

Osnovno stanje atoma berilija u Hertreejevoj i Hartree-Fockovoj aproksimaciji

Špoljar, Mladen

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:622753>

Rights / Prava: [In copyright](#)/Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: INŽENJERSKI SMJER FIZIKE

Mladen Špoljar
Diplomski rad

Osnovno stanje atoma berilija u Hertreejevoj i Hartree-Fockovoj aproksimaciji

Voditelj diplomskog rada: prof.Ivo Batistić

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. prof.dr.sc.Ivo Batistić

2. prof.dr.sc.Damir Veža

3. doc.dr.sc.Danko Radić

4. _____

Datum polaganja: 16.02.2015.

Zagreb, 2015.

Sažetak

U ovom radu izračunavam osnovno stanje atoma berilija primjenom nekoliko različitih aproksimativnih varijacijskih računa. Kao varijacijske valne funkcije koriste se Hartreejeva aproksimacija (HA) gdje se osnovno stanje aproksimira produktom jednočestičnih valnih funkcija, te Hartree-Fockova aproksimacija (HFA) gdje je valna funkcija dana kao antisimetrizirani produkt jednočestičnih valnih funkcija odnosno tzv. Slaterovom determinantom. Daljnja pojednostavljena koja koristim je da su stanja elektrona sferno simetrična te da su po dva elektrona u 1s, a dva u 2s stanju. Za elektrone u istom orbitalnom stanju pretpostavljam da imaju suprotne spinove. U prva dva izračuna stanja elektrona su dana s zasjenjenim Bohrovim orbitalama (BO) pa energija ovisi samo o nekoliko realnih parametara tzv. zasjenjenih naboja. Vrijednosti tih parametara se dobiju minimalizacijom energije. U druga dva izračuna, varijacija metoda vodi na diferencijalne jednačbe tzv. Hartreejeve jednačbe (HJ) i Hartree-Fock jednačbe (HFJ) za stanja elektrona. Ove sam jednačbe rješava numeričkim postupcima koja se uobičajeno nazivaju FDH (finite difference Hartree) i FDHF (finite difference Hartree-Fock). Svi dobiveni rezultati odstupaju do nekoliko postotaka od eksperimentalne vrijednosti energije osnovnog stanja.

Ground State of Beryllium Atom in Hartree and Hartree-Fock Approximation

Abstract

In this thesis I have calculated the ground state of beryllium atom by using several approximate variational methods. The variational wave function for the ground state in Hartree approximation (HA) is a product of single particle wave functions, while in Hartree-Fock approximation (HFA) wave function is an antisymmetrized product of single particle wave functions i.e. Slater determinant (SD). A further simplification is assumption of spherically symmetric single electron states. In HA and HFA two of four electrons are placed in 1s state and other two in 2s state with assumption that electrons in the same orbital state have opposite spin. In mine first two calculations single electron states are screened Bohr orbitals with several variational parameters i.e. screened charges. Values of the variational parameters (screened charges) were determined by minimization of total energy. In mine next two calculations I have solved numerically Hartree and Hartree-Fock differential equations by using finite difference HA (FDH) and finite difference HFA (FDHF) methods. All results for total energy of ground state beryllium atom differ from experimental value by at most few percent.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. Uvod | 8 |
| 1.1. Hamiltonijan | 8 |
| 1.2. Atomske jedinice | 8 |
| 1.3. Očekivana vrijednost energije | 9 |
| 1.4. Pregled rada | 10 |
| 1.5. Eksperimentalne vrijednosti | 11 |
| 2. Izrazi za energiju i jednačbe za stanja | 12 |
| 2.1. Aproksimacija s izostavljanjem međudjelovanja elektrona | 12 |
| 2.2. Hartreejeva aproksimacija (HA), direktan član interakcije | 13 |
| 2.3. Hartree-Fockova aproksimacija (HFA), energija izmjene | 15 |
| 2.4. Ionizacijski potencijali | 18 |
| 3. Analitičke valne funkcije elektrona | 20 |
| 3.1. Rješavanje HJ i HFJ, samosuglasnost | 20 |
| 3.2. Općenito o aproksimativnim analitičkim rješenjima | 20 |
| 3.3. Energije atoma za stanja dana u analitičkom obliku | 20 |
| 3.4. Elektroni u "zasjenjenim" Bohrovim orbitalama (BO) | 21 |
| 3.5. Asimptotski oblici stanja elektrona u HA i HFA | 24 |
| 3.6. Elektroni u zasebno zasjenjenim BO | 25 |
| 3.7. Višestruki minimumi energije i simetrija na zamjenu elektrona | 30 |
| 4. Numerički izračuni | 31 |
| 4.1. Opis postupka | 31 |
| 4.2. Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HA | 32 |
| 4.2.a. Postupak rješavanja HJ | 32 |
| 4.2.b. Izračunata vrijednost energije osnovnog stanja atoma Be u HA | 32 |
| 4.3. Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HFA | 33 |
| 4.3.a. Postupak rješavanja HFJ | 33 |
| 4.3.b. Izračunata vrijednost energije osnovnog stanja atoma Be u HFA | 33 |
| 4.4. Pregled izračunatih valnih funkcija atoma berilija | 35 |
| 4.5. Izračun energija iona s 4 elektrona sa nabojem 0-5 e | 36 |
| 4.6. Numerička integracija i ekvidistantne interpolacijske točke | 38 |
| 5. Numerički izračun u HFA po zavisnoj varijabli | 40 |
| 5.1. Uvjet za iščezavanje prve derivacije u HFA jednačbama po zavisnoj varijabli ... | 40 |
| 5.2. HFJ u zavisnoj varijabli | 41 |
| 5.3. Posebni slučaj zavisne varijable | 42 |
| 5.4. Diferencijalne jednačbe za potencijale | 43 |
| 5.5. Rezultat izračuna | 44 |
| 6. Komentar rezultata i zaključak | 46 |
| 6.1. Usporedba sa eksperimentom | 46 |
| 6.1. Korelacijski efekti | 47 |
| Dodatci | 49 |
| D.1. Rješavanje Schrödinger-ove jednačbe prilagođenom metodom pogađanja | 49 |
| D.1.a. Određivanje početne vrijednosti jednočestičnih energija | 50 |
| D.1.b. Numer-Cowlingov algoritam | 50 |
| D.1.c. Kontinuiranost derivacije valne funkcije | 52 |
| D.2. Rješavanje diferencijalne jednačbe sa potencijalom izmjene | 53 |
| D.2.a. Izračun Greenove funkcije | 53 |
| Literatura : | 55 |

Popis odabranih jednadžbi :

| | |
|---|----|
| 1.4 : <i>reducirana masa elektrona</i> | 8 |
| 1.6 : <i>vrijednost reducirane mase elektrona</i> | 8 |
| 1.7 : <i>Bohrov polumjer</i> | 9 |
| 1.8 : <i>vrijednost Bohrovog polumjera</i> | 9 |
| 1.9 : <i>atomska jedinica energije</i> | 9 |
| 1.10 : <i>vrijednost atomske jedinice energije</i> | 9 |
| 1.18 : <i>eksperimentalna vrijednost energije osnovnog stanja Berilija</i> | 11 |
| 1.19 : <i>vrijednost energije osnovnog stanja Berilija u HFA</i> | 11 |
| 2.12 : <i>1s i 2s Bohrove orbitale</i> | 13 |
| 2.20 : <i>Slaterovi integrali F_{ij}</i> | 14 |
| 2.22 : <i>direktan član energije međudjelovanja elektrona</i> | 14 |
| 2.24 : <i>direktan potencijal u HA</i> | 14 |
| 2.25 : <i>Y funkcije</i> | 14 |
| 2.28 : <i>HJ</i> | 15 |
| 2.30 : <i>energije elektrona u HA</i> | 15 |
| 2.35 : <i>član izmjene energije međudjelovanja elektrona</i> | 15 |
| 2.37 : <i>Slatrov integral G_{ij}</i> | 16 |
| 2.51 : <i>HFJ</i> | 17 |
| 2.56 : <i>energije elektrona u HFA</i> | 18 |
| 3.15 : <i>stanja 1s i 2s berilija kao jednako zasjenjene BO u HA</i> | 22 |
| 3.25 : <i>stanja 1s i 2s berilija kao jednako zasjenjene BO u HFA</i> | 23 |
| 3.39 : <i>stanja 1s i 2s berilija kao zasebno zasjenjene BO u HA</i> | 26 |
| 3.51 : <i>stanja 1s i 2s berilija kao zasebno zasjenjene BO u HFA</i> | 29 |
| 4.1 : <i>energija osnovnog stanja berilija u HA, izračun sa ekvidistantnim točkama</i> | 32 |
| 4.2 : <i>energija osnovnog stanja berilija u HFA, izračun sa ekvidistantnim točkama</i> | 33 |
| 5.30 : <i>energija osnovnog stanja berilija u HFA, izračun po zavisnoj varijabli</i> | 45 |

Popis tabela :

| | |
|---|----|
| tabela 1 : <i>ionizacijski potencijali za ione sa 4 i 2 elektrona</i> | 11 |
| tabela 2 : <i>eksperimentalne vrijednosti energije za ione za 4 elektrona</i> | 11 |
| tabela 3 : <i>energije u a.u. za jednako zasjenjene BO u HA</i> | 23 |
| tabela 4 : <i>energije u a.u. za jednako zasjenjene BO u HFA</i> | 24 |
| tabela 5 : <i>energije u a.u. za zasebno zasjenjene BO u HA</i> | 27 |
| tabela 6 : <i>energije u a.u. za zasebno zasjenjene BO u HFA</i> | 29 |
| tabela 7 : <i>energije u a.u. za zasebno zasjenjene ortogonalne BO u HA</i> | 29 |
| tabela 8 : <i>energije u a.u. na osnovu numeričkih valnih funkcija sa 10^6 točaka u HFA</i> | 36 |
| tabela 9 : <i>usporedba izračuna energija elektrona i ionizacijskih potencijala</i> | 47 |

Popis grafova :

| | |
|---|----|
| graf 1 : ovisnost energije o zasjenjenim nabojima za zasebno zasjenjene orbitale u HA ... | 26 |
| graf 2 : ovisnost energije o zasjenjenim nabojima za zasebno zasjenjene orbitale u HFA . | 28 |
| graf 3 : zasebno zasjenjene orbitale u HFA za viši minimum..... | 30 |
| graf 4 : direktan potencijal za 1s elektron u HA..... | 32 |
| graf 5 : direktan potencijal za 2s elektron u HA..... | 33 |
| graf 6 : gustoća direktne energije za 1s i 2s elektrone u HFA..... | 34 |
| graf 7 : gustoća energije izmjene u HA | 34 |
| graf 8 : 1s valne funkcije atoma berilija za izvršne izračune..... | 35 |
| graf 9 : 2s valne funkcije atoma berilija za izvršne izračune..... | 36 |
| graf 10 : 1s valne funkcije za ione Be,B ⁺ ,C ⁺⁺ ,N ³⁺ ,O ⁴⁺ ,F ⁵⁺ sa 4 elektrone u HFA..... | 37 |
| graf 11 : 2s valne funkcije za ione Be,B ⁺ ,C ⁺⁺ ,N ³⁺ ,O ⁴⁺ ,F ⁵⁺ sa 4 elektrone u HFA..... | 37 |
| graf 12 : konvergencija energije u za račune sa 0,5;1;1,5;2,5 i 3,5 mil točaka u HFA | 38 |
| graf 13 : konvergencija ukupne energije po broju interpolacijskih točaka u HFA..... | 39 |
| graf 14 : odnos radijusa i zavisne varijable | 42 |

Korištene kratice :

HA - Hartreejeva aproksimacija

HFA - Hartree-Fockova aproksimacija

HJ - Hartreejeve jednačbe

HFJ - Hartree-Fockove jednačbe

BO - Bohrove orbitale

1. Uvod

1.1. Hamiltonijan

U ovom radu ću prikazati izračun osnovnog stanja atoma berilija primjenom Hartreejeve aproksimacije (HA) i Hartree-Fockove aproksimacije (HFA). Također hamiltonijan ću aproksimirati nerelativističkim izrazom:

$$H = H^{(0)} + H^{(e-e)}, \quad 1.1$$

gdje su hamiltonijan kinetičke energije i hamiltonijan međudjelovanja sa točkastom jezgrom dani s:

$$H^{(0)} \equiv \sum_{i=1}^4 H_i^{(0)} \quad ; \quad H_i^{(0)} \equiv \frac{P_i^2}{2m_e^*} - \frac{Ze^2}{R_i}, \quad 1.2$$

a hamiltonijan međudjelovanja elektrona s:

$$H^{(e-e)} \equiv \sum_{i=1}^Z \sum_{j=i+1}^Z \frac{e}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad 1.3$$

Ovdje je Z naboj jezgre koji je za atom berilija 4, a

$$m_e^* \equiv \frac{m_e}{1 + m_e/M_{Be}}. \quad 1.4$$

je tzv. *reducirana masa elektrona*. Budući je masa berilija:

$$M_{Be} = 9,012182u = 16428,211m_e, \quad 1.5$$

vrijednost reducirane mase elektrona je:

$$\frac{m_e^*}{m_e} \equiv 0,99994. \quad 1.6$$

1.2. Atomske jedinice

Uobičajeno je vrijednosti veličina u atomskoj fizici izražavati u tzv. atomskim jedinicama. Atomske jedinice se nazivaju i Hartreejeve jedinice. Slater [10] kaže o posebnom sustavu jedinica: "Naći ćemo prikladnim u svim našim atomskim problemima od početka uvesti atomske jedinice za udaljenost i energiju, što će ukloniti razne konstante koje nalazimo u jednadžbama..."

Atomske jedinice se formiraju od prirodnih konstanti koje se pojavljuju u nerelativističkom hamiltonijanu atoma, a to su naboj i masa elektrona te Planckova konstanta. Od tih veličina je moguće formirati tzv *Bohrov polumjer*:

$$a \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2}, \quad 1.7$$

koji prema http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?rydhcevlsearch_for=atomnuc! iznosi:

$$a = 0,52917721092(17) \text{ \AA}. \quad 1.8$$

Druga jedinica koju ću koristiti u ovom radu je tzv *atomska jedinica energije*:

$$a.u. \equiv \frac{e^2}{a}, \quad 1.9$$

koja također nosi i naziv Hartreejeva atomska jedinica energije. Na "http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?rydhcevlsearch_for=atomnuc!" je moguće naći iznos dvostruko manje jedinice tzv Rydberga. Atomska jedinica energije iznosi:

$$a.u. = 27,211\ 385\ 06(60) eV. \quad 1.10$$

Budući da hamiltonijan gibanja elektrona u atomu ovisi o reduciranoj masi, uobičajeno je utjecaj reducirane mase pridružiti atomskim jedinicama na način da se sve duljine mjere u jedinicama :

$$\frac{m_e}{m_e^*} a = \frac{\hbar^2}{m_e^* e^2}, \quad 1.11$$

a energije u jedinicama :

$$\frac{m_e^*}{m_e} a.u.. \quad 1.12$$

Ako se koristi aproksimacija beskonačno teške jezgre dobivene jednačbe u atomskim jedinicama su identične jednačbama u jedinicama (1.7) i (1.9). U ovom radu ću sve udaljenosti i energije iskazivati u atomskim jedinicama uz razumjevanje da su računane u aproksimaciji beskonačno teške jezgre ili je te jedinice potrebno korigirati na gornji način za reduciranu masu.

1.3. Očekivana vrijednost energije

Ako je atom u stanju Ψ onda je očekivana vrijednost enegije u a.u. dana sa :

$$E \equiv \langle \Psi | \frac{H}{a.u.} | \Psi \rangle \quad 1.13$$

i dana je zbrojem kinetičke energije elektrona:

$$E^{(kin)} \equiv \sum_{i=1}^4 E_i^{(kin)} \quad E_i^{(kin)} \equiv \langle \Psi | \frac{P_i^2}{2m_e} / a.u. | \Psi \rangle, \quad 1.14$$

energije međudjelovanja elektrona i jezgre :

$$E^{(ion)} \equiv \sum_{i=1}^4 E_i^{(ion)} \quad E_i^{(ion)} \equiv -\langle \Psi | \frac{Z}{R_i/a} | \Psi \rangle \quad 1.15$$

i energijom međudjelovanja elektrona :

$$E^{(e-e)} \equiv \sum_{i=1}^Z \sum_{j=i+1}^Z E_{i,j}^{(e-e)} \quad E_{i,j}^{(e-e)} = \langle \Psi | \frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|/a} | \Psi \rangle \quad 1.16$$

1.4. Pregled rada

Očekivana vrijednost energije kvantnomehaničkog sustava u ovisnosti o stanju sustava ima minimume za vlastita stanja. Vrijednosti tih minimuma su jednaki vlastitim vrijednostima hamiltonijana.

Tu činjenicu je moguće iskoristiti za dobivanje vrijednosti energije vlastitih stanja sustava, a prije svega energije osnovnog stanja. Minimizacijom očekivane vrijednosti energije s obzirom na moguća stanja sustava dobiju se jednadžbe koje zadovoljavaju vlastita stanja sustava. Ta stanja određuju i vlastitu vrijednost energije sustava.

Umjesto da se traži minimalna vrijednost energije u ovisnosti o svim mogućim stanjima sustava moguće je minimum tražiti unutar određene grupe stanja. Dobivena vrijednost energije će biti približna.

U dijelu 2. sam ukratko objasnio HA i HFA za atom berilija i izveo izraze za energiju te jednadžbe koje moraju zadovoljavati stanja elektrona tzv. Hartreejeve jednadžbe (HJ) i Hartree-Fockove jednadžbe (HFJ)

HJ i HFJ su nelinearne diferencijalne jednadžbe i rješava ih se iteracijom što znači da se rezultati prethodne iteracije koriste da bi se jednadžbe riješile u slijedećoj iteraciji. Cijeli postupak je potrebno započeti s nekom aproksimacijom za rješenja. Takva rješenja je prikladno dobiti nekim jednostavnijim načinom. Tako sam u dijelu 3. prvo izračunao približnu vrijednost energije osnovnog stanja u HA i HFA kada se za elektrone pretpostavi da su u tzv. zasjenjenim Bohrovim orbitalama (BO):

$$\psi_i(\vec{r}) = \sqrt{\frac{z}{4\pi}} r_{is}^{(H)}(zr) \quad i = 1, 2. \quad 1.17$$

U dijelu 4. sam numerički riješio HJ i HFJ i izračunao energije atoma u HA i HFA koristeći za početak postupka iteracije stanja elektrona iz dijela 3.

