ^1S	$\beta=0,4$	—10,391	—10,509	—10,096	—10,210	—10,688
C^{++} ^1S		—8,098		—8,070		—8,264
$^1D-^3P$		0,101	0,102	0,102	0,102	0,093
$^1S-^1D$		0,155	0,070	0,154	0,068	0,104
$\frac{^1S-^1D}{^1D-^3P}$		1,53	0,69	1,51	0,67	1,12

Paaiškinimas.

(a) Iš Hartree-Fock'o funkcijų.
(b) Iš Hartree-Fock'o funkcijų + konfiguracijų sąveiksmis.
(c) Iš Hartree funkcijų.
(d) Iš Hartree funkcijų + konfiguracijų sąveiksmis.
(e) Eksperimentiniai duomenys.

Integralų F skaičiavimas buvo patikrintas naudojantis šitokia lygybe:

$$\delta F_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \{[P(nl|r) + \delta P(nl|r)]^2 [Y_k(n'l', n'l'|r) +$$

$$+ \delta Y_k(n'l', n'l'|r)] - P^2(nl|r) Y_k(n'l', n'l'|r)\} r^{-1} dr, \quad .. \qquad (82)$$

kuri gaunama iš (9) apibrėžimo. Integralams G patikrinti iš (10) apibrėžimo turime atitinkamą lygybę:

$$\delta G_k(nl, n'l') = \int_0^\infty \{[P(nl|r) + \delta P(nl|r)] [P(n'l'|r) + \delta P(n'l'|r)]$$

$$[Y_k(nl, n'l'|r) + \delta Y_k(nl, n'l'|r)] +$$

$$- P(nl|r) P(n'l'|r) Y_k(nl, n'l'|r) \} r^{-1} dr. \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (83)$$

Prieaugliais, charakterizuojamais δ, neutralaus C atveju yra labai patogu imti skirtumai tarp dydžių vienam multipletui ir tarp atitinkamųjų dydžių kitam multipletui, o iono C^{++} atveju — skirtumai tarp dydžių iš Hartree funkcijų ir atitinkamųjų dydžių iš Hartree-Fock'o funkcijų (nes šiuo atveju teturime tik vieną multipletą). Įsitikinta, kad (82) ir (83) lygybių dešiniųjų ir kairiųjų pusių skirtumai niekuomet neviršijo $\pm 0{,}0001$. Tai reiškia, kad 0,0001 galime laikyti už F ir G integralų paklaidą. Iš šitų integralų ir iš energijos parametrų (kurių paklaida taip pat yra $\pm 0{,}0001$) apskaičiuojant energijas, paklaida padidėja iki $\pm 0{,}001$ neutralaus C atveju ir iki $\pm 0{,}0002$ iono C^{++} atveju. Iš (14b) ir (15b) formulių energijas gauname atominiuose vienetuose, o pereinant į Rydberg'o vienetus tenka dauginti dar iš 2, todėl neutralaus C atveju energijų paklaida yra du vienetu trečiojoje dešimtainėje vietoje.

Pamainų sąveiksmio efektas (pamainų energija) yra skirtumas tarp energijos iš Hartree-Fock'o funkcijų ir energijos iš Hartree funkcijų. Dabar ir apskaičiuosime energijas iš Hartree funkcijų. Šiuo atveju $P(2s)$ nėra ortogonalinė su $P(1s)$, todėl pirmiausia reikia ortogonalizuoti (35) formule, nes energijų išraiškos yra sudarytos tik ortogonalinėmis funkcijomis. Ortogonalizuota $P(2s)$ jau nebepatenkina tos lygties, iš kurios ji yra gauta, todėl $I(2s)$ nebegalime išreikšti nei iš (27a), nei iš (29a) lygčių ir taip pat negalime gauti nė $I(2p)$

