UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Milan Z. Milošević

ODREĐIVANJE ŠTARKOVOG POMAKA I STOPE JONIZACIJE ATOMSKIH SISTEMA SA JEDNIM I SA DVA AKTIVNA ELEKTRONA U SPOLJAŠNJEM ELEKTRIČNOM POLJU METODOM KOMPLEKSNE ROTACIJE

DOKTORSKA DISERTACIJA

Текст ове докторске дисертације ставља се на увид јавности,
у складу са чланом 30., став 8. Закона о високом образовању
("Сл. гласник РС", бр. 76/2005, 100/2007 – аутентично тумачење, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 и 99/2014)

НАПОМЕНА О АУТОРСКИМ ПРАВИМА:

Овај текст сматра се рукописом и само се саопштава јавности (члан 7. Закона о ауторским и сродним правима, "Сл. гласник РС", бр. 104/2009, 99/2011 и 119/2012).

Ниједан део ове докторске дисертације не сме се користити ни у какве сврхе, осим за упознавање са њеним садржајем пре одбране дисертације.

Niš, 2017.

UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS

Milan Z. Milošević

DETERMINATION OF THE STARK SHIFT AND IONIZATION RATES FOR ATOMIC SYSTEMS WITH ONE AND WITH TWO ACTIVE ELECTRONS IN EXTERNAL ELECTRIC FIELD BY THE COMPLEX ROTATION METHOD

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2017.

Подаци о докторској дисертацији

Ментор:	др Ненад Симоновић, научни саветник Института за физику Универзитета у Београду
Наслов:	Одређивање Штарковог помака и стопе јонизације атомских система са једним и са два активна електрона у спољашњем електричном пољу методом комплексне ротације
Резиме:	Предмет истраживања ове докторске дисертације су атомски системи у спољашњем статичком електричном пољу које је могуће описати у оквиру модела са једним или два активна електрона. Главни циљ дисертације је одређивање Штарковог помака најнижег стања и стопе јонизације (или електронског откидања у случају јона) у зависности од јачине поља. За израчунавање ових величина кориштен је метод комплексне ротације (комплексног скалирања) уз развој пробне таласне функције у базису кулонских штурмијана. Испитивани су атоми водоника, алкалних метала (литијум, натријум, калијум, рубидијум, цезијум, француијум) и хелијума као и водоников негативни јон. За атоме алкалних метала је кориштено неколико типова псеудопотенцијала, док су двоелектронски системи анализирани примењујући егзактан двоелектронски опис али и једноелектронске апроксимације. Добијено је добро слагање са резултатима других аутора који су користили сличне (нумеричке) методе, као и са формулама из стандардног теоријског описа у случају слабијих поља. Један од значајних резултата је такође и анализа применљивости кориштених метода и модела код наведених система.
Научна област:	Физика
Научна дисциплина:	Атомска, молекуларна и оптичка физика
Кључне речи:	резонантна стања, метод комплексне ротације, јонизација, псеудопотенцијал, Штарков помак
УДК:	533.9:537.563.2:621.3
CERIF класификација:	P 230 Атомска и молекуларна физика
Тип лиценце Креативне заједнице:	CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr. Nenad Simonović, Research professor at the Institute of Physics, University of Belgrade
Title:	Determination of the Stark shift and ionization rates for atomic systems with one and with two active electrons in external electric field by the complex rotation method
Abstract:	The subject of this Doctoral Dissertation is the study of atomic systems in external static electric field, which can be described using models with one or two active electrons. The main aim of the dissertation is determination of the Stark shift of the lowest state and the ionization rate (or the electron detachment rate in the case of ions) depending on the field strength. The calculations are performed using the complex rotation (scaling) method with the expansion of trial wave functions in the basis of Coulomb Sturmians. The sistems analyzed here are the hydrogen atom, alkali-metal atoms (lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium), helium atom, and the hydrogen negative ion. For alkali-metal atoms several types of pseudopotential are used, while the two-electron systems are studied by applying the exact two-electron description as well as single-electron approximations. A good agreement with the results of other authors, who used similar (numerical) methods, and with the formulas of standard theoretical description in the case of weak field, is obtained. An important result is also an analysis of applicability of the methods and models used for the considered system.
Scientific Field:	Physics
Scientific Discipline:	Atomic molecular and optical physics
Key Words:	resonant states, complex rotation method, ionization, pseudopotential, Stark shift
UDC:	533.9:537.563.2:621.3
CERIF Classification:	P 230 Atomic and molecular physics
Creative Commons License Type:	CC BY-NC-ND

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, **РБР**:	
Идентификациони број, **ИБР**:	
Тип документације, **ТД**:	монографска
Тип записа, **ТЗ**:	текстуални / графички
Врста рада, **ВР**:	докторска дисертација
Аутор, **АУ**:	Милан З. Милошевић
Ментор, **МН**:	Ненад С. Симоновић
Наслов рада, **НР**:	ОДРЕЂИВАЊЕ ШТАРКОВОГ ПОМАКА И СТОПЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ АТОМСКИХ СИСТЕМА СА ЈЕДНИМ И СА ДВА АКТИВНА ЕЛЕКТРОНА У СПОЉАШЊЕМ ЕЛЕКТРИЧНОМ ПОЉУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНЕ РОТАЦИЈЕ
Језик публикације, **ЈП**:	српски
Језик извода, **ЈИ**:	енглески
Земља публиковања, **ЗП**:	Србија
Уже географско подручје, **УГП**:	Србија
Година, **ГО**:	2017
Издавач, **ИЗ**:	ауторски репринт
Место и адреса, **МА**:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, **ФО**: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	13 поглавља; 118 страна; 74 цитата; 21 табела; 26 слика;
Научна област, **НО**:	Физика
Научна дисциплина, **НД**:	атомска физика
Предметна одредница/Кључне речи, **ПО**:	резонантна стања, метод комплексне ротације, псеудопотенцијал, Штарков помак, јонизација
УДК	533.9:537.563.2:621.3
Чува се, **ЧУ**:	библиотека
Важна напомена, **ВН**:	

Извод, **ИЗ**:		Предмет истраживања ове докторске дисертације су атомски системи у спољашњем статичком електричном пољу које је могуће описати у оквиру модела са једним или два активна електрона. Главни циљ дисертације је одређивање Штарковог помака најнижег стања и стопе јонизације (или електронског откидања у случају јона) у зависности од јачине поља. За израчунавање ових величина коришћен је метод комплексне ротације (комплексног скалирања) уз развој пробне таласне функције у базису кулонских штурмијана. Испитивани су атоми водоника, алкалних метала (литијум, натријум, калијум, рубидијум, цезијум, француијум) и хелијума као и водоников негативни јон. За атоме алкалних метала је коришћено неколико типова псеудопотенцијала, док су двоелектронски системи анализирани примењујући егзактан двоелектронски опис али и једноелектронске апроксимације. Добијено је добро слагање са резултатима других аутора који су користили сличне (нумеричке) методе, као и са формулама из стандардног теоријског описа у случају слабијих поља. Један од значајних резултата је такође и анализа применљивости коришћених метода и модела код наведених система.
Датум прихватања теме, **ДП**:		25.09.2017.
Датум одбране, **ДО**:		
Чланови комисије, **КО**:	Председник:	
	Члан:	
	Члан:	
	Члан, ментор:	

ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, **ANO:**	
Identification number, **INO:**	
Document type, **DT**:	monograph
Type of record, **TR**:	textual / graphic
Contents code, **CC**:	doctoral dissertation
Author, **AU**:	Milan Z. Milošević
Mentor, **MN**:	Nenad S. Simonović
Title, **TI**:	DETERMINATION OF THE STARK SHIFT AND IONIZATION RATES OF ATOMIC SYSTEMS WITH ONE AND WITH TWO ACTIVE ELECTRONS IN EXTERNAL ELECTRIC FIELD BY THE COMPLEX ROTATION METHOD
Language of text, **LT**:	Serbian
Language of abstract, **LA**:	English
Country of publication, **CP:**	Serbia
Locality of publication, **LP**:	Serbia
Publication year, **PY**:	2017
Publisher, **PB**:	author's reprint
Publication place, **PP**:	Niš, Višegradska 33.
Physical description, **PD**: (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	13 chapters; 118 pages; 74 references; 21 tabes 26 figures;
Scientific field, **SF**:	Physics
Scientific discipline, **SD**:	Atomic physics
Subject/Key words, **S/KW**:	resonant states, complex rotation method, pseudopotential, Stark shift, tunneling ionization
UC	533.9:537.563.2:621.3
Holding data, **HD**:	library
Note, **N**:	

Abstract, **AB**:		The subject of this Doctoral Dissertation is the study of atomic systems in external static electric field, which can be described using models with one or two active electrons. The main aim of the dissertation is determination of the Stark shift of the lowest state and the ionization rate (or the electron detachment rate in the case of ions) depending on the field strength. The calculations are performed using the complex rotation (scaling) method with the expansion of trial wave functions in the basis of Coulomb Sturmians. The sistems analyzed here are the hydrogen atom, alkali-metal atoms (lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium, francium), helium atom, and the hydrogen negative ion. For alkali-metal atoms several types of pseudopotential are used, while the two-electron systems are studied by applying the exact two-electron description as well as single-electron approximations. A good agreement with the results of other authors, who used similar (numerical) methods, and with the formulas of standard theoretical description in the case of weak field, is obtained. An important result is also an analysis of applicability of the methods and models used for the considered system.
Accepted by the Scientific Board on, **ASB**:		25.09.2017.
Defended on, **DE**:		
Defended Board, **DB**:	President:	
	Member:	
	Member:	
	Member, Mentor:	

Svoju duboku zahvalnost dugujem svom mentoru dr Nenadu Simonoviću, naučnom savetniku Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, na rukovođenju i velikom angažovanju tokom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se takođe mojim profesorima:dr Ivanu Mančevu, dr Miroslavu Nikoliću, dr Draganu Gajiću i dr Ljiljani Stevanović sa Priodno-matematičkog fakulteta u Nišu, na pomoći koju su mi pružali tokom mog studiranja.

Na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj porodici na podršci, strpljenju i razumevanju.

Sadržaj

Nomenklatura . . . . . **v**

1 Uvod **1**

2 Štarkov pomak i stopa jonizacije atoma u spoljašnjem električnom polju – analitički opis **6**
2.1 *Štarkov pomak kod atoma vodonika* 6
2.2 *Štarkov pomak kod višeelektonskih atoma* 12
2.3 *Stopa jonizacije atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju* 13
2.4 *Uopštenje formule za stopu jonizacije na druga stanja i atome. PPT i ADK formula* 16

3 Metod kompleksne rotacije **19**
3.1 *Osnovne ideje* 19
3.2 *Energetski spektar hamiltonijana i polovi matrice rasejanja* 20
3.3 *Tehnika računanja (metod stabilizacije i kompleksne trajektorije)* 22
3.4 *Kompleksni svojstveni problem* 23

4 Šturmijanski bazis **25**
4.1 *Istorijska pozadina* 25
4.2 *Šturmijani i kvantna teorija* 26
4.3 *Jednoelektronski kulonski šturmijani* 27

5 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma vodonika u električnom polju metodom kompleksne rotacije **29**
5.1 *Računanje matričnih elemenata* 30
5.1.1 *Matrični elementi prepokrivanja* 30
5.1.2 *Kinetički matrični elementi* 32
5.1.3 *Kulonovi matrični elementi* 33
5.1.4 *Matrični elementi spoljašnjeg člana* 33
5.1.4.1 *Ugaoni deo* 34
5.1.4.2 *Radijalni deo* 36
5.2 *Rezultati* 38

6 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma alkalnih metala u električnom polju 44
6.1 *Jednoelektronski opis i aproksimacija zamrznutog atomskog ostatka* . . 44
6.2 *Korigovana ADK formula* 49
6.3 *Pseudopotencijali i računanje matričnih elemenata* 49
6.3.1 *Helmanov pseudopotencijal* 50
6.3.2 *Matrični elementi za ekranirani Kulonov potencijal* 51
6.3.3 *Bardsliev pseudopotencijal* 53
6.3.4 *Dipolni član* 55
6.3.5 *Kvadrupolni član* 58
6.4 *Rezultati* 60

7 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma helijuma u električnom polju 70
7.1 *Dvoelektronski model* 70
7.2 *Matrični elementi u nesimetrizovanom bazisu* 71
7.2.1 *Matrični elementi prepokrivanja* 71
7.2.1.1 *Ugaoni deo* 72
7.2.1.2 *Radijalni deo* 72
7.2.2 *Matrični elementi korelacionog člana* 73
7.2.2.1 *Ugaoni integral* 74
7.2.2.2 *Radijalni integral* 76
7.2.3 *Matrični elementi kinetičkog člana* 81
7.2.4 *Matrični elementi Kulonovog člana* 81
7.2.5 *Matrični elementi članova interakcije sa spoljašnjim poljem* . . 82
7.3 *Simetrični bazis* 83
7.3.1 *Klasifikacija elemenata simetrizovanog dvoelektronskog bazisa* . 83
7.3.2 *Matrični elementi* 84
7.4 *Jednoelektronski modeli* 86
7.4.1 *Efektivni potencijal atomskog ostatka za helijum* 87
7.4.2 *Matrični elementi eksponencijalno opadajućeg člana* 88
7.5 *Rezultati* 90