U numeričkom postupku rješavanja HJ i HFJ koristim jednaku veličinu koraka u cijelom području integracije. Tako u području iznad nekoliko Å gdje se valne funkcije neznatno mijenjaju koristim mnogo veći broj točaka nego što je potrebno za točnu integraciju jednadžbi u tom dijelu. Korisnije je koristiti velik broj točaka oko ishodišta, a mali daleko od ishodišta. Na taj način se s mnogo manje interpolacijskih točaka može dobiti točniji rezultat. Povećavanje veličine koraka integracije sa udaljavanjem od ishodišta je moguće učiniti prilagođavanjem numeričkog postupka ili uvođenjem nove varijable integracije takve da ekvidistante točke nove varijable odgovaraju točkama polumjera koje su gušće oko ishodišta, a rjeđe dalje od ishodišta. Ove sam ideje primijenio u 5. dijelu ovog rada.

1.5. Eksperimentalne vrijednosti

Eksperimentalna vrijednost energije osnovnog stanja atoma berilija je [1]:

$$E_0(Be) = -14,664 \text{ a.u.} \quad 1.18$$

Prema [6] iz 2007 izračun te energije u HFA je:

$$E_0^{(HFA)}(Be) = -14,573\ 023\ 168\ 3 \text{ a.u.} \quad 1.19$$

što se podudara sa rezultatima izračuna koje ću prikazati u ovom radu.

Za usporedbu sa rezultatima izračuna korisno je znati ionizacijske potencijale za ione sa 4 i 2 elektrona koje sam preuzeo sa stranice <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html> i neke od njih prenosim ovdje u tabeli 1.

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1s ² 2s ² →1s ² 2s | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| 1s ² →1s | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |

tabela 1 : ionizacijski potencijali za ione sa 4 i 2 elektrona

Osim za atom berilija numeričke postupke koje opisujem ovdje je uz zanemarive izmjene moguće lako primijeniti za izračun osnovnog stanja za ione sa 4 elektrona. Za usporednu sa rezultatima izračuna eksperimentalne vrijednosti energije osnovnog stanja iona iz ove tabele sam preuzeo iz S.E.Koonin [1] i nalaze se u tabeli 2.

| Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| -14,66 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |

tabela 2 : eksperimentalne vrijednosti energije za ione sa 4 elektrona

2. Izrazi za energiju i jednačbe za stanja

2.1. Aproksimacija s izostavljanjem međudjelovanja elektrona

Za stanje atoma berilija ovdje uzimam:

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle |\psi_3\rangle |\psi_4\rangle. \quad 2.1$$

Zanemarivanjem međudjelovanja elektrona, energija je

$$E^{(0)} \equiv \langle \Psi | \frac{H^{(0)}}{a.u.} | \Psi \rangle = \int \left[\frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^4 |\nabla \psi_i(\vec{r})|^2 \right) - \frac{Z}{r} \sum_{i=1}^4 |\psi_i(\vec{r})|^2 \right] d\vec{r}. \quad 2.2$$

Za valne funkcije elektrona pretpostavljam da su sfernosimetrične:

$$\psi_i(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi_i \rangle = \frac{R_i(r)}{\sqrt{4\pi r}} |\sigma_i\rangle. \quad 2.3$$

U ovom izrazu $|\sigma_i\rangle$ predstavlja spinski dio valne funkcije. Za dva elektrona pretpostavljam da su u stanju 1s sa istom radijalnom funkcijom R_{1s} i suprotnim spinovima, a za druga dva da su u stanju 2s sa istom valnom funkcijom R_{2s} i suprotnim spinovima. Uz te pretpostavke je:

$$E^{(0)} = 2 \sum_{i=1}^2 \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_i(r) \right)^2 - \frac{Z}{r} R_i^2(r) \right] dr. \quad 2.4$$

Energija osnovnog stanja je minimalna s obzirom na varijacije (radijalnih) valnih funkcija:

$$\frac{\delta E^{(0)}[R_i]}{\delta R_i} = 0. \quad 2.5$$

Pri varijacijama očekujem da su stanja normirana:

$$1 = \int_0^\infty R_i^2 dr. \quad 2.6$$

Minimum energije se traži upotrebom Lagrangeovih multiplikatora e_{1s}, e_{2s} minimizacijom izraza:

$$E^{(0)}[R_i] - 2 \sum_{i=1}^2 e_i \int_0^\infty R_i^2 dr. \quad 2.7$$

Dakle treba biti ispunjeno:

$$0 = 2 \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^2 \left[2 \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} R_i - \frac{Z}{r} 2R_i - 2e_i R_i \right] \delta R_i dr, \quad 2.8$$

što je uz proizvoljnu varijaciju funkcija R_i moguće samo ako je:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} \right] R_i = e_i R_i. \quad 2.9$$

Uvažavajući da su valne funkcije normirane, jednočestične energije $e_{1,2}$ iz ove jednačbe su dane sa:

$$e_i = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_i \right)^2 - \frac{Z}{r} R_i^2 \right] dr. \quad 2.10$$

Ovo su jednačbe za stanja jednog elektrona u polju jezgre naboja Z koja su dana sa:

$$R_{1s}(r) = 2r_{1s}^{(H)}(4r) \quad R_{2s}(r) = 2r_{2s}^{(H)}(4r), \quad 2.11$$

gdje su vodikove funkcije tzv Bohrove orbitale (BO) dane sa:

$$r_{1s}^{(H)}(r) = 2re^{-r} \quad r_{2s}^{(H)}(r) = \sqrt{2} \left(1 - \frac{r}{2} \right) \frac{r}{2} e^{-r/2}. \quad 2.12$$

Energije tih stanja elektrona u atomu berilija u atomskim jedinicama su:

$$e_n = -\frac{8}{n^2} \quad n=1,2. \quad 2.13$$

pa je energija osnovnog stanja berilija u ovoj aproksimaciji u atomskim jedinicama dana sa:

$$E^{(0)} = -20, \quad 2.14$$

što je za trećinu niže od eksperimentalnog iznosa (jed.1.18). Ta trećina dolazi od (odbojnog) međudjelovanja elektrona koje sam ovdje zanemario.

2.2. Hartreejeva aproksimacija (HA), direktan član interakcije

Za stanje atoma je u ovoj aproksimaciji se također pretpostavlja da je dano sa:

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle |\psi_3\rangle |\psi_4\rangle. \quad 2.15$$

Energija atoma je dana sa:

$$E^{(HA)} \equiv \langle \Psi | \frac{H}{a.u.} | \Psi \rangle = E^{(0)} + E^{(dir)}. \quad 2.16$$

gdje je energija međudjelovanja elektrona, tzv. *direktan član*:

$$E^{(dir)} \equiv \left\langle \Psi^{(HA)} \left| \frac{H^{(e-e)}}{a.u.} \right| \Psi^{(HA)} \right\rangle = \int \frac{d^3\vec{r}' d^3\vec{r}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2. \quad 2.17$$

Zbog relacije:

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos\gamma), \quad 2.18$$

za elektrone u sfernosimetričnim stanjima vrijedi:

$$E^{(dir)} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 F_{i,j}, \quad 2.19$$

gdje je izraz:

$$F_{i,j} \equiv \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_j^2(r) R_i^2(r') \frac{dr dr'}{r_{>}} \quad 2.20$$

primjer tzv. *Slaterovog integrala koji se uobičajeno naziva Coulombov integral*.

Uz pretpostavku spinske degeneracije:

$$R_1 = R_3 \quad R_2 = R_4, \quad 2.21$$

direktan član energije međudjelovanja elektrona je:

$$E^{(dir)} = F_{1,1} + F_{2,2} + 4F_{1,2}, \quad 2.22$$

odnosno:

$$E^{(dir)} = \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^2 R_i^2(r) V_i^{(dir)}(r) dr, \quad 2.23$$

gdje je:

$$V_i^{(dir)}(r) \equiv \frac{1}{r} Y_i(r) \quad ; \quad Y_i(r) = 2 [Y_{1,1}(r) + Y_{2,2}(r)] - Y_{i,i}(r). \quad 2.24$$

Ovdje su tzv *Y funkcije* dane sa:

$$Y_{i,j}(r) \equiv r \int_0^{\infty} R_i(r') R_j(r') \frac{dr'}{r_{>}}. \quad 2.25$$

Ukupna energija je sada:

$$E^{(HA)} = 2 \sum_{i=1}^2 \int_0^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} \left[\frac{d}{dr} R_i(r) \right]^2 + \left[\frac{V_i^{(dir)}(r)}{2} - \frac{Z}{r} \right] R_i^2(r) \right\} dr. \quad 2.26$$

Varijacija međudjelovanja elektrona po funkcijama R_i daje:

$$\delta E^{(dir)} = 4 \sum_{i=1}^2 V_i^{(dir)} R_i(r) \delta R_i(r). \quad 2.27$$

Varijacioni problem postavljen analogno onom za slučaj bezmeđudjelovanja, daje tzv. Hartreejeve jednačbe (HJ) koje moraju zadovoljavati valne funkcije elektrona:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V_i^{(dir)}(r) \right] R_i = e_i^{(HA)} R_i \quad i=1,2. \quad 2.28$$

Stanja 1s i 2s ne zadovoljavaju ovdje istu jednadžbu pa općenito nisu ortogonalna.

Budući se za stanja elektrona pretpostavlja da su normirana, ako se HJ pomnože sa radijalnim funkcijama i integriraju dobiju se jednočestične energije:

$$e_i^{(HA)} = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_i \right)^2 + \left(V_i^{(dir)} - \frac{Z}{r} \right) R_i^2 \right] dr \quad i=1,2. \quad 2.29$$

Posebno je:

$$e_1^{(HA)} = e_1^{(0)} + F_{1,1} + 2F_{1,2} \quad e_2^{(HA)} = e_2^{(0)} + F_{2,2} + 2F_{1,2}. \quad 2.30$$

Dakle ukupna energija atoma u HA manja od dvostrukog zbroja jednočestičnih energija za iznos međudjelovanja elektrona:

$$E^{(HA)} = 2e_{1s}^{(HA)} + 2e_{2s}^{(HA)} - E^{(dir)}, \quad 2.31$$

2.3. Hartree-Fockova aproksimacija (HFA), energija izmjene

Valna funkcija atoma je u ovoj aproksimaciji dana sa:

$$|\Psi^{(HFA)}\rangle = \sum_P \frac{(-)^P}{\sqrt{N}} |\psi_{\varphi_1}\rangle |\psi_{\varphi_2}\rangle |\psi_{\varphi_3}\rangle |\psi_{\varphi_4}\rangle. \quad 2.32$$

Energija međudjelovanja elektrona u ovoj aproksimaciji je:

$$\left\langle \Psi^{(HFA)} \left| \frac{H^{(e-e)}}{a.u.} \right| \Psi^{(HFA)} \right\rangle = E^{(dir)} + E^{(ex)}. \quad 2.33$$

a energija atoma u ovoj aproksimaciji je:

$$E^{(HFA)} \equiv \left\langle \Psi^{(HFA)} \left| \frac{H}{a.u.} \right| \Psi^{(HFA)} \right\rangle = E^{(0)} + E^{(dir)} + E^{(ex)}. \quad 2.34$$

Ovdje je direktan član energije, $E^{(dir)}$ jednak energiji međudjelovanja u HA, a energija izmjene, $E^{(ex)}$ je dana sa:

$$E^{(ex)} = - \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i=1}^4 \sum_{j=i+1}^4 \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \psi_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad 2.35$$

Energija izmjene postoji za parove elektrona istog spina i negativna je veličina pa snižuje energiju atoma za razliku od direktnog člana koji je pozitivan i povisuje energiju atoma.

U ovoj aproksimaciji, kao i u prethodne dvije se pretpostavlja da su elektroni u sferosimetričnim stanjima, dva od njih su u 1s, a dva u 2s stanju i elektroni u sa jednakim

orbitalnim dijelom stanja imaju suprotne spinove. Uz te aproksimacije je energija izmjene dana sa:

$$E^{(ex)} = -2G_{1,2}, \quad 2.36$$

gdje je

$$G_{1,2} \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{dr dr'}{r_>} R_1(r) R_2(r) R_1(r') R_2(r') \quad 2.37$$

još jedan primjer tzv. *Slaterovog integrala* koji se uobičajeno naziva *integral izmjene*.

Budući da su direktan član i član izmjene suprotnog predznaka, moguće je bez promjene ukupne energije dodati svakom članu tzv. *energiju samodjelovanja*:

$$\frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i=1}^4 \psi_i^2(\vec{r}) \psi_i^2(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad 2.38$$

Uvođenje ovog člana pojednostavljuje zapise raznih izraza.

Direktan član se može prikazati kao:

$$E^{(dir)} = \tilde{E}^{(dir)} - \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i=1}^4 \psi_i^2(\vec{r}) \psi_i^2(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad 2.39$$

gdje energija:

$$\tilde{E}^{(dir)} \equiv \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i,j=1}^4 \psi_i^2(\vec{r}) \psi_j^2(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad 2.40$$

sadrži energije samodjelovanja. Energiju izmjene je moguće prikazati u obliku:

$$E^{(ex)} = \tilde{E}^{(ex)} - \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i=1}^4 |\psi_i(\vec{r})|^2 |\psi_i(\vec{r}')|^2 d\vec{r} d\vec{r}' \quad 2.41$$

gdje energija:

$$\tilde{E}^{(ex)} \equiv -\frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{i,j=1}^4 \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \psi_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad 2.42$$

također sadrži energiju samodjelovanja. Ukupna energija međudjelovanja elektrona je:

$$\langle \hat{H}^{(e-e)} / a.u. \rangle = E^{(dir)} + E^{(ex)} = \tilde{E}^{(dir)} + \tilde{E}^{(ex)}. \quad 2.43$$

Direktan član energije međudjelovanja je dan sa:

$$\tilde{E}^{(dir)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \int_0^\infty R_i^2(r) V^{(dir)}(r) dr, \quad 2.44$$

gdje je:

$$V^{(dir)} \equiv \frac{2}{r} (Y_{1,1} + Y_{2,2}), \quad 2.45$$

a zbog:

$$R_1 = R_3; R_2 = R_4 \quad ; \quad \sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_3 = -\sigma_4, \quad 2.46$$

uz supstituciju:

$$F_i \equiv \frac{1}{r} \sum_{j=1}^2 Y_{i,j} R_j, \quad 2.47$$

član izmjene je:

$$\tilde{E}^{(ex)} = - \int_0^{\infty} \sum_{i=1}^2 R_i(r) F_i(r) dr. \quad 2.48$$

Ukupna energija u ovoj aproksimaciji je dana s:

$$E^{(HFA)} = 2 \sum_{i=1}^2 \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_i \right)^2 + \left(\frac{V^{(dir)}(r)}{2} - \frac{Z}{r} \right) R_i^2 - \frac{F_i(r)}{2} R_i(r) \right] dr. \quad 2.49$$

Varijacija energije izmjene je dana s:

$$\delta \tilde{E}^{(ex)} = -4 \sum_{i=1}^2 F_i(r) \delta R_i(r). \quad 2.50$$

Da bi ukupna varijacija energije za normirane valne funkcije elektrona iščezavala, radialne funkcije elektrona moraju zadovoljavati tzv. Hartree-Fockove jednadžbe (HFJ):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V^{(dir)}(r) \right] R_i(r) - F_i(r) = e_i^{(HFA)} R_i(r) \quad i = 1, 2. \quad 2.51$$

Ove se jednadžbe mogu zapisati u obliku nelinearnih integralno-diferencijalnih jednadžbi:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V^{(dir)}(r) \right] R_i(r) - \int_0^{\infty} \frac{dr'}{r'} \left[\sum_{j=1}^2 R_j(r') R_j(r) \right] R_i(r) = e_i^{(HFA)} R_i(r). \quad 2.52$$

Dakle u HFA stanja svih elektrona u atomu berilija zadovoljavaju istu jednadžbu. Zbog toga su, za razliku od slučaja HA, stanja elektrona sa različitom energijom ortogonalna. U ovim jednadžbama se dijelovi koji potječu od samodjelovanja poništavaju pa je HFJ moguće pisati i u obliku:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + V_i^{(dir)}(r) \right] R_i(r) - \frac{Y_{1,2}}{r} \sum_{j=1}^2 (1 - \delta_{i,j}) R_j(r) = e_i^{(HFA)} R_i(r), \quad 2.53$$

no onda nije tako očigledno da se radi o istoj jednadžbi za oba stanja elektrona.

Na osnovu HFJ je koristeći normiranost valnih funkcija moguće izraziti energiju elektrona sa:

$$e_i^{(HFA)} = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d}{dr} R_i(r) \right)^2 + \left(V^{(dir)}(r) - \frac{Z}{r} \right) R_i^2(r) - F_i(r) R_i(r) \right] dr. \quad 2.54$$

Budući se u ovom izrazu dio samodjelovanja:

$$\int_0^{\infty} Y_{i,i}(r) R_i^2(r) \frac{dr}{r} \quad 2.55$$

u direktnom članu energije poništava sa istim dijelom u energiji izmjene vrijedi:

$$e_1^{(HA)} = e_1^{(0)} + F_{1,1} + 2F_{1,2} - G_{1,2} \quad e_2^{(HA)} = e_2^{(0)} + F_{2,2} + 2F_{1,2} - G_{1,2}. \quad 2.56$$

Dakle kao i u slučaju HA energija atoma je manja od zbroja energija elektrona za energiju međudjelovanja elektrona:

$$E^{(HFA)} = 2e_{1s}^{(HFA)} + 2e_{2s}^{(HFA)} - E^{(dir)} - E^{(ex)}. \quad 2.57$$

2.4. Ionizacijski potencijali

Energije iz jednadžbi (2.30) i (2.56) je moguće smatrati aproksimacijama energije ionizacije. U direktnom članu energije u jednadžbi (2.22) dio $F_{1,1}$ je posljedica direktnog međudjelovanja para elektrona $(1s, \uparrow)$ i $(1s, \downarrow)$, dio $F_{2,2}$ međudjelovanja para elektrona $(2s, \uparrow)$ i $(2s, \downarrow)$, a dio $4F_{1,2}$ međudjelovanja parova elektrona $(1s, \uparrow)$ i $(2s, \uparrow)$, $(1s, \uparrow)$ i $(2s, \downarrow)$, $(1s, \downarrow)$ i $(2s, \downarrow)$ te para $(1s, \downarrow)$ i $(2s, \uparrow)$. Uklanjanjem jednog 2s elektrona npr $(2s, \downarrow)$ uklanjamo međudjelovanja tog elektrona sa ostalima pa je direktni član energije međudjelovanja ostalih elektrona dan sa:

$$F_{1,1} + 2F_{1,2}. \quad 2.58$$

Analogno član izmjene postoji za međudjelovanja između elektrona istog spina dakle za dva para $(1s, \uparrow)$ i $(2s, \uparrow)$ te $(1s, \downarrow)$ i $(2s, \downarrow)$. Uklanjanjem elektrona $(2s, \downarrow)$ član izmjene međudjelovanja preostalih elektrona je dan sa:

$$-G_{1,2}. \quad 2.59$$

Sve zajedno je energija elektrona koji ostaju oko jezgre dana sa:

$$2e_{1s}^{(0)} + e_{2s}^{(0)} + F_{1,1} + 2F_{1,2} - G_{1,2}, \quad 2.60$$

što je jednako izrazu:

$$E - e_{2s}. \quad 2.61$$

Zbog analognog obrazloženja energija elektrona koji ostaju nakon izdvajanja jednog 1s elektrona je dana sa:

$$E - e_{1s}. \quad 2.62$$

Dakle može se reći da se uklanjanjem jednog elektrona 1s (2s) iz atoma, energija gibanja elektrona u atomu smanjuje za energiju e_{1s} (e_{2s}). Zbog toga se energije e_{1s} i e_{2s} mogu smatrati energijama ionizacije.