Konfiguracijų sąveiksmio energija yra aukštesnių galimų konfiguracijų elektrostatinio veikimo į turimąją pamatinę konfiguraciją išdava (pamatinės konfiguracijos palinkimas sudaryti aukštesnes konfiguracijas duoda konfiguracijų sąveiksmio energiją taip, kaip elektronų palinkimas pasikeisti vietomis duoda pamainų energiją). Teorija sako[19], kad konfiguracijų sąveiksmis tegali būti tik tarp to paties gimiringumo* ir tų pačių L ir S termų. Šitokios aukštesnės konfiguracijos gali susidaryti elektronams (vienam ar daugiau) pereinant į aukštesnius būvius, keičiant pamatinius kvantų skaičius, arba nekeičiant jų. Pirmuoju atveju konfiguracijų sąveiksmis, be abejo, tėra žymiai mažesnis negu antruoju. Todėl pagal D. R. Hartree, W. Hartree ir Bertha Swirles[16] tetenka atsižvelgti tik į antrąjį atvejį. Iono C^{++} atveju šitokių konfiguracijų nėra, todėl ir konfiguracijų sąveiksmis, galima sakyti, yra lygus nuliui. Atomo C atveju šitoki konfiguracija tėra tik viena, būtent, $1s^2 2p^4$ su $\Sigma l=4$. Pamatinės konfiguracijos $1s^2 2s^2 2p^2 \Sigma l=2$ (reiškia, tas pats gimiringumas). Konfiguracija $1s^2 2p^4$ duoda termus ^3P, ^1D ir ^1S. Jie veikia pamatinės konfiguracijos atitinkamuosius termus. D. R. Hartree, W. Hartree ir Bertha Swirles[16] darbas parodo, jog konfiguracijų sąveiksmis tiek menkai tekeičia pačias bangų funkcijas, jog neapsimoka į tai kreipti dėmesio. Todėl tereikia tik apskaičiuoti šito sąveiksmio įtaką į galutines energijas. Tam jie gauna šią formulę:

$$E-E_A=-\frac{E_{AB}^2}{(E_B-E_A)-(E-E_A)} \qquad \ldots\ldots\ldots (85)$$

Čia E yra ieškomoji energija su konfiguracijų sąveiksmiu, E_A — be konfiguracijų sąveiksmio. E_B yra aukštesniosios konfiguracijos ($1s^2 2p^4$) energija. Minėtieji autoriai leidžia, kad aukštesniosios konfiguracijos elektronų bangų funkcijos $P(1s)$ ir $P(2p)$ patenkina (28) ir 30) lygtis. Kaip ir pirmiau, laikydami $E(C^{4+})=0$ ir iš (30) lygties išreiškę $I(2p)$, gauname:

$$E_B=-2\varepsilon_{2p,2p}+2F_0(2p,2p)-8F_0(2s,2p)+ \\ +\tfrac{4}{3}G_1(2s,2p)+\alpha F_2(2p,2p). \qquad \ldots\ldots\ldots (86)$$

---

* To paties gimiringumo termai yra tokie, kuriems Σl (l šalutinis kvantų skaičius, žiūr. 1 §) yra arba lyginiai arba nelyginiai skaičiai.

Čia α=0,2, −0,52 ir −1,6 atitinkamai termams: ^3P, ^1D ir ^1S. Šitomis sąlygomis[25]

$$E_{AB} = \gamma G_1(2s, 2p), \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (87)$$

kame $\gamma = {}^1/_3$, ${}^1/_3$ ir ${}^2/_3$ atitinkamai termams: ^3P, ^1D ir ^1S. (85) lygtis labai lengvai sprendžiama iteracijos metodu $E-E_A$ atžvilgiu. Iš pradžios leidžiame dešinės pusės vardiklyje $E-E_A=0$ ir randame kairiosios pusės $E-E_A$. Šitą gautąją $E-E_A$ reikšmę statome į dešiniąją pusę ir vėl randame naują $E-E_A$ reikšmę. Skaičiavimą tęsiame tol, kol $E-E_A$ nebesikeičia. Tokiu būdu, konfiguracijų sąveiksmius apskaičiavę ir juos pridėję prie stulpelio (a) energijų, gauname stulpelio (b) energijas. Dabar matome, kad teoriniai energijų duomenys nebesiskiria daugiau kaip 2% nuo eksperimentinių duomenų, tačiau termų energijų skirtumų santykis perdaug sumažėjo. Šitas santykis taip pat sumažėjo ir konfiguracijų sąveiksmio efektą apskaičiavus iš Hartree funkcijų (šiuo atveju pagal Ufford'ą[22] imtos sužadinto C būvio $1s^22s2p^3$ Hartree funkcijos), kaip matyti iš stulpelio (d).