8 Određivanje energija i širina najnižeg stanja negativnog jona vodonika u električnom polju 95
8.1 *Istorijski pregled i modeli* 95
8.2 *Dvoelektronski model* 97
8.3 *Jednoelektronski modeli* 97
8.3.1 *PPT teorija* 98
8.3.2 *ZRP aproksimacija* 98
8.3.3 *Jednoelektronski modeli sa polarizacionim potencijalom* 99

8.3.4 *Matrični elementi Bakingemovog pseudopotentiala* 100
8.3.5 *Matrični elementi Koen-Fiorentini pseudopotentiala* 100
8.4 *Rezultati* 105

9 Zaključak **112**

Literatura **114**

Biografija autora **118**

Nomenklatura

oznaka	značenje	oznaka	značenje
H	*Hamiltonijan sistema*		
F	*Jačina električnog polja*	S_{ij}	*Matrični elementi prepokrivanja*
V_c	*Kulonov potencijal*	S_{ij}^{θ}	*Rotirani matrični elementi prepokrivanja*
F_k	*Kritična jačina polja*	α, u, v	*Smene skupa kvantnih brojeva*
V_{st}	*Potencijal u sedlastoj tački*	T_{ij}	*Kinetički matrični elementi*
z_{st}	*Položaj sedlaste tačke na z osi*	T_{ij}^{θ}	*Rotirani kinetički matrični elementi*
E	*Energija stanja*	$V_{C_{ij}}^{(\theta)}$	*Rotirani Kulonovi matrični elementi*
Γ	*Širina stanja*	V_F	*Potencijal interakcije sa spoljašnjim poljem*
ξ, η, ϕ	*Paraboličke koordinate*	$V_{F_{ij}}^{(\theta)}$	*Rotirani matrični elementi spoljašnjeg polja*
n	*Glavni kvantni broj*	ϑ ,ϕ	*Polarni uglovi*
l	*Orbitalni kvantni broj*	U_{ij}^{F}	*Ugaoni matrični elementi spoljašnjeg polja*
m	*Magnetni kvantni broj*	P_l^m	*Asocirani Ležendrovi polinomi*
β_1, β_2	*Parametri separacije*	R_{ij}^{F}	*Radialni rotirani matrični elemeni spoljašnjeg polja*
n_1, n_2	*Paraboličkи kvantni brojevi*	$R_{ij}^{F^-}$	*Radialni rotirani matrični elemeni spoljašnjeg polja za slučaj* $l_j = l_i - 1$
$f_{n_i m}$	*Talasne funkcije u paraboličkim koordinatama*	$R_{ij}^{F^+}$	*Radialni rotirani matrični elemeni spoljašnjeg polja za slučaj* $l_j = l_i + 1$
ε	*Energetski parametar ili jednoelektronska energija*	N_U	*Konstanta za date vrednosti orbitalnih i magnetnih kvantnih brojeva inicija-*
w	*Stopa jonizacije ili elektronskog otkidanja*		*lnog i finalnog stanja ugaonih rotira-nih matričnih elementa spoljašnjeg polja*
G	*Grinova funkcija*	$V_{ij}^{F,\theta}$	*Rotirani matrični elementi spoljašnjeg polja*
H_θ	*Rotirani kompleksni hamiltonijan*	V_{core}	*Efektivni potencijal atomskog ostatka*
θ	*Ugao rotacije u kompleksnoj ravni*	Z_{eff}	*Efektivno (ekranirano) naelektrisanje jezgra*
$\chi_{nlm}^{(k)}$	*Jednoelektronske šturmijanske talasne funkcije*	I_p	*Energija jonizacije*
		α	*Dipolna polarizablnost*
$R_{nl}^{(k)}$	*Radijalni deo šturmijanske talasne funkcije*	γ	*Druga dipolna hiperpolarizabilnost, Keldišev parameter*

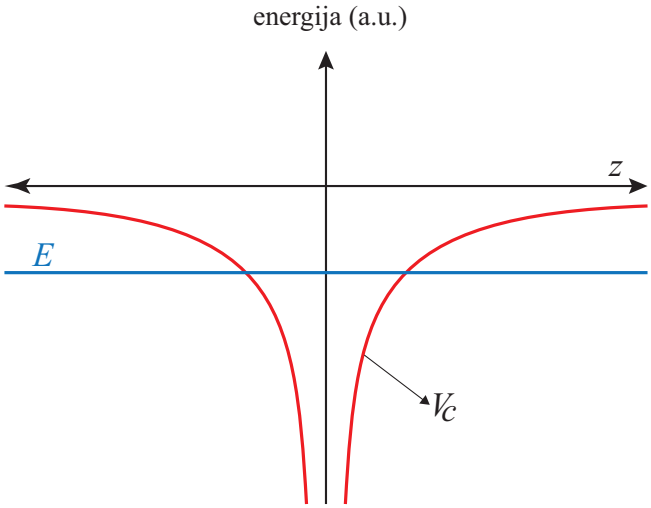
n^*	*Efektivni glavni kvantni broj*	ω	*Frekvencija spoljašnjeg polja*
Z_{core}	*Naelektrisanje atomskog ostatka*	A i a	*Parametri Helmanovog pseudopotencijala*
V^{scr}	*Ekranirani Kulonov potencijal*	$V_{ij}^{scr,\theta}$	*Matrični elementi ekraniranog Kulonovog potencijala*
${}_2F_1$	*Gausova hipergeometriska funkcija*	V_{SR}	*Kratkodometni potencijal*
A_l i ζ_l	*Parametri u kratkodometnom članu Bardslievog potencijala*	V_{SR}^l	*Članovi kratkodometnog potencijala koji odgovaraju različitim vrednostima orbitalnog kvantnog broja l*
V_d	*Dipolni član Bardslievog potencijala*	$V_{ij}^{d,\theta}$	*Rotirani matrični elementi dipolnog Bardslievog potencijala*
V_q	*Kvadrupolni član Bardslievog potencijala*	$V_{ij}^{q,\theta}$	*Rotirani matrični elementi kvadrupolnog Bardslievog potencijala*
Si	*Sinusna integralna funkcija*	Ci	*Kosinusna integralna funkcija*
E_{nl}	*Energija vezanog stanja u jednoelektronskom modelu atoma*	$E_{nl(\exp)}$	*Eksperimentalna vrednost vezanog stanja atoma*
n_0	*Najniža vrednost glavnog kvantnog broja valentnog elektrona*	δ_{1p} i δ_{2s}	*Relativno odstupanje izračunatih numeričkih vrednosti od experimentalnih*
$w_{\text{alt}}(F)$	*Stopa jonizacije u naizmeničnom polju*	I	*Intenzitet laserskog polja*
H_0	*Hamiltonijan helijuma van polja*	r_{12}	*Međuelektronsko rastojanje*
S_{ij}^{Ω}	*Ugaoni deo matričnih elemenata prepokrivanja*	S_{ij}^{R}	*Radijalni deo matričnih elemenata prepokrivanja*
$V_{ee_{ij}}$	*Matrični elementi korelacionog člana*	$V_{ee_{ij}}^{(\theta)}$	*Rotirani matrični elementi korelacionog člana*
$r_{12}^{(\theta)}$	*Međuelektronsko rastojanje u rotiranom obliku*	$I_R^{(k)}$	*Radijalni Slejterov integral*
I_Ω	*Ugaoni integral*	T_{ij}^g	*Matrični elementi nerotiranog kinetičkog člana za $g = 1,2$*
$V_{C\,ij}^{g,(\theta)}$	*Kulonovi matrični elementi za oba elektrona atoma helijuma $g = 1,2$*	$V_{F\,ij}^{q,(\theta)}$	*Matrični elementi spoljašnjeg rotiranog člana za $q = 1,2$*
		V_B	*Bakingemov pseudopotencijal*
V_{CF}	*Koen-Fiorentini pseudopotencijal*	$V_{CF_{ij}}^{q,(\theta)}$	*Rotirani matrični elementi za Koen-Fiorentini pseudopotencijal $q = 1,2$*

1 Uvod

Proučavanje uticaja električnog polja na atome i molekule počinje 1913. godine eksperimentima nemačkog naučnika Johanesa Štarka (Johannes Stark) i italijanskog naučnika Antonino Lo Surdoa (Antonino Lo Surdo) koji su nezavisno jedan od drugoga otkrili cepanje i pomak spektralnih linija atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju. Pokušaj da se ova pojava objasni primenom klasične fizike nije dala rezultate. Uspešno je objašnjena tek primenom kvantne teorije i danas je poznata kao Štarkov efekat. Do 1930. godine za računanje Štarkovog pomaka je uglavnom korišten perturabativni prilaz, međutim pokazalo se da u slučaju jačih polja čak ni perturbaciona teorija trećeg reda nije dovoljna da adekvatno opiše ovu pojavu. Lancos (Lanczos) je prvi ukazao na nedostatke pomenutog aproksimativnog pristupa [1]. Kasnije počinju da se primenjuju različite aproksimativne metode kao što je Vencel-Kramers-Briluen (Wentzel-Kramers-Brillouin - WKB) aproksimacija, perturbacione aproksimacije višeg reda, itd. U sledećem poglavlju biće opisan linearni i kvadratni Štarkov pomak energetskih nivoa atoma koristeći perturbacioni prilaz.

Landau (Landau) i Lifšic (Lifshiz) [2] su osim Štarkovog efekta kod atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju analizirali i verovatnoću jonizacije ovog atoma u funkciji jačine polja. Landauova formula se pokazala kao veoma pogodnom za proveru ne samo drugih aproksimativnih metoda opisivanja jonizacije atoma vodonika, već i kao polazna tačka u razvoju sličnih aproksimacija kod složenijih atomskih sistema. Među njima su najpoznatije Perelomov-Popov-Terentev (Perelomov-Popov-Terent'ev - PPT) teorija [3] i Amosov-Delone-Krainov (Ammosov-Delone-Krainov - ADK) teorija [4]. Vrednosti za verovatnoću jonizacije u jedinici vremena (stopu jonizacije) dobijene koristeći ove aproksimacije ovde će biti korištene kao referentne vrednosti kod slabijih polja.

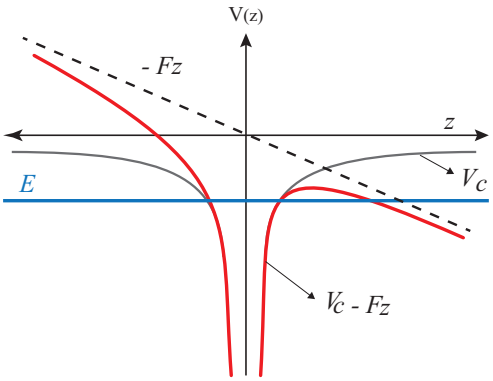
Štarkov pomak i jonizacija atoma u spoljašnjem električnom polju se mogu objasniti analizirajući efektivni potencijal koji nastaje slaganjem Kulonovog (Coulomb) polja jezgra i spoljašnjeg polja. U atomskom sistemu (atom ili jon) izvan spoljašnjeg polja elektroni se kreću u potencijalnoj jami koju zajedno formiraju Kulonovo polje jezgra i polje samih elektrona. Ova jama ograničava kretanje elektrona i oni ostaju vezani u njoj zauzimajući stanja sa diskretnim vrednostima energije. Ovo je predstavljeno na slici 1.1.



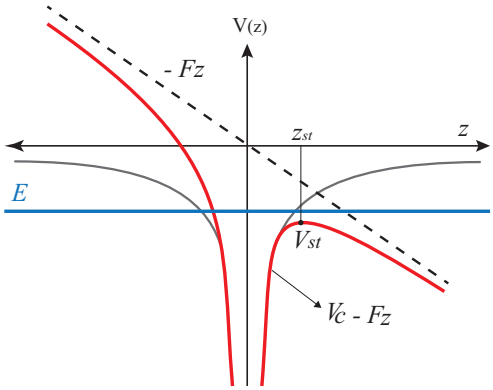
Slika 1.1: Privlačni Kulonov potencijal V_c (crvena linija) i energetski nivo elektrona E (vezano stanje, plava linija) u slučaju jednoelektronskog sistema vodonikovog tipa.

U ovim vezanim stanjima elektroni mogu ostati neograničeno dugo, a prelaz između stanja ili njihova jonizacija ostvaruje se isključivo pod uticajem nekih spoljašnjih uticaja.