Ovom obrazloženju je potrebno dodati jednu važnu činjenicu, a to je da Slaterovi integrali koji mjere međudjelovanje elektrona ovise o stanjima elektrona, a uklanjanjem jednog elektrona iz atoma dolazi do promjene stanja ostalih elektrona što naravno mjenja vrijednost tih integrala. Ako je moguće zanemariti promjenu stanja preostalih elektrona nakon uklanjanja jednog od njih onda su je moguće smatrati energije e_{1s} i e_{2s} aproksimacijama ionizacijskih potencijala.

Kao što će se moći vidjeti iz rezultata izračuna energije elektrona koji slijede, (2.30) i (2.56) daju približno energija ionizacije:

$$e_{2s} \approx -E(1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s) \quad e_{1s} \approx -E(1s^2 \rightarrow 1s) \quad 2.63$$

gdje su $(1s^2 2s^2)$, $(1s^2 2s)$, $(1s^2)$ te $(1s)$ konfiguracije atoma odnosno iona sa 4,3,2 i jednim elektronom.

3. Analitičke valne funkcije elektrona

3.1. Rješavanje HJ i HFJ, samosuglasnost

HJ i HFJ su nelinearne pa se za njihovo rješavanje koristi iterativan postupak poznat pod nazivom SCF (*self consistent field*) ili *metoda samosuglasnog polja*. U tom postupku potencijali nisu poznati nego ovise o valnim funkcijama elektrona. Rješenje se traži u nizu koraka. U njima se potencijali aproksimiraju valnim funkcijama dobivenim u prethodnom koraku. Time se dobivaju linearne jednačbe koje se mogu riješiti uobičajenim postupcima. Dobivene valne funkcije tada se koriste za aproksimaciju potencijala u slijedećem iterativnom koraku. Takav iterativni postupak se nastavlja do postizavanja konvergencije kada se potencijali i valne funkcije više ne mijenjaju iz koraka u korak. Za takvo rješenje kažemo da su valne funkcije i potencijali međusobno suglasni (samosuglasni).

Ovaj postupak iteriranja je potrebno započeti sa nekim razumnim aproksimacijama stanja elektrona. U ovom poglavlju ću prikazati nekoliko jednostavnih načina dobivanja aproksimativnih stanja koja je kasnije moguće iskoristiti za izračun potencijala u početnoj iteraciji rješavanja HJ i HFJ.

3.2. Općenito o aproksimativnim analitičkim rješenjima

Valne funkcije je moguće aproksimirati nekim analitičkim oblikom ovisnim o određenom broju realnih parametara. Valne funkcije elektrona koja najbolje aproksimiraju stanje atoma dobiju se za parametre koji minimiziraju energiju atoma.

3.3. Energije atoma za stanja dana u analitičkom obliku

Ovdje ću izračunati minimum energije ako radijalne funkcije 1s i 2s stanja imaju oblik:

$$R_i(r) = \sqrt{z} r_i(zr) \quad i = 1, 2.$$

Ovdje je z za sada proizvoljna konstanta. Tada je kinetička energija u izrazima za energije $E^{(0)}, E^{(HF)}, E^{(HFA)}$ atoma dana sa:

$$E^{(kin)} = z^2 I^{(kin)}, \quad . \quad 3.1$$

a dijelovi potencijalne energije sa:

$$E^{(coul)} = -2ZzI^{(coul)} \quad E^{(dir)} = zI^{(dir)} \quad E^{(ex)} = -2zG_{1,2} \quad , \quad 3.2$$

gdje je:

$$\begin{aligned} I^{(kin)} &= I_1^{(kin)} + I_2^{(kin)} & I_i^{(kin)} &\equiv \int_0^\infty \left(\frac{d}{dx} r_i(x) \right)^2 dx \\ I^{(coul)} &= I_1^{(coul)} + I_2^{(coul)} & I_i^{(coul)} &\equiv \int_0^\infty r_i^2(x) \frac{dx}{x} \\ I^{(dir)} &= I_1^{(dir)} + I_2^{(dir)} & I_i^{(dir)} &\equiv F_{i,i} + 2F_{1,2} \end{aligned} \quad 3.3$$

$F_{i,j}$ i $G_{1,2}$ su tzv. Slaterovi integrali koje sam ranije spomenuo. Njihove vrijednosti za vodikove valne funkcije je moguće naći izračunane u literaturi. ([3] tabela 9⁴)

3.4. Elektroni u "zasjenjenim" Bohrovim orbitalama (BO)

Ovdje ću odrediti minimum funkcionala energije za stanja elektrona dana s BO:

$$r_1(r) = r_{1s}^{(H)}(r) = 2re^{-r} \quad ; \quad r_2(r) = r_{2s}^{(H)}(r) = \sqrt{2} \left(1 - \frac{r}{2} \right) \frac{r}{2} e^{-r/2} \quad . \quad 3.4$$

Za funkcije $r_1(x)$ i $r_2(x)$ dane ovim izrazima se gornji integrali $I^{(kin)}$, $I^{(coul)}$, $F_{i,j}$ i $G_{1,2}$ mogu rastaviti na integrale oblika:

$$I^{(n)}(a,b) \equiv \int_0^b z^n e^{-az} dz = \frac{n!}{a} \left[\frac{1}{a^{n+1}} - e^{-ab} \sum_{k=1}^n \frac{(ab)^k}{k!} \right] \quad 3.5$$

i dani su racionalnim brojevima. Dakle energija atoma u HA i HFA je funkcija ovisna o parametru z koji fizikalno predstavlja zasjenjeni naboj jezgre.

Izrazi za $I^{(kin)}$, $I^{(coul)}$ za 1s i 2s vodikove valne funkcije daju:

$$I_1^{(kin)} = I_1^{(coul)} = 1 \quad ; \quad I_2^{(kin)} = I_2^{(coul)} = \frac{1}{4} \quad ; \quad I^{(coul)} = I^{(kin)} = \frac{5}{4} \quad , \quad 3.6$$

pa zbroj kinetičkog i Coulombovog člana ima minimum za valne funkcije sa $z=Z$:

$$0 = \frac{dE^{(0)}(z)}{dz} \Rightarrow zI^{(kin)} - ZI^{(coul)} = 0 \quad . \quad 3.7$$

Dakle:

$$E^{(0)}(z=Z) = -\frac{5}{4}Z^2 \quad , \quad 3.8$$

što je jednako energiji iz jednadžbe (2.14). To je za očekivati budući su BO vlastita stanja hamiltonijana $H^{(0)}$ pa dakle minimiziraju energiju $E^{(0)}$.

Za izračun energije u HA je potrebno izračunati vrijednost integrala $F_{i,j}$ za vodikove valne funkcije. Njihove vrijednosti je također moguće naći tabelirane u literaturi npr [3,tabela 9⁴]. Izračun je opširniji ali elementaran i vrijednosti su im (izračun pomoću programskog paketa Matematica):

$$F_{1,1} = \frac{5}{8} \quad F_{2,2} = \frac{77}{512} \quad F_{1,2} = \frac{77}{81}, \quad 3.9$$

pa je:

$$I_1^{(dir)} = \frac{677}{648} \quad ; \quad I_2^{(dir)} = \frac{23.645}{41.472} \quad ; \quad I^{(dir)} = \frac{66.973}{41.472}. \quad 3.10$$

Sa tim vrijednostima su energija atoma i elektrona dane sa:

$$E^{(HA)}(z) = z \left(\frac{5}{4}z - \frac{5}{2}Z + \frac{66.973}{41.472} \right) \quad 3.11$$

$$e_{1s}^{(HA)}(z) = z \left(\frac{z}{2} - Z + \frac{677}{648} \right) \quad e_{2s}^{(HA)}(z) = z \left(\frac{z}{8} - \frac{Z}{4} + \frac{23.645}{41.472} \right).$$

Minimum izraza za energiju atoma se dobije za:

$$0 = \frac{dE^{(HA)}(z)}{dz} \quad \Rightarrow \quad 2zI^{(kin)} - 2ZI^{(coul)} + I^{(dir)} = 0, \quad 3.12$$

pa je zasjenjeni naboj jezgre dan s:

$$z^{(HA)} = Z - \frac{I^{(dir)}}{2I^{(kin)}} = Z - 0,646\dots \quad 3.13$$

Posebno za atom berilija:

$$Z = 4 \quad \Rightarrow \quad z^{(HA)} = 3,354 = 0,8385Z. \quad 3.14$$

Valne funkcije elektrona u atomu berilija u ovoj aproksimaciji su:

$$R_{1s}^{(HA)}(r) = 12,285re^{-3,3r} \quad R_{2s}^{(HA)}(r) = 4,3434(1 - 1,677r)re^{-1,677r}. \quad 3.15$$

Stanje 1s sam prikazao na grafu 8, a stanje 2s na grafu 9 s ostalim valnim funkcijama koje sam u ovom radu izračunao.

Očekivana vrijednost ukupne energije iona s 4 elektrona u ovako zasjenjenim stanjima je:

$$E^{(HA)} = -1,25(Z - 0,646)^2, \quad 3.16$$

a jednočestične energije elektrona su:

$$e_1^{(HA)} = -\frac{1}{2}(Z - 0,646)(Z - 1,196) \quad e_2^{(HA)} = -\frac{1}{8}(Z - 0,646)(Z - 3,915). \quad 3.17$$

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $z^{(HA)}$ | 3,35 | 4,35 | 5,35 | 6,35 | 7,35 | 8,35 |
| e_1 | -4,29 | -7,74 | -12,20 | -17,65 | -24,11 | -31,56 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| e_2 | -0,04 | -0,59 | -1,40 | -2,45 | -3,76 | -5,31 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |
| $E^{(dir)}$ | 5,42 | 7,03 | 8,65 | 10,26 | 11,88 | 13,49 |
| $E^{(HA)}$ | -14,06 | -23,70 | -35,83 | -50,46 | -67,60 | -87,23 |
| eksperiment | -14,66 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |
| greška/% | 4,3 | 2,7 | 1,9 | 1,5 | 1,2 | 1,0 |

tabela 3 : energije u a.u. za jednako zasjenjene BO u HA

Vrijednosti ovih izraza za razne ione sa 4 elektrona u osnovnom stanju su u tabeli 3.

Za izračun u HFA je potrebno izračunati integral $G_{1,2}$ za vodikove valne funkcije. Izračun pomoću programskog paketa Mathematica daje:

$$G_{1,2} = \frac{16}{729}, \quad 3.18$$

pa je ovisnost ukupne energije o zasjenjenom naboju :

$$E^{(HFA)}(z) = z \left(\frac{5}{4}z - \frac{5}{2}Z + \frac{586.373}{373.248} \right), \quad 3.18$$

a ovisnost jednočestičnih energija elektrona:

$$e_{1s}^{(HFA)}(z) = z \left(\frac{z}{2} - Z + \frac{5.965}{5.832} \right) \quad e_{2s}^{(HFA)}(z) = z \left(\frac{z}{8} - \frac{Z}{8} + \frac{204.613}{373.248} \right). \quad 3.20$$

Minimum izraza $E^{(HFA)}$ je za:

$$0 = \frac{dE^{(HFA)}(z)}{dz} \Rightarrow 2zI^{(kin)} - 2ZI^{(coul)} + I^{(dir)} - 2I^{(ex)} = 0. \quad 3.21$$

Dakle u HFA zasjenjeni naboj jezgre dan sa:

$$z^{(HFA)} = Z - \frac{I^{(dir)} - 2I^{(ex)}}{2I^{(kin)}}, \quad 3.22$$

odnosno:

$$z^{(HFA)} = Z - 0,6284. \quad 3.23$$

Za atom berilija to iznosi :

$$z^{(HFA)} = 3,3716. \quad 3.24$$

Valne funkcije elektrona u atomu berilija u ovoj aproksimaciji su:

$$R_{1s}^{(HFA)}(r) = 12,3785re^{-3,3716r} \quad ; \quad R_{2s}^{(HFA)}(r) = 4,3765(1 - 1,6855r)re^{-1,6855r}. \quad 3.25$$

Vrijednost ukupne energije atoma i jednočestičnih energija elektrona u HFA za ovaj naboj su:

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Z ^(HFA) | 3,37 | 4,37 | 5,37 | 6,37 | 7,37 | 8,37 |
| e ₁ | -4,35 | -7,83 | -12,31 | -17,79 | -24,26 | -31,74 |
| 1s ² 2s ² →1s ² 2s | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| e ₂ | -0,10 | -0,68 | -1,51 | -2,58 | -3,91 | -5,49 |
| 1s ² →1s | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |
| E ^(dir) | 5,45 | 7,06 | 8,67 | 10,29 | 11,90 | 13,52 |
| E ^(ex) | -0,15 | -0,19 | -0,24 | -0,28 | -0,32 | -0,37 |
| E ^(HFA) | -14,21 | -23,89 | -36,07 | -50,75 | -67,93 | -87,61 |
| eksperiment | -14,66 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |
| greška/% | 3,1 | 1,9 | 1,3 | 0,9 | 0,7 | 0,5 |

tabela 4: energije u a.u. za jednako zasjenjene BO u HFA

$$E^{(HFA)} = -1,25(Z - 0,628)^2$$

$$e_1^{(HFA)} = -\frac{1}{2}(Z - 0,628)(Z - 1,417) \quad e_2^{(HFA)} = \frac{1}{4}(Z - 0,628)(Z - 3,757) \quad 3.26$$

Vrijednosti ovih izraza za razne ione sa 4 elektrona sam prikazao u tabeli 4. Stanje 1s sam prikazao na grafu 8, a stanje 2s na grafu 9 sa ostalim valnim funkcijama koje sam u ovom radu izračunao.

3.5. Asimptotski oblici stanja elektrona u HA i HFA

Za velike udaljenosti od jezgre je:

$$Y_{i,i}(r) = \int_0^r R_i^2(r') dr' + \int_r^\infty R_i^2(r') \frac{r}{r'} dr' \underset{r \gg 1}{\approx} \int_0^\infty R_i^2(r') dr' = 1, \quad 3.27$$

pa se HJ za velike udaljenosti od jezgre svode na:

$$\frac{d^2}{dr^2} R_i(r) \underset{r \gg 1}{\approx} 2|e_i| R_i(r) \quad i = 1, 2. \quad 3.28$$

Dakle valne funkcije u HA na velikim udaljenostima od jezgre imaju oblik:

$$R_j(r) \underset{r \gg 1}{\sim} e^{-\frac{z_j}{j} r} \quad z_j = j\sqrt{2|e_j|} \quad j = 1, 2. \quad 3.29$$

U HFJ se pojavljuje još i potencijal:

$$Y_{1,2}(r)/r, \quad 3.30$$

gdje je:

$$Y_{1,2}(r) = \int_0^r R_1(r') R_2(r') dr' + \int_r^\infty R_1(r') R_2(r') \frac{r}{r'} dr' \underset{r \gg 1}{\approx} \int_0^\infty R_1(r') R_2(r') dr' \leq 1. \quad 3.31$$

On je dakle na velikim udaljenostima od jezgre zanemariv u odnosu na kinetički član pa rješenja tih jednadžbi imaju isti asimptotski oblik za velike udaljenosti od jezgre kao i rješenja HJ.

Dakle energije elektrona su u HA i HFA dane sa:

$$|e_j| = \frac{z_j^2}{2j^2} \quad j=1,2, \quad 3.32$$

odnosno kao i za elektron u vodiku sličnim ionima $e_j \sim 1/j^2$, no u njima je konstanta proporcionalnosti ista za sva stanja: naboj jezgre. Ovdje se ne može očekivati da za 1s i za 2s elektrone konstanta proporcionalnosti bude ista. Naime 1s elektroni imaju nižu energiju od 2s elektrona tj da su jače vezani za jezgru odnosno da su bliže jezgri. Zbog toga vanjske, 2s elektrone jezgra manje privlači nego 1s elektrone jer joj je naboj zasjenjen nabojem bliskih joj 1s elektrona. Međutim i 2s elektroni dolaze blizu jezgri zbog čega 1s elektroni ne osjećaju punu silu privlačenja jezgre. Zbog toga je prikladnije uzeti stanja pod utjecajem različitog centralnog naboja. U računu s HA nije uvjet da 1s i 2s orbitale budu ortogonalne pa je u tom slučaju moguće koristiti BO 1s i 2s za drugačije centralne naboje. Za 2s orbitale u računu s HFA je potrebno upotrijebiti stanja nešto različita od 2s BO, jer 1s i 2s orbitale u ovom slučaju moraju biti ortogonalne.

3.6. Elektroni u zasebno zasjenjenim BO

Ovdje ću tražiti minimum energije u HA koristeći stanja elektrona parametrizirana sa:

$$r_{1s}(r) = r_{1s}^{(H)}(r) \quad r_{2s}(r) = \sqrt{\eta} r_{2s}^{(H)}(\eta r). \quad 3.33$$

Ova stanja su normirana ali nisu ortogonalna što u HA nije uvjet. Dakle sveukupno ima 2 parametra:

$$z_1 \equiv z \quad ; \quad z_2 \equiv \eta z, \quad 3.34$$

odnosno energija ovisi o dva parametra npr. o nabojujima:

$$E^{(HA)}(z_1, z_2). \quad 3.35$$

Kinetički član i član privlačenja jezgre za ova stanja iznose:

$$E^{(0)}(Z, z_1, z_2) = z_1^2 - 2Z \left(z_1 + \frac{z_2}{4} \right) + \frac{1}{4} z_2^2, \quad 3.36$$

a energija međudjelovanje elektrona u HA tj. direktan član energije (izračunato programskim paketom Matematica):

$$E^{(dir)}(z_1, z_2) = \frac{10.240z_1^6 + 44.448z_1^5z_2 + 72.720z_1^4z_2^2 + 43.536z_1^3z_2^3 + 26.760z_1^2z_2^4 + 3.138z_1z_2^5 + 77z_2^6}{128(2z_1 + z_2)} \quad 3.37$$

Energija atoma sa elektronima u takvim stanjima u HA dana zbrojem gornja dva izraza. Na grafu 1 je prikazana ova funkcija za $Z=4$ u rasponu $0 < z_1 < 6$ i $0 < z_2 < 10$.