Tos pati reiškinį gavo ir D. R. Hartree, W. Hartree ir Ber-

5. Svarbieji šio darbo rezultatai jau yra publikuoti angliškai (Proc. Roy Soc. *173*, 59—67, 1939).

Reiškiu nuoširdžią padėką prof. D. R. Hartree (Manchesteryje, Anglijoje), pasiūliusiam šitą temą ir parodžiusiam didelį susidomėjimą ja. Labai dėkoju prof. D. R. Hartree ir W. Hartree už vertingus patarimus, liečiančius skaitmeniškus sprendimus, mano 1938 metų vasaros vizito Anglijon proga ir laiškais. Taip pat dėkoju V. D. U-to Matematikos-Gamtos Fakulteto Tarybai, prof. Ig. Končiaus pasiūlymu komandiravusiai mane šito darbo reikalu Anglijon 1938 metų vasaros atostogų metu.

V. D. U-to Fizikos Laboratorija,
Kaunas.
1940 m. liepos 30 d.

Theoretical Investigation of Ions C^{4+} and C^{++} and of Neutral C.

Summary.

1. The Hartree and Hartree-Fock methods are characterized.
2. The Hartree and Hartree-Fock equations for ions C^{4+} and C^{++} are solved.
3. The Hartree-Fock equations for neutral C are solved.
4. The energies of $(2s)(2p)$ shell for C^{++} and neutral C are calculated. In the case of neutral C the superposition of configurations is included.
5. The main results of this paper are published in Proc. Roy. Soc. A, *173*, 59—67, 1939 under the title „Self-consistent field with exchange for carbon".

Physical Laboratories of the
University of Vytautas the Great
in Kaunas, July 1940.

Citatos — References.

1. *J. C. Slater.* Phys. Rev. *34*, 1293, 1929.
2. *L. Brillouin.* La Méthode du Champs Self-Consistent, Paris, 1933.
3. *D. R. Hartree* ir *W. Hartree.* Proc. Roy. Soc. *156*, 45, 1936.
4. *D. R. Hartree* ir *M. M. Black.* Proc. Roy. Soc. *139*, 311, 1933.

5. *D. R. Hartree* ir *W. Hartree.* Proc. Roy. Soc. *154*, 588, 1936.
6. *V. Fock.* ZS. f. Phys. *61*, 126, ir *62*, 795, 1930.
7. *D. R. Hartree.* Proc. Camb. Phil. Soc. *24*, 89 ir 111, 1928.
8. *V. Fock* ir *M. Petrashen.* Phys. ZS. Sow. Union. *6*, 368, 1934.
9. „ „ „ „ „ *8*, 547, 1935.
10. *A. Krichagina* ir *M. Petrashen.* Journ. exp. theoret. Phys (rusiškas). *8*, 507, 1938.
11. *D. R. Hartree* ir *W. Hartree.* Proc. Roy. Soc. *150*, 9, 1935.
12. „ „ Proc. Camb. Phil. Soc. *34*, 550, 1938.
13. „ „ Proc. Roy. Soc. *157*, 490, 1936.
14. „ „ „ „ „ *166*, 450, 1938.
15. „ „ „ „ „ *164*, 167, 1938.
16. *D. R. Hartree, W. Hartree* ir *B. Swirles.* Phil. Trans Roy. Soc. *238*, 229, 1939.
17. *C. C. Torrance.* Phys. Rev. *46*, 388, 1934.
18. *L. Brillouin.* Les Champs „Self-consistent" de Hartree et de Fock. Paris, 1934.
19. *E. U. Condon* ir *G. H. Shortley.* The Theory of Atomic Spectra. Cambridge, 1935.
20. *D. R. Hartree.* Mem. and Proc. Mancherster Lit. and Phil. Soc. *77*, 91, 1933.
21. *C. Runge* ir *H. König.* Vorlesungen über Numerisches Rechnen. Berlin, 1924.
22. *C. W. Ufford.* Phys. Rev. *53*, 568, 1938.
23. *R. F. Bacher ir S. Goudsmit.* Phys. Rev. *46*, 948, 1934.
24. „ „ Atomic Energy states. New York, 1932.
25. *D. R. Hartree* ir *Bertha Swirles.* Proc. Camb. Phil. Soc. *33*, 239, 1937.

Pradėta rinkti 1940.VI.12. Patvirtinta spausdinti 1941.I.13. M D 391. Tiražas 800 egz. Spaudė LTSR Valst. Leidyklos spaustuvė „Raidė" Kaune, Kalėjimo g-vė 3. Užsak. Nr. 51. 1941 m.