Pri uključivanju spoljašnjeg električnog polja dolazi do superpozicije Kulonovog potenciala i spoljašnjeg polja što dovodi do formiranja potencijalne (tzv. Štarkove) barijere (slika 1.2.). Kao posledica toga elektroni sada mogu da napuste atom, zavisno od jačine električnog polja, na jedan od sledeća dva načina - prolaskom kroz barijeru (tunel efekat, slika 1.2.a) ili preko barijere (slika 1.2.b). Iz tog razloga stanja atoma u spoljašnjem električnom polju nisu više vezana, već postaju ***rezonantna*** (samojonizujuća) [5]. Svako rezonantno stanje je okarakterisano svojom energijom E i širinom Γ.



(a) Spoljašnje polje spušta barijeru i elektron prolazi kroz nju (***jonizacija tunel efekatom***).



(b) Spoljašnje polje je dovoljno jako da se sedlasta tačka spušta ispod energije vezanog stanja (***jonizacija preko barijere***). Sedlasta tačka odgovara potencijalu V_{st} na rastojanju z_{st} od jezgra atoma.

Slika 1.2: tipovi jonizacije

Prvi od dva pomenuta načina jonizacije - tunel efekat je čisto kvantno-mehanička pojava koja nema svog klasičnog analoga. Ova pojava se eksperimentalno potvrđuje u mnogim slučajevima. Npr. alfa raspad jezgra se tumači upravo ovim efektom [6]. Jonizacija tunel efektom se dešava pri slabijim poljima kada je energija osnovnog stanja manja od potencijalne energije elektrona na sedlastoj tački barijere. Verovatnoća tuneliranja raste kada se jačina spoljašnjeg polja približava ***kritičnoj vrednosti*** tog polja F_k. Ova vrednost polja razdvaja režim tuneliranja od režima jonizacije preko barijere i određena je uslovom $E(F_k) = V_{st}(F_k)$ [7], gde je V_{st} ukupna potencijalna energija elektrona na sedlastoj tački barijere. Za razliku od tuneliranja, jonizacija preko barijere može biti u potpunosti objašnjena primenom klasične fizike. Sa stanovišta kvantne mehanike, međutim, nema suštinske razike između ova dva procesa.

Pošto je cilj ove doktorske disertacije određivanje energija i širina najnižeg stanja atomskih sistema u električnom polju koje, kao što smo zaključili, ima rezonantni karakter, postavlja se pitanje koji bi metod bio efikasan i pri jačinama polja gde perturbativni i drugi približni prilazi nisu primenljivi. Napomenimo da postoji više teorijskih prilaza u proučavanju rezonantnih stanja. Ova stanja se npr. mogu posmatrati

1) sa tačke gledišta teorije rasejanja;
2) kao kvazi-vezana stanja locirana u kontinuumu;
3) kao eksponencijalno raspadajuća stanja;
4) u okviru njihove veze sa kompleksnim svojstvenim vrednostima hamiltonijana.

U prvom slučaju rezonantna stanja su povezana sa efikasnim presekom rasejanja. Posmatrajući efikasni presek sudarnih procesa u zavisnosti od energije primećeno je da se pri nekim vrednostima energija projektila javljaju lokalni maksimumi preseka (rezonance). Kada energija projektila odgovara ovim rezonantim energijama događa se da upadna čestica bude privremeno zarobljena od strane mete formirajući metastabilno stanje. Formiranje metastabilnih stanja predstavlja glavni uzrok pomenutih varijacija efikasnih preseka. Za razliku od stabilnih (vezanih) stacionarnih stanja rezonance nastale u sudarnim procesima nemaju oštre energije već poseduju određenu energetsku distribuciju sa odgovarajućom širinom Γ koja je obrnuto srazmerna vremenu života rezonance. Dakle, rezonantna širina Γ predstavlja verovatnoću raspada u jedinici vremena za datu rezonancu. Efikasni presek kao funkcija energije je dat u obliku Brajt-Vignerove (Breit-Wigner) distribucije.

Drugi pristup je razvijen od strane Fešbaha (Feshbach) [8] koji je rezonantne fenomene predstavio kao deo formalizma teorije rasejanja. U tom pristupu se širine rezonantnih stanja dobijaju kao rezultat interakcije između otvorenih i zatvorenih kanala u procesima rasejanja, što se računa preko vandijagonalnih matričnih elemenata hamiltonijana. Oba navedena pristupa za određivanje širina stanja zahtevaju korišćenje talasnih funkcija kontinuuma.

Treći prilaz se oslanja na vremenski zavisan formalizam i ovde neće biti detaljnije razmatran.

Četvrtom pristupu, koji odgovara direktnom računanju rezonantnih svojstvenih vrednosti hamiltonijana, nije mnogo pridavano pažnje pre pojave metoda kompleksne rotacije. Kako rezonantna (tzv. Zigertova (Siegert) [9]) talasna funkcija divergira, ovaj pristup na prvi pogled izgleda veoma složen. Pokazalo se međutim da primenom transformacije $r \to re^{i\theta}$, gde je θ realan i pozitivan parameter, rezonantna talasna funkcija postaje kvadratno-integrabilna (tj. pripada prostoru L^2) i ponaša se kao talasna funkcija vezanog stanja. Ideja da se karakteristike rezonantnih stanja određuju koristeći samo talasne funkcije iz L^2 bez eksplicitnog proračuna rasejanja pokazala se veoma pogodnom.

Ovde ćemo kao glavi metod za određivanje energija i širina rezonantnih stanja koristiti upravo metod kompleksne rotacije. U praksi pri rešavanju konkretnih problema ovaj metod se najčešće kombinuje sa varijacionim metodom. Standardan varijacioni metod je aproksimativni metod kod koga se uvodi probna talasna funkcija, a variranjem njenih parametara dobija se najverovatnija vrednost energije osnovnog stanja. Kod metoda kompleksne rotacije bira se kompleksno rotirana probna talasna funkcija koja se razvija u pogodnom bazisu, pri čemu se variraju parametri bazisa i ugao kompleksne rotacije θ. Ovde ćemo koristiti tzv. šturmijanski bazis. Ovaj bazis je pogodan i često se koristi u okviru atomske fizike jer pokriva i kontinualni i diskretan spektar hamiltonijana sistema. Pokazalo se da korišćenje čisto diskretnog bazisa, npr. vodoničnih talasnih funkcija u većini slučajeva nije korektno jer je u raznim problemima neophodno da se uključe i stanja kontiuuma. Iz tog razloga Holoin (Holoien), Šul (Shull) i Lovdin (Löwdin) 1959. godine uvode šturmijanske talasne funkcije [10], koje su po obliku slične talasnim funkcijama atoma vodonika. Osnovne ideje i tehnički detalji metoda su objašnjeni u poglavlju 3 dok su u poglavlju 4 uvedeni tzv. kulonski šturmijani i date njihove najvažnije osobine.

U poglavlju 5 će biti demonstrirano računanje najnižeg rezonantnog stanja atoma vodonika u spoljašnjem stacionarnom električnom polju kao test pre nego što pređemo na određivanje energija i širina rezonanci složenijih atomskih sistema. Prvo ćemo predstaviti računanje matričnih elemenata koji su neophodni za primenu metoda kompleksne rotacije. Izvršićemo poređenje dobijenih rezultata sa rezultatima dobijenim drugim prilazima (analitičkim prilazom i metodom propagacije talasnih paketa [11]). Uporedićemo dobijene rezultate i odrediti oblast primenljivosti Landauove formule za jonizaciju tunel efektom [2].

U poglavlju 6 će biti računate energije i širine osnovnog stanja alkalnih metala. Na osnovu činjenice da atomi alkalnih metala pored elektrona unutrašnjih popunjenih ljuski ("core" elektroni) imaju jedan valentni elektron, moguće je uvesti pseudopotencijal koji dosta dobro određuje dinamiku tog elektrona. Prvi takav pseudopotencijal je predložio nemački fizičar Hans Gustav Adolf Helman (Hans Gustav Adolf Hellmann)

1934. godine [12]. Ovakvi pseudopotencijali u principu sadrže kulonski član (kao kod atoma vodonika) i dodatne članove koji su posledica prisustva "**core**"- elektrona. Razmotrićemo nekoliko različitih pseudopotencijala, uključujući i Helmanov kao najjednostavniji. Pokazaćemo da je ovakav opis veoma uspešan kod alkalnih metala.

Videćemo, međutim, da jednoelektronski opis nije tako dobra aproksimacija kod atoma sa dva ili više ekvivalentnih elektrona kao što je npr. slučaj kod atoma helijuma. Atom helijuma, koji predstavlja kvantno mehanički analog klasičnom problemu tri tela, nije moguće egzakno rešiti. Uključivanjem spoljašnjeg polja ovaj problem postaje još složeniji. Koristeći varijacioni metod Rejli-Rica (Rayleigh-Ritz) i Hilerasove (Hylleraas) bazne funkcije problem helijuma prvi put je uspešno rešen 1929. godine [13]. U poglavlju 7 je računato najniže rezonantno stanje atoma helijuma u spoljašnjem električnom polju u okviru dva modela: (i) egzaktno, tj. koristeći puni dvelektronski model atoma helijuma i (ii) primenom jednoelektronskih pseudopotencijala sličnih kao za alkalne metale. U ovom drugom prilazu koristićemo Helmanov pseudopotencijal uz odgovarajuću adaptaciju koeficijenata, te Šingal-Linov (Shingal-Lin) pseudopotencijal [14] i jednu njegovu varijantu. Kod dvoelektronskog modela će pri računanju najnižeg stanja biti uveden simetrični bazis da bi se smanjio broj matričnih elemenata i ubrzalo računanje.

U poglavlju 8 razmotrićemo negativni jon atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju. Kao kod atoma helijuma, problem otkidanja elektrona (eng. electron detachment) od negativnog jona vodonika biće analiziran u okviru dva modela, koristeći: (i) potpuni dvoelektronski hamiltonijan i (ii) jednoelektronske modele. U drugom prilazu koristićemo tzv. Bakingemov (Buckingham) i Koen-Fiorentini (Cohen-Fiorentini - CF) pseudopotencijal.

2 Štarkov pomak i stopa jonizacije atoma u spoljašnjem električnom polju – analitički opis

2.1 *Štarkov pomak kod atoma vodonika*

Ako se atom nalazi u spoljašnjem električnom polju dolazi do pomeranja njegovih energetskih nivoa i taj fenomen je poznat kao Štarkov efekat. Za razliku od drugih atoma, kod atoma vodonika u homogenom električnom polju dolazi do cepanja nivoa koje je proporcionalno jačini polja (linearni Štarkov efekat). Ono je posledica degeneracije energetskih nivoa koja kod drugih atoma nije prisutna. Ako je spoljašnje polje dovoljno slabo, tj. ako je sila kojom polje deluje na elektron u atomu mnogo manja od Kulonove sile jezgra, Štarkov efekat se može analizirati koristeći teoriju perturbacija. U tom prilazu linearni Štarkov efekat se dobija u okviru popravke prvog reda. Ako nivoi nisu degenerisani, ova popravka je jednaka nuli, a da bi se dobio efekat polja, neophodno je izračunati popravku drugog reda (kvadratni Štarkov efekat). Ukoliko se može primeniti jednoelektronskom model, hamiltonijan nekog atomskog sistema izvan polja ima oblik (u atomskim jedinicama)

$$H_0 = \frac{p^2}{2} + V(\vec{r}), \tag{2.1}$$

gde je $p^2/2$ operator kinetičke energije aktivnog elektrona, a $V(r)$ njegova potencijalna energija. Kod vodoniku sličnih atoma $V(r)$ je čist Kulonov potencijal $V_c = -Z/r$ (Z je naelektrisanje jezgra). Kada na atomski sistem deluje spoljašnje električno polje, hamiltonijan postaje $H = H_0 + H^{'}$, gde član

$$H' = -zF \tag{2.2}$$

opisuje uticaj električnog polja F za koje ćemo smatrati da je usmereno u negativnom smeru z-ose. Ako je jačina polja mala ovaj član se može tretirati kao perturbacija.

Kako osnovno stanje atoma vodonika nije degenerisano, primenom stacionarne teorije perturbacije prvog reda

$$E^{(1)}_{nlm} =< \psi_{nlm} \left| H' \right| \psi_{nlm} > \tag{2.3}$$

sledi

$$E^{(1)}_{100} =< \psi_{100} \left| H' \right| \psi_{100} >= 0. \tag{2.4}$$

Ovde su ψ_{nlm} vodonične talasne funkcije date kao svojstvene funkcije neperturbovanog hamiltonijana (2.1). Rezultat (2.4) znači da kod atoma vodonika u osnovnom stanju ne postoji linearni Štarkov pomak. Ovo se može objasniti činjenicom da atom vodonika u osnovnom stanju ne poseduje permanentni električni dipolni moment.