Minimum ove funkcije iznosi :

$$E^{(HA)}(z_1=3,658, z_2=2,101) = -14,488 \quad 3.38$$

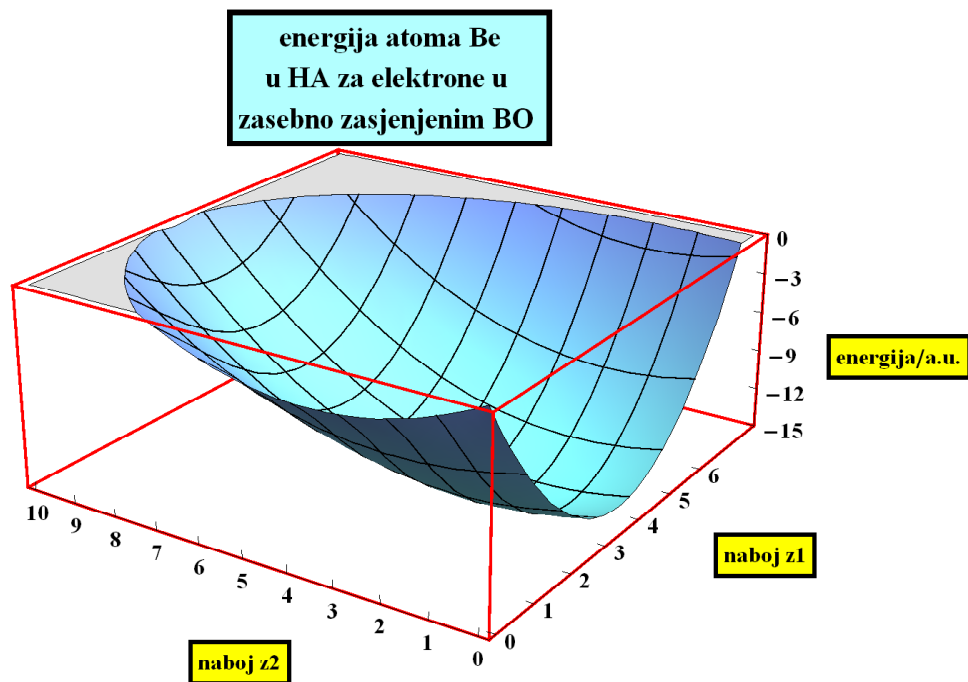
a odgovarajuće valne funkcije elektrona su:

$$R_{1s}^{(HA)}(r) = 13,9947 r e^{-36584 r} \quad R_{2s}^{(HA)}(r) = 1,077(2 - 2,1014 r) r e^{-1,0507 r} \quad 3.39$$

Kao što sam prije naveo ove dvije funkcije nisu ortogonalne, a skalarni produkt im je:

$$\int_0^{\infty} R_{1s}^{(HA)}(r) R_{2s}^{(HA)}(r) dr = 0,190890 \quad 3.40$$

Njihov prikaz je na grafovima 8 i 9 usporedno sa drugim rješenjima koja sam dobio u ovom radu.



graf 1 : ovisnost energije o zasjenjenim naboju za zasebno zasjenjene orbitale u HA

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $z_1^{(HA)}$ | 3,66 | 4,65 | 5,65 | 6,64 | 7,69 | 8,69 |
| $z_2^{(HA)}$ | 2,10 | 3,15 | 4,17 | 5,19 | 6,02 | 7,02 |
| e_1 | -4,71 | -8,14 | -12,59 | -18,03 | -24,54 | -31,99 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| e_2 | -0,29 | -0,83 | -1,63 | -2,68 | -3,99 | -5,55 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |
| $E^{(dir)}$ | 4,49 | 6,16 | 7,80 | 9,43 | 10,93 | 12,55 |
| $E^{(HA)}$ | -14,49 | -24,11 | -36,24 | -50,87 | -68,00 | -87,63 |
| eksperiment | -14,66 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |
| greška/% | 1,2 | 1,0 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |

tabela 5 : energije u a.u. za zasebno zasjenjene BO u HA

U tabeli 5 su vrijednosti dobivene minimalizacijom energije za ione sa 4 elektrona i nabojem jezgre do 9e.

U HFA stanja 1s i 2s moraju biti ortogonalna i normirana:

$$\delta_{i,j} = \langle i | j \rangle = \int_0^{\infty} r_i(x) r_j(x) dx, \quad 3.41$$

što nije moguće zadovoljiti stanjima korištenim za HA. Zbog toga uzimam:

$$r_1(x) = 2xe^{-x} \quad r_2(x) = \frac{1}{2\sqrt{2n}}(2 - \alpha x)xe^{-\eta x/2}. \quad 3.42$$

Sada ima sveukupno 4 parametra:

$$z_1 \equiv z \quad z_2 \equiv \eta z \quad n \quad \alpha. \quad 3.43$$

Stanje 1s je već normirano pa dva preostala uvjeta ortogonalnosti i normiranosti određuju dva od četiri parametra. Zbog toga u HFA energije atoma kao i u HA ovisi o dva parametra npr. o nabojima z_1 i z_2 :

$$E^{(HFA)}(z_1, z_2). \quad 3.44$$

Ortogonalnost 1s i 2s stanja daje vezu:

$$\alpha(z_1, z_2) = \frac{2z_1 + z_2}{3z_2}, \quad 3.45$$

a normiranost stanja 2s daje:

$$n(z_1, z_2) = \sqrt{\frac{4z_1^2 - 2z_1z_2 + z_2^2}{3z_2^2}}. \quad 3.46$$

Za ovako parametrizirane valne funkcije kinetički član i član privlačenja jezgre iznose:

$$E^{(0)}(z, z_1, z_2) = - \left(6zz_1 - 2z_1^2 + 3zz_2 - 2z_1z_2 - \frac{7}{6}z_2^2 - 2 \frac{4zz_1^3 + 2zz_1^2z_2 - 4z_1^3z_2}{4z_1^2 - 2z_1z_2 + 2z_2^2} \right), \quad 3.47$$

direktan član iznosi:

$$E^{(dir)}(Z, z_1, z_2) = \frac{5}{4}z_1 + 2 \frac{2Zz_1^3 + Zz_1^2z_2 + 2z_1^3z_2}{(2z_1^2 - z_1z_2 + z_2^2)(2z_1 + z_2)} + \frac{1488z_1^4 - 1952z_1^3z_2 + 1752z_1^2z_2^2 - 8404z_1z_2^3 + 245z_2^4}{512(2z_1^2 - z_1z_2 + z_2^2)^2}, \quad 3.48$$

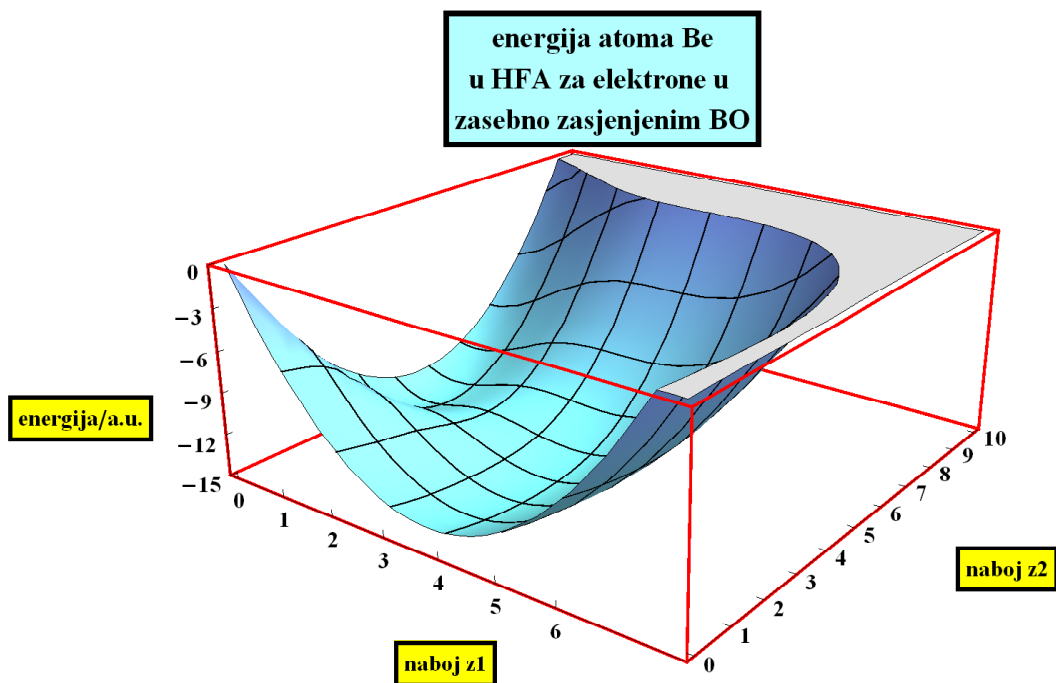
član izmjene je:

$$E^{(ex)}(z_1, z_2) = -\frac{64z_1^3z_2^5}{(2z_1 + z_2)^5(4z_1^2 - 2z_1z_2 + z_2^2)}, \quad 3.49$$

a energija atoma berilija s elektronima u takvim stanjima je dana zbrojem tih izraza. Oblik ove funkcije je prikazan na grafu 2. Energija ovdje ima tri ekstrema od kojih je jedan sedlena točka pa zato ovdje nije interesantan. Preostala dva ekstrema su lokalni minimumi. Energije tih dvaju minimuma su:

$$\begin{aligned} E^{(HFA)}(z=4, z_1=0,72, z_2=4,29) &= -13,91 \\ E^{(HFA)}(z=4, z_1=3,71, z_2=2,32) &= -14,53 \end{aligned} \quad 3.50$$

Apsolutni minimum prema općem pravilu je aproksimacija energije osnovnog stanja atoma i to je druga od ovih vrijednosti. Razlog postojanja dvaju minimuma sam objasnio u



graf 2 : ovisnost energije o zasjenjenim nabojima za zasebno zasjenjene orbitale u HFA

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $z_1^{(HFA)}$ | 3,71 | 4,71 | 5,72 | 6,72 | 7,72 | 8,72 |
| $z_2^{(HFA)}$ | 2,32 | 3,42 | 4,48 | 5,51 | 6,54 | 7,55 |
| $e_1^{(HFA)}$ | -4,71 | -8,15 | -12,61 | -18,08 | -24,55 | -32,02 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| $e_2^{(HFA)}$ | -0,29 | -0,85 | -1,67 | -2,74 | -4,06 | -5,64 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |
| $E^{(dir)}$ | 4,58 | 6,26 | 7,92 | 9,55 | 11,18 | 12,81 |
| $E^{(ex)}$ | -0,03 | -0,07 | -0,11 | -0,15 | -0,19 | -0,24 |
| $E^{(HFA)}$ | -14,53 | -24,19 | -36,36 | -51,03 | -68,20 | -87,88 |
| eksperiment | -14,66 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |
| greška/% | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |

tabela 6 : energije u a.u. za zasebno zasjenjene BO u HFA

slijedećem odjeljku. Radijalni dijelovi valnih funkcija 1s i 2s su dani sa:

$$R_{1s}^{(HFA)}(r) = 14,278re^{-3,707r} \quad R_{2s}^{(HFA)}(r) = 1,526(1 - 1,6224r)re^{-2,19r} \quad 3.51$$

i prikazani su na grafovima 8 i 9.

Energije za ione s 4 elektrona i nabojima 4-9 su u tabeli 6. Ovi rezultati su bliže eksperimentalnoj vrijednosti od rezultata s jednako zasjenjenim orbitalama i od rezultata u HA.

Da bi se ovi rezultati mogli usporediti sa rezultatima HA može se minimalizirati zbroj izraza (3.47) i (3.48). To je ovisnost energije u HA o nabojima za ortogonalna stanja elektrona. Rezultati za ovu aproksimaciju su u tabeli 7. U ovom slučaju HA daje bolji rezultat za energiju uz dodatan uvjet da stanja budu ortogonalna.

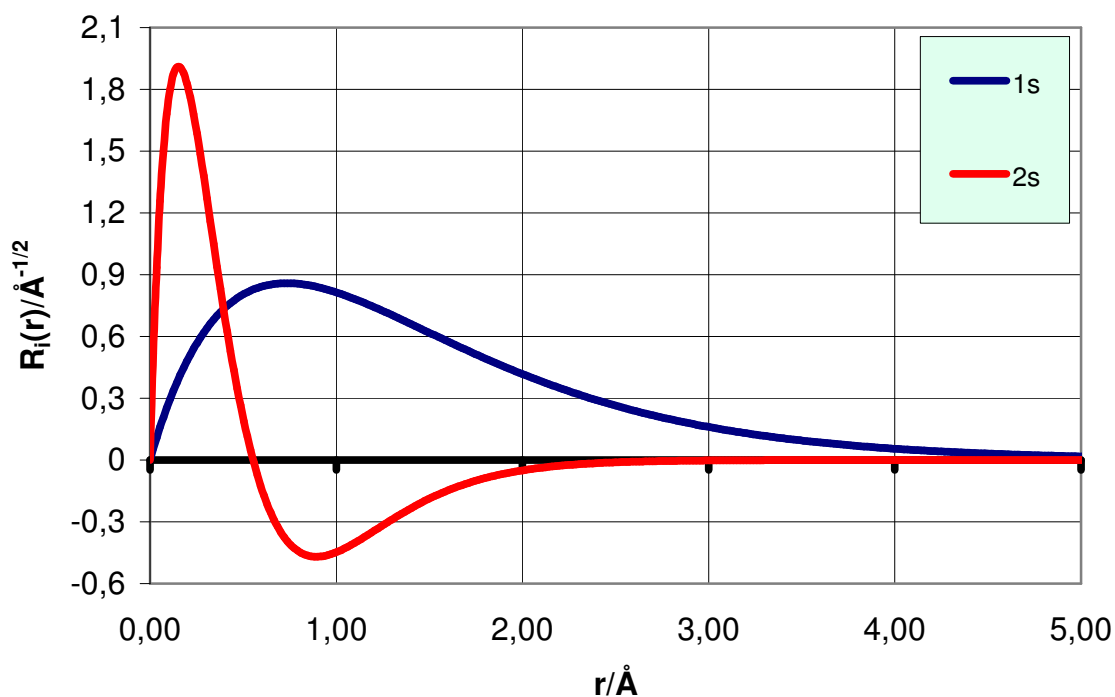
| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $z_1^{(HA)}$ | 3,92 | 4,73 | 5,75 | 6,75 | 7,76 | 8,76 |
| $z_2^{(HA)}$ | 2,21 | 3,27 | 4,31 | 5,33 | 6,35 | 7,36 |
| e_1 | -4,73 | -8,17 | -12,62 | -18,07 | -24,52 | -31,97 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,66 | 9,53 | 14,41 | 20,29 | 27,17 | 35,06 |
| e_2 | -0,28 | -0,83 | -1,63 | -2,68 | -3,99 | -5,54 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,34 | 0,92 | 1,76 | 2,85 | 4,19 | 5,78 |
| $E^{(dir)}$ | 4,48 | 6,13 | 7,77 | 9,40 | 11,02 | 12,64 |
| $E^{(HA)}$ | -14,503 | -24,13 | -36,26 | -50,89 | -68,02 | -87,65 |
| eksperiment | -14,660 | -24,35 | -36,53 | -51,23 | -68,43 | -88,09 |
| greška/% | 1,0 | 0,9 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |

tabela 7 : energije u a.u. za zasebno zasjenjene ortogonalne BO u HA

3.7. Višestruki minimumi energije i simetrija na zamjenu elektrona

Na grafu 2 je vidljivo da energija atoma u HFA ima dva minimuma, pa se nameće pitanje koji minimum odgovara osnovnom stanju i zašto energija uopće ima dva minimuma.

Razlog za dva minimuma energije je taj što je izraz za energiju simetričan (nepromjenljiv) na zamjene 1s i 2s radijalnih valnih funkcija. Ako je dio prostora radijalnih valnih funkcija elektrona kojem pripadaju aproksimacije valnih funkcija dovoljno velik, energija će na njemu imati dva jednaka minimuma koji odgovaraju konfiguraciji $1s^2, 2s^2$ atoma: jedan minimum u kojem je energija dana sa $E(1s, 2s)$ i drugi u kojem je energija dana sa $E(2s, 1s)$. Aproksimacijom za stanja elektrona koju sam ovdje primijenio sam evidentno narušio tu simetriju energije jer 1s i 2s stanje imaju drugačije analitičke forme. Energija više nije simetrična na njihovu zamjenu. Dva minimuma i dalje postoje no nisu identična. Viši minimum odgovara stanju u kojem su 2s elektroni, čije radijalne valne funkcije imaju dva čvora, bliže jezgri od 1s elektrona (graf 3). Kada bi oba stanja imala istu analitičku formu onda bi minimumi bili isti i jedan bi se iz drugoga dobio zamjenom dvaju radijalnih valnih funkcija.



graf 3 : zasebno zasjenjene orbitale u HFA za viši minimum

4. Numerički izračuni

4.1. Opis postupka

U ovom se poglavlju HJ i HFJ samosuglasne jednačbe rješavaju numerički. U početnoj iteraciji treba:

→ odabrati valne funkcije npr. BO u polju jezgre naboja 4. Korištenjem zasjenjenih naboja u BO smanjuje se broj potrebnih iteracija. Dobiveni rezultati ne ovise o početnim vrijednostima valnih funkcija.

→ izračunati potencijale međudjelovanja elektrona na osnovu odabranih valnih funkcija.

Na osnovu prethodno dobivenih potencijala u pojedinoj iteraciji treba:

→ odrediti energije i valne funkcije elektrona rješavanjem HJ ili HFJ koje su linearne ako su potencijali zadani.

→ Na osnovu dobivenih energija i valnih funkcija elektrona treba izračunati potencijale

→ i energiju atoma.

