

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.

*Šitą darbą skiriu*  
*savo*  
**MYLIMAI ŽMONAI**

## 1 §. Išanga.

Pagal Bohr'o teoriją kiekvienas atomo elektronas yra charakterizuojamas dviem kvantų skaičiais: pamatiniu  $n$  ir šalutiniu  $l$ . Pasiremmdama empiriniais duomenimis šita teorija sugebėjo nustatyti kiekvieno atomo elektronų konfigūracijas. Pav., neutralio anglies elektronų konfigūracija 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  $l=0, 1, 2, \dots$ ). Vietoje skaitinių  $l$  reikšmių 0, 1, 2, 3... vartojami pažymėjimai  $s, p, d, f \dots$ ), du —  $n=2$  ir  $l=0$  ir du —  $n=2$  ir  $l=1$ . Konfigūracijai pažymėti pakanka Bohr'o įvestųjų kvantinių skaičių  $n$  ir  $l$ . Jiedu rašomi greta vienas antro ir dešiniau, jų viršuje, rašomas skaičius, rodantis kiek yra elektronų charakterizuojamų šiais kvantų skaičiais. Visi elektronai su tuo pat  $n$  sudaro elektroninį sluogsnį. Duotajame pavyzdyje yra du elektroniniu sluogsniu: (1s) sluogsnis su dviem elektronais ir (2s)(2p) sluogsnis su keturiais elektronais. To paties  $n$ , bet skirtingų  $l$ , elektronai sudaro dalinius sluogsnius. Taip, (2s)(2p) sluogsnyje yra du daliniai sluogsniai: (2s) su dviem elektronais ir (2p) taip pat su dviem elektronais.

Tolimesnis atomų savybių aiškinimas remiasi dviem svarbiais reiškiniais. Vienas iš jų yra Goudsmit'o ir Uhlenbeck'o įvestas elektrono sukiny, charakterizuojamas sukinio kvantų skaičiumi  $s$ , kurio skaitinės reikšmės tegali būti tik  $\frac{1}{2}$  arba  $-\frac{1}{2}$ . Antras tai yra šalutinio ir sukinio kvantų skaičių erdvinis orientavimas. Šalutinis kvantų skaičius reprezentuoja elektrono orbitos kampinį momentą, o sukinio kvantų skaičius — elektrono sukinio kampinį momentą. Visų atomo elektronų kvantų skaičiai  $l$  vektoriškai susideda į atstojamąjį kvantų skaičių\*

\* Kampinio momento vektoriaus  $\vec{L}$  modulis  $|\vec{L}|$  ir kvantų skaičius  $L$  yra surišti šia pareinamybe:

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)}.$$

$L$ , kurio skaitinėmis vertėmis gali būti sveikieji skaičiai 0, 1, 2, 3, ... Jie žymimi  $S, P, D, F, \dots$  ir vadinami termiais. 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 iš 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. Šių reikšmių skaičius duoda termų multiplietiškumą (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 multiplietas 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 konfigūracijos atskirų termų padėtis nustato Hund'o ir Slater'o (su nedideliu išimčių skaičiumi) taisyklės:

1. Didžiausio multiplietiškumo terminas yra žemiausias (turi mažiausią energiją).

2. Iš keleto vienodo multiplietiškumo termų žemiausias yra su didžiausiu  $L$ .

Tegu turime terminus  ${}^1S, {}^3P$  ir  ${}^1D$ . Pagal pirmąją taisyklę  ${}^3P$  yra visų žemiausias, o iš likusiųjų dviejų pagal antrąją taisyklę  ${}^1D$  yra žemesnis už  ${}^1S$ . Todėl turimieji trys terminai 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 kokiam 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<sup>1</sup> metodu.

Šitame darbe tiriamosios konfigūracijos yra:  $1s^2$  — ionui  $C^{4+}$ ;  $1s^2 2s^2$  — ionui  $C^{3+}$  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 konfigūracijų ir termų žymėjimas yra šitoks:

$$\text{iono } C^{4+} \text{ — } 1s^2 \text{ } ^1S;$$

$$\text{iono } C^{3+} \text{ — } 1s^2 2s^2 \text{ } ^1S,$$

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

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 konfigūracijų 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 apibėžia tam tikra funkcija  $\psi$ , kuriai duodamas pavidalas:

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

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

<sup>1</sup> 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:\*

$$\int_0^{\infty} P^2(nl|r) dr = 1, \dots \dots \dots (2)$$

o ortogonalumo sąlyga yra:

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

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

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

$K(s|s)$  yra lygi vienetui, kai  $s$  - sukinių kvantų skaičius ir  $s$  - sukinių 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:

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

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 (tiksliai 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:

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

matome, kad elektronų f-jos  $\psi$  patenkina normuotumo:

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

ir ortogonalumo:

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

sąlygas.

Iš pavienių atomo elektronų bangų funkcijų  $\psi$  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:

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

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  $\psi$  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  $\Psi$

būtų normuota, jei pavienių elektronų bangų funkcijos yra normuotos<sup>2</sup>.

Visa atomo energija

$$E = \frac{\int \bar{\Psi} L \Psi dx}{\int \bar{\Psi} \Psi dx} \dots\dots\dots (6)$$

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

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

Čia  $r_k$  yra  $k$ -jo elektrono nuotolis nuo branduolio;  $r_{ik}$  —  $i$ -jo ir  $k$ -jo elektronų tarpusavio atstumas;  $\Delta$  — Laplace'o operatorius  $k$ -jam elektronui.

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

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

$$\begin{aligned} F_k(nl, n'l') &= \int_0^\infty P^2(nl|r) Y_k(n'l', n'l'|r) r^{-1} dr = \\ &= \int_0^\infty P^2(n'l'|r) Y_k(nl, nl|r) r^{-1} dr \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

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

<sup>2</sup> L. Brillouin. La Méthode du Champ Self-Consistent. Hermann, Paris, 1933.

\* Čia visur bus vartojami atominiai vienetai.



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

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

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

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

$$E(C^{3+}) = 2I(1s) + 2I(2s) + F_0(1s, 1s) + F_0(2s, 2s) + 4F_0(1s, 2s) - 2G_0(1s, 2s) \dots \quad (14)$$

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

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

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)  $\Psi$  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.

<sup>3</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree, Proc. Roy. Soc. 156, 45, 1936.

<sup>4</sup> 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:

$$\delta E' = 0. \dots\dots\dots (16)$$

Čia

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

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

D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>5</sup> įrodo, kad

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

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

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

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<sup>5</sup>:

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

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

<sup>5</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. 154, 588, 1936.

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

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

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

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

Iš (13), (14), (15), (2) ir (2a) sudarome atitinkamus  $E'$  ir, (19) sąlygai taikydami (20)—(24) formules, gauname lygtis: Ionui  $C^{4+}$ :

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

Ionui  $C^{3+}$ :

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

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

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

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

Neutraliam  $C$  atomui:

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

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

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

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 4Y_0(1s, 1s|r) - 2Y_0(2s, 2s|r) - 4Y_0(2p, 2p|r)}{r} - \epsilon_{2s, 2s} \right] P(2s|r) + \left[ \frac{2Y_0(1s, 2s|r)}{r} - \epsilon_{1s, 2s} \right] P(1s|r) + \frac{2}{3} \frac{Y_1(2s, 2p|r)}{r} P(2p|r) = 0 \dots\dots\dots (29)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 4Y_0(1s, 1s|r) - 4Y_0(2s, 2s|r) - 2Y_0(2p, 2p|r)}{r} + \frac{2\beta Y_2(2p, 2p|r)}{r} - \frac{2}{r^2} - \epsilon_{2p, 2p} \right] P(2p|r) + \frac{2}{3} \frac{Y_1(1s, 2p|r)}{r} P(1s|r) + \frac{2}{3} \frac{Y_1(2s, 2p|r)}{r} P(2s|r) = 0 \dots\dots\dots (30)$$

Cia  $N$ , anglies atomo branduolio įlydžių skaičius, nepakeičiamas jo verte 6 dėl to, kad parašytosios lygtys galioja bet kokiems atomams su tomis pačiomis elektronų konfigūracijomis. Kiekvienam atomo būviui (konfigūracijai 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  $\beta$  atskiriems neutralaus anglies atomo termams yra skirtinga. Šitokias lygtis pirmas gavo V. Fock'as<sup>6</sup> 1930 metais, todėl jos dažnai ir vadinamos jo vardu. Jos yra ne kas kita kaip apibendrintos Hartree lygtys, kurias gavo D. R. Hartree<sup>7</sup> 1928 metais. Todėl jas kartais vadina apibendrintosiomis Hartree lygtimis. Geriausia tinkamas pavadinimas, rodo, 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

<sup>6</sup> V. Fock. ZS. f. Phys. 61, 126 ir 62, 795, 1930.  
<sup>7</sup> D. R. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc. 24, 89 ir 111, 1928.  
 \* Šitas terminas išgali paskutiniu 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 konfigūracijos termams. Hartree lygtys  $\beta=0$ , todėl skirtingiems tos pačios konfigūracijos 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 konfigūracijoms surašysime iš eilės.

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

Ionui  $C^{3+}$  gauname:

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

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

Ir neutraliam  $C$  atomui:

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

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

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

Metodą atomų savybėms tirti šitų lygčių pagalba D. R. Hartree' pavadino *self-consistent'inio\** (sutampančio) lauku

\* 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.

metodu ir pačias lygtis — *self-consistent'inio lauko lygtimis*. Šitas lygtis, papildžius pamainų nariu, pavadino *self-consistent'inio lauko su pamainomis lygtimis*. Hartree lygtys tuomet gavo *self-consistent'inio lauko be pamainų* pavadinimą. Pailiavai išvengti tolygius metodų (tas pat, kas ir lygčių) pavadinimus surašysime atskiruose stulpeliuose:

Metodas (arba lygtys):

- |  |   |
|--|---|
| 1. Hartree                                   | 1. Hartree - Fock'o                             |
| 2. Self-consistent'inio lauko                | 2. Fock'o                                       |
| 3. Self-consistent'inio lauko<br>be pamainų. | 3. Apibendrintas Hartree                        |
|  | 4. Self-consistent'inio lauko<br>su pamainomis. |

Šiame darbe vartosime pirmuosius pavadinimus.