Ukoliko bismo razmatrali energetski pomak stanja za vrednosti glavnog kvantnog broja $n \geq 2$, primena formule (2.3) u sfernim koordinatama nije pogodna, jer dodati peturbacioni član potencijala narušava sfernu simetriju ($\boldsymbol{l}$ više nije dobar kvantni broj). Separabilnost se u ovom slučaju ostvaruje u paraboličnim koordinatama. Zato uvodimo paraboličke koordinate (ξ, η, φ) gde su

$$\xi = r + z, \;\; \eta = r - z, \tag{2.5}$$

dok je φ ugao rotacije oko z ose. Vrednosti paraboličkih koordinata ξ i η se kreću od 0 do ∞. Radijus je izražen formulom

$$r = \frac{\xi + \eta}{2}. \tag{2.6}$$

Privlačni Kulonov potencijal u paraboličkim koordinatama ima oblik

$$V_c = -\frac{2Z}{\xi + \eta}. \tag{2.7}$$

Šredingerova (Schrödinger) jednačina za atom vodonika $(Z = 1)$ van polja u paraboličkih koordinatama ima oblik

$$\frac{4}{\xi + \eta}\left[\frac{\partial}{\partial \xi}\left(\xi \frac{\partial \psi}{\partial \xi}\right) + \frac{\partial}{\partial \eta}\left(\eta \frac{\partial \psi}{\partial \eta}\right)\right] + \frac{1}{\xi \eta}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + 2\left(E + \frac{2}{\eta + \xi}\right)\psi = 0. \tag{2.8}$$

Da bismo razdvojili promenjive, svojstvene funkcije ψ su date u formi

$$\psi = f_1(\xi) f_2(\eta) e^{im\varphi}, \tag{2.9}$$

gde je m magnetni kvantni broj.

Smenom (2.9) u (2.8), možemo razdvojiti promenjive i dobiti dve odvojene jednačine

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{\partial f_1(\xi)}{\partial\xi}\right)+\left[\frac{1}{2}E\xi-\frac{1}{4}\frac{m^2}{\xi}+\beta_1\right]f_1(\xi)=0, \tag{2.10}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{\partial f_2(\eta)}{\partial\eta}\right)+\left[\frac{1}{2}E\eta-\frac{1}{4}\frac{m^2}{\eta}+\beta_2\right]f_2(\eta)=0, \tag{2.11}$$

gde su β_1 i β_2 parametri razdvajanja (separacije) za koje važi veza

$$\beta_1+\beta_2=1. \tag{2.12}$$

Uvedimo sledeće smene

$$n=\frac{1}{\sqrt{-2E}}\ ,\ \rho_1=\frac{\xi}{n}\ ,\ \rho_2=\frac{\eta}{n}\ , \tag{2.13}$$

gde je E diskretna vrednost energije $E<0$. Ubacivanjem ovih smena u (2.10) jednačina za određivanje $f_1(\xi)$ postaje

$$\frac{d^2f_1(\rho_1)}{d\rho_1^2}+\frac{1}{\rho_1}\frac{df_1(\rho_1)}{d\rho_1}+\left[\frac{1}{\rho_1}\left(\frac{|m|+1}{2}+n_1\right)-\frac{1}{4}\left(\frac{m^2}{\rho_1^2}+1\right)\right]f_1(\rho_1)=0. \tag{2.14}$$

Jednačina za $f_2(\eta)$ ima analogan oblik. Ovde su

$$n_1=-\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_1\ ,\quad n_2=-\frac{1}{2}(|m|+1)+n\beta_2 \tag{2.15}$$

parabolični kvantni brojevi koji zajedno sa magnetnim kvantnim brojem m određuju stanja u paraboličkim koordinatama. Ukoliko je $n_1>n_2$, tada je elektron najverovatnije u oblasti $z>0$, a ukoliko je $n_1<n_2$ važi suprotno. Veza između glavnog kvantnog broja n i paraboličkih kvantnih brojeva n_1 i n_2 je oblika

$$n=n_1+n_2+|m|+1. \tag{2.16}$$

Rešenje jednačine (2.14) je

$$f_1(\rho_1)=e^{-\frac{\rho_1}{2}}\rho_1^{\frac{|m|}{2}}\ {}_1F_1(-n_1,|m|+1,\rho_1). \tag{2.17}$$

Iz uslova da talasne funkcije diskrednog spektra moraju biti normirane

$$\frac{1}{4}\int_0^\infty d\xi\int_0^\infty d\eta\int_0^{2\pi}d\varphi\ |\psi_{n_1n_2m}|^2(\xi+\eta)=1 \tag{2.18}$$

dobijamo odgovarajuće talasne funkcije atoma vodonika u paraboličkim koordinatama

$$\psi_{n_1n_2m}=\frac{1}{n^2}f_{n_1m}\left(\frac{\xi}{n}\right)f_{n_2m}\left(\frac{\eta}{n}\right)\frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{\pi}}, \tag{2.19}$$

gde su zbog jednostavnijeg zapisa uvedene smene

$$f_{n_i m}(\rho_i) = \frac{1}{|m|!}\sqrt{\frac{(n_i+|m|)!}{n_i!}}\times$$

$$ {}_1F_1(-n_i, |m|+1, \rho_i)\, e^{-\rho_i/2}\rho_i^{|m|/2}, \quad \text{za} \quad i = 1,2. \tag{2.20}$$

Talasne funkcije u paraboličkim koordinatama nisu simetrične u $z = 0$ ravni.

Iz (2.5) sledi $z = (\xi - \eta)/2$ i operator perturbacije (2.2) u paraboličkim koordinatama ima oblik

$$H' = -F\frac{(\xi - \eta)}{2}. \tag{2.21}$$

Matrični elementi perturbacionog člana u paraboličkim koordinatama uz korišćenje (2.6) za radijus su date kao

$$H'_{ij} = -\frac{F}{8}\int_0^\infty d\xi \int_0^\infty d\eta \int_0^{2\pi} d\varphi\ \psi_i^*\left(\xi^2 - \eta^2\right)\psi_j, \tag{2.22}$$

gde su $\{n', l', m'\} \to i$, $\{n, l, m\} \to j$ skupovi kvantnih brojeva koji opisuju dato stanje. Samo dijagonalni matrični elementi su različiti od nule, stoga na osnovu teorije perturbacije prvog reda, pomak energetskih nivoa je

$$E^{(1)}_{n_1 n_2 m} = -\frac{3}{2}Fn(n_1 - n_2). \tag{2.23}$$

Ukoliko bismo razmotrili energetsku razliku dva najudaljenija stanja tj. $n_1 = n-1$, $n_2 = 0$ i $n_1 = 0$, $n_2 = n-1$ dobijamo da je cepanje nivoa

$$\Delta E = 3Fn(n-1). \tag{2.24}$$

tj. proporcionalno je kvadratu glavnog kvantnog broja $\Delta E \sim n^2$. Ovo je povezano sa činjenicom da elektron što je udaljeniji od jezgra to atom poseduje veći dipolni moment. Iz formule (2.24), kao i iz (2.4), sledi da atom vodonika u osnovnom stanju ($n = 1$) ne poseduje dipolni moment. Takođe na osnovu formule (2.23) linearni Štarkov efekat izčezava za sve slučajeve kada je $n_1 = n_2$, a degeneracija stanja nije u potpunosti uklonjena što se vidi iz veze kvantnih brojeva (2.16). Ostaju dvostruko degenerisana stanja za $\pm m$ koja odgovaraju istoj apsolutnoj vrednosti $|m|$. Ovo odgovara projekciji ugaonog momenta na pravac spoljašnjeg polja.

Kvadratni Štarkov efekat se dobija u okviru teorije perturabacija drugog reda. Ovde ćemo navesti postupak dat kod Landaua i Lifšica [2]. Šredingerova jednačina u paraboličkim koordinatama atoma vodonika u homogenom stacionarnom električnom polju je takođe separabilna slično (2.10) i (2.11) uz dodatak člana koji opisuje prisustvo spoljašnjeg polja.

$$\frac{d}{d\xi}\left(\xi\frac{\partial f_1(\xi)}{\partial\xi}\right)+\left[\frac{1}{2}E\xi-\frac{1}{4}\frac{m^2}{\xi}+\frac{1}{4}F\xi^2+\beta_1\right]f_1(\xi)=0, \tag{2.25}$$

$$\frac{d}{d\eta}\left(\eta\frac{\partial f_2(\eta)}{\partial\eta}\right)+\left[\frac{1}{2}E\eta-\frac{1}{4}\frac{m^2}{\eta}-\frac{1}{4}F\eta^2+\beta_2\right]f_2(\eta)=0. \tag{2.26}$$

Ove dve jednačine su identične osim znaka člana koji uključuje polje.

Za parametre razdvajanja uslov (2.12) i dalje važi dajući energiju kao funkciju jačine spoljašnjeg polja. U nultoj aproksimaciji $(F=0)$ rešenja jednačina (2.25) i (2.26) su data u obliku

$$f_1(\xi)=\sqrt{\varepsilon}f_{n_1m}(\xi\varepsilon)\ \text{ i }\ f_2(\eta)=\sqrt{\varepsilon}f_{n_2m}(\eta\varepsilon) \tag{2.27}$$

gde je prametar ε u vezi sa energijom preko

$$\varepsilon=\sqrt{-2E}. \tag{2.28}$$

Odgovarajuće vrednosti za β_1 i β_2 iz (2.15) (uz zamenu n sa $1/\varepsilon$) su

$$\beta_1{}^{(0)}=\left(n_1+\frac{1}{2}|m|+\frac{1}{2}\right)\varepsilon,\quad \beta_2{}^{(0)}=\left(n_2+\frac{1}{2}|m|+\frac{1}{2}\right)\varepsilon. \tag{2.29}$$

Funkcije $f_1(\xi)$ za dato ε i različite vrednosti n_1 su međusobno ortogonalne. U okviru teorije perturbacija korekcija drugog reda za parametar razdvajanja ima oblik

$$\beta_1^{(2)}=\frac{F^2}{16}\sum_{n_1'\neq n_1}\frac{\left|\left\langle n_1\left|\xi^2\right|n_1'\right\rangle\right|^2}{\beta_1{}^{(0)}(n_1)-\beta_1{}^{(0)}\left(n_1'\right)}. \tag{2.30}$$

Jedini elementi sume (2.30) koji su različiti od nule su

$$\left\langle n_1|\xi^2|n_1-1\right\rangle=\left\langle n_1-1|\xi^2|n_1\right\rangle=-2\left(2n_1+|m|\right)\frac{\sqrt{n_1\left(n_1+|m|\right)}}{\varepsilon^2}, \tag{2.31}$$

$$\left\langle n_1|\xi^2|n_1-2\right\rangle=\left\langle n_1-2|\xi^2|n_1\right\rangle=\frac{\sqrt{n_1\left(n_1-1\right)\left(n_1+|m|\right)\left(n_1+|m|-1\right)}}{\varepsilon^2}, \tag{2.32}$$

a imenilac ima oblik

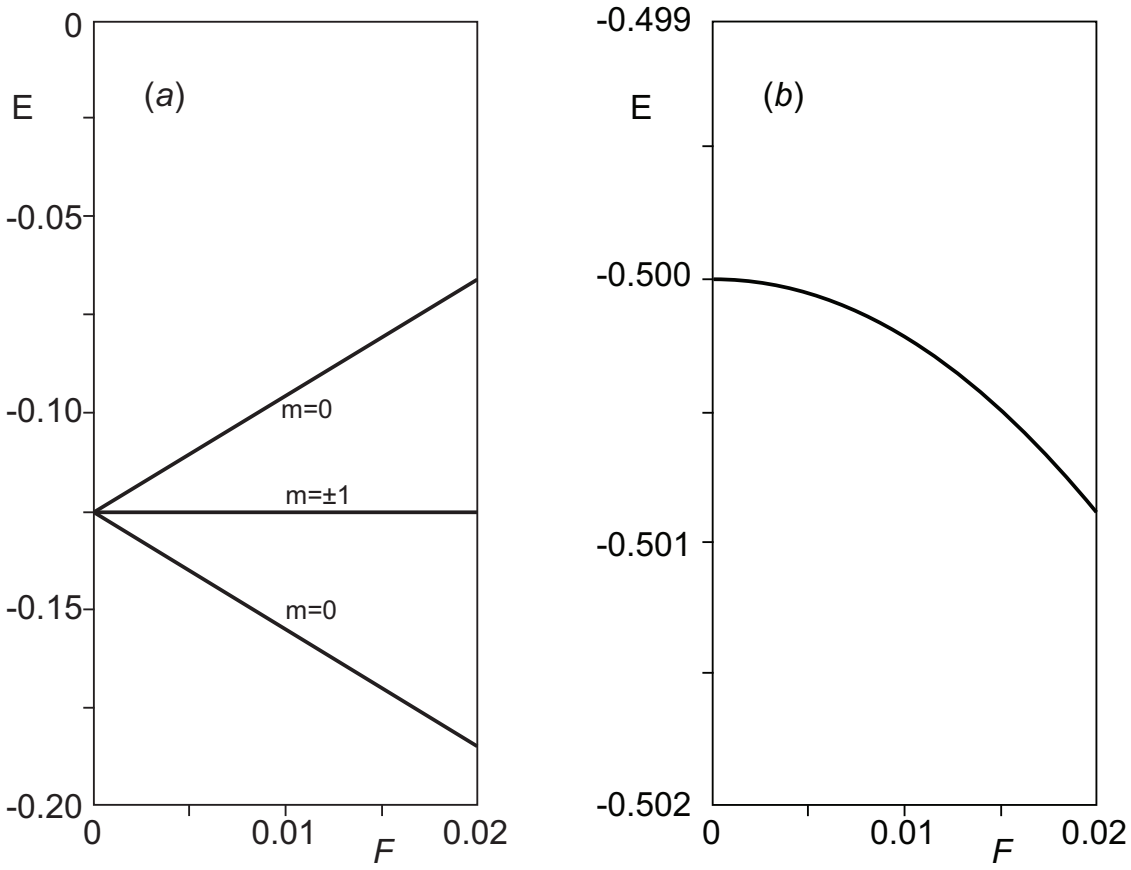
$$\beta_1{}^{(0)}(n_1)-\beta_1{}^{(0)}(n_1')=\varepsilon(n_1-n_1'). \tag{2.33}$$

Jednačine za β_2 su istog oblika, pri čemu je n_1 zamenjeno sa n_2.