U slijedećoj iteraciji treba prethodno dobivene potencijale koristiti u ponovnomu izračunu valnih funkcija. Iteriranje treba zaustaviti kada se energija atoma više ne mijenja s obzirom na traženu točnost.

Od dviju sustava diferencijalnih jednačbi onaj za HJ je sastavljen od dviju vezanih jednačbi koje ovdje rješavam numeričkim postupkom pogađanja (shooting).

Sustav HFJ se sastoji također od dviju vezanih jednačbi koje su integro-diferencijalne. U njima je integralni član (član izmjene) jednostavnije tretirati kao nehomogeni član diferencijalnih jednačbi.

Ta dva sustava ovdje rješavam različitim metodama koje su opisane u dodatcima D1 i D2.

4.2. Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HA

4.2.a. Postupak rješavanja HJ

Za rješavanje HJ sam za izračun početne vrijednosti potencijala sam koristio 1s i 2s zasebno zasjenjene BO, jed. (3.39).

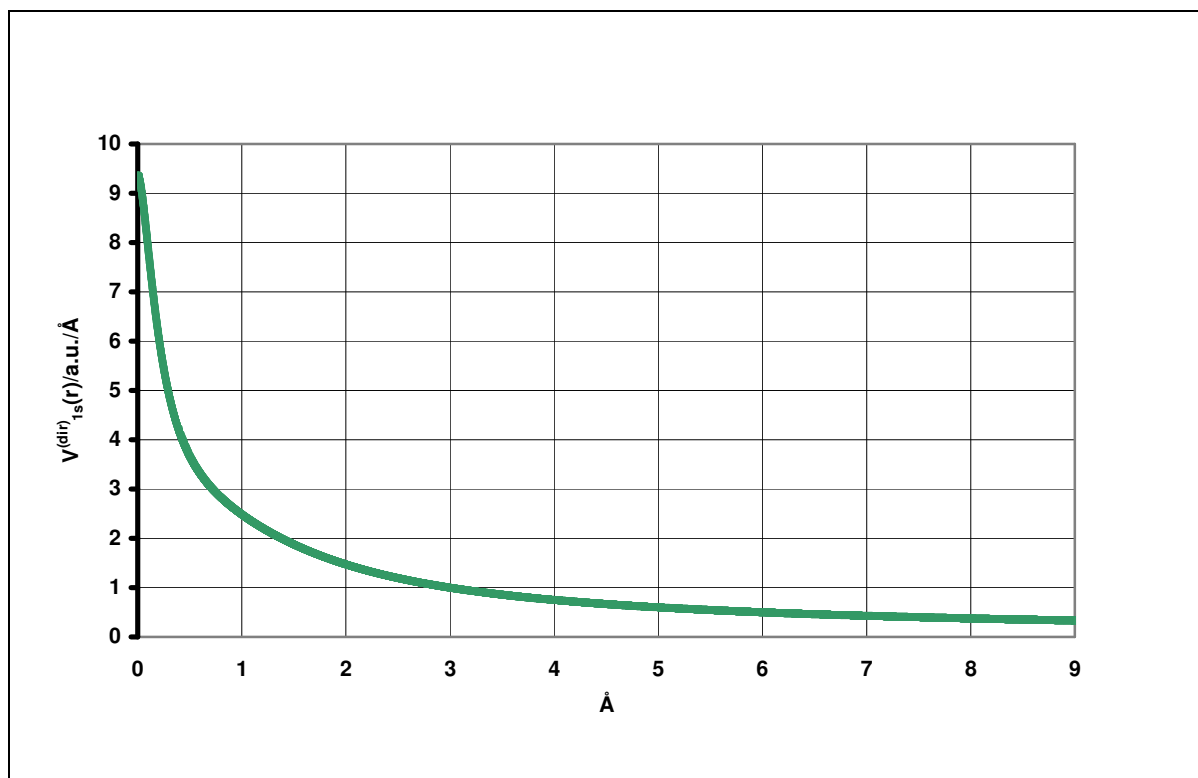
Jednadžbe rješavam metodom pogađanja kako sam to opisao u dodatku D1. Područje energije 1s stanja tražim počevši od vrijednosti $-6 a.u.$ naviše, a područje energije 2s stanja od vrijednosti $-1 a.u.$ naviše.

Izračun sam izvršio uz pomoć programskog paketa Matematica.

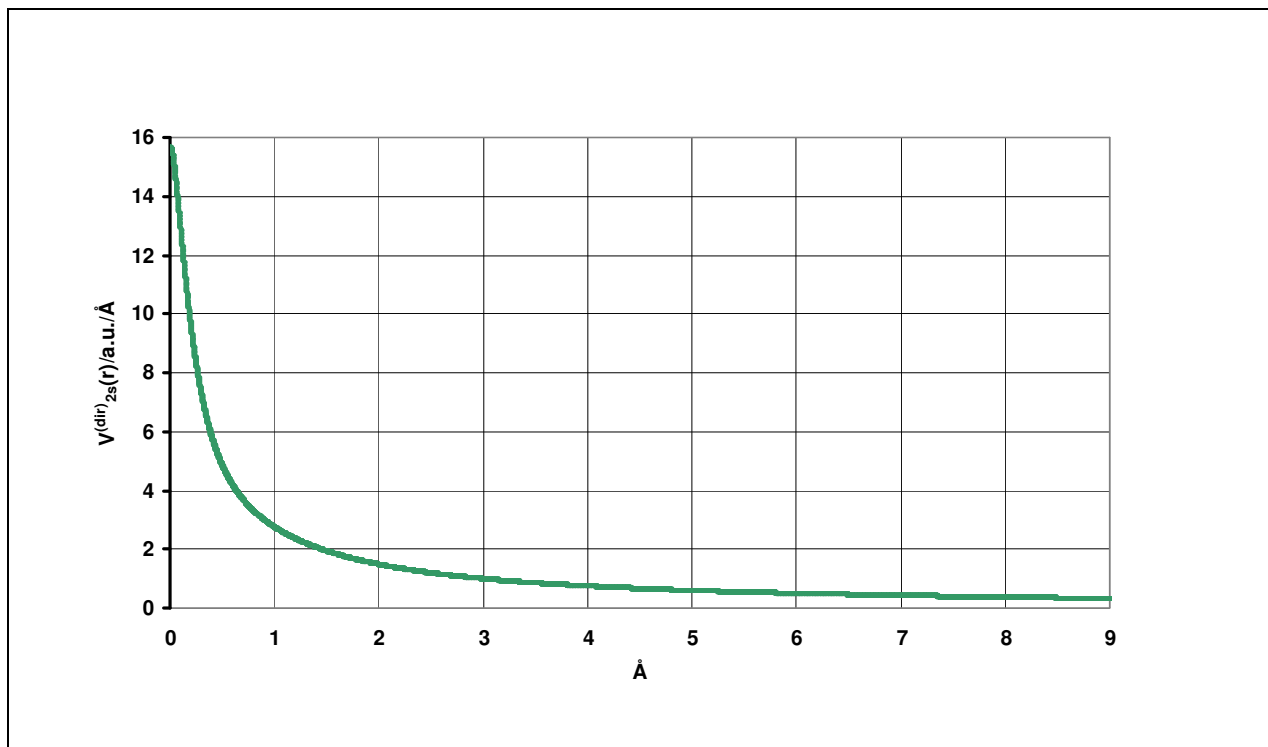
4.2.b. Izračunata vrijednost energije osnovnog stanja atoma Be u HA.

Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HA s izračunom valnih funkcija do 9 \AA i ekvidistantnim interpolacijskim točkama na svakih $0,254 \text{ fm}$ (dakle u $2.500.000$ točaka) nakon 4 iteracije daje:

$$\left. \begin{array}{l} r < 6 \text{ \AA} \\ h = 0,24 \text{ fm} \end{array} \right\} \Rightarrow E^{(HA)}(Be) = (-14,50725 \pm 0,00005) a.u.. \quad 4.1$$



graf 4 : direktan potencijal za 1s elektron u HA



graf 5 : direktan potencijal za 2s elektron u HA

Prikaz dobivenog 1s stanja je na grafu 8, a 2s stanja na grafu 9 zajedno sa ostalim valnim funkcijama iz ovog rada.

Na grafu 4 je prikaz direktnog potencijala $V^{(dir)}$ iz HJ za 1s elektrone, a na grafu 5 za 2s elektrone.

4.3. Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HFA

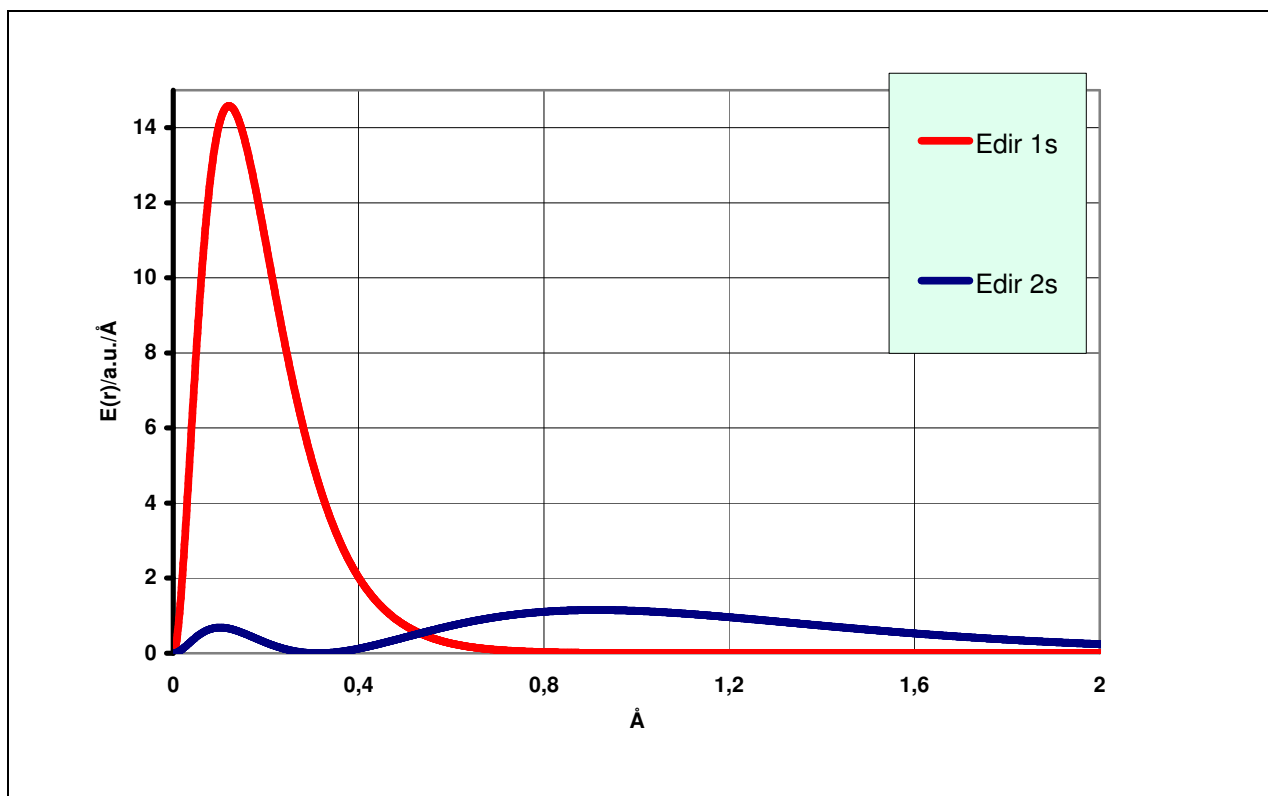
4.3.a Postupak rješavanja HFJ

Način numeričkog rješavanja HFJ sam opisao u dodatku D2. U početnoj iteraciji sam valne funkcije izračunao na osnovu potencijala dobivenih od zasjenjenih BO u HFA, jed. (3.51).

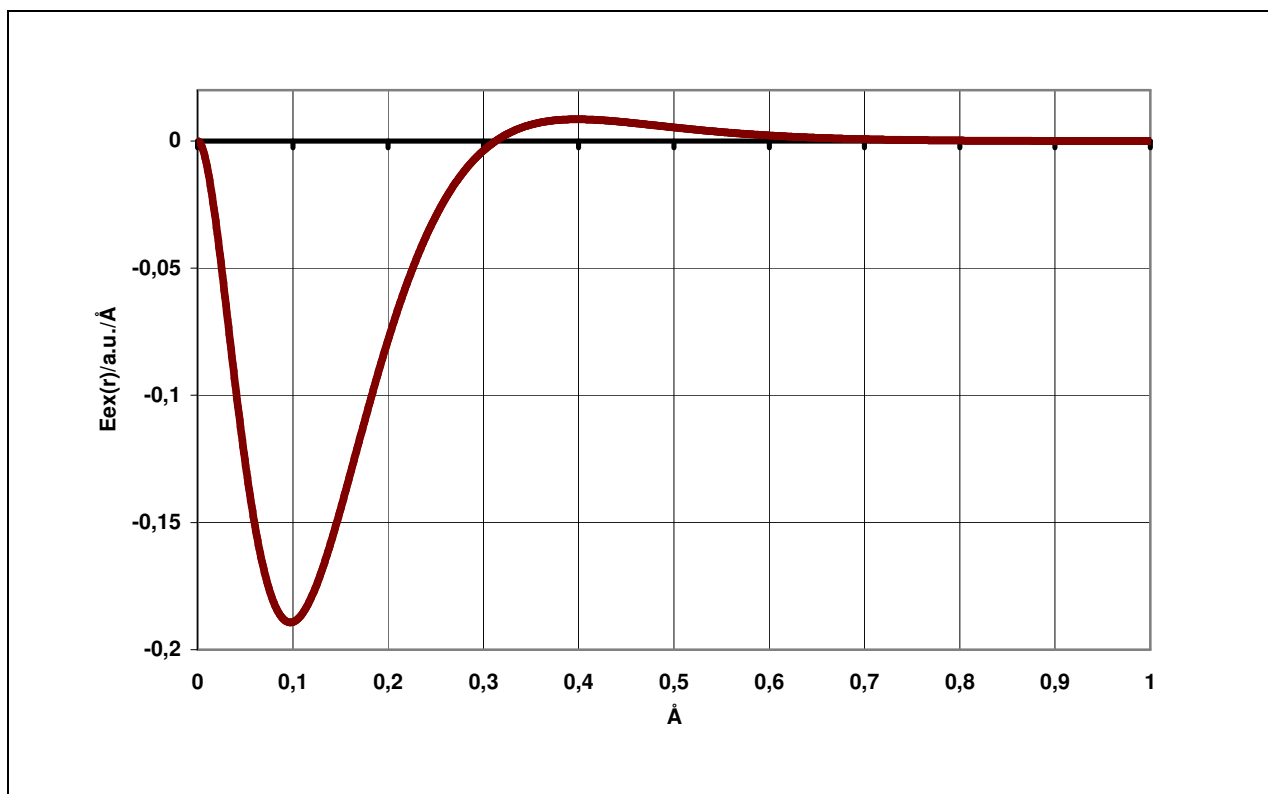
4.3.b. Izračunata vrijednost energije osnovnog stanja atoma Be u HFA

Izračun energije osnovnog stanja atoma berilija u HFA sa izračunom valnih funkcija do 9 Å sa 3.500.000 interpolacijskih točaka tj svakih 0,257 fm nakon 9 iteracija daje:

$$\left. \begin{array}{l} r < 9 \text{ Å} \\ h = 0,25714 \text{ fm} \end{array} \right\} \Rightarrow E^{(HF)}(Be) = -14,571(9) a.u.. \quad 4.2$$



graf 6 : gustoća direktne energije za 1s i 2s elektrone u HFA



graf 7 : gustoća energije izmjene u HA

Na grafu 6 je prikaz gustoće direktnog člana energije za 1s i 2s elektrone, a na grafu 7 gustoće energije izmjene dobivenih u ovom izračunu.

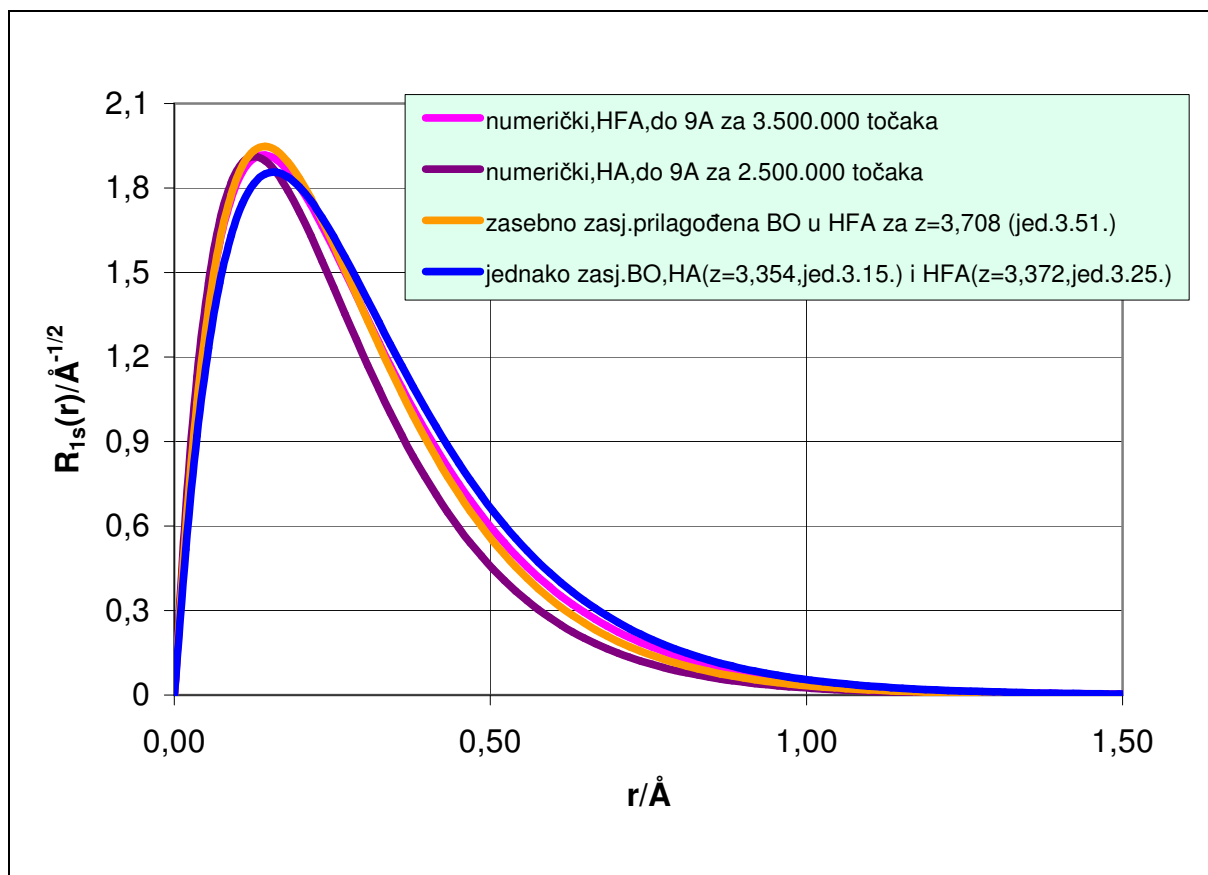
Prikaz dobivenih valnih funkcija su na grafovima 8 i 9.