Hartree ir Hartree - Fock'o lygtys yra integrodiferencialinės, nes ieškomoji funkcija stovi ir po integralų ( $Y_k$ ) ir po diferencialų  $\left[ \frac{d^2}{dr^2} \right]$  ženklais. Jos sprendžiamos skaitmeniškai.

Kadangi jų sprendimas yra sunkus, todėl nedaugeliui dar atomų jos teišspręstos. Hartree lygčių sprendimo metodą yra davęs pats D. R. Hartree<sup>7</sup>. Jų sprendimas yra žymiai lengvesnis už atitinkamųjų Hartree-Fock'o lygčių sprendimą. Hartree-Fock'o lygtims spręsti turime du detalėse skirtingu metodu. Vienas jų yra Fock'o ir M. Petrashen, o antras — D. R. Hartree ir W. Hartree. Pirmuoju metodu yra jau išspręstos Hartree-Fock'o lygtys natriui<sup>8</sup>, ličiui<sup>9</sup> ir ionui  $Al^{++10}$ . Antruoju — beriliui<sup>11, 5</sup>, ionui  $Cl^{-1}$ , ionui  $Na^{-12}$ , ionui  $K^{-13}$ , ionui  $Cu^{+14}$ , kaliui<sup>14</sup>, argonui<sup>14</sup>, kalciumiui<sup>15</sup> ir deguoniui<sup>16</sup>. Hartree lygtys yra

<sup>8</sup> V. Fock ir M. Petrashen. Phys. ZS. Sov. Union, 6, 368, 1934.

<sup>9</sup> " " " " " " " 3, 547, 1935.

<sup>10</sup> A. Krichagina ir M. Petrashen. Journ. exp. theoret. Phys. 8, 507, 1938.

<sup>11</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. 150, 9, 1935.

<sup>12</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Camb. Phil. Soc. 34, 550, 1938.

<sup>13</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. 157, 490, 1936.

<sup>14</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. 166, 450, 1938.

<sup>15</sup> D. R. Hartree ir W. Hartree. Proc. Roy. Soc. 164, 167, 1938.

<sup>16</sup> D. R. Hartree, W. Hartree ir B. Swirles, Phil. Trans. Roy. Soc. 238, 229, 1939.

išspręstos didesniai atomų skaičiui. Jų sąrašo čia neduosime. Tačiau svarbu pažymėti tai, kad jos yra išspręstos ir anglies atomui<sup>17</sup>. Ionams  $C^{4+}$  ir  $C^{++}$  Hartree lygtys neišspręstos, todėl nuo jų ir pradėdame. Toliau sprendžiamos Hartree - Fock'o lygtys ionui  $C^{++}$  ir neutraliam  $C$ .

### 3 §. Hartree ir Hartree - Fock'o lygčių sprendimas ionui $C^{++}$ .

Hartree ir Hartree - Fock'o lygtys sprendžiamos nuosakaus artėjimo metodu prisilaikant šitokio plano:

1. Nustatomos pradinės (tai dažnai tegalima padaryti tik labai apytikriai) funkcijų  $P(nl)$  reikšmės. Jas vadinsime *nustatytosiomis*  $P(nl)$  reikšmėmis.

2. Iš šitų nustatytųjų funkcijų apskaičiuojami atitinkamieji  $Y$ -kai.

3. Šituos  $Y$ -kus įstačius į lygtis, paskutiniosios suintegruojamos ir tokiu būdu gaunamos naujos  $P(nl)$  reikšmės. Jas vadinsime *gautosiomis*  $P(nl)$  reikšmėmis.

Po to gautosios reikšmės imamos už nustatytąsias ir kartojamas darbas tol, kol gautosios funkcijos sutampa su nustatytosiomis funkcijomis tam tikro didumo paklaidų ribose. Šiame darbe buvo naudotas Hartree „self-consistencijos“ kriterijus, būtent, lygtis laikoma jau suintegruota tuomet, kai skirtumas tarp  $Z$ -tų, apskaičiuotų iš nustatytųjų funkcijų, ir atitinkamų  $Z$ -tų, apskaičiuotų iš gautųjų funkcijų, absoliutiniu didumu neviršija 0,001. Buvo pasitenkinta vien tik diagonalinių  $Z$ -tų ( $nl=n'l'$ ) su  $k=0$  (12) palyginimu, nes, kaip lengva įsitikinti, šitų  $Z$ -tų pasikeitimai yra labiau charakteringi atskiroms  $P(nl)$  funkcijoms, nekaip kitų  $Z$ -tų pasikeitimai.

Fizikinė f-jų  $P(nl)$  prasmė reikalauja, kad būtų patenkinamos šios sąlygos:

$$\left. \begin{array}{l} P(nl|r)=0, \text{ kai } r=\infty \\ P(nl|r)=0, \text{ kai } r=0 \end{array} \right\} \dots\dots\dots (31)$$

(31) sąlygos ir yra Hartree ir Hartree-Fock'o lygtims integruo-

<sup>17</sup> C. C. Torrance. Phys. Rev. 46, 388, 1934.

ti ribinės sąlygos. Be to, turi dar būti patenkintos (2) ir (2a) sąlygos. Hartree lygtims paskutiniai neprivaloma<sup>18</sup>, o pirmoji sąlyga nesudaro jokių sunkumų, nes, Hartree lygtis suintegruvę bet kokia  $\left[ \frac{dP(nl|r)}{dr} \right]_{r=0}$  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

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

kur

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

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

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 2Y_0(1s, 1s|r) - 4Y_0(2s, 2s|r)}{r} - \epsilon_{1s,1s} \right] P(1s|r) + \frac{1}{K^2} \left[ \frac{2KY_0(1s, 2s|r)}{r} - K \epsilon_{1s,2s} \right] P(2s|r) = 0 \dots\dots (26b)$$

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2N - 4Y_0(1s, 1s|r) - 2Y_0(2s, 2s|r)}{r} - \epsilon_{2s,2s} \right] P(2s|r) + \left[ \frac{2KY_0(1s, 2s|r)}{r} - K \epsilon_{1s,2s} \right] P(1s|r) = 0 \dots\dots (27b)$$

<sup>18</sup> 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 parametą  $\varepsilon_{n_s, n_s}$  (diagonalinį Lagrange'o daugiklį) tokį, kad funkcija  $P(nl)$  prie gana didelių  $r$  būtų lygi nuliui. (2a) ir (32) sąlygos patenkinamos parenkant  $\varepsilon_{n_l, n_l}$  ( $n \neq n'$ ) 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 suinte-

gruojamos įvairiomis  $\varepsilon_{n_l, n_l}$  ir  $K$  reikšmėmis ir ekstrapoliuojant ar interpoliuojant gaunamos artimesnės nustatytosios reikšmės. Šitomis reikšmėmis vėl lygtys integruojamos ir, jei rezultatai dar nėra tokie, kad (2a) ir (32) sąlygos būtų patenkintos, tai lygtys vėl suintegruojamos pakeistomis  $\varepsilon_{n_l, n_l}$  ir  $K$  reikšmėmis ir vėl ekstrapoliuojama ar interpoliuojama. Šitoks darbas atlikinėjamas tol, kol patenkinamos visos reikalaujamos sąlygos. Tačiau šitą pakankamai sudėtingą darbą galima kartais suprastinti, kaip bus matyti iš tolimesnio aprašymo.

Pirmiausia tenka trumpai aprašyti Hartree lygčių ionui  $C^{++}$  sprendimą. Kaip jau minėta, jų sprendiniai neprivalo patenkinti (2a) sąlygos, o (2) sąlyga nesudaro jokių sunkumų. Kaip pirmosios nustatytosios Hartree funkcijų  $P(1s)$  ir  $P(2s)$  reikšmės buvo paimtos atitinkamosios neutralaus  $C$  Hartree funkcijos. Iš jų apskaičiavus reikalinguosius  $Y$ -kus, buvo išspręstos (26a) ir (27a) lygtys. Kaip ir buvo laukta, rezultatai buvo blogi, nes nustatytosios reikšmės buvo labai apytikrės. Todėl, gautąsias funkcijas imant už nustatytąsias, integravimas buvo pakartotas. Tokiu būdu teko kartoti keturis kartus, kol buvo pasiektas reikalaujamas sutapimas. Šiuo atveju sutapimas gautas pakankamai geras, nes didžiausias skirtumas tarp  $Z$ -tų, apskaičiuotų iš nustatytųjų funkcijų, ir atitinkamųjų  $Z$ -tų, apskaičiuotų iš gautųjų funkcijų, savo absoliutiniu didumu neviršijo 0,0007 (tai reiškia, kad tuo labiau neviršija 0,001, kaip reikalauja Hartree „self-consistencijos“, arba sutapimo, kriterijus). (26a) ir (27a) lygtys integruotos imant

$$\left[ \frac{dP(nl|r)}{dr} \right]_{r=0} = 15. \dots\dots\dots (34)$$

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 galutiniai energijų parametrai  $\epsilon_{1s, 1s}$  ir  $\epsilon_{2s, 2s}$ . 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<sup>17</sup> neutraliam  $C$ , matome, kad ionui  $C^{++}$  jos yra pasidavusios labiau į atomo branduolio pusę. Tai yra faktas, kurio ir buvo laukta, nes, pašalinant 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 patogiu šia formule<sup>11</sup>:

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

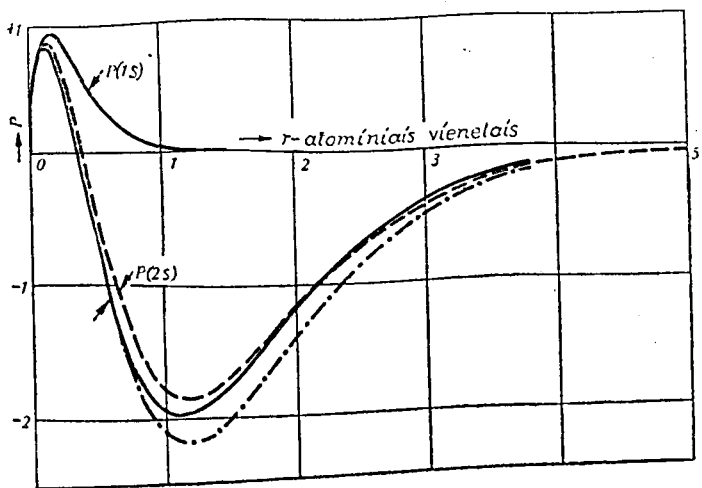
kur

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

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 pri-  
mena  $Be$  atvejį (D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>11</sup>, Fig. 1). Tas



1-sis brėž.