Ukoliko iskoristimo vezu između energije i parametra ε, $E = -\varepsilon^2/2$, kao i relaciju (2.12) dobijamo

$$E^{(2)}_{n_1 n_2 m} = -\frac{F^2}{16} n^4 \left[17n^2 - 3(n_1 - n_2)^2 - 9m^2 + 19 \right], \tag{2.34}$$

što odgovara kvadratnom Štarkovom efektu. Za atom vodonika u osnovnom stanju formula (2.34) daje $E^{(2)} = -(9/4)F^2$ (videti sliku 2.1.b), odakle se dobija polarizabilnost ovog atoma $\alpha = 9/2$.



(a) Linearni Štarkov efekat za $n = 2$, degenerisana stanja [15] str.214.

(b) Kvadratni Štarkov efekat za vodonik u osnovnom stanju [15] str.214.

Slika 2.1: Linearni i kvadratni Štarkov efekat kod atoma vodonika.

2.2 *Štarkov pomak kod višeelektonskih atoma*

Štarkov efekat postoji i kod atoma sa više elektrona, međutim zbog odsustva degeneracije energetskih nivoa tu se javlja isključivo kvadratni Štarkov efekat (ili višeg reda). Štarkov pomak energije osnovnog stanja neutralnog sferno-simetričnog atoma pri malim vrednostima spoljašnjeg homogenog električnog polja $F \ll 1$ može se predstaviti u obliku Maklorenovog (Maclaurin) reda $\Delta E = -\alpha F^2/2! - \gamma F^4/4! - \cdots$, gde su α i γ dipolna polarizabilnost i druga dipolna hiperpolarizabilnost [16]. Vrednost polarizabilnosti može da varira za nekoliko redova veličine od atoma do atoma pošto indukovana polarizacija veoma zavisi od veličine elektronskih orbita valentnih elektrona. Ova zavisnost se može grubo povezati i sa vrednošću energije vezivanja valentnog elektrona E_B (koja se kod neutralnog atoma podudara sa njegovim jonizacionim potencijalom I_p). Pokazuje se da se kod većine atoma red veličine polarizabilnosti može proceniti uzimajući da je skalirana polarizabilnost $(2E_B)^2\alpha$ za taj atom reda veličine polarizabilnosti atoma vodonika ($\alpha = 9/2$). U tabeli 2.1 su dati jonizacioni potencijal, polarizabilnost i odgovarajuće skalirane vrednosti za nekoliko različitih atoma.

Tabela 2.1

broj elektrona	I_p(eV)	α	$\alpha(2E_B)^2$	$\gamma(2E_B)^5/12$
1 (H)	13.60	4.5	4.5	111.09375
2 (He)	24.59	1.382	4.51424	68.5
3 (Li)	5.39	164.39	25.8	-
4 (Be)	9.32	37.755	17.7	408
5 (B)	8.30	20.5	7.6	-
6 (C)	11.26	11.0	8.2	-
7 (N)	14.53	7.43	8.4	-
8 (O)	13.62	6.04	5.41	-
9 (F)	17.42	3.76	6.2	-
10 (Ne)	21.56	2.67	6.7	97
18 (Ar)	15.76	8.27	11.1	-
36 (Kr)	14.00	15.77	16.7	-
54 (Xe)	12.13	34.35	27.3	-

Za relativno lake atome skalirane polarizabilnosti su bliske onim za atom vodonika, izuzev za Li i Be. Skalirana polarizabilnost helijuma je skoro indentična kao kod vodonika. Njen rast sa povećanjem broja elektrona je određen strukturom atomskih ljuski. Helijum ima dodatni 1s elektron u odnosu na vodonik, tj. dva slična elektrona. S druge strane Li i Be imaju elektrone u 2s podljusci. Unutrašnji (1s) elektroni odbijaju ove elektrone dalje od uobičajnih položaja i polarizabilnost značajno raste.

2.3 *Stopa jonizacije atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju*

Stopa jonizacije (tj. verovatnoća jonizacije u jedinici vremena) atoma vodonika u osnovnom stanju pod uticajem slabog spoljašnjeg stacionarnog električnog polja ($F \ll 1$) može se odrediti računajući struju verovatnoće za elektron koji tuneliranjem kroz potencijalnu barijeru napušta atom [2]. Ako je uticaj polja dat izrazom (2.2) (u referenci [2] je $H' = Fz$) potencijalna barijera je smeštena duž ξ koordinate, a jonizaciji atoma odgovara nalaženje elektrona u oblasti velikih vrednosti koordinate ξ i malih vrednosti η. Prema tome, da bi se dobila stopa jonizacije potrebno je odrediti oblik talasne funkcije izlaznog elektrona pri velikim vrednostima ξ.

Talasna funkcija osnovnog stanja atoma vodonika van polja (u atomskim jedinicama) glasi

$$\psi_0 = \frac{e^{-r}}{\sqrt{\pi}}. \tag{2.35}$$

U paraboličkim koordinatama ova talasna funkcija ima oblik

$$\psi_0 = \frac{e^{-\frac{\xi+\eta}{2}}}{\sqrt{\pi}}. \tag{2.36}$$

Isti izraz daju jednačine (2.19) i (2.20) za $n_1 = n_2 = m = 0$. Potražimo sada talasnu funkciju najnižeg stanja atoma vodonika u oblasti velike vrednosti parametra ξ i malih η u prisustvu spoljašnjeg polja. Uvodeći smenu $\chi(\xi,\eta) = \sqrt{\xi}\psi(\xi,\eta)$ i uzimajući vrednosti $E = -1/2,\ m = 0$ i $\beta_1 = 1/2$ koje odgovaraju osnovnom stanju, jednačina (2.25) poprima oblik

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\xi^2} + \left[\frac{1}{2\xi} + \frac{1}{4\xi^2} + \frac{1}{4}F\xi - \frac{1}{4}\right]\chi = 0. \tag{2.37}$$

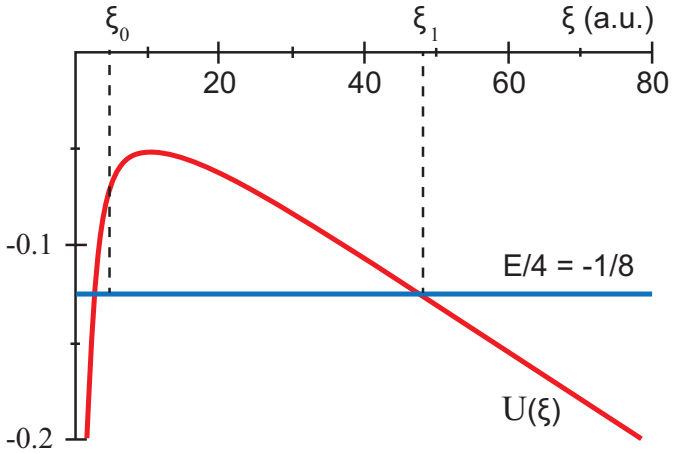
Neka je ξ_0 neka vrednost koordinate ξ koja je dovoljno velika da se nalazi unutar barijere, a dovoljno mala da je energija polja zanemarljiva. Sledi $1 \ll \xi_0 \ll \xi_1$, gde je ξ_1 vrednost koordinate ξ u izlaznoj tački barijere. U oblasti $\xi > \xi_0$ se može primeniti semiklasična (WKB) aproksimacija za talasnu funkciju (videti formule (50.2) u referenci [2]). Uzimajući u obzir da rešenje jednačine (2.37) mora u tački $\xi = \xi_0$ da zadovoljava granični uslov $\chi/\xi^{1/2} = \psi_0$, WKB talasna funkcija χ u oblasti izvan barijere (izlazni talas) ima oblik

$$\chi = \sqrt{\frac{\xi_0 |p_0|}{\pi p}} exp\left(-\frac{\eta + \xi_0}{2} + i\int_{\xi_0}^{\xi} p d\xi + i\frac{\pi}{4} \right), \tag{2.38}$$

gde je

$$p(\xi) = \sqrt{\frac{1}{2\xi} + \frac{1}{4\xi^2} + \frac{1}{4}F\xi - \frac{1}{4}}. \tag{2.39}$$

Uočimo da integral $\int_{\xi_0}^{\xi} p d\xi$ u eksponentu izraza (2.38) ima realni i imaginarni deo pošto je impuls p izvan barijere ($\xi > \xi_1$) realan, a unutar nje ($\xi_0 < \xi < \xi_1$) imaginaran.



Slika 2.2: Potencijalna barijera duž ξ koordinate ($U = -1/(4\xi) - 1/(8\xi^2) - F\xi/8$, $F = 0.02$). U tački ξ_0 se postavlja granični uslov koji povezuje izlazni talas i talasnu funkciju osnovnog stanja atoma vodonika ($\chi/\sqrt{\xi} = \psi_0$) dok je ξ_1 izlazna tačka barijere.

Za određivanje stope jonizacije biće nam potreban kvadrat modula od χ. Pošto imaginarni delovi eksponenta u izrazu (2.38) ne igraju nikakvu ulogu u $|\chi|^2$, sledi

$$|\chi|^2 = \frac{\xi_0 |p_0|}{\pi p} e^{-\eta - 2\int_{\xi_0}^{\xi_1} |p| d\xi - \xi_0}. \tag{2.40}$$

Vrednost koordinate ξ u izlaznoj tački barijere ξ_1 je određena uslovom $p(\xi_1) = 0$. U slučaju slabih polja ($F \ll 1$) je $\xi_1 \approx 1/F$. U oblasti $\xi \gg 1$ je približno $p = \sqrt{F\xi - 1}/2 + 1/(2\xi\sqrt{F\xi - 1})$ i (s obzirom da je $1 \ll \xi_0 \ll 1/F$) $|p_0| \equiv |p(\xi_0)| \approx 1/2$. Koristeći približni izraz za impuls, integral po ξ u (2.40) se može rešiti analitički, što daje

$$|\chi|^2 = \frac{2}{\pi p F} e^{-\frac{2}{3F} - \eta}. \tag{2.41}$$

Stopa jonizacije w je jednaka ukupnoj struji verovatnoće za elektron koji napušta barijeru. Pošto elektron u principu odlazi u pravcu polja (z-ose), a gustina struje verovatnoće se tada može napisati kao $j = |\psi|^2 v_z$, gde je v_z brzina elektrona u pravcu $z-$ose, ukupna struja se može izračunati kao integral od j kroz ravan normalnu na $z-$osu

$$w = \int_0^\infty |\psi|^2 v_z \, 2\pi\rho \, d\rho. \tag{2.42}$$

Ovde je $\rho = \sqrt{r^2 - z^2} = \sqrt{\xi\eta}$, $|\psi|^2 = |\chi|^2/\xi$, a $v_z = \sqrt{2(E-V)}$ je brzina elektrona po napuštanju barijere. Pošto je $E \approx -\frac{1}{2}$ i $V \approx 2U = -1/(2\xi) - 1/(4\xi^2) - F\xi/4$ (videti drugu od jednačina (77.12) u [2]) sledi $v_z \approx \sqrt{(-1 - 4U(\xi)} = 2p$. U ovoj oblasti ξ je mnogo veće od jedinice i sporo se menja dok su vrednosti promenljive η male i ona se menja brzo. Tada je $d\rho = d\left(\sqrt{\xi\eta}\right) \approx \frac{1}{2}\sqrt{\xi/\eta}\, d\eta$. Prema tome

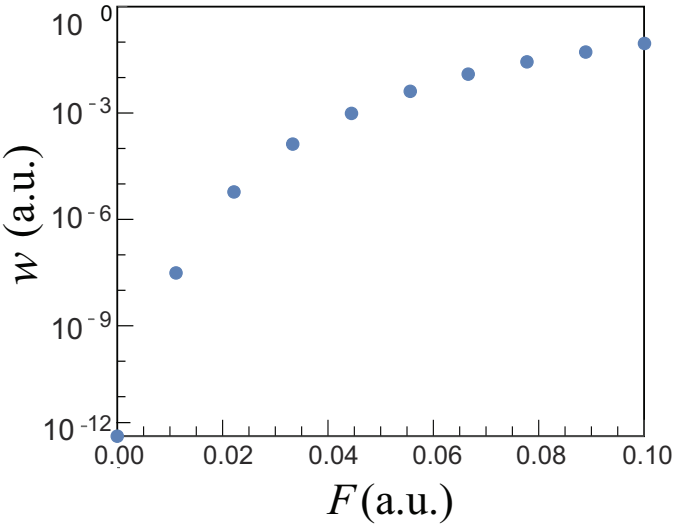
$$w = 2\pi \int_0^\infty |\chi|^2 p \, d\eta. \tag{2.43}$$

Zamenjujući izraz (2.41) u (2.43), nakon integracije po η, sledi

$$w = \frac{4}{F} e^{-\frac{2}{3F}}. \tag{2.44}$$

F	w
0.02	6.6765×10^{-13}
0.03	2.9782×10^{-8}
0.04	5.7777×10^{-6}
0.05	1.2957×10^{-4}
0.06	9.9636×10^{-4}
0.07	4.1766×10^{-3}
0.08	1.2018×10^{-2}
0.09	2.6966×10^{-2}
0.10	5.0905×10^{-2}

Tabela 2.2: Stopa jonizacije prema formuli (2.44) za nekoliko vrednosti jačine polja F.