4.4. Pregled izračunatih valnih funkcija atoma berilija

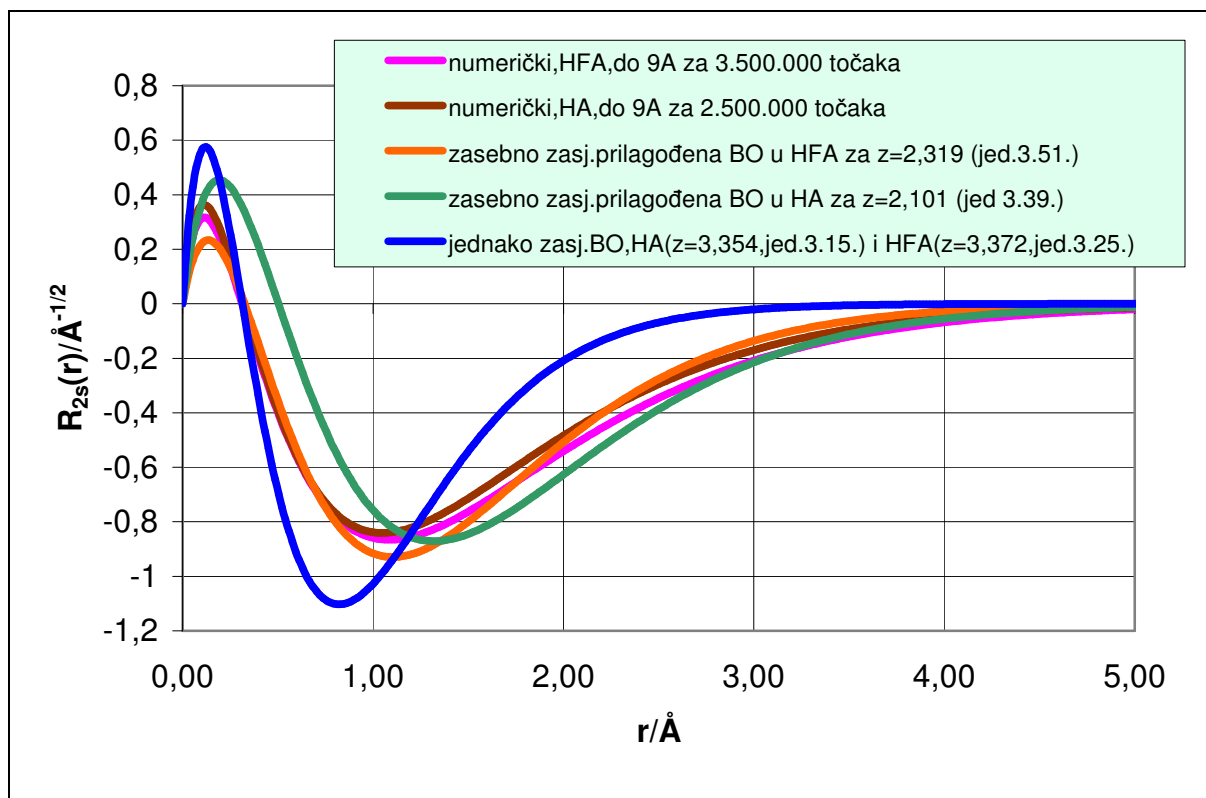
Na grafovima 8 i 9 su 1s i 2s valne funkcije atoma berilija koje sam dobio u prethodnim izračunima.

Graf 8 prikazuje 1s valne funkcije za atom berilija za razne aproksimacije iz ovog rada. Orbitale iz računa s zasebnim zasjenjenjem naboja jezgre u HA i HFA na ovom grafu padaju u istu krivulju. Isto je slučaj i s orbitalama iz računa sa jednako zasjenjenjem orbitalama.

Graf 9 prikazuje 2s valne funkcije za atom berilija za razne aproksimacije iz ovog rada. S obzirom na razlučivost grafa jednako zasjenjene orbitale u HA i HFA padaju u istu krivulju.



graf 8 : 1s valne funkcije atoma berilija za izvršne izračune



graf 9 : 2s valne funkcije atoma berilija za izvršne izračune

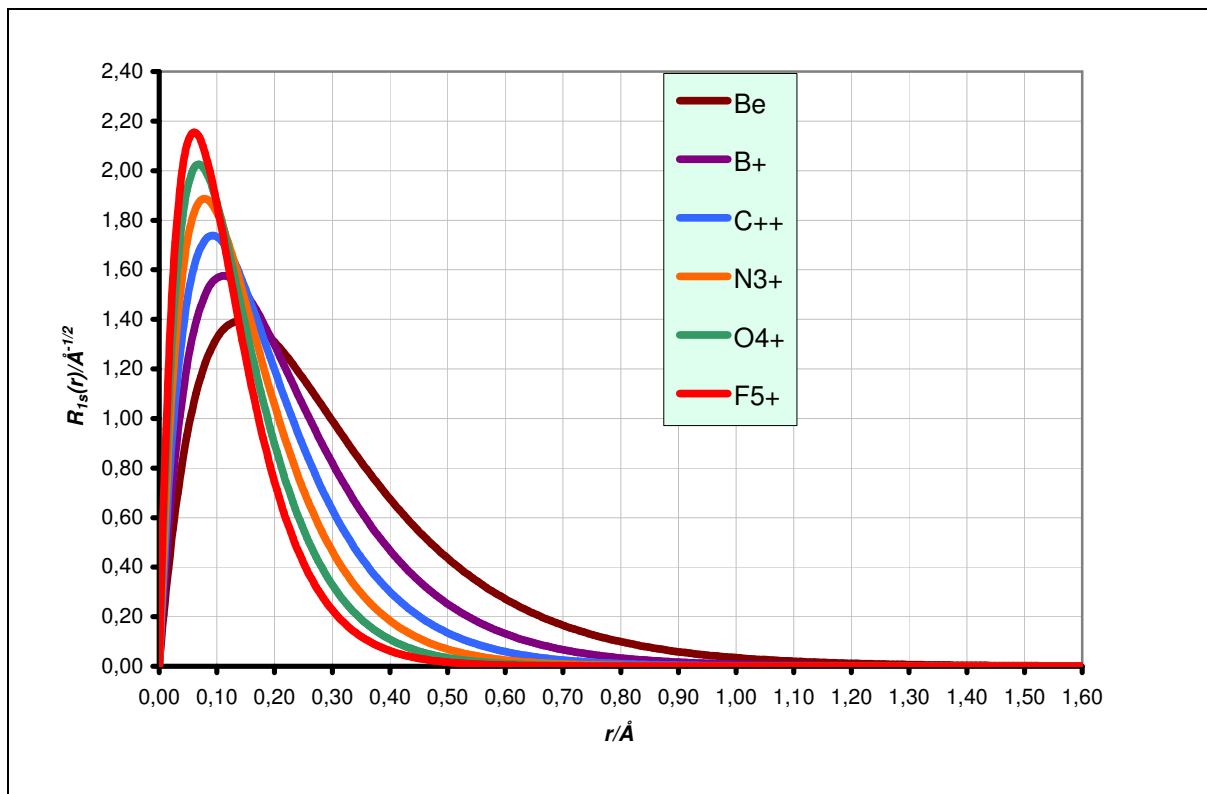
4.5. Izračun energija iona s 4 elektrona sa nabojem 0-5 e

Programski kod koji sam ovdje koristio za izračun energije osnovnog stanja atoma Be je moguće iskoristiti za izračun energija iona s 4 elektrona od broma do flora. Dobivene energije gdje se koristi za izračunom 100.000 ekvidistantnih točaka na prostornoj skali 9 Å, prikazane su u tabeli 8.

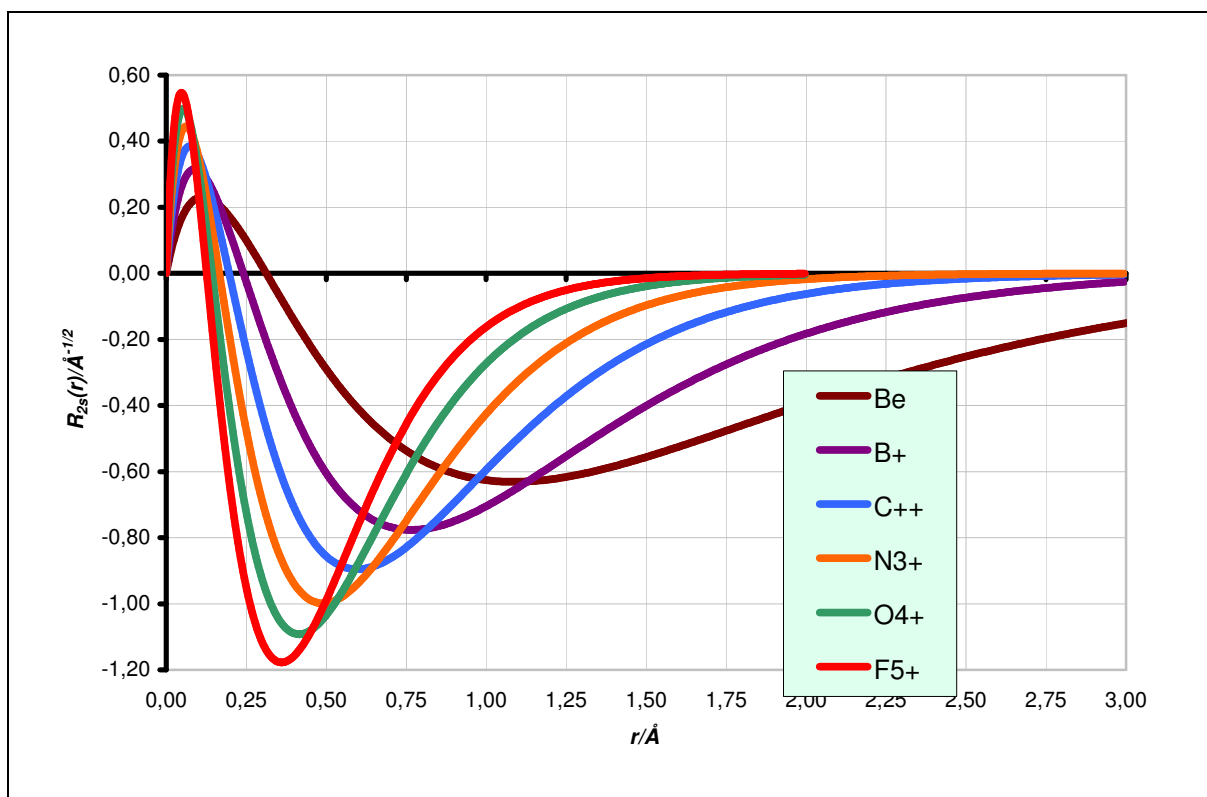
Valne funkcije elektrona u stanjima 1s su na grafu 10, a valne funkcije elektrona u stanjima 2s na grafu 11.

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $r_{\max}/\text{\AA}$ | 4 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 |
| $e_1^{(\text{HFA})}$ | -4,729 | -8,183 | -12,646 | -18,111 | -24,581 | -32,049 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,656 | 9,532 | 14,409 | 20,288 | 27,167 | 35,055 |
| $e_2^{(\text{HFA})}$ | -0,313 | -0,879 | -1,701 | -2,776 | -4,099 | -5,675 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,343 | 0,924 | 1,760 | 2,847 | 4,186 | 5,776 |
| $E^{(\text{dir})}$ | 4,538 | 6,2015 | 7,8365 | 9,4625 | 11,092 | 12,7095 |
| $E^{(\text{ex})}$ | -0,051 | -0,093 | -0,135 | -0,179 | -0,222 | -0,266 |
| $E^{(\text{HFA})}$ | -14,571 | -24,231 | -36,394 | -51,057 | -68,229 | -87,891 |
| eksperiment | -14,664 | -24,346 | -36,535 | -51,231 | -68,434 | -88,090 |
| greška/% | 0,63 | 0,47 | 0,39 | 0,33 | 0,30 | 0,23 |

tabela 8 : energije u a.u. na osnovu numeričkih valnih funkcija sa 10^6 točaka u HFA



graf 10 : 1s valne funkcije za ione Be,B⁺,C⁺⁺,N³⁺,O⁴⁺,F⁵⁺ sa 4 elektrone u HFA

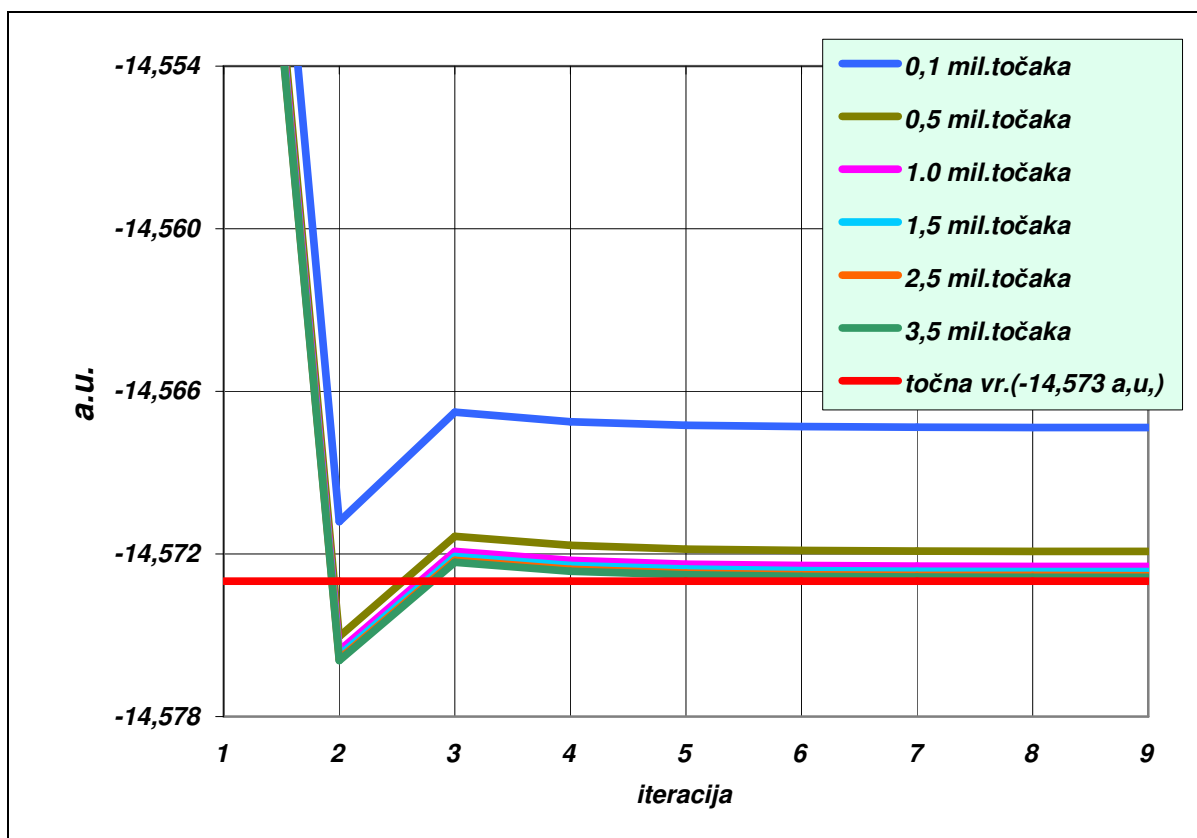


graf 11 : 2s valne funkcije za ione Be,B⁺,C⁺⁺,N³⁺,O⁴⁺,F⁵⁺ sa 4 elektrone u HFA

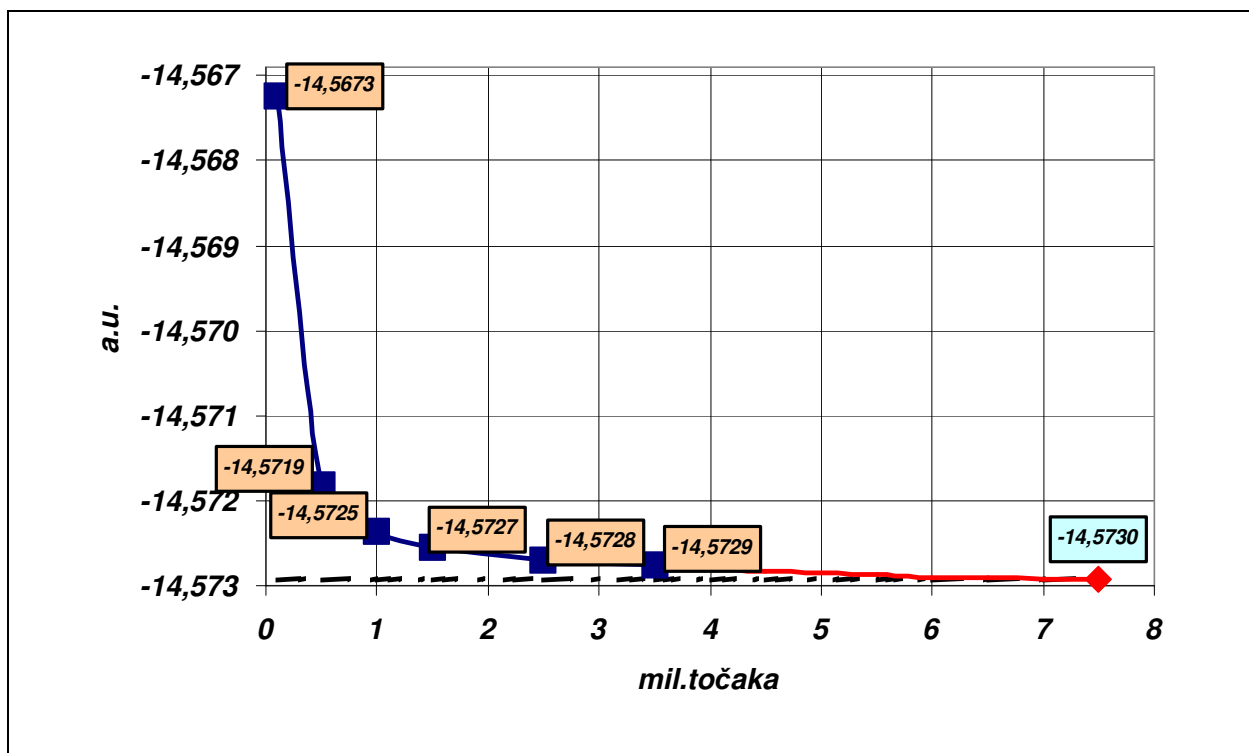
4.6. Numerička integracija i ekvidistantne interpolacijske točke

Energije osnovnog stanja atoma berilija izračunane za maksimalan radijus od 9 Å i za brojeve ekvidistantnih interpolacijskih točaka od 0,1 0,5 1,0 1,5 2,5 i 3,5 milijuna su prikazane na grafu 12. Na grafu 13 su prikazani rezultati devete iteracije s grafa 12. Crveni dio krivulje na tom grafu je ekstrapolacija do rezultata iz [6] (jed.1.19.).