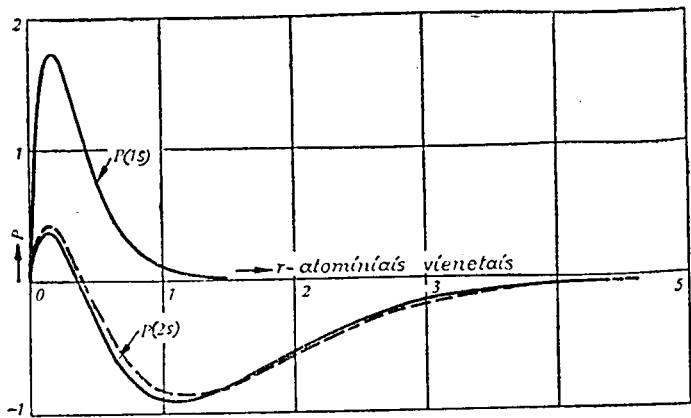
Nenormuotos radijinės bangų funkcijos ionui  $C^{++}$ .  
— Hartree-Fock'o f-ja. — Hartree f-ja. — Hartree f-ja ortogonalizuota su  $P(1s)$ . Skirtumas tarp Hartree-Fock'o  $P(1s)$  ir Hartree  $P(1s)$  yra tiek mažas, jog šiame brėžinyje negalima atvaizduoti. Visuose atvejuose

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

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<sup>11</sup> turime atitinkamą Hartree funkciją ionui  $Be^{++}$  (tos pat konfigūracijos kaip  $C^{4+}$ ) ir neutraliam  $Be$  (tos pat konfigūracijos kaip  $C^{++}$ ). Todėl, imant nu-

statytąją funkciją  $P(1s)$  ionui  $C^{++}$ , 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 per daug 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<sup>11</sup> rezultatai beriliui. Jų buvo rasta, kad Hartree-Fock'o  $P(1s)$  neutraliam  $Be$  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  $C^{++}$  už nustatytąją Hartree-Fock'o funkciją ionui  $C^{++}$ . Palyginę 1-jo brėž. brūkšnių ir brūkšnių-taškų kreives su D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>11</sup> 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

Hartree-Fock'o funkciją  $P(2s)$  ionui  $C^{++}$ . Iš tokios apytikrės kreivės buvo nurašytos skaitmeniškos funkcijos reikšmės, kurios ir paimtos už nustatytąsias Hartree-Fock'o funkcijos  $P(2s)$  reikšmes.

Iš tokiu būdu sudarytų nustatytųjų funkcijų  $P(1s)$  ir  $P(2s)$  buvo apskaičiuoti  $Y$ -kai ir pradėtos spęsti Hartree-Fock'o lygtys ionui  $C^{++}$ . Hartree-Fock'o lygčių sprendiniai, kaip jau minėta, be (2) ir (31) sąlygų, turi dar patenkinti ir (2a) sąlygą. Šitai sąlygai prisidėjus, žymiai pasunkėja (2) sąlygos išlaikymas. Jau nurodyta, kad šitos (2) ir (2a) sąlygos patenkinamos parenkant  $K$  ir  $\varepsilon_{1s,2s}$ . Tačiau darbą galima sutrumpinti nesistengiant pirmuosiuose artutiniuose šitų sąlygų pilnai išlaikyti, nes svarbiausia yra gauti sutampančius paskutiniuosius artutinius. Viso sprendimo schema duota I-joje lentelėje. Pirmojoje šios lentelės gulsčiojoje eilutėje sužymėti artutinumai, o sekančiose eilutėse duoti charakteringesnieji dydžiai.

I - ji lentelė.\*

Hartree - Fock'o lygčių ionui  $C^{++}$  sprendimo schema.

Artutinumai	1	2	3	4	5	6	7	8
$\varepsilon_{1s, 1s}$	—	—	25,282	—	25,298	—	25,295	25,295
$\varepsilon_{2s, 2s}$	3,383	3,397	3,400	3,400	—	3,394	3,383 <sub>4</sub>	3,3896
$K\varepsilon_{1s, 2s}$	0	0	0	0,1	0,1	0,144	0	0
$K_{nustatytas}$	4,04	4,04	4,065	4,04	4,04	4,009	1,0300	1,0000
$K_{gautas}$	4,046	4,061	4,040	4,020	4,023	4,009 <sub>6</sub>	1,0000	1,0000
$\int_0^{\infty} P(1s r)P(2s r)dr$	+0,0032	+0,0012	-0,0010	-0,0005	-0,0007	-0,0001	+0,0005	0,0000

\* Tekste ir lentelėse duodamuose skaičiuose imama tiek dešimtinių vietų, kad paklaida būtų nedidesnė už vieną pirmojoje paliekamoje vietoje. Taip, pav.,  $\varepsilon_{2s, 2s} = 3,3896$  reikia suprasti  $\varepsilon_{2s, 2s} = 3,3896 \pm 0,0001$ .

Pirmajame artutinume, suintegravus (27b) lygtį, pasirodė, kad nustatytoji funkcija  $P(2s)$  buvo gana apytikrė, nes didžiausias skirtumas\* tarp  $Z_0(2s, 2s)$ , apskaičiuoto iš nustatytosios funkcijos  $P(2s)$ , ir  $Z_0(2s, 2s)$ , apskaičiuoto iš gautosios funkcijos  $P(2s)$ , buvo 0,02. Buvo galima orientuotis, kad funkcija  $P(1s)$  buvo geriau nustatyta, todėl neapsimokėjo (26b) lygties integruoti tol, kol gavosi geresnė nustatytoji funkcija  $P(2s)$ . Tokiu būdu sekančiame artutinume vėl spręsta (27b) lygtis, imant gautąją funkciją  $P(2s)$  už nustatytąją, o  $P(1s)$  imant tą pačią. Trečiajame artutinume jau spręstos abi lygtys.

Kaip iš lentelės matyti, visuose pirmuosiuose trijuose artutinuose  $\varepsilon_{1s,2s} = 0$  (sekant D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>11</sup>

nustatinėtas ne  $\varepsilon_{1s,2s}$ , o sandauga  $K \varepsilon_{1s,2s}$ ), o\*\*  $S = \int_0^{\infty} P(1s|r)$

$P(2s|r)dr$  nėra lygus nuliui (reiškia, Hartree-Fock'o lygčių sprendiniai nėra ortogonalieji). Šitai ir yra dirbtinas darbo sutrumpinimas, nes neapsimoka pirmuosiuose, labai apytikriuose, artutinuose nustatinėti, labai daug darbo reikalaujančio, o į rezultatus nežymią įtaką teturinčio, dydžio. Tais pat sumetimais nėra reikalo tiksliai nustatinėti nė  $K$ , nors  $K$  nustatytieji ir gautieji neblogai sutampa. Taip, pav., pirmajame artutinume, nustatytąjį  $K$  pakeitus gautuoju, (27b) lygties sprendinys  $P(2s)$  nebesikeičia.

Ketvirtajame artutinume tespręsta tik (27b) lygtis, tačiau jau įvedant  $K \varepsilon_{1s,2s} = 0,1$ , kad  $S$  savo absoliutiniu didumu sumažėtų. Penktajame artutinume tespręsta tik (26b) lygtis. Ir šiuo atveju imta  $K \varepsilon_{1s,2s} = 0,1$ . Šeštajame artutinume jau pasistengta gauti tokį  $K \varepsilon_{1s,2s}$ , kad  $S$  būtų lygus nuliui. Iš visos eilės bandymų buvo prieita išvada, kad  $S$  negalima priartinti nuliui tiksliau kaip su paklaida  $\pm 0,0002$ , nes skaitmeniškai integruojant tenka apvalinti skaičius (numetant penktą ir tolimesnes dešimtaines vietas) ir dėl to kartais nežymus  $\varepsilon_{1s,2s}$  pakitėjimas keičia funkciją  $P(2s)$  tiek, kad  $S$  pakitėja per 0,0002. Šeštajame artutinume neintegruota (26b) lygtis, dėl tos prie-

\* Čia suprantamas absoliutinis skirtumo didumas.

\*\* Šitas  $s$  taip pat nieko bendro neturi su tuo pat simboliu, vartojamu terminams žymėti.

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  $\gamma$   $S$ . 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 artutinyje neapsimokėjo beintegruoti (26b) lygties dėl to, kad pati  $P(1s)$  buvo jau gerai sutampanti su nustatyta, nes atitinkamas  $Z_0(1s, 1s)$  skirtumas jau buvo sumažintas iki 0,0008.