Slika 2.3: Grafički prikaz rezultata zavisnosti w od F iz tabele 2.2. Sve vrednosti su date u atomskim jedinicama.

2.4 *Uopštenje formule za stopu jonizacije na druga stanja i atome. PPT i ADK formula*

Način na koji je izvedena stopa jonizacije za atom vodonika u električnom polju se može primeniti i na tzv. vodoniku slične atome, tj. pozitivne jone koji imaju samo jedan elektron (He^+, Li^{++}, itd.). Ako je Z naelektrisanje jezgra, izraz (2.44) se u opštava na

$$w = 4\frac{Z^5}{F}\exp\left(-\frac{2Z^3}{3F}\right). \tag{2.45}$$

Pošto je energija vezivanja elektrona u osnovnom stanju ovakvog jona $E_B = Z^2/2$, izraz (2.45) se može napisati i u obliku

$$w = 8E_B\frac{F_0}{F}\exp\left(-\frac{2F_0}{3F}\right), \tag{2.46}$$

gde je $F_0 = (2E_B)^{3/2}$.

Uopštenje ovog izraza na druga vodonična stanja su prvi razmatrali Smirnov (Smirnov) i Čibisov (Chibisov) [17], ali su korektnu formulu izveli tek Perelomov, Popov i Terentev [3]. Neka je $\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ rešenje Šredingerove jednačine za atom izvan polja koje opisuje stanje određeno kvantnim brojevima n,l,m. Kao i u slučaju osnovnog stanja atoma vodonika, osnovna ideja je da se ova talasna funkcija i WKB talasna funkcija glatko povežu u nekoj tački ξ_0 unutar barijere, tj. $1 \ll \kappa\xi_0 \ll F_0/F$, i na taj način odredi nepoznata konstanta koja figuriše u WKB funkciji. Ovde je $\kappa = (2E_B)^{1/2}$ i $F_0 = \kappa^3$, pri čemu je sada $E_B = Z^2/(2n^2)$ (dakle $\kappa = Z/n$). U ovoj oblasti radijalni deo talasne funkcije može biti predstavljen u svom asimptotskom obliku $R_{nl}(r) = C_{nl}\kappa^{3/2}(\kappa r)^{n-1}exp(-\kappa r)$, gde je $C_{nl} = (-1)^{n-l-1}2^n/\sqrt{n(n+l)!(n-l-1)!}$ [3]. Kako nas interesuje talasna funkcija u blizini z-ose, gde je ξ veliko i η malo, preeksponencijalni deo u radijalnom članu $R_{nl}(r)$ može biti napisan kao $r^{n-1} = (\xi/2)^{n-1}$. Slično kod sfernih harmonika $Y_{lm}(\vartheta,\varphi)$ glavna zavisnost je oblika $\left(1-\cos^2(\vartheta)\right)^{|m|/2} \sim (4\eta/\xi)^{|m|/2}$. Kao posledica toga talasna funkcija atoma (van polja) napisana u paraboličkim koordinatama u ovoj oblasti približno ima oblik

$$\psi_{nlm}(\xi,\eta,\varphi) = C_{nl}\kappa^{n+1/2}\frac{\xi^{n-|m|/2-1}}{2^{n-|m|-1}}e^{-\kappa\xi/2}\eta^{|m|/2}e^{-\kappa\eta/2}\times \\ \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}}\left[\frac{(l+|m|)!}{2^{|m|}|m|!(l-|m|)!}\right]e^{im\varphi}. \tag{2.47}$$

Član u zagradi je koeficijent asociranog Ležendrovog polinoma $P_l^{|m|}(x)$.

Zamenom (2.47) u Šredingerovu jednačinu u paraboličkim koordinatama, dobija se da su separacione konstante (2.29) oblika $\beta_2/\kappa = (|m|+1)/2$ i $\beta_1/\kappa = n-(|m|+1)/2$. U sledećem koraku se talasna funkcija (2.47) glatko povezuje sa WKB talasnom funkcijom i tako određuje konstanta koja figuriše u ovoj drugoj. Analogna procedura kao u slučaju osnovnog stanja atoma vodonika daje stopu jonizacije za proizvoljno početno vodonično stanje [3]

$$w = |C_{nl}|^2 E_B \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|}|m|!(l-|m|)!}\left(\frac{2F_0}{F}\right)^{2n-|m|-1}\exp\left(-\frac{2F_0}{3F}\right), \tag{2.48}$$

pri čemu je $E_B = Z^2/(2n^2)$, $F_0 = (2E_B)^{3/2}$ i

$$|C_{nl}|^2 = \frac{2^{2n}}{n(n+l)!(n-l-1)!}. \tag{2.49}$$

Kod većine atoma koji nisu vodonikovog tipa proces jonizacije pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja može se opisati na sličan način kao kod vodoniku sličnih atoma. Ako je Z ukupno naelektrisanje atomskog ostatka nakon jonizacije, onda se energija vezivanja elektrona (koji pri jonizaciji biva izbačen) može napisati u obliku $E_B = Z^2/2n^{*2}$, gde je n^* tzv. **efektivni glavni kvantni broj**. Ovaj broj za razliku od glavnog kvantnog broja n nije ceo, a razlika $\mu = n - n^*$ je poznata kao **kvantni defekt**. Zamenjujući u formuli (2.48) glavni kvantni broj odgovarajućim efektivnim $n \to n^* = Z/\sqrt{2E_B}$ i slično za orbitalni kvantni broj $l \to l^* = n_0^* - 1$, gde je n_0^* efektivni glavni kvantni broj najnižeg stanja za orbitalni kvantni broj l, dobija se izraz za stopu jonizacije za proizvoljni (nevodonični) atom

$$w = |C_{n^*l^*}|^2 E_B \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{2^{|m|}|m|!(l-|m|)!}\left(\frac{2F_0}{F}\right)^{2n^*-|m|-1}\exp\left(-\frac{2F_0}{3F}\right). \tag{2.50}$$

Formulu (2.50) (i (2.48) kao njen specijalni slučaj) su prvi dobili Perelomov, Popov i Terentev (PPT formula) [3]. Konstanta $|C_{n^*l^*}|^2$ je za vodoniku slične atome data izrazom (2.49), dok se u opštem slučaju određuje kao kvadrat modula koeficijenta atomske talasne funkcije u asimptotskoj oblasti $\kappa r \gg 1$. Ovi koeficijenti se mogu naći u priručnicima referentnih podatka za atome i jone [18]. Amosov, Delone i Krainov [4] su predložili sledeće uopštenje izraza (2.49) za nevodonične atome

$$|C_{n^*l^*}|^2 = \frac{2^{2n^*}}{n^*\Gamma(n^*+l^*+1)\Gamma(n^*-l^*)}, \tag{2.51}$$

gde je $\Gamma(x)$ gama funkcija. Formula (2.50) uz izraz (2.51) se obično naziva Amosov-Delone-Krainov (ADK) formula. U formuli (2.51) se u slučaju velikih kvantnih brojeva može primeniti Stirlingova (Stirling) aproksimacija za faktorijele tako da se umesto nje često koristi izraz [4]

$$|C_{n^*l^*}|^2 = \left(\frac{4e^2}{n^{*2}-l^{*2}}\right)^{n^*} \left(\frac{n^*+l^*}{n^*-l^*}\right)^{l^*+1/2} \frac{1}{2\pi n^*}. \tag{2.52}$$

3 Metod kompleksne rotacije

3.1 *Osnovne ideje*

Kao što smo pomenuli u uvodu, rezonantna stanja se mogu tretirati kao svojstvena stanja hamiltonijana koja, pošto se asimptotski ponašaju kao odlazeći talas, nisu kvadratno-integrabilna i koja odgovaraju kompleksnim vrednostima svojstvenih energija. Ako je H hamiltonijan posmatranog sistema, a $\psi(\vec{r})$ talasna funkcija nekog rezonantnog stanja, onda je

$$H\psi(\vec{r}) = E_{res}\psi(\vec{r}), \tag{3.1}$$

gde je E_{res} odgovarajuća kompleksna svojstvena energija. Metod kompleksne rotacije omogućava određivanje ovakvih rešenja svojstvenog problema (3.1). Osnovna ideja metoda je da se talasna funkcija rezonantnog stanja primenom transformacije

$$r \to re^{i\theta}, \tag{3.2}$$

gde je θ realan i pozitivan parameter, načini kvadratno-integrabilnom. Uvedimo operator kompleksne rotacije $R(\theta)$ na sledeći način [19]

$$R(\theta)\psi(\vec{r}) \equiv \psi(\vec{r}e^{i\theta}) \equiv \psi_\theta(\vec{r}). \tag{3.3}$$

Delujući ovim operatorom na obe strane jednačine (3.1) sledi da je rotirana talasna funkcija $\psi_\theta(\vec{r})$ rešenje svojstvenog problema

$$H_\theta\psi_\theta(\vec{r}) = E_{res}\psi_\theta(\vec{r}), \tag{3.4}$$

gde je

$$H_\theta = R(\theta)HR^{-1}(\theta) \tag{3.5}$$

tzv. (kompleksno) rotirani hamiltonijan. Za razliku od originalnog hamiltonijana rotirani hamiltonijan nije ermitski operator (sem u trivijalnom slučaju $\theta = 0$ kada se H_θ svodi na H). Međutim, bez obzira na to, ako pri nekoj vrednosti ugla θ rotirana talasna funkcija $\psi_\theta(\vec{r})$ postaje kvadratno-integrabilna, svojstveni problem (3.4) se može rešiti nekim standardnim metodom (npr. dijagonalizacijom rotiranog hamiltonijana u pogodnom bazisu).

Metod kompleksne rotacije je posebno pogodan za računanje rezonantnih stanja kod sistema sa Kulonovom interakcijom pošto se tada potencijalna energija V skalira kao $V_\theta = Ve^{-i\theta}$. S druge strane, pošto se pri transformaciji (3.2) operator impulsa transformiše kao

$$\vec{p} \to \vec{p}e^{-i\theta}, \tag{3.6}$$

operator kinetičke energije $T = \Sigma_j p_j^2/2$ se skalira kao $T_\theta = Te^{-2i\theta}$. Prema tome, ako je $H = T + V$ hamiltonijan nekog kulonskog sistema, rotirani hamiltonijan će biti oblika

$$H_\theta = Te^{-2i\theta} + Ve^{-i\theta}. \tag{3.7}$$

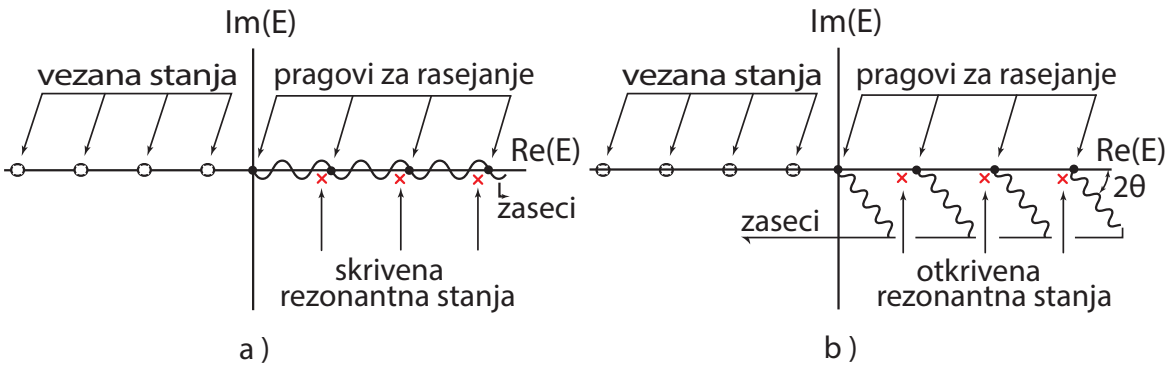
3.2 *Energetski spektar hamiltonijana i polovi matrice rasejanja*

Razmotrimo spektar hamiltonijana pre i nakon rotacije. Spektar nerotiranog hamiltonijana je direktno određen položajem polova matrice rasejanja (S-matrice) u ravni kompleksnog impulsa (k-ravan) odnosno kompleksne energije. Ova matrica predstavlja unitarni operator koji prevodi sistem iz asimptotskog slobodnog stanja pre sudara ψ_i u asimptotsko slobodno stanje nakon sudara ψ_f. Kvadrat modula matričnih elemenata ovog operatora $\left|\left\langle \psi_f \left| S \right| \psi_i \right\rangle\right|^2$ je proporcionalan eksperimentalno detektabilnim veličinama, kao što je diferencijalni efikasni presek, odnosno verovatnoći prelaza iz inicijalnog u finalno stanje. Objašnjenje takozvanog rezonantnog rasejanja se može dobiti analizom osobina S-matrice. Postoje tri odvojena dela spektra koja su ovde od značaja (slika 3.1.a):

1. Polovi koji odgovaraju vezanim stanjima (ukoliko postoje) locirani su na negativnom delu realne ose energetske ravni (beli krugovi);

2. Skup zaseka (talasaste linije) se prostiru od elastičnih i neelastičnih pragova (crni krugovi) pa sve do beskonačnosti u pozitivnom smeru realne energetske ose. Pri tome se (npr. u jednokanalnom slučaju) gornja polovina k-ravni preslikava na fizički deo Rimanove (Riemann) energetske površi (tzv. prvi energetski list), dok se donja polovina k-ravni preslikava na nefizički deo Rimanove energetske površi (drugi energetski list);

3. Polovi koji odgovaraju rezonantnim stanjima se nalaze u blizini zaseka i skriveni su u višim delovima Rimanove površi.