Očito je da je za postizanje rezultata sa tom točnošću potrebno mnogo više ekvidistantnih interpolacijskih točaka. Ovaj problem je moguće riješiti tako da se u računu koristiti neekvidistantna raspodjela s većom gustoćom točaka u blizini ishodišta. Takva numerička procedura provedena je u slijedećem poglavlju.



graf 12 : konvergencija energije u za račune sa 0,5;1;1,5;2,5 i 3,5 mil točaka u HFA



graf 13 : konvergencija ukupne energije po broju interpolacijskih točaka u HFA

5. Numerički izračun u HFA po zavisnoj varijabli

Kao što sam to naveo u uvodu i kao što se vidi na grafu 13 integracija diferencijalnih jednadžbi s korakom iste veličina u cijelom području integracije nije praktična jer se u području gdje se valne funkcije najviše mijenjaju i gdje je potrebna veća točnost izračuna koristi isto ili čak i manje točaka za integraciju nego u području dalje od ishodišta gdje se valne funkcije malo mijenjaju. Neekvidistantnu raspodjelu interpolacijskih točaka moguće je postići uvođenjem nove varijable, y , povezane s radijusom, r , pomoću monotono rastuće funkcije:

$$r = \phi(y). \quad 5.1$$

Funkcija ϕ treba biti takva da se ekvidistantne točke po varijabli y preslikavaju u točke radijusa koje su gušće oko ishodišta, a rjeđe dalje od ishodišta.

5.1. Uvjet za iščezavanje prve derivacije u HFA jednadžbama po zavisnoj varijabli

Druga derivacija po radijusu je:

$$\frac{d^2}{dr^2} f(r) = \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^{-2} \left[\frac{d^2 f(r)}{dy^2} - \left(\frac{d}{dy} \ln \frac{d\phi}{dy} \right) \frac{df(r)}{dy} \right]. \quad 5.2$$

Dakle promjena varijable integracije HFJ uvodi u jednadžbe prvu derivaciju. Numerički postupci integracije jednadžbe drugog reda su posebno efikasni ako jednadžba ne sadrži prvu derivaciju. Zbog toga je poželjno pronaći postupak koji će ukloniti prvu derivaciju. Ako se valne funkcije također transformiraju prema:

$$R_j(r) = \rho_j(y) / \chi(y), \quad 5.3$$

onda je druga derivacija po radijusu dana s:

$$\frac{d^2}{dr^2} R_j = \frac{1}{\chi} \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^{-2} \left\{ \frac{d^2 \rho}{dy^2} - \left[2 \frac{d \ln \chi}{dy} + \frac{d}{dy} \ln \frac{d\phi}{dy} \right] \frac{d\rho}{dy} + \left[\left(\frac{d \ln \chi}{dy} + \frac{d}{dy} \ln \frac{d\phi}{dy} \right) \frac{d \ln \chi}{dy} - \frac{d^2 \ln \chi}{dy^2} \right] \rho \right\}, \quad 5.4$$

pa član uz prvu derivaciju iščezava ako je:

$$0 = \frac{d}{dy} \ln \left[\chi^2 \frac{d\phi}{dy} \right], \quad 5.5$$

a to je ispunjeno ako je:

$$\chi^2(y) \frac{d\phi}{dy} = \text{const}^2. \quad 5.6$$

5.2. HFJ u zavisnoj varijabli

Ako uvedem funkcije:

$$\begin{aligned} t_1(y) &\equiv \frac{\text{const}^2}{\chi^4(y)} & t_2(y) &\equiv \frac{\phi(y)}{\text{const}^2} \\ t_3(y) &\equiv \frac{t1(y)}{t2(y)} = \frac{\text{const}^4}{\chi^4(y)\phi(y)} & t_4(y) &\equiv -\frac{1}{\chi} \frac{d^2\chi}{dy^2}. \end{aligned} \quad 5.7$$

onda HFJ glase:

$$\left\{ \frac{d^2}{dy^2} + t_4(y) + 2Zt_3(y) - 2\lambda^{(dir)}(y) + 2\varepsilon_i t_1(y) \right\} \varphi_i = -2g_i(y) \quad \varepsilon_i \equiv \text{const}^2 e_i, \quad 5.8$$

gdje su potencijali dani sa:

$$\lambda^{(dir)}(y) \equiv 2t_3(y) [\mathcal{J}_{1,1}(y) + \mathcal{J}_{2,2}(y)] \quad ; \quad g_i(y) \equiv t_3(y) \sum_j \mathcal{J}_{ij}(y) \varphi_j(y), \quad 5.9$$

gdje je:

$$\mathcal{J}_{ij}(y) \equiv t_2(y) \int_0^\infty \varphi_i(y') \varphi_j(y') t_1(y) \frac{dy'}{t_2(y)}. \quad 5.10$$

Skalarni produkt stanja elektrona je dan sa:

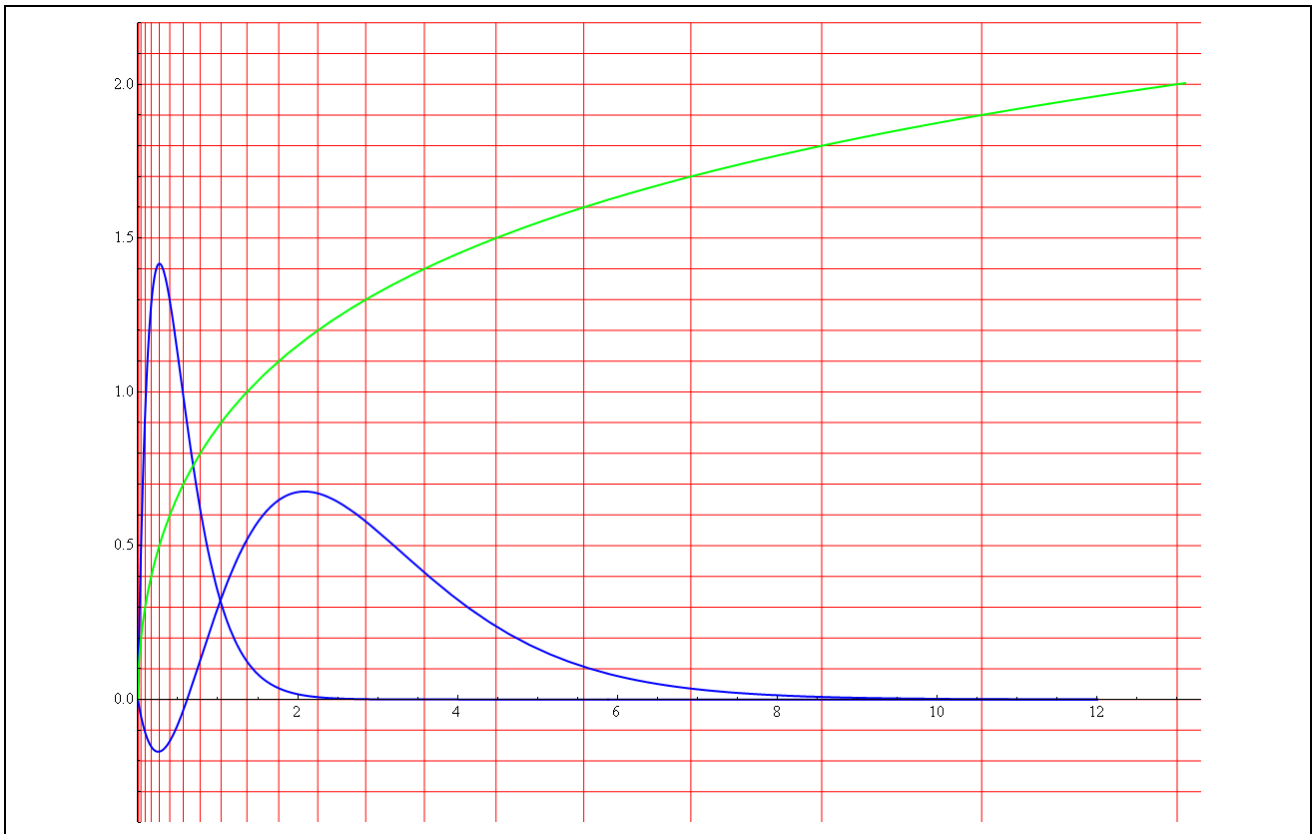
$$\delta_{i,j} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int_0^\infty \varphi_i(y) \varphi_j(y) t_1(y) dy. \quad 5.11$$

Ovi skalarni produkti omogućuju izračun iz HFJ energija elektrona:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(kin)} + \varepsilon_i^{(coul)} + \varepsilon_i^{(dir)} + \varepsilon_i^{(ex)}, \quad 5.12$$

gdje je:

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{(kin)} &\equiv -\frac{1}{2} \int_0^\infty \left[\varphi_i \frac{d^2}{dy^2} \varphi_i + t_4(y) \varphi_i^2 \right] dy & \varepsilon_i^{(coul)} &\equiv -Z \int_0^\infty t_3(y) \varphi_i^2 dy \\ \varepsilon_i^{(dir)} &\equiv \int_0^\infty \lambda^{(dir)}(y) \varphi_i^2 dy & \varepsilon_i^{(ex)} &\equiv -\int_0^\infty g_i(y) \varphi_i dy \end{aligned} \quad 5.13$$



graf 14 : odnos radijusa i zavisne varijable

5.3. Posebni slučaj zavisne varijable

U ovom poglavlju rješavam HFJ integracijom po varijabli danom sa:

$$x \equiv \phi(y) = \frac{x_{\max}}{\text{sh}^2(sy_{\max})} \text{sh}^2(sy). \quad 5.14$$

Na grafu 14 je vidljiv odnos udaljenosti između točaka zavisne varijable y i udaljenosti odgovarajućih točaka radijusa. Na apscisi ovog grafa su ekvidistantne točke radijusa, a na ordinati ekvidistantne točke zavisne varijable. Zelena linja povezuje sjecišta ekvidistantnih vodoravnih linijae zavisne varijable s odgovarajućim okomitim linijama radijusa.

Da bi član s prvom derivacijom u HFJ iščezavao valne funkcije elektrona se transformiraju prema:

$$R_j(x) = \frac{\varphi_j(y)}{\sqrt{\text{sh}(2sy)}} \quad ; \quad const = \frac{\sqrt{sx_{\max}}}{\text{sh}(sy_{\max})}. \quad 5.15$$

S tim transformacijama funkcije t_1 , t_2 i t_3 imaju oblik:

$$\begin{aligned} t_1(y) &= \text{const}^2 \text{sh}^2(2sy) & ; & & t_2(y) &= \frac{\text{sh}^2(sy)}{s} \\ t_3(y) &= 4s \times \text{const}^2 \text{ch}^2(sy) & ; & & t_4(y) &= s^2 \left[2 - 3\text{cth}^2(2sy) \right] \end{aligned} \quad 5.16$$

5.4. Diferencijalne jednačbe za potencijale

Za što tačniji izračun potencijala međudjelovanja elektrona je najbitnije što tačnije izračunati Y funkcije, jed. (2.25):

$$Y_{i,j}(x) \equiv x \int_0^{\infty} \frac{dx'}{x'} r_i(x') r_j(x') = \int_0^x r_i(x') r_j(x') dx' + \int_x^{\infty} \frac{x}{x'} r_i(x') r_j(x') dx'. \quad 5.17$$

Računanje tih veličina numeričkim integriranjem, kako sam to radio u dijelu 4 je sporo i netočno. Na sreću, njihov izračun je moguć na mnogo brži i tačniji način. Naime za veličine:

$$Z_{i,j}(x) \equiv \int_0^x r_i(x') r_j(x') dx' \quad 5.18$$

vrijedi:

$$\frac{d}{dx} Z_{i,j}(x) = r_i(x) r_j(x). \quad 5.19$$

Zbog toga je:

$$\frac{d}{dx} Y_{i,j}(x) = \frac{1}{x} [Y_{i,j}(x) - Z_{i,j}(x)]. \quad 5.20$$

Granični uvjeti za ove veličine su:

$$\begin{aligned} Y_{i,j}(0) &= Z_{i,j}(0) = 0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} Z_{i,j}(x) &= \delta_{i,j} & \lim_{x \rightarrow \infty} Y_{i,j}(x) &= Z_{i,j}(x). \end{aligned} \quad 5.21$$

Ove jednačbe je moguće integrirati na način koji omogućava njihov jednostavan, brz i tačan numerički izračun:

$$Z_{i,j}(x + \Delta x) = Z_{i,j}(x) + \int_x^{x+\Delta x} r_i(x') r_j(x') dx'. \quad 5.22$$

Zbog toga je:

$$Y_{i,j}(x + \Delta x) = Y_{i,j}(x) + \int_x^{x+\Delta x} \frac{dx'}{x'} [Y_{i,j}(x') - Z_{i,j}(x')]. \quad 5.23$$

Integrale u ova dva izraza je moguće izračunati nekom od formula za numeričku integraciju.

U zavisnoj varijabli za analogne veličine:

$$\mathcal{Z}_{i,j}(y) \equiv \int_0^y \varphi_i(z) \varphi_j(z) t_1(z) dz \quad ; \quad \mathcal{Y}_{ij}(y) \equiv t_2(y) \int_0^\infty \varphi_i(y') \varphi_j(y') t_1(y') \frac{dy'}{t_2(y')}, \quad 5.24$$

vrijede jednadžbe:

$$\frac{d \mathcal{Z}_{i,j}(y)}{dy} = \varphi_i(y) \varphi_j(y) t_1(y) \quad ; \quad \frac{d \mathcal{Y}_{ij}(y)}{dy} = -\frac{1}{t_2(y)} \times \frac{d \ln t_2(y)}{dy} \mathcal{Z}_{i,j}(y). \quad 5.25$$

Integriranjem tih jednadžbi dobije se:

$$\mathcal{Z}_{i,j}(y + \Delta y) = \mathcal{Z}_{i,j}(y) + \int_y^{y+\Delta y} \varphi_i(z) \varphi_j(z) t_1(z) dz, \quad 5.26$$

te:

$$\mathcal{Y}_{ij}(y) = \frac{t_2(y)}{t_2(y + \Delta y)} \mathcal{Y}_{ij}(y + \Delta y) - \int_y^{y+\Delta y} \left\{ \mathcal{Z}_{i,j}(z) \frac{d}{dz} \left[\frac{t_2(y)}{t_2(z)} \right] \right\} dz. \quad 5.27$$

Zadnji izraz je moguće napisati još i u obliku:

$$\mathcal{Y}_{ij}(y) = t_2(y) \left[\frac{\mathcal{Y}_{ij}(y + \Delta y) - \mathcal{Z}_{i,j}(y + \Delta y)}{t_2(y + \Delta y)} + \frac{\mathcal{Z}_{i,j}(y)}{t_2(y)} + \int_y^{y+\Delta y} \varphi_i(z) \varphi_j(z) \frac{t_1(z)}{t_2(z)} dz \right]. \quad 5.28$$

5.5. Rezultat izračuna

Za razliku od izračuna u dijelu 4. ovdje za rješavanje HFJ nisam koristio Greenovu funkciju. Diferencijalni sustav jednadžbi diskretizacijom prostora (Numer-Cowlingov algoritam) pretvara se u sustav linarnih jednadžbi koje sam ovdje riješio primjenom Gaussove eliminacije.

Primjenom postupka prikazanog u ovom dijelu dobio sam rezultat za osnovno stanje atoma berilija u aproksimaciji beskonačno teške jezgre:

$$r < 100 \text{ \AA} \quad \Rightarrow \quad E_\infty^{(HF)}(Be) = -14,5730 a.u.. \quad 5.29$$

Izračun koristi 350 interpolacijskih točaka i traje manje od desetinke sekunde. Rezultat se u prvih 6 znamenki poklapa sa rezultatom dobivenim u referenci [6] (jed. 1.19.):

$$E_{\infty}^{(HFA)}(Be) = -14,573\ 023\ 168\ a.u.. \quad 5.30$$

Ovaj načina izračuna omogućava uzimanje velikog maksimalnog radijusa integracije zbog čega je moguć točniji izračun. Tako je moguće dobiti vrlo točno rješenje HFJ. Rezultat iz reference [6] (jed. 1.19.) je na osnovu izračuna s preko 2×10^5 točaka integracije do 100\AA . Primjenom postupka koji sam ovdje opisao, izračun s 3500 interpolacijskih točaka do 100\AA daje rezultat identičan ovom. Izračun je izvršen s programom izrađenom u programskom jeziku C++, na osobnom računalu sa Inter(R) Core(TM) 2 Duo procesorom na 2,5 GHZ sa 2Gb RAMa. Započet je s valnim funkcijama elektrona iz jed. (3.51), zahtjeva 10 iteracija i traje manje od sekunde.

6. Komentar rezultata i zaključak

6.1. Usporedba sa eksperimentom

Izostavljanje energije međudjelovanja elektrona daje energiju za oko trećinu višu od eksperimentalne i ta trećina odgovara energiji međudjelovanja elektrona.

Stanja kao zasjenjene BO u HA (jed.3.15) daju energiju osnovnog stanja berilija za 4% višu od eksperimentalne vrijednosti dok stanja u HFA (jed.3.25) daje za 3% viši rezultat. Za stanja kao zasebno zasjenjene BO, jed. (3.39) i jed. (3.51) HA i HFA daju za 1,2 odnosno 1% viši rezultat. Iz toga je vidljivo kako veći prostor stanja na kojem se traži minimum energije može dati bolju aproksimaciju. Razlike između HA i HFA treba pripisati energiji izmjene koja djelomično uključuje efekte korelacije. Ipak čak polovinu razlike je moguće uključiti u HA jednostavno traženjem minimuma energije za ortogonalna stanja.