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

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

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  $\gamma$  reikšmei atitinka skirtinga funkcijų  $P'(1s)$  ir  $P'(2s)$  pora. Tačiau patogiausio sprendiniai yra su  $\varepsilon'_{1s,2s} = 0$ . Tuomet  $\gamma$  randama iš lygties:

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

Šita  $\gamma$  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  $\gamma$  reikšme (37) formulėmis buvo apskaičiuotos funkcijos  $P'(1s)$  ir  $P'(2s)$ . Šitaip transformuotoms funkcijoms ir atitinkamieji energijų parametrai pasikeičia<sup>11</sup> į

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

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

$$s^2 = \int_0^{\infty} P^2(nl|r) dr = 1. \text{ Tuo įpratimu naudojantis ir čia buvo per-}$$

eita 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  $P(2s)$  ortogonalizavimui išlaikyti.

Pagrindinis Hartree-Fock'o lygčių sprendimo tikslas yra gauti funkcijas sutampančias su nustatytosiomis. Nėra svarbu koku 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  $\epsilon_{1s,2s} = 0$ . Tenka manyti, kad  $P(1s)$  galima gauti teisingą su  $\epsilon_{1s,2s} = 0$ . Todėl svarbu tik nustatyti funkciją  $P(2s)$  tokią, kad sekantis lygčių sprendimas su  $\epsilon_{1s,2s} = 0$  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.

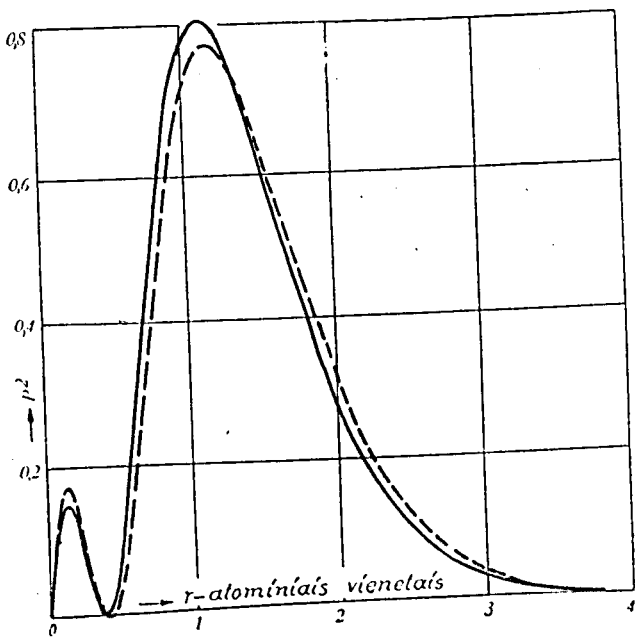
Septintajame artutinyje buvo integruotos abi: (26) ir (27) lygtys su  $\epsilon_{1s,2s} = 0$ , imant už nustatytąsias funkcijas  $P'(1s)$  ir  $P'(2s)$ . Gauta  $S=0,0005$ . Gautoji  $f$ -ja  $P(2s)$  buvo ortogonalizuota iš atžvilgio į gautąją  $P(1s)$  (35) formule ir paimta (kartu su gautąja  $P(1s)$ ) 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 ortogonalizavimui 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. Petraschen<sup>8</sup> Hartree-Fock'o lygtis tevirta 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 atitinkamasias D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>11</sup> 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 maksimumas 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<sup>11</sup> 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  $C^{3+}$ .

$r$	$C^{4+}$		$C^{3+}$	
	$P(1s)$	$P(2s)$	Hartree $P(1s)$ $P(2s)$	Hartree - Fock'o $P(1s)$ $P(2s)$
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000
0,02	0,495	0,491	0,127	0,492
0,04	0,879	0,873	0,225	0,874
0,06	1,171	1,164	0,299	1,164
0,08	1,387	1,379	0,351	1,380
0,10	1,541	1,533	0,386	1,534
0,12	1,645	1,636	0,407	1,638
0,14	1,708	1,699	0,415	1,702
0,16	1,738	1,730	0,412	1,733
0,18	1,742	1,735	0,401	1,738
0,20	1,726	1,720	0,382	1,723
0,25	1,622	1,619	0,312	1,621
0,30	1,466	1,466	0,218	1,467
0,35	1,291	1,294	0,112	1,294
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 <sub>5</sub>	0,002 <sub>5</sub>	— 0,665	0,002 <sub>7</sub>	— 0,641
1,9	0,001 <sub>5</sub>	0,001 <sub>5</sub>	— 0,615	0,001 <sub>7</sub>	— 0,589
2,0	0,001	0,001	— 0,565	0,001 <sub>1</sub>	— 0,538
2,1	0,000 <sub>5</sub>	0,001	— 0,516	0,000 <sub>7</sub>	— 0,488
2,2		0,000 <sub>5</sub>	— 0,469	0,000 <sub>4</sub>	— 0,442
2,3			— 0,425	0,000 <sub>3</sub>	— 0,398
2,4			— 0,383	0,000 <sub>2</sub>	— 0,357
2,6			— 0,309	0,000 <sub>1</sub>	— 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
ε <sub>nl,nl</sub>	28,945	25,310	3,258 <sub>5</sub>	25,295	3,3896

#### 4 §. Hartree - Fock'o lygčių sprendimas neutraliam C.

Kadangi neutralaus C konfigūracija duoda tris multipletus, tai šiuo atveju tenka išspręsti tris trijų lygčių sistemas. Šitos sistemos tik tesiskiria trečiaja — (30) lygtim. Joje yra skirtingas  $Y_2(2p, 2p|r)$  koeficientas  $\beta$ .

Nustatytosioms funkcijoms gauti buvo naudotos atitinkamosios neutralaus C Hartree funkcijos<sup>17</sup>. Hartree funkcija  $P(1s)$  buvo paimta tiesiog už nustatytąją Hartree-Fock'o funkciją. Hartree funkcijos  $P(2s)$  ir  $P(2p)$  buvo modifikuotos naudojantis deguonies\* iono  $O^+$  rezultatais<sup>16</sup> ir tuomet paimtos už nustatytąsias Hartree - Fock'o funkcijas. Tos pat (kaip neutralaus C) konfigūracijos iono  $O^{++}$  Hartree-Fock'o lygčių sprendiniai tuomet dar nebuvo gauti, todėl ir naudoti iono  $O^+$  sprendiniai. Dėl tos priežasties reikėjo laukti, kad nustatytosios funkcijos tebuvo labai apytikrės. Todėl nebuvo galima spėti, kuriam multipletui nustatytosios funkcijos buvo artimesnės.

Teturint tik labai apytikrės nustatytąsias Hartree-Fock'o funkcijas, atrodė, jog patogiausia yra suintegruoti lygtis su  $\beta=0$  ir tuomet integruoti lygtis mažiausio absoliutinio  $\beta(=0,04)$  didumo multipletui  $^1D$ . Deguonies iono  $O^+$  atveju skirtumai tarp Hartree funkcijos  $P(2s)$  ir Hartree-Fock'o funkcijos  $P(2s)$  yra maži, palyginant su atitinkamais  $P(2p)$  skirtumais. Todėl reikėjo manyti, kad nustatyti  $P(2s)$  turėjo pasisukti labiau negu  $P(2p)$ . Tokiu atveju praktiškiau buvo integruoti keletą kartų (30) lygtį iš eilės, funkcijas  $P(1s)$  ir  $P(2s)$  paliekant tas pačias. (30) lygtį suintegravus du kartu ir po to (29) ir (30) lygtis — vieną kartą kartu, didžiausias skirtumas tarp  $Z_0$ -tų, apskaičiuotų iš nustatytųjų funkcijų, ir atitinkamųjų  $Z_0$ -tų, apskaičiuotų iš gautųjų funkcijų, savo absoliutiniu didumu nebevirsėjo 0,002. Dabar turimosios funkcijos buvo paimtos už nustatytąsias pirmajam artutinumui termui  $^1D$ . Galutinai suintegravus Hartree-Fock'o lygtis termui  $^1D(\beta=0,04)$  ir, turint apytikrės funkcijas su  $\beta=0$ , nesunku buvo gauti nustatytąsias Hartree-Fock'o funkcijas multipletui  $^3P(\beta=-0,2)$ , ekstrapolijuojant proporcingai  $\beta$

---

\* Esu labai dėkingas Prof. D. R. Hartree, W. Hartree ir Bertha Swirls, leidusiems naudotis dar neskelbtais duomenimis ir vėliau prisijungusiems man savo darbo rankraščio nuorašą.

vertėms. O paskiau iš galutinių Hartree-Fock'o funkcijų multipletams  ${}^1D(\beta=0,04)$  ir  ${}^3P(\beta=-0,2)$  buvo ekstrapoliuotos nu-statytosios funkcijos multipletui  ${}^1S(\beta=0,4)$ . Šiuo atveju nu-statytosios funkcijos buvo labai geros, nes (28) ir (29) lygtis tereikėjo integruoti tik po vieną kartą, o (30) lygtį tris kartus, kad tuo tarpu multipletams  ${}^3P$  ir  ${}^1D$  teko (30) lygtį integruoti nemažiau kaip po septynis kartus.