Slika 3.1: Spektar H i H_θ u energetskoj ravni.

Da bi se rezonantni polovi locirali potrebno je izvršiti analitički prelaz sa fizičke oblasti rasejanja na nefizičku Rimanovu površ. Kompleksna rotacija koordinata se može posmatrati kao jedan takav analitički prelaz. Nakon kompleksne rotacije spektar hamiltonijana se transformiše na sledeći način (slika 3.1.b):

1. Polovi vezanih stanja ostaju neizmenjeni;

2. Zaseci su sada rotirani za ugao 2θ u odnosu na realnu osu u smeru kazaljke na časovniku;

3. Rezonantni polovi su otkriveni u odnosu na zaseke ukoliko je ugao rotiranja veći od $\frac{1}{2}Arg(E_{res})$, gde je E_{res} kompleksna energija rezonance, t.j.

$$E_{res} = E - i\frac{\Gamma}{2} = |E_{res}|\, e^{-i\beta}. \tag{3.8}$$

Ovde je β fazni faktor kompleksne energije, a E i Γ su pozicija odnosno širina rezonance. Matematički dokaz navedenih osobina izveli su Agiler (Aguiler), Balslev (Balslev) i Kombes (Kombes) u radovima [20, 21]. Na slici 3.1 je prikazana promena energetskog spektra pri transformaciji $\vec{r} \to \vec{r}e^{i\theta}$. Deo (a) na slici odgovara spektru nerotiranog hamiltonijana. Rezonantna stanja su ovde maskirana kontinualnim stanjima rasejanja (talasasta kriva). Deo (b) prikazuje spektar rotiranog hamiltonijana. Primenom date transformacije zaseci se rotiraju za ugao 2θ, dok vezana stanja, jonizacioni pragovi i rezonantna stanja ostaju invarijantni.

3.3 *Tehnika računanja (metod stabilizacije i kompleksne trajektorije)*

Prvi korak kod primene metoda kompleksne rotacije je odabir optimalne talasne funkcije koja treba da opiše traženo rezonantno stanje. Ova funkcija se najčešće zadaje u obliku razvoja po nekom bazisu koji mora da bude kompletan u smislu da pokriva pored diskretnog i kontinualni deo spektra. Bazne funkcije u principu zavise od jednog ili više parametara čijim se variranjem dolazi do optimalne talasne funkcije. U tu svrhu može se iskoristiti metod stabilizacije [22, 23]. Za neko izabrano θ traži se tzv. plato stabilizacije, tj. interval varijacionog parametra gde se kompleksna svojstvena energija koja odgovara traženom rezonantnom stanju najsporije menja. Ovaj metod se oslanja na činjenicu da rezonantna stanja imaju veću amplitudu u unutrašnjoj oblasti u poređenju sa stanjima rasejanja, tj. rezonantna stanja su bolje lokalizovana. Posledica ovoga je ta da je rezonantna talasna funkcija manje osetljiva na promenu nekih parametara, dok se talasna funkcija stanja rasejanja menja intenzivnije.

U sledećem koraku primenjujemo metod kompleksne rotacije na platou stabilizacije. Za neku vrednost varijacionog parametra na platou varira se ugao θ, čime se dobija tzv. kompleksna (ili θ) trajektorija $(Re[E_{res}(\theta)], Im[E_{res}(\theta)])$, a zatim se izabere vrednost ugla $\theta = \theta_{opt}$ gde se svojstvena vrednost kompleksne energije E_{res} (θ) najsporije menja (tj. gde su tačke trajektorije najgušće). Tako se dobija stacionarna tačka variranja koja odgovara kompleksnoj svojstvenoj vrednosti $E_{res} = E_{res}$ (θ_{opt}). Matematički zapisano stacionarna tačka je određena uslovima

$$\left(\partial \left|E_{res}\right| / \partial \alpha\right)_{\alpha=\alpha_{opt}} = 0, \tag{3.9}$$

$$\left(\partial \left|E_{res}\right| / \partial \theta\right)_{\theta=\theta_{opt}} = 0, \tag{3.10}$$

gde je α varijacioni parametar. U većini proračuna na malim sistemima veoma tačni rezultati se dobijaju koristeći ova dva uslova kao i uobičajni uslov za konvergenciju uzimajući u obzir red razvoja N

$$\left(\partial \left|E_{res}\right| / \partial N\right)_{\theta=\theta_{opt},\alpha=\alpha_{opt}} = 0. \tag{3.11}$$

Uočimo da ovaj postupak ima sličnosti sa Rejli-Ritcovom varijacionom metodom za računanje energija vezanih stanja, s tom razlikom što ovde stacionarna tačka ne odgovara minimumu energije, osim u specijalnom slučaju kada je $\theta = 0$, tj. kada su svojstvene energije realne. Ukoliko metod konvergira, osim što je na mestima gde su locirani rezonantni polovi promena kompleksne energije u funkciji ugla θ minimalna, u njihovoj blizini takođe različite kompleksne trajektorije konvergiraju jedna drugoj.

3.4 *Kompleksni svojstveni problem*

Rešavanje svojstvenog problema (3.4) se načešće vrši dijagonalizacijom rotiranog hamiltonijana u nekom pogodnom bazisu ϕ_j. Kao što smo već pomenuli ovaj bazis mora da bude kompletan u smislu da pokriva i diskretni i kontinualni deo spektra hamiltonijana. Neka je

$$\psi_\theta = \sum_j c_j \phi_j \tag{3.12}$$

razvoj probne talasne funkcije ψ_θ u tom bazisu.

Razmotrimo prvo slučaj ortonormiranog bazisa. Smenom (3.12) u (3.4) i skalarnim množenjem proizvoljnim elementom bazisa ϕ_i sledi

$$\langle \phi_i | H_\theta - E | \psi_\theta \rangle = \sum_j c_j (H^\theta_{ij} - \delta_{ij} E) = 0, \tag{3.13}$$

gde je $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ i

$$H^\theta_{ij} = \langle \phi_i | H_\theta | \phi_j \rangle . \tag{3.14}$$

Ovde radi kraćeg zapisa kompleksne svojstvene energije obeležavamo sa E. U matričnoj notaciji sistem linearnih jednačina (3.13) postaje

$$H(\theta) X(\theta) = E(\theta) I X(\theta), \tag{3.15}$$

gde je $H(\theta)$ matrica rotiranog hamiltonijana u izabranom bazisu, I jedinična matrica, a $X(\theta)$ matrice kolone sa koeficijentima c_j. Pošto se svojstvena vrednost E menja sa promenom ugla θ, jasno je da će i koeficijenti c_j, odnosno cela matrica kolona $X(\theta)$ koja odgovara toj svojstvenoj vrednosti, zavisiti od θ.

Kompleksni svojstveni problem može biti rešen na primer redukovanjem matrice H na gornju Hesenbergovu (Hessenberg) formu [24], i ceo energetski spektar može biti dobijen u jednoj dijagonalizaciji. Ponavljajući dijagonalizaciju za različite vrednosti ugla θ dobijamo mogućnost da ispitamo konvergentno ponašanje celokupnog spektra svojstvenih vrednosti u funkciji promene ugla θ. Prednost ovakvog pristupa je mogućnost da se više rezonantnih stanja ispituje istovremeno u okviru istog svojstvenog spektra. Glavnih nedostatak je da veličina matrica koje figurišu u svojstvenom problemu mora iz tehničkih razloga da bude ograničena.

U sučaju kada se probna talasna funkcija razvija po nekom neortogonalnom bazisu (što je čest slučaj kada bazis pokriva i kontinualni deo spektra) dolazi do modifikacije svojstvenog problema (3.13). U tom slučaju se dobija ***uopšteni kompleksni svojstveni problem***

$$\sum_j c_j (H_{ij}^{\theta} - S_{ij}E) = 0, \tag{3.16}$$

gde su $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ uobičajni matrični elementi prepokrivanja. U matričnoj notaciji (3.16) postaje

$$H(\theta)X(\theta) = E(\theta)SX(\theta). \tag{3.17}$$

Svođenje uopštenog svojstvenog problema (3.17) na formu (3.15) može se ostvariti množenjem (3.17) inverznom matricom S^{-1} matrice S. Jednačina (3.17) postaje

$$S^{-1}H(\theta)X(\theta) \equiv H'(\theta)X(\theta) = E(\theta)X(\theta). \tag{3.18}$$

Ovakav proizvod, međutim, može dovesti do određenih nestabilnosti, pogotovu kada su dimenzije kompleksnog svojstvenog problema izuzetno velike. Još jedna procedura koja se često koristi a koja je numerički stabilnija je ***metod dekompozicije***. Pretpostavljajući da se u računu koriste realne funkcije, matrica S se može napisati kao proizvod gornje trouglaste matrice A i njene transponovane A^T , t.j.

$$S = A^T A. \tag{3.19}$$

Stavljajući $I = A^{-1}A$ između $H(\theta)$ i $X(\theta)$ sa leve strane (3.18) dobijamo

$$H(\theta)A^{-1}AX(\theta) = E(\theta)A^T AX(\theta). \tag{3.20}$$

Kako je $E(\theta)$ dijagonalna matrica, jednačina (3.20) se može transformisati na formu (3.15), t.j.

$$B(\theta)Y(\theta) = E(\theta)Y(\theta), \tag{3.21}$$

gde su $Y(\theta) = AX(\theta)$ i $B(\theta) = \left(A^T\right)^{-1} H(\theta)A^{-1} = \left(A^{-1}\right)^T H(\theta)A^{-1}$ simetrične ali ne i ermitske matrice.

Ovde ćemo koristiti dva načina za rešavanje svojstvenog problema - QR i Jakobiev (Jacobi) algoritam koji su razvijeni tokom šezdesetih godina u programskom jeziku FORTRAN. Skup procedura i podprograma LAPAK se intenzivno koristi u okviru fizike i postoje njihove adaptacije na druge programske jezike.

4 Šturmijanski bazis

4.1 *Istorijska pozadina*

Šturmijani su dobili naziv prema Šturm-Liuvilovoj teoriji, oblasti matematike koju su postavili Šarl Fransoa Šturm (Jacques Charles Francois Sturm) i Žozef Liuvil (Joseph Liouville). Šturm-Liuvilove jednačine možemo napisati u obliku:

$$\left[\frac{d}{dr}\left(p(r)\frac{d}{dr}\right)-q(r)+\lambda_n w(r)\right]u_n(r)=0, \quad n=1,2,\dots, \tag{4.1}$$

gde su $p(r)$, $q(r)$ i $w(r)$ kontinualne funkcije realnog parametra r. Takođe $p(r)$ ima prvi izvod $p^{'}(r)$ kao neprekidnu funkciju realnog parametra r.