Dobiveni zasjenjeni naboji u dijelu 3.6 te bolji rezultat za energiju atoma/ionu opravdavaju motivaciju za primjenu ove aproksimacije. Npr. iz tabele 6 sa podacima za zasebno zasjenjene orbitale u HFA je vidljivo da 1s elektroni osjećaju naboj jezgre tek neznatno zasjenjen, dok je 2s elektroni osjećaju tek pola naboja jezgre jer su između njih i jezgre se nalaze 2 1s elektrona.

Numerički izračuni s ekvidistantnim interpolacijskim točkama iz dijela 4 daju rezultat za 1,07% u HA i 0,6% HFA viši od eksperimentalnog. Izračun u HFA daje za trećinu manju grešku nego zasebno zasjenjene BO (jed.3.51), a izračun u HA daje tek neznatno bolji rezultat.

Iz izračuna energije iona sa 4 elektrona vidljivo je da s povećanjem naboja jezgre aproksimacija postaje bolja. Za očekivati je da se s povećanjem naboja jezgre, udaljenost elektrona od jezgre i udaljenosti među elektronima smanjuju. Gornji rezultati sugeriraju da energija odbijanja među elektronima sve manje učestvuje u ukupnoj energiji sustava. To bi se moglo objasniti time da se udaljenost elektrona od jezgre smanje u većoj mjeri nego udaljenosti među elektronima. Valne funkcije 1s i 2s elektrona na grafovima 10 i 11 zorno prikazuju taj zaključak.

Jako točni rezultati, poput rezultata (5.30) su jako važni jer služe za daljnje izračune fizikalnih veličina. Tako autori u referenci [9] pišu: "Da bi se izvršili ovi izračuni

koji uključuju snažno korelirana elektronska gibanja prikladno je za početak imati prilično točne (R)HF valne funkcije. ... Na primjer, elektronski afiniteti mogu biti manji od 100meV, dok greške (R)HF energija te veličine i veće (1658 meV za Cd) nisu neuobičajene. ... Zbog toga je od interesa imati kompilacije RHF valnih funkcija sa energijama koje imaju greške ne mnogo veće od 1meV."

Energije elektrona u tabelama 6-8 su istog reda veličine kao i izmjereni ionizacijski potencijali iz tabele 1. U tabeli 9 sam usporedio te dvije vrijednosti iz tabele 8. Vidljivo je da se izračunane energije 2s elektrona mnogo bolje slažu s izmjerenim ionizacijskim potencijalima. Jedan od glavnih razloga tome bi mogao biti taj što su 1s energije uspoređene s ionizacijskim potencijalima za prelaz $1s^2 \rightarrow 1s$ što je zapravo prvi ionizacijski potencijal za ione s 2 elektrona tj. za heliju slične ione. Ipak interesantno je da su 1s energije barem istog reda veličine kao vrijednosti potencijali za prelaze $1s^2 \rightarrow 1s$. Razlog tome je da su 2s elektroni uglavnom dalje od jezgre nego 1s elektroni pa se može očekivati da ne utječu znatno na 1s elektrone. Zbog toga se može očekivati da se stanja 1s elektrona neće mnogo mijenjati uklaňanjem 2s elektrona iz atoma.

| | Be (Z=4) | B ⁺ (Z=5) | C ⁺⁺ (Z=6) | N ³⁺ (Z=7) | O ⁴⁺ (Z=8) | F ⁵⁺ (Z=9) |
|---------------------------------|----------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $e_1^{(HFA)}$ | -4,729 | -8,183 | -12,646 | -18,111 | -24,581 | -32,049 |
| $1s^2 2s^2 \rightarrow 1s^2 2s$ | 5,656 | 9,532 | 14,409 | 20,288 | 27,167 | 35,055 |
| greška/% | 16,4 | 14,1 | 12,2 | 10,7 | 9,5 | 8,5 |
| $e_2^{(HFA)}$ | -0,313 | -0,879 | -1,701 | -2,776 | -4,099 | -5,675 |
| $1s^2 \rightarrow 1s$ | 0,343 | 0,924 | 1,760 | 2,847 | 4,186 | 5,776 |
| greška/% | 8,7 | 4,9 | 3,4 | 2,5 | 2,1 | 1,7 |

tabela 9 : usporedba izračuna energija elektrona i ionizacijskih potencijala

6.1 Korelacijski efekti

Prema referenci [5] može se očekivati da relativističke korekcije povećavaju nerelativističku energiju za oko 1 posto što znači da nerelativistička energija mora biti 1% niža od eksperimentalne. Također na str. 303 je navedeno da se u HFA očekuje 1eV previsok rezultat po paru elektrona u odnosu na izmjerenu vrijednost. Dakle za atom berilija to iznosi 2eV ili oko 0,5% iznad eksperimentalne vrijednosti. Rezultat koji sam ovdje dobio je u skladu sa tim navodom. Razlika vrijednosti u HFA i nerelativističke vrijednosti, tj. oko 1,5% eksperimentalne vrijednosti je tzv *energija korelacije* među elektronima. Dio te energije je i u iznosu energije u HFA. U HFA iznos ulaze kinetička energija, energija međudjelovanja elektrona s jezgrom te direktni član energije međudjelovanja elektrona koji (energija Coulombovog odbijanja među elektronima)

povisuje energiju sustava. Na kraju dijela 3.6 sam pokazao kako jednostavno uvođenje korelacije u sustav elektrona kroz upotrebu ortogonalnih 1s i 2s stanja smanjuje direktni član energije. Daljnje smanjenje energije dolazi od člana izmjene koji je posljedica uvođenja korelacija u vidu upotrebe Slaterove determinante. Dakle može se zaključiti da korelacije gibanja elektrona snižavaju energiju sustava.

HFA koju koristim ovdje spada u grupu aproksimacija koje se nazivaju *Single Configuration Hartree-Fock Approximation* (SCHF) što u osnovi znači korištenje jedne Slaterove determinatnte. Efekte korelacija među elektronima je moguće izračunati računom smetnje ili korištenjem tzv. *Muticonfiguration Hartree-Fock Aproksmation* (MCHF). U se toj aproksimaciji stanje atoma aproksimira zbrojem Slaterovih determinanti jednočestičnih stanja elektrona.

Dodatci

D.1. Rješavanje Schrödinger-ove jednačbe prilagođenom metodom pogađanja

Rješavanje HJ, jed. (2.28) je objašnjeno u poglavlju 3.5 knjige [Koonin]. Tamo opisano rješavanje primjenjuje tzv. metodu pogađanja ("shooting") koja se sastoji u traženju nultočke: na osnovu HJ se formira funkcija čija vrijednost prolazi kroz nulu za vrijednosti parametra ϵ u okolini stvarne vlastite vrijednosti.

Početno treba odabrati neku vrijednost za parametar ("jednočestičnu" energiju) ϵ iz jed. (2.28.). Odabir prikladne vrijednosti sam opisao u dijelu D.1.a. Zatim treba odrediti tzv. točku obrata ("turning point") tj vrijednost radijusa za koju je energija (parametar ϵ) jednak potencijalu. Valnu funkciju treba računati u dva dijela: lijevi $R_<$ od ishodišta do točke okreta i desni $R_>$ od "velikog" radijusa prema točki okreta. Ovdje vršim izračun valnih funkcija prema tzv. Numer-Cowlingovom algoritmu koji sam objasnio u dijelu D.1.b.

U točki obrata moraju vrijednosti dijelova $R_>$ i $R_<$ biti jednake. Budući je jednačba linearna njeno rješenje pomnoženo sa proizvoljnim faktorom je opet rješenje što je moguće iskoristiti da se izjednače vrijednosti dva dijela rješenja u točki obrata i to množenjem jednog od njih prikladnim faktorom. U točki obrata treba izračunati derivacije dvaju dijelova valne funkcije i formirati razliku tih derivacija:

$$f \equiv \left. \frac{\partial R_<}{\partial r} \right|_{r=r_m} - \left. \frac{\partial R_>}{\partial r} \right|_{r=r_m} \approx \frac{1}{h} [R_<(r_m - h) - R_>(r_m - h)],$$

koja bi trebala iščezavati ako parametar ϵ odgovara vlastite vrijednosti jednačbe. To općenito neće biti slučaj i metoda pogađanja se sastoji od izvršavanja ovog postupka za niz vrijednosti parametra ϵ :

$$\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots,$$

koje daju niz vrijednosti za razliku derivacija u točki obrata:

$$f_1 < f_2 < \dots,$$

sve dok derivacija ne promjeni predznak:

$$f_{n-1} < 0 < f_n \quad \text{ili} \quad f_{n-1} > 0 > f_n .$$

Nakon toga treba nastaviti varirati parametar ε tako da se nađe nultočka funkcije f do željene točnosti. Da bi ova postupak bio upotrebljiv f mora biti kontinuirana funkcija parametra ε . Da bi to bilo ispunjeno treba pažljivo odabrati predznak valne funkcije. Taj aspekt postupka sam objasnio u dijelu D.1.c.

D.1.a. Određivanje početne vrijednosti jednočestičnih energija

Budući ovdje tražim energiju osnovnog stanja atoma, potrebno je numerički odrediti valne funkcije koje odgovaraju dvama najnižim nivoima. Zbog toga je potrebno za početak odabrati vrijednost parametra ε tako da se iteracijom dobije najniža vlastita vrijednost. U slučaju kada potencijal u jednadžbi ima najnižu vrijednost poželjno je za početnu vrijednost parametra ε odabrati nešto višu vrijednost od te najniže. U slučaju vlastitih stanja atoma potencijal je singularan oko 0 pa je prikladnije odabrati za početnu vrijednost energiju osnovnog stanja vodikovog atoma, koja će biti nešto niža od energije osnovnog stanja. Zbog toga treba vlastite vrijednosti tražiti od energije osnovnog stanja vodikovog atoma prema višim vrijednostima. Pravu vrijednost energije osnovnog stanja je moguće prepoznati po tome što pripadajuća valna funkcija nema nul-točaka. Valna funkcija za energiju slijedećeg vlastitog stanja ima jednu nul-točku.

D.1.b. Numer-Cowlingov algoritam

Treba izračunati vrijednosti funkcije:

$$y_n \equiv y(x_n) \quad ; \quad x_n \equiv x_0 + nh ,$$

koja zadovoljava jednadžbu oblika:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + k^2(x) \right] y = S .$$

Taylorov razvoj oko x daje:

$$y(x+h) = y(x) + h \left. \frac{dy(z)}{dz} \right|_{z=x} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{d^2 y(z)}{dz^2} \right|_{z=x} + \frac{h^3}{3!} \left. \frac{d^3 y(z)}{dz^3} \right|_{z=x} + \frac{h^4}{4!} \left. \frac{d^4 y(z)}{dz^4} \right|_{z=x} + \dots ,$$

zbog čega je:

$$y(x+h)-2y(x)+y(x-h)=2\frac{h^2}{2}\frac{d^2y(z)}{dz^2}\Big|_{z=x}+2\frac{h^4}{4!}\frac{d^4y(z)}{dz^4}\Big|_{z=x}+\dots,$$

odnosno:

$$\frac{d^2y(z)}{dz^2}\Big|_{z=x}=\frac{y(x+h)-2y(x)+y(x-h)}{h^2}-\frac{h^2}{12}\frac{d^4y(z)}{dz^4}\Big|_{z=x}+\mathcal{O}(h^4).$$

Kombinacija ove jednačbe i gornje diferencijalne jednačbe daje prvo:

$$h^2[S-k^2(x)y]=h^2\frac{d^2y(z)}{dz^2}\Big|_{z=x}=y(x+h)-2y(x)+y(x-h)-\frac{h^4}{12}\frac{d^4y(z)}{dz^4}\Big|_{z=x}+\mathcal{O}(h^6)$$

i zatim:

$$h^2\frac{d^4y}{dx^4}=h^2\frac{d^4}{dx^4}[S-k^2(x)y]=S(x+h)-k^2(x+h)y(x+h)-2S(x)+2k^2(x)y(x)+S(x-h)-k^2(x-h)y(x-h)+\mathcal{O}(h^4).$$

Kombiniranjem ovih dviju jednačbi se dobije:

$$\begin{aligned} \frac{10}{12}h^2[S-k^2(x)y]-y(x+h)+2y(x)-y(x-h) &= \\ &= -\frac{h^2}{12}[S(x+h)-k^2(x+h)y(x+h)+S(x-h)-k^2(x-h)y(x-h)]+\mathcal{O}(h^6). \end{aligned}$$

Ova se jednačba može pisati u obliku:

$$\left(1+\frac{h^2}{12}k_{n+1}^2\right)y_{n+1}-2\left(1-\frac{5h^2}{12}k_n^2\right)y_n+\left(1+\frac{h^2}{12}k_{n-1}^2\right)y_{n-1}=\frac{h^2}{12}(S_{n+1}+10S_n+S_{n-1})+\mathcal{O}(h^6),$$

gdje je:

$$k_n^2 \equiv k^2(x_n) \quad ; \quad x_n \equiv x_0 + nh.$$

Dakle za $S=0$ na osnovu dviju početnih vrijednosti y_0 i y_1 je moguće računati "uzlazno" vrijednosti u daljnjim točkama prema:

$$y_{n+1}=2\frac{12-5h^2k_n^2}{12+h^2k_{n+1}^2}y_n-\frac{12+h^2k_{n-1}^2}{12+h^2k_{n+1}^2}y_{n-1}+\mathcal{O}(h^6)$$

ili na osnovu dviju vrijednosti y_N i y_{N-1} za visoke argumente je moguće računati "silazno" vrijednosti u prethodnim točkama:

$$y_{n-1}=2\frac{12-5h^2k_n^2}{12+h^2k_{n-1}^2}y_n-\frac{12+h^2k_{n+1}^2}{12+h^2k_{n-1}^2}y_{n+1}+\mathcal{O}(h^6).$$

Prilikom računanja rješenja Schrödingerove jednačbe rješenje mora zadovoljavati rubne $y(0)=y(\infty)=0$ uz uvjet normalizacije, jed. (2.6.). Budući je umnožak rješenja linearne

diferencijalne jednačbe sa proizvoljnom konstantnom je opet rješenje, moguće proizvoljno odrediti početnu vrijednost y_1 ($y_0=0$) i alternativno y_{N-1} ($y_N=0$) jer je rješenje potrebno naknadno dodatno skalirati da bi zadovoljavalo uvijet normalizacije jed.(2.6.).

D.1.c. Kontinuiranost derivacije valne funkcije

Budući su valne funkcije u kvantnoj fizici ionako određene do na fazu, predznak se može odrediti proizvoljno. Na početku svake iteracije treba odabrati neki predznak npr. za lijevo rješenje: $R_<(h)>0$. Lijevo i desno rješenje se "spoje" u točki obrata tako da se desno rješenje pomnoži s konstantom. Time će lijevo rješenje zadržati predznak u točki obrata. Time je određen predznak valne funkcije i u točki obrata. Kako se u idućim koracima parametar ϵ mijenja, treba "čuvati" taj predznak valne funkcije u točki obrata sve dok za neku vrijednost parametra ϵ valna funkcija ne dobije novi čvor. Kad se to desi treba odrediti koji je dio (lijevi ili desni) valne funkcije dobio novi čvor i odrediti njegov predznak u točki obrata. To je novi predznak valne funkcije u točki obrata koji treba "čuvati" do pojave novog čvora. Takvim postupkom će razlika derivacija lijevog i desnog dijela u točki obrata (funkcija f iz D1a) biti kontinuirana funkcija parametra ϵ .

D.2. Rješavanje diferencijalne jednačbe sa potencijalom izmjene

HFJ, (2.51) su integro-diferencijalne jednačbe rješavanje kojih je moguće pojednostavniti ako ih se tretira kao nehomogene diferencijalne jednačbe:

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{Z}{r} - V^{(dir)}(r) + e_i \right] R_i(r) = F_i(r). \quad \text{D.1.}$$

Parametri e_i se na osnovu rješenja prethodne iteracije izračunaju prema jed. (2.54.)

Numer-Cowlingovom algoritam ovu diferencijalnu jednačbu pretvara u sustav linearnih algebarskih jednačbi. Taj sustav je trodijagonalan i primjenom Gausove metode eliminacije moguće ga je jednostavno i efikasno riješiti.

Drugi način rješavanja ovakve diferencijalne jednačbe je pomoću Greenove funkcije. Ako se nađe Greenova funkcija $G(x, x')$ jednačbe:

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{Z}{r} - V^{(dir)}(r) + e_i \right] G(r, r') = \delta(r - r'), \quad \text{D.2.}$$

onda je rješenje jednačbi D.1 dano sa:

$$R_i(r) = - \int_0^\infty G(r, r') 2F_i(r') dr'.$$

Ovime se rješavanje jednačbi svodi na traženje Greenove funkcije.

D.2.a. Izračun Greenove funkcije

Za dva različita rješenja homogene jednačbe npr lijevo $g_<$ i desno $g_>$ rješenje je Wronskijan:

$$W \equiv \frac{dg_>}{dr} g_< - \frac{dg_<}{dr} g_>$$

neovisan o r . Ako su rješenja različita onda je Wronskijan različit od nule. Moguće je utvrditi da:

$$G(r, r') = g_<(r_<) g_>(r_>) / W$$

zadovoljava jednačbu D.2.

Valna funkcija (nenormirana) je tada dana sa:

$$R_i(r) = - \left[g_>(r) \int_0^r g_<(r') f_i(r') dr' + g_<(r) \int_r^\infty g_>(r') f_i(r') dr' \right].$$

Literatura :

- [1] S.E.Koonin/D.C.Meredith : **"Computational physics"**
- [2] A.Messiah : **"Quantum Mechanics"**
- [3] E.U.Condon & Halis Odabashi : **Atomic Structure**
- [4] P.Atkins : **"Molecular Quantum Mechanics"**
- [5] W.Greiner : **"Quntum Mechanics - Special Chapters"**
- [6] J. Kobus, Comp. Lett. 3 (2007) 71-113
- [7] C.Froese Fischer : **"The Hartree-Fock Method for Atoms"**
- [8] Douglas R.Hartree : **"The Calculation of Atomic Structures"**
- [9] C.F.Bunge,J.A.Barrientos,A.V.Bunge and J.A.Cogordan Phys.Rev.
A 46 3691 (1992)
- [10] John C.Slater : **"Quantum Theory of Atomic Structure" Volume 1**