Bendrai imant, darbas buvo panašus į  $C^{++}$  atveją. Skai-čiaiavimai komplikuojasi truputį dėl to, kad yra dar ir trečia lygtis, tačiau  $P(2p)$  nėra ortogonalinė nei su  $P(1s)$  nei su  $P(2s)$ , todėl (2a) sąlygos išlaikymas nepasunkėjo. Šiuo atveju sunkiausiaji viso darbo dalis buvo nustatyti tokį  $\varepsilon_{1s,2s}$ , kad (2a) sąlyga būtų patenkinta, nes kiekvienai tokiai vertei gauti reikėdavo (28) ir (29) lygtis integruoti nemažiau kaip tris kartus.  $\varepsilon_{1s,2s}$  tebuvo įvedamas tik priešpaskutiniuose artuti-numuose. Gautosios funkcijos  $P(1s)$  ir  $P(2s)$  buvo tuoj trans-formuojamos (37) formulėmis ir tuomet vartojamos sekančiam artutinumui. Tokiu būdu sekančiuose artutinumuose  $\varepsilon_{1s,2s}$  absoliutiniu didumu sumažėja. Galų gale pasiekta tai, jog pas-kutiniame artutinume (2a) sąlyga buvo patenkinta su  $\varepsilon_{1s,2s}=0$ . Nežiūrint to, vistiek darbas su  $\varepsilon_{1s,2s}=0$  tokia prasme, kaip trumpai nusakyta 3 § gale, atrodo, bus žymiai parankesnis.

D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>12-15</sup> vėlesniuose savo darbuose vartoja normuotas bangų funkcijas. Pasirodo, jog darbas tru-pučių palengvėja, todėl tuo patyrimu ir čia pasinaudojama. Jie

ima tokį  $\left[ \frac{dP(nl|r)}{dr} \right]_{r=0}$ , kad sprendinys patenkintų (2) są-lygą. Šiame darbe pasielgta truputį skirtingiau. Čia vietoje

$\left[ \frac{dP(nl|r)}{dr} \right]_{r=0}$  imta  $P(nl|0,01)$ . Reikėtų bandymu nustatyti

tokį  $P(nl|0,01)$ , kad (2) sąlyga būtų patenkinta. Pasirodė, jog darbas paspartėja, kai po pirmo bandymo  $P(nl|0,01)$  nekeičia-ma, o keičiama pati lygtis. Jei visos nustatytosios funkcijos yra normuotos, o gaunamoji nenormuota, tai šitas nenormuo-

tumas keičia pamainų narį daugikliu  $s = \left[ \int_0^\infty P^2(nl|r) dr \right]^{\frac{1}{2}}$ .

Todėl, nepataikius tokios  $P(nl|0,01)$  reikšmės, kad  $s$  būtų lygus vienetui, buvo įvedamas į pamainų narį toks nustatytasis dau-

giklis  $s$ , kad, lygtį perintegrovus tąją pačia  $P(n|0,01)$  reikšme, būtų patenkinta sąlyga:

$$s_{\text{,nustatytas}} = s_{\text{,gautas}} \dots\dots\dots (40)$$

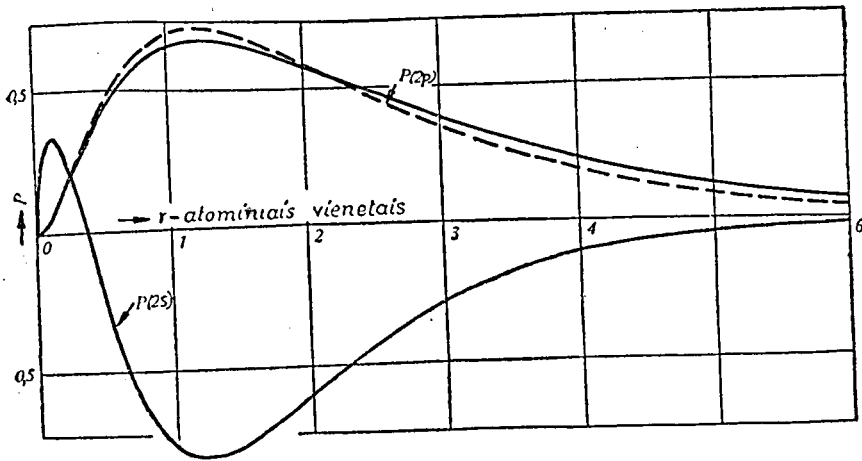
Šita sąlyga yra lengvesnė išlaikyti negu (2) sąlyga. Ji skaitoma išlaikyta tuomet, kai  $S_{\text{,gautas}}$ , įvestas į lygtį, lygties sprendinio nebekeičia. Pailiustruosime pavyzdžiu: (29) lygtis termui  ${}^1S$  antrajame artutinyje buvo integruota su  $P(2s|0,01) = 0,0566$ . Gauta  $s=1,0057$ . Į pamainų narį įvedus šitą  $s$  ir, lygtį perintegrovus, 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 pateikti metodas yra dar ir tuo patogus, kad pakartotiniai sprendimai, įvedus į pamainų narį daugiklį  $s$ , yra labai lengvi. Reikia tik seksti pasikeitusio pamainų nario įtaką į lygties sprendinį. Kiekvienu atveju gautoji funkcija, prieš vartojant sekančiam artutinumui, turi būti normuota padalijant ją iš gautojo  $s$ .

Galutiniai 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  $\beta$  skirtumams. Todėl bet kokiam  $r$   $P(2s)$  termui  ${}^1D$  galima gauti iš atitinkamųjų  $P(2s)$  tam pačiam  $r$  termams  ${}^3P$  ir  ${}^1S$  interpoliuojant proporcingai  $\beta$ . 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<sup>16</sup> funkcija  $P(1s)$  yra taip pat bendra visiems multipletams, o funkcijoms  $P(2s)$  ir  $P(2p)$  galioja interpoliavimas proporcingai  $\beta$ . 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<sup>16</sup>.

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-

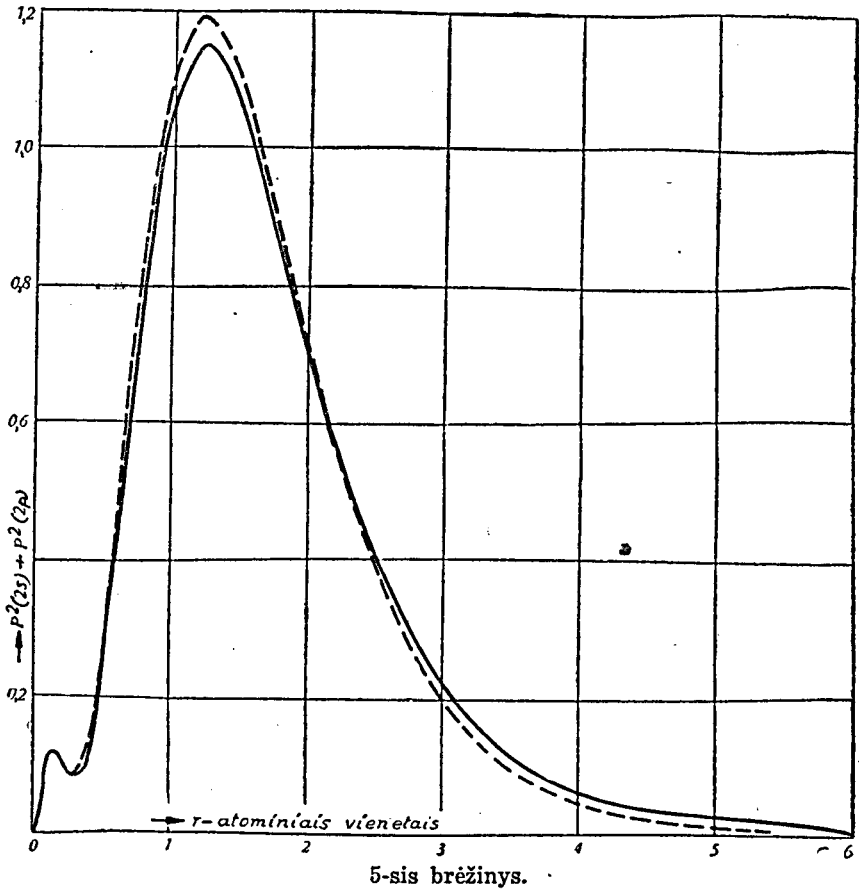


4-sis brėžinys.

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 kraštutiniams multipletams dėl to, kad, išbrėžus dar tarp jų trečiąją kreivę, vietomis visos trys kreivės susilietu 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 kraštutiniams 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 taisyklės.



$P^2(2s|r) + P^2(2p|r)$  neutraliam C. — termui  $^1S$ ; --- termui  $^3P$ .

III - ji lentelė.

Radijinės (Hartree-Fock'o) bangų funkcijos neutraliam C.

r	$^3P$			$^1D$	$^1S$	
	$P(1s)$	$P(2s)$	$P(2p)$	$P(2p)$	$P(2s)$	$P(2p)$
0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,02	0,491	0,105	0,002	0,002	0,106	0,002
0,04	0,872	0,185	0,009	0,009	0,187	0,008



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 <sub>5</sub>	— 0,640	0,617	0,613	— 0,637	0,606
2,0	0,001 <sub>7</sub>	— 0,603	0,592	0,590	— 0,599	0,585
2,1	0,001 <sub>2</sub>	— 0,565	0,566	0,566	— 0,560	0,564
2,2	0,000 <sub>8</sub>	— 0,528	0,540	0,542	— 0,523	0,542
2,3	0,000 <sub>6</sub>	— 0,492	0,514	0,518	— 0,486	0,521
2,4	0,000 <sub>4</sub>	— 0,458	0,488	0,493	— 0,451	0,499
2,6	0,000 <sub>2</sub>	— 0,393	0,438	0,446	— 0,386	0,457
2,8	0,000 <sub>1</sub>	— 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:

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

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

$$P'' = f(P, r), \dots \dots \dots (42)$$

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  $\dots P_{-2}, P_{-1}$  ir  $P_0$ , sekančią  $P$  reikšmę  $P_1$  randame iš antrojo  $P$  skirtumo  $\delta^2 P_0$ , apskaičiuojamo iš formulės:<sup>19, 20</sup>

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

<sup>19</sup> E. U. Condon ir G. H. Shortley. The Theory of Atomic Spectra. Cambridge, 1935, 344 p.

<sup>20</sup> D. R. Hartree. Mem. and Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 77, 1933, 91 p.

Imkime pavyzdį iš (26b) lygties integravimo pirmajame artutinyje. 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  $\delta^2 P_{-2} = -0,0043$  ir  $\delta^2 P_{-1} = -0,0041$ .  $\delta^2 P_0$  randame iš (43) formulės. Čia  $\delta r=0,005$ ,  $P_0'' = -156,81$ , o  $\delta^2 P_0''$  ir sekantieji  $P_0''$  skirtumai nežinomi. Paprastai tarpas  $\delta r$  imamas toks, kad  $\frac{1}{240} \delta^4 P_0''$  nebeturėtų įtakos (43) formulėje. Turime  $\delta^2 P_{-2}'' = -0,29$  ir  $\delta^2 P_{-1}'' = -0,32$ . Todėl galime spėti  $\delta^2 P_0'' \approx -0,32$  ir  $\frac{1}{12} \delta^2 P_0'' \approx -0,03$ . Tuomet iš (43) gauname:

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

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

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

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  $\delta r$ , tai  $f(r)$  skirtumai apibrėžiami:

Pirmasis 
$$\delta f(r) = f(r + \frac{1}{2} \delta r) - f(r - \frac{1}{2} \delta r) \dots \dots \dots (44)$$

Antrasis 
$$\delta^2 f(r) = \delta [\delta f(r)] = \delta f(r + \frac{1}{2} \delta r) - \delta f(r - \frac{1}{2} \delta r) = f(r + \delta r) - 2f(r) + f(r - \delta r) \dots \dots \dots (45)$$

Trečiasis 
$$\delta^3 f(r) = f(r + \frac{3}{2} \delta r) - 3f(r + \frac{1}{2} \delta r) + 3f(r - \frac{1}{2} \delta r) - f(r - \frac{3}{2} \delta r) \dots \dots (46)$$

⋮  
⋮  
n-tasis

$$\delta^n f(r) = f(r + \frac{n}{2} \delta r) - C_n^1 f(r + \frac{n-2}{2} \delta r) + C_n^2 f(r + \frac{n-4}{2} \delta r) + \dots + (-1)^n f(r - \frac{n-2n}{2} \delta r) \dots \dots \dots (47)$$

IV-ji lentelė.

Pavyzdys iš (26b) lygties integravimo pirmajame artutinyje.

$r$	$P$	$\delta P$	$\delta^2 P$	$r$	$P''$	$\delta P''$	$\delta^2 P''$
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 nepasisekė, tai spėjame iš naujo tol, kol pasiseka. Tačiau, jei tarpai  $\delta r$  yra pakankamai maži, beveik visuomet pakanka vieno spėjimo. Radę  $P_1$ , tokiu pat būdu randame  $P_2, P_3$  ir t. t.

Tarpų  $\delta r$  negalima imti per daug mažų, nes tokiu atveju būtų daug nereikalingų rašinėjimų. Tokiu būdu tenka visas  $r$  intervalas (nuo 0 iki  $\infty$ ) padalinti į dalinius intervalus, charakterizuojamus tarpų  $\delta r$  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  $\infty$  (praktiškai iki tokio  $r$ , kol  $P$  virsta nuliu) su

\* Paprastai susidaroma atskira dydžių  $\frac{2 Z_p(n|r)}{r} - \epsilon_{n,|n}$  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 pa-keistas kai kuriose vietose  $\delta r$  padidinant. Tuomet daliniai inter-valai 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  $r=\infty$  su  $\delta r=0,5$ . Tuo intervalų dalinimu integravimas buvo spėsesnis, nes mažiau beliko  $P$  reikšmių, o  $\delta^2 P''$  atspėti nebuvo sunku.

Aprašomuosiuose skaičiavimuose visuomet reikia patikrinti aritmetiškus veiksmus, kad gautaisiais rezultatais būtų galima pasitikėti. Kaip tai atliekama, parodysime patikrindami duotojoje IV-joje lentelėje padarytus skaičiavimus.  $P$  ir  $\delta P$  patikriname šiaip:

$$\begin{aligned} P_1 &= P_{-2} + \delta P_{-\frac{5}{2}} + \delta^2 P_{-\frac{3}{2}} + \delta^3 P_{-\frac{1}{2}} + \delta^4 P_{\frac{1}{2}} = \\ &= 0,0000 + 0,0728 + 0,0685 + 0,0644 + 0,0605 = 0,2662. \\ \delta P_{\frac{1}{2}} &= \delta P_{-\frac{5}{2}} + \delta^2 P_{-2} + \delta^3 P_{-1} + \delta^4 P_0 = \\ &= 0,0728 - 0,0043 - 0,0041 - 0,0039 = 0,0605. \end{aligned}$$

Jei kame nors būtų buvę suklysta, tai galutiniai  $P$  arba  $\delta P$  nesutaptų su lentelėje turimosiomis jų reikšmėmis. Su aritmo-metru šitokie patikrinimai mažai teuzima laiko.  $\delta^2 P$  dažniau-siai galima patikrinti tiesiog sekant skirtumus tarp greta sto-vinčių jų reikšmių. Šiuo atveju matome, kad  $\delta^2 P$  savo absoliu-tiniu didumu mažėja nuosakiai per 0,0002. Didesnis nukrypi-mas nuo 0,0002 būtų įtartinas. Kai šitoks tiesioginis patikrini-mas yra abejotinas arba sunkus dėl didesnių  $\delta^2 P$  pasikeitimų, tai tenka vartoti formulę:

$$\delta^4 P_0 = (\delta r)^2 \left[ \delta^2 P_0'' + \frac{1}{12} \delta^4 P_0'''' - \frac{1}{240} \delta^6 P_0'''''' + \dots \right], \quad (48)$$

kuri gaunama iš (43) formulės imant dar du kartu skirtumus. Tokiu atveju IV-ji lentelė dar papildoma skirtumais  $\delta^3 P$ ,  $\delta^4 P$ ,  $\delta^3 P''$  ir  $\delta^4 P''$  ir  $\delta^4 P$  patikrinamas (48) formule.

Kaip jau buvo minėta, intervale nuo  $r=0$  iki  $r=\infty$   $\delta r$  nėra vienodas, todėl integruojant tenka pereiti nuo mažesnių tarpų  $\delta r$  prie didesnių. Duotajame pavyzdyje prie  $r=0,1$  reikia per-

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 pustrėčio karto didesnio  $\delta r$ , 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<sup>20</sup>:

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

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

Cia 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<sup>21</sup>. (42) diferencialinę lygtį skaidome į dvi pirmos eilės diferencialines lygtis:

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

Zinome, kad  $[P]_{r=0} = 0$ , 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 naujasis 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 pradžia buvo imama sekancioji po  $[P]_{r=0} = 0$   $P$  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-

<sup>21</sup> 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 nustatyta. 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  $\delta r$  yra pakankamai maži,  $\delta^2 P''_{-2}$  mažą teturi įtaką į  $\delta^2 P_{-2}$  ir spėtają  $\delta^2 P''_{-2}$  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 vėliau sumažinti tarpus  $\delta r$  taip, kad jokių abejonių nebebūtų. Aprašytasis metodas yra labai parankus, todėl jis ir vartotas.

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

Šiuo metodu užbaigdami, (41) lygtį 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:

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

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

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

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

Iš to:

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

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:

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

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

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

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

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

Šią pradinę sąlygą patenkina dvi  $\eta$  reikšmi. Jos abi yra lygių absoliutinių didumų, bet skirtingų ženklų. Iš (51) matome, jog funkcijos  $P$  galūnėje  $\eta$  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  $\epsilon_{nl,nl}$  reikšmėmis ir interpoliuodami, arba extrapoliuodami, ieškome tikrosios  $\epsilon_{nl,nl}$  reikšmės. Radus tikrąją  $\epsilon_{nl,nl}$  reikšmę, funkcijos  $P$  galūnę (už  $r=r_t$ ) gauname integruodami (51a) lygtį.



Antras<sup>5</sup> funkcijos  $P$  galūnei gauti būdas yra truputį pa-  
 prastesnis. Jis tinka bet kokių Hartree ar Hartree-Fock'o lyg-  
 čių integravimui užbaigti. Integruojama tik paakiui. Pirmiau-  
 sia suintegruojama lygtis dviem tokiom skirtingom  $\epsilon_{nl,nl}$  reikš-  
 mėm, kad viena iš jų būtų per didelė ( $P$  nepasiektų nulio), o  
 antra — per maža ( $P$  pereitų per nulį). Vėliau jau nebeinte-  
 gruojama nuo pat  $r=0$ , bet nuo tam tikro  $r=r_1$ , kuris paren-  
 kamas taip, kad toje vietoje funkcijos interpoliavimas kokiai  
 nors tarpinei  $\epsilon_{nl,nl}$  reikšmei būtų patikimas. Nuo šitos  $r$  reikš-  
 mės integruojama lygtis taip pat dviem skirtingom  $\epsilon_{nl,n}$   
 reikšmėm taip, kad viena būtų per didelė, o antra per maža.  
 Dabar vėl pradedame integruoti nuo kitos  $r$  reikšmės  $r_2$  ( $r_2 > r_1$ )  
 ir darbą tęsiame tol, kol gauname  $P=0$  prie pakankamai dide-  
 lių  $r$  reikšmių. Tai tiesioginiai gauti yra sunku. Randamas  
 aplinkinis būdas. Vieną antrą kartą, nors ir vargingai, už-  
 baigę integravimą iki galo, įsitikiname, kad  $P$  artėja į nulį  
 laipsniškai, būtent, netoli jos galo (galūnėje) galima jai su-  
 teikti šią analizinę išraišką:

$$P(nl|r) = \pm e^{-kr}, \dots\dots\dots (53)$$

kur  $k$  yra teigiama konstanta\*. Tuomet gauname:

$$\frac{P(nl|r)}{P(nl|r+\delta r)} = \frac{e^{-kr}}{e^{-k(r+\delta r)}} = e^{k\delta r} = \text{konst.}, \dots\dots\dots (54)$$

nes  $\delta r$  daliniame intervale yra pastovus dydis. Bandytu įsiti-  
 kiname, nuo kokios  $r$  reikšmės  $r_n$  galioja (53) išraiška. Iki  $r_n$   
 integruojame aukščiau aprašytu būdu, o prie  $r=r_n$  nebe-  
 ieškome dviejų tarpinių  $\epsilon_{l,nl}$  reikšmių, bet vienos tokios reikš-  
 mės, kad (54) santykis būtų pastovus. Šiuo pastoviu santykiu  
 ir sudarome funkcijos  $P$  galūnę, nes

$$P(nl|r+\delta r) = P(nl|r) e^{-k\delta r}. \dots\dots\dots (54a)$$

Šią metodą funkcijos  $P$  galūnei sudaryti vadinsime *pastovaus*  
*santykio metodu*. Įgudus į darbą tuo metodu labai greit gali-  
 ma užbaigti lygtį integruoti.  $r_n$  nustatyti taip pat nėra sunku,  
 nes, užbaigus keletą kartų tą patį integravimą įvairiomis  $r_n$

---

\* + ar — ženklas pareina nuo to, ar  $P$  artėja į nulį būdama tei-  
 giama, ar neigiama.

reikšmėmis, įsitikiname, nuo kokio  $r=r_n$  sudarytosios funkcijos galūnės nebesiskiria. Sudarant funkcijas  $P(1s)$  galūnę, pastovaus santykio metoda tenka taikinti labai atsargiai. Šiuo atveju nors ir truputį klaidinga galūnė gali žymiai pakeisti inte-

gralo  $S = \int_0^{\infty} P(1s|r)P(2s|r)dr$  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 „variacijos integravimu“. Juo išvengiame dviejų integravimų nuo pat  $r=0$ . Darome šiaip. Suintegravę vieną kartą, sužinome, ar paimtasis  $\epsilon_{nl,nl}$  yra per didelis, ar per mažas. Duodame  $\epsilon_{nl,n}$  prieauglį (teigiamą ar neigiamą, sulig reikalo)  $\Delta\epsilon_{nl,nl}$ , tuomet  $P$  gaus prieauglį  $\Delta P$ . Prieaugusiai funkcijai  $P+\Delta P$  ir priaugusiam energijos parametru  $\epsilon_{nl,nl} + \Delta\epsilon_{nl,nl}$  taip pat galioja (41) lygtis. Gauname:

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

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

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

Tai yra diferencialinė lygtis, kurią patenkina  $\Delta P$  ( $\Delta\epsilon_{nl,nl}$  yra nepriklausomoji variacija). (56) lygtis yra labai lengva integruoti, nes  $\Delta P$  reikšmės yra, palyginti, mažos visame integravimo intervale. Todėl, vieną pilną integravimą pakeitę šituo „variacijos 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 radijinėms 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\*:

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

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:

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

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:

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

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

\*\* Apsiribojama antraisiais skirtumais dėl to, kad tarpai  $\delta r$  buvo vartojami tokie, kad aukštesniųjų eilių skirtumai nebeturėtų įtakos reikalamuoju 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 pasiekiamo du kartu ir, jei gauname tą patį  $Z_0(nl, n'l|\infty)$ , tai aišku, kad skaičiavimas yra teisingas.

Tarpai  $\delta r$  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  $\delta r$  didumas. Tačiau antruoju kartu, ieškant  $Z_0(nl, n'l|2m+1\delta r)$ , 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  $P(n'l)$ . Tuomet atitinkamieji  $Z_0$ -tai gaunami šiaip:

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

jei  $n=n'$ . Ir

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

jei  $n \neq n'$ .

D. R. Hartree ir W. Hartree patyrimu patogiaus 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<sup>11</sup>:

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \delta f(r_0 + \frac{1}{2}\delta r) &= \int_{r_0}^{r_0 + \delta r} f'(r) dr = \\ &= \delta r \left[ \frac{f'(r_0) + f'(r_0 + \delta r)}{2} - \frac{1}{12} \frac{\delta^2 f''(r_0) + \delta^2 f''(r_0 + \delta r)}{2} + \dots \right]. \end{aligned} \dots\dots (64)$$

Ji yra visai panaši į (59) formulę ir duoda ieškosios 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 kaip tarpinių integralų. D. R. Hartree ir W. Hartree juos skaičiuoja atskirai ir iš jų gauna atitinkamuosius  $Y_k$ -kus. Jie vartoja šias lygtis\*:

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

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

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. Išsina, 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:

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

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:

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

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:

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

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

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 patogiau 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:

$$B=0. \dots\dots\dots (71)$$

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

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

Įvedame naują nepriklausomąjį kintamąjį:

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

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

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

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

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

arba

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

Šita paskutinioji formulė yra labai patogi taikinti praktikoje, nes, kai  $\rho=0$ , dešinioji (67) lygties pusė, padalyta iš  $r^{k-1}$ , duoda tiesiog antrąją (76) formulės dešinėsios pusės narį. Praktiškai (76) formulės dešinėsios 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  $Y_k$ .

Šią 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  $Y_{ka}$  pridėti  $Ar^{k+1}$  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 tiksliai 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<sup>5</sup>  $I(nl)$  skaičiavimų išvengia, naudodamiesi pačiomis Hartree-Fock'o lygtimis. Be to, jie energijų skaičiavimą suprastina, teskaičiuodami skirtumą tarp ieškomojo atomo būvio energijos ir konfigūracijos  $1s^2$  energijos, būtent, šiuo atveju tenka apskaičiuoti sluogsnio (2s) energiją ionui  $C^{++}$  ir sluogsnio (2s) (2p) energiją neutraliam anglies atomui. Jie pažymi

$$E_1 = 2I(1s) + F_0(1s, 1s) \dots \dots \dots (77)$$

Iono  $C^{++}$  atveju  $E_1 = E(C^{++}) = E_1(C^{++})$ . Kitoms konfigūracijoms  $E_1$  skiriasi nuo  $E(C^{++})$ , tačiau D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>5</sup> darbai parodo, kad šitas skirtumas savo absoliutiniu di-

dumu neviršija 0,0001. Kadangi, kaip vėliau pamatysime, energijas teapskaičiuojame su paklaida  $\pm 0,002$ , tai su minėtuojų skirtumu galime nesiskaityti. Tuomet pažymime:

$$E - E_1 = E_2 \dots \dots \dots (78)$$

ir iš (13), (14) ir (15) gauname:

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

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

$$E_2(C) = 2I(2s) + 2I(2p) + F_0(2s, 2s) + F_0(2p, 2p) + \\ + 4F_0(1s, 2s) + 4F_0(1s, 2p) + 4F_0(2s, 2p) + \\ - 2G_0(1s, 2s) - \frac{2}{3}G_1(1s, 2p) - \frac{2}{3}G_1(2s, 2p) + \\ + \beta F_2(2p, 2p). \dots \dots \dots (15a)$$

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

$$I(2s) = -2F_0(1s, 2s) - F_0(2s, 2s) - \frac{1}{2}\epsilon_{2s,2s} + G_0(1s, 2s). \dots (79)$$

Iš (29) lygties:

$$I(2s) = -2F_0(1s, 2s) - F_0(2s, 2s) - 2F_0(2s, 2p) - \frac{1}{2}\epsilon_{2s,2s} + \\ + G_0(1s, 2s) + \frac{1}{3}G_1(2s, 2p). \dots \dots \dots (80)$$

Ir taip pat iš (30):

$$I(2p) = -2F_0(1s, 2p) - 2F_0(2s, 2p) - F_0(2p, 2p) + \\ - \beta F_2(2p, 2p) - \frac{1}{2}\epsilon_{2p,2p} + \frac{1}{3}G_1(1s, 2p) + \frac{1}{3}G_1(2s, 2p). \dots (81)$$

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

$$E_2(C^{++}) = -\epsilon_{2s,2s} - F_0(2s, 2s). \dots \dots \dots (14b)$$

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

$$E_2(C) = -\epsilon_{2s,2s} - \epsilon_{2p,2p} - F_0(2s, 2s) - F_0(2p, 2p) + \\ - 4F_0(2s, 2p) + \frac{2}{3}G_1(2s, 2p) - \beta F_2(2p, 2p) \dots \dots (15b)$$

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

Iš galutinių 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
$\epsilon_{1s,1s}$	25,295	22,657 <sub>5</sub>	22,694 <sub>2</sub>	22,781 <sub>2</sub>
$\epsilon_{2s,2s}$	3,3896	1,4126	1,4379	1,4796
$\epsilon_{2p,2p}$		0,8632	0,7623	0,6233

VI-ji lentelė.

(2s)(2p) sluogsnio energijos.

		(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$C$	$^3P \quad \beta = -0,2$	-10,647	-10,681	-10,352	-10,382	-10,885
	$^1D \quad \beta = 0,04$	-10,546	-10,579	-10,250	-10,280	-10,792
	$^1S \quad \beta = 0,4$	-10,391	-10,509	-10,096	-10,210	-10,688
$C^{++} \quad ^1S$		-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
	$^1S-^1D$	1,53	0,69	1,51	0,67	1,12
	$^1D-^3P$					

Paiškinimas.

- (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:

$$\delta E_k(nl, n'l) = \int_0^{\infty} \{ [P(nl|r) + \delta P(nl|r)]^2 [Y_k(n'l, n'l|r) + \delta Y_k(n'l, n'l|r)] - P^2(nl|r) Y_k(n'l, n'l|r) \} r^{-1} dr, \dots \quad (82)$$

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

$$\delta G_k(nl, n'l) = \int_0^{\infty} \{ [P(nl|r) + \delta P(nl|r)] [P(n'l|r) + \delta P(n'l|r)] [Y_k(nl, n'l|r) + \delta Y_k(nl, n'l|r)] - P(nl|r) P(n'l|r) Y_k(nl, n'l|r) \} r^{-1} dr. \dots \quad (83)$$

Prieaugliais, charakterizuojamais  $\delta$ , neutralaus  $C$  atveju yra labai patogiu 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 vienetai 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  $I(2p)$

iš (30a) lygties, nes į ją įeina  $P(2s)$ . Tenka eiti aplinkiniais keliais. Iono  $C^{++}$  atveju pasinaudota D. R. Hartree ir W. Hartree<sup>21</sup> metodu pamainų sąveiksmio energijai gauti. Jei  $P(1s)$  ir  $P(2s)$  yra normuotos Hartree-Fock'o funkcijos, tai atitinkamas normuotas ortogonalines Hartree funkcijas galima imti už  $P(1s) + \delta P(1s)$  ir  $P(2s) + \delta P(2s)$ . Dabar tik reikia rasti energijos pasikeitimą  $\delta E(C^{++})$  (pamainų energiją su priešingu ženklu), pasikeitus funkcijoms per  $\delta P(1s)$  ir  $\delta P(2s)$ . Tai padaroma randant kiekvieno (14) išraiškos integralo pasikeitimą (pasinaudojant Hartree-Fock'o lygtimis dar galima žymiai suprastinti gaunamąją  $\delta E(C^{++})$  išraišką). Šiuo atveju gauta  $\delta E(C^{++}) = 0,028$  Ry. Todėl  $E_2(C^{++})$  iš Hartree funkcijų yra  $-8,098 + 0,028 = -8,070$  Ry.

Panašus metodas taikinti  $C$  atveju būtų sunku, nes tuomet reiktų apskaičiuoti visus  $Y$ -kus iš Hartree funkcijų atomui  $C$ . Šitai galime apeiti dėl to, kad viso atomo energijos iš Hartree funkcijų yra C. W. Ufford'o<sup>22</sup> apskaičiuotos. Iš visos atomo energijos atėmę iono  $C^{4+}$  energiją  $E(C^{4+})$ , gauname sluogsnio  $(2s)(2p)$  energiją. Energijai  $E(C^{4+})$  gauti iš (25) lygties randame:

$$I(1s) = -F_0(1s, 1s) - \frac{1}{2} \varepsilon_{1s,1s} \dots \dots \dots (84)$$

Tai įstatę į (13), gauname:

$$E(C^{4+}) = -\varepsilon_{1s,1s} - F_0(1s, 1s) \dots \dots \dots (13b)$$

Energijos parametras  $\varepsilon_{1s,1s}$  yra duotas II-joje lentelėje, o  $F_0(1s, 1s)$  apskaičiuojame iš Hartree-Fock'o funkcijos  $P(1s)$  ionui  $C^{4+}$ , duotos taip pat II-joje lentelėje. Randame  $E(C^{4+}) = -32,484$  at. vien. Iš to, naudodamiesi Ufford'o<sup>22</sup> rezultatais, randame neutralaus atomo  $C$  energijas iš Hartree funkcijų, kurios surašytos VI-sios lentelės stulpelyje (c).

VI-sios lentelės stulpelyje (e) yra duotos eksperimentinės energijos. Atomui  $C$  jos yra imtos iš Bacher ir Goudsmit<sup>23</sup>, o ionui  $C^{++}$  iš Bacher ir Goudsmit<sup>24</sup>. Tripletui  $^3P$  yra duotas

<sup>22</sup> C. W. Ufford. Phys. Rev. 53, 568, 1938.

<sup>23</sup> R. F. Bacher ir S. Goudsmit. Phys. Rev. 46, 948, 1934.

<sup>24</sup> R. F. Bacher ir S. Goudsmit. „Atomic Energy states“ McGraw Hill, New York, 1932.

energijų „svorio centras“ (visų trijų komponentų aritmetinis vidurkis). Bacher ir Goudsmit termų energijas duoda bangų skaičiais. Pereinant į  $e$ -voltus dauginata iš  $1,2336 \cdot 10^{-4}$  ir nuo  $e$ -voltų — į Rydberg'o vienetus dalinta iš 13,529.

VI-sios lentelės stulpelius (a) ir (c) palyginę, matome, kad iono  $C^{++}$  atveju pamainų energija yra  $-0,028$ , o atomo  $C$  atveju  $-0,295$ , būtent, pamainų efektas pirmuoju atveju tesudaro tik 0,3%, o antruoju  $-2,8\%$  visos energijos. Reiškia, pamainų energija atomo  $C$  atveju yra apie 10 kartų didesnė negu iono  $C^{++}$  atveju. Tai yra dėl to, kad iono  $C^{++}$  pamainų energija yra 1s ir 2s elektronų (esančių skirtinguose elektroniniuose sluogsniuose) pamainų sąveiksmio išdava, o atomo  $C$  atveju prie šitų elektronų sąveiksmio dar prisideda 2s ir 2p elektronų (esančių to paties sluogsnio skirtinguose daliniuose sluogsniuose) pamainų sąveiksmis. Šitas paskutinysis sąveiksmis yra žymiai didesnis, nes 2s ir 2p elektronai yra žymiai arčiau vienas prie kito negu 1s ir 2s elektronai.

Stulpelį (a) palyginę su stulpeliu (e), matome, kad teoriniai duomenys tesiskiria nuo eksperimentinių tik 2—3% (2,2% termo  $^3P$ ; 2,3% termo  $^1D$  ir 2,8% termo  $^1S$  atveju). Šitoks sutapimas laikomas pakankamu teorijos tinkamumo įrodymu<sup>16</sup>. Tačiau, jei atkreipsime dėmesį į atskirų multipletų energijų skirtumų  $^1S-^1D$  ir  $^1D-^3P$  santykį, tai pamatysime, jog teorinis santykis žymiai skiriasi nuo eksperimentinio. Todėl dar tenka atsižvelgti į tas atomo jėgas, kurios iki šiol laikytos neturinčiomis įtakos į rezultatus. Šitokių jėgų yra dvi rūši:

1. elektronų sukinio ir orbitos sąveiksmis;
2. konfigūracijų sąveiksmis.

Pirmasis sąveiksmis pagal bendrą atomo teoriją<sup>19</sup> teturi įtakos tik į multipletų pasiskirstymą į komponentas, tačiau jo svorio centro nekeičia. Todėl apie šitą sąveiksmį nebetenka kalbėti. Antrojo sąveiksmio įtaką įvertinti yra kiek sunkiau. Tačiau D. R. Hartree ir Bertha Swirles<sup>25</sup> ir D. R. Hartree, W. Hartree ir Bertha Swirles<sup>16</sup> darbai įgalina nors apytikriai apskaičiuoti šito sąveiksmio efektą.

<sup>25</sup> D. R. Hartree ir Bertha Swirles. Proc. Camb. Phil. Soc. 33, 239, 1937.

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<sup>19</sup>, kad konfiguracijų sąveiksmis tegali būti tik tarp to paties giminingumo\* 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<sup>16</sup> 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 giminingumas). 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<sup>16</sup> 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:

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

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  $E(C^{++}) = 0$  ir iš (30) lygties išreiškę  $I(2p)$ , gauname:

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

\* To paties giminingumo termai yra tokie, kuriems  $\Sigma l$  ( $l$  šalutinis kvantų skaičius, žiūr. 1 §) yra arba lyginiai arba nelyginiai skaičiai.

Čia  $\alpha=0,2, -0,52$  ir  $-1,6$  atitinkamai termams:  ${}^3P, {}^1D$  ir  ${}^1S$ .  
Šitomis sąlygomis<sup>25</sup>

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

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<sup>22</sup> imtos sužadinto C būvio  $1s^2 2s 2p^3$  Hartree funkcijos), kaip matyti iš stulpelio (d).

Tą patį reiškinį gavo ir D. R. Hartree, W. Hartree ir Bertha Swirles<sup>16</sup> ir D. R. Hartree ir Bertha Swirles<sup>25</sup> iono  $O^{++}$  atveju. Minimas santykis perdaug sumažėti galėjo dėl to, kad: 1. neatsižvelgta į tų konfiguracijų sąveiksmius, kurios gaunasi pasikeitus pamatiniams elektronų kvantų skaičiams ir 2. leista, jog bangų funkcijos  $P(1s)$  ir  $P(2p)$  konfiguracijai  $1s^2 2p^4$  yra tos pačios kaip ir pamatinei konfiguracijai  $1s^2 2p^2 2p^2$ . Tačiau šitų klausimų gvildenimas gali būti plataus naujo darbo tema, todėl šito dalyko konstatavimu šitą darbą ir baigiame.

*Santrauka.*

1. Apibūdinti Hartree ir Hartree-Fock'o metodai.
2. Išspręstos Hartree ir Hartree-Fock'o lygtys ionams  $C^{++}$  ir  $C^{++}$ .
3. Išspręstos Hartree-Fock'o lygtys neutraliam atomui C.
4. Apskaičiuotos sluogsnio (2s)(2p) energijos ionui  $C^{++}$  ir atomui C iš Hartree ir Hartree-Fock'o funkcijų be konfiguracijų sąveiksmio ir su juo.

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

Reiškiu nuoširdžią padėką prof. D. R. Hartree (Manchesterje, Anglijoje), pasiūliusiam šią 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 $C^{+}$ 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  $C^{+}$  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. Manchester 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.