Ako su $p(r)>0$ i $w(r)>0$ u intervalu $a<r<b$ i ako za rešenja Šturm-Liuvilovih jednačina važe granični uslovi

$$\begin{aligned} u_n(a)\cos\alpha - p(a)\,u_n^{'}(a)\sin\alpha &= 0, \qquad 0<\alpha<\pi,\\ u_n(b)\cos\beta - p(b)\,u_n^{'}(b)\sin\beta &= 0, \qquad 0<\beta<\pi, \end{aligned} \tag{4.2}$$

može se pokazati da važi

$$\left(\lambda_{n'}^{*}-\lambda_n\right)\int_a^b u_{n'}^{*}(r)\,w(r)\,u_n(r)\,dr=0. \tag{4.3}$$

Iz jednačine (4.3) se može videti da su svojstvene vrednosti λ_n realne, a da su svojstvene funkcije koje odgovaraju različitim svojstvenim vrednostima ortogonalne ako se njihov unutrašnji proizvod definiše u obliku

$$\int_a^b u_{n'}^{*}(r)\,w(r)\,u_n(r)\,dr=0 \qquad \text{ako je} \qquad \lambda_{n'}^{*}\neq\lambda_n, \tag{4.4}$$

gde je $w(r)$ težinski faktor. Ukoliko su gore pomenuti uslovi zadovoljeni, može se pokazati da su svojstvene vrednosti poređane na sledeći način

$$\lambda_1<\lambda_2<\lambda_3<\cdots<\lambda_n<\cdots\to\infty. \tag{4.5}$$

Svaka svojstvena vrednost λ_n je jednoznačno povezana sa svojstvenom funkcijom $u_n(r)$ koja ima tačno $n-1$ nula u oblasti $a<r<b$.

Svojstvene funkcije $u_n(r)$ se mogu normirati na sledeći način

$$\int_a^b u_{n'}^*(r)\, w(r)\, u_n(r)\, dr = \delta_{n',n} \tag{4.6}$$

tako da formiraju ortonormirani bazis u Hilbertovom (Hilbert) prostoru sa težinskom funkcijom $w(r)$. Sve obične diferencijalne jednačine drugog reda se mogu transformisati u Štum-Liuvilovu jednačinu.

4.2 *Šturmijani i kvantna teorija*

Jedan od prvih uspeha kvantne teorije je bilo dobijanje egzaktnog rešenja Šredingerove jednačine za atome vodonikovog tipa. Bilo je prirodno probati da se ove orbitale iskoriste kao gradivni elementi za talasne funkcije kompleksnijih atoma. Međutim, ubrzo se uvidelo da tačno predstavljanje talasnih funkcija npr. atoma helijumovog tipa nije moguće ukoliko je bazis konstruisan isključivo od orbitala vodonikovog tipa bez uključivanja kontinualnih stanja. Ova dilema je navela Holoina, Šula i Lovdina da 1959. godine uvedu radijalne talasne funkcije oblika [25]

$$R_{n,l}(r) = \frac{u_{n,l}(r)}{r}, \tag{4.7}$$

gde $u_{n,l}(r)$ zadovoljavaju jednačinu

$$\left[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{k^2}{2} + \frac{kn}{r}\right] u_{n,l}(r) = 0, \qquad n = 1,2,3,\ \ldots \tag{4.8}$$

Ovde k ima istu vrednost za sve elemente bazisa. Šul i Lovdin su pokazali da se korektna reprezentacija može postići koristeći radijalne funkcije ovog tipa bez uključivanja kontinuma. Naziv "***šturmijani***" za ove funkcije dao je Rotenberg (Rotenberg) naglašavajući njihovu vezu sa Šturm-Liuvilovom teorijom. Koristeći smene

$$\begin{aligned} p(r) &\to 1/2, \\ q(r) &\to \frac{k^2}{2} + \frac{l(l+1)}{2r^2}, \\ \lambda_n w(r) &\to \frac{kn}{r}, \end{aligned} \tag{4.9}$$

Šturm-Liuvilova jednačina se svodi na jednačinu (4.8).

Šturm-Liuvilova jednačina je dovoljno fleksibilna da se njome može predstaviti i standardni tip svojstvenog problema u kvantnoj mehanici, gde su svojstvene vrednosti λ_n povezane sa energijom, kao i tzv. "konjugovani svojstveni problem", gde svojstvene vrednosti λ_n predstavljaju težinske faktore sa kojima je potencijalna energija pomnožena sa ciljem da sva rešenja odgovaraju određenoj energiji E.

4.3 *Jednoelektronski kulonski šturmijani*

Rotenberg je definisao šturmijane kao rešenja jednačine [25]

$$\left[\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E - \lambda_{n,l} V_0(r)\right] u_{n,l}(r) = 0 \tag{4.10}$$

za bilo koje $V_0(r)$ koje je negativno u oblasti $a < r < b$. Za skup šturmijana koje su koristili Šul i Lovdin članovi $E - \lambda_{n,l} V_0(r)$ su oblika kao u jednačini (4.8) a bazisi ovog tipa se nazivaju "***kulonski šturmijani***". Jednoelektronski kulonski šturmijani imaju identičnu formu kao orbitale vodonikovog tipa, izuzev što je faktor Z/n koji se javlja u vodoničnim radijalnim funkcijama zamenjujen sa k, koji je isti za sve članove bazisa. Jednoelektronski kulonski šturmijani se mogu predstaviti u obliku

$$\chi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \tag{4.11}$$

gde su $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sferni harmonici, dok je radijalna funkcija oblika

$$R_{nl}(r) = N_{nl} (2kr)^l e^{-kr} {}_1F_1(l+1-n; 2l+2; 2kr) \tag{4.12}$$

sa

$$N_{nl} = \frac{2k^{\frac{3}{2}}}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{n(n-l-1)!}}. \tag{4.13}$$

Ovde je ${}_1F_1(a;b;x)$ je konfluentna hipergeometrijska funkcija prve vrste

$${}_1F_1(a;b;x) \equiv \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(a)_q}{(b)_q} \frac{x^q}{q!} = 1 + \frac{a}{b}x + \frac{a(a+1)}{2b(b+1)}x^2 + \cdots \tag{4.14}$$

Ona je na sledeći način povezana sa uopštenim Lagerovim polinomima [26]

$$L_n^{\alpha}(x) = \frac{(\alpha+1)\cdots(\alpha+n)}{n!} {}_1F_1(-n; \alpha+1; x). \tag{4.15}$$

Nakon smena $n \to n-l-1$ i $\alpha \to 2l+1$ sledi

$$L_{n-l-1}^{2l+1}(x) = \frac{(n+l)!}{(2l+1)!\,(n-l-1)!}\,{}_1F_1\,(l+1-n;2l+2;x) \tag{4.16}$$

tako da se kulonski šturmijani konačno mogu napisati u obliku

$$\chi_{nlm}^{(k)}(\vec{r}) = 2k^{3/2}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n\,(n+l)!}}(2kr)^l e^{-kr} L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,. \tag{4.17}$$

Kako kulonski šturmijani imaju istu formu kao i orbitale vodonikovog tipa uz zamenu Z/n sa k, sledi da oni moraju da zadovoljavaju Šredingerovu jednačinu za vodoniku sličan sistem sa ovom istom zamenom. U atomskim jedinicama ova jednačina glasi

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}k^2 - \frac{nk}{r}\right]\chi_{nlm}(\vec{r}) = 0. \tag{4.18}$$

Za neki drugi element ovog bazisa imamo

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}k^2 - \frac{n'k}{r}\right]\chi_{n'l'm'}(\vec{r}) = 0. \tag{4.19}$$

Iz jednačina (4.18) i (4.19) se dobijaju sledeće relacije

$$\int d^3\vec{r}\,\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}k^2\right]\chi_{nlm}(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}\,\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\,\frac{nk}{r}\chi_{nlm}(\vec{r})\,, \tag{4.20}$$

i

$$\int d^3\vec{r}\,\chi_{nlm}(\vec{r})\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}k^2\right]\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}\,\chi_{nlm}(\vec{r})\,\frac{n'k}{r}\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\,. \tag{4.21}$$

Ukoliko jednačine (4.20) i (4.21) oduzmemo, koristeći ermitivnost Laplasovog (Laplace) operatora dobijamo

$$(n-n')\int d^3\vec{r}\,\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\,\frac{1}{r}\chi_{nlm}(\vec{r}) = 0, \tag{4.22}$$

odnosno

$$\int d^3\vec{r}\,\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\,\frac{1}{r}\chi_{nlm}(\vec{r}) = 0 \quad \text{ako je} \quad n \neq n'. \tag{4.23}$$

Konačno, koristeći činjenicu da orbitale vodonikovog tipa zadovoljavaju teoremu Virijala, kao i to da su sferni harmonici međusobno ortogonalni, dobijamo

$$\int d^3\vec{r}\,\chi_{n'l'm'}^*(\vec{r})\,\frac{1}{r}\chi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{k}{n}\delta_{n'n}\delta_{l'l}\delta_{m'm}, \tag{4.24}$$

što predstavlja relaciju ortonormiranosti za bazis kulonskih šturmijana sa Kulonovim potencijalom kao težinskim faktorom.

5 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma vodonika u električnom polju metodom kompleksne rotacije

U ovom poglavlju ćemo proučavati jonizaciju atoma vodonika iz osnovnog stanja pod uticajem spoljašnjeg statičkog električnog polja koristeći metod kompleksne rotacije. Za razliku od analitičkog prilaza opisanog u poglavlju 2 gde su energija najnižeg stanja E i stopa jonizacije w kao funkcije jačine spoljašnjeg polja računate odvojeno, ovde ćemo ove veličine odrediti računajući kompleksnu energiju $E_{res} = E - i\Gamma/2$ najnižeg stanja ovog sistema koje zbog prisustva polja ima rezonantni karakter. Pošto se talasna funkcija rezonantnog stanja u asimptotskoj oblasti menja sa vremenom kao $\psi \sim \exp[-(i/\hbar)E_{res}t]$, gustina verovatnoće nalaženja elektrona u toj oblasti opada eksponencijalno kao $|\psi|^2 \sim \exp(-\Gamma t/\hbar)$. Prema tome, stopa jonizacije je proporcionalna širini rezonantnog stanja

$$w = \frac{\Gamma}{\hbar}. \tag{5.1}$$

S obzirom da smo usvojili atomski sistem jedinica gde je $\hbar = 1$, u daljem tekstu ćemo pisati $w = \Gamma$.

Uzimajući, kao i pre, da je spoljašnje statičko polje F usmereno u negativnom smeru duž z-ose, hamiltonijan ovog sistema se može napisati u obliku

$$H = T + V_C + V_F, \tag{5.2}$$

gde su $T = p^2/2$, $V_C = -1/r$ i $V_F = -Fz$ operator kinetičke energije elektrona, Kulonov potencijal jezgra i član koji određuje uticaj spoljašnjeg polja na elektron.

U poglavlju 3 smo videli da se kompleksne svojstvene energije hamiltonijana koje odgovaraju rezonantnim stanjima dobijaju rešavanjem kompleksnog svojstvenog problema odgovarajućeg rotiranog hamiltonijana H_θ i nalaženjem optimalne vrednosti ugla θ pomoću uslova (3.10). Suma prva dva člana u hamiltonijanu (5.2) nakon kompleksne rotacije uzima oblik (3.7) dok treći član prelazi u $V_F^\theta = V_F e^{i\theta}$. Svojstveni problem ovako dobijenog rotiranog hamiltonijana H_θ ćemo rešavati dijagonalizacijom u šturmijanskom bazisu. U prethodnom poglavlju smo videli da ovaj bazis nije ortogonalan što znači da ćemo imati uopšteni svojstveni problem (izrazi (3.16), (3.17)).

Pošto šturmijanski bazis zavisi od prametra k, dobijene kompleksne svojstvene energije će zavisiti od dva parametra: k i θ. Kao što je objašnjeno u poglavlju 3, kompleksna svojstvena energija koja odgovara traženom rezonantnom stanju se dobija variranjem ovih parametara dok ne budu zadovoljeni uslovi stacionarnosti (3.9), (3.10) i (3.11).

Pre nego što pređemo na rešavanje svojstvenog problema od H_θ potrebno je odrediti matrične elemente koji se pojavljuju u jednačini (3.16). Videćemo da je sve matrične elemente u šturmijanskom bazisu moguće predstaviti u analitičkom obliku što značajno pojednostavljuje numerički postupak dijagonalizacije. Neki od rezultata predstavljenih u ovom poglavlju su publikovani u referenci [11].

5.1 *Računanje matričnih elemenata*

5.1.1 *Matrični elementi prepokrivanja*

Koristeći bazis jednoelektronskih kulonskih šturnijana (4.17), matrični elementi prepokrivanja (skalarni proizvodi baznih funkcija) u jednačini (3.16) glase

$$S_{ij} = \left\langle \chi_i^{(k)} \,\middle|\, \chi_j^{(k)} \right\rangle . \tag{5.3}$$

Indeksi i i j koji prebrojavaju bazne funkcije ovde zamenjuju skupove od tri indeksa koji karakterišu kulonske šturmijane: $\{n^{'},l^{'},m^{'}\} \to i$, $\{n,l,m\} \to j$. Zamenjujući izraze (4.17) za bazne funkcije u izraz (5.3) dobijamo

$$\begin{aligned} S_{ij} = 4k^3 \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n\,(n+l)!}} \int_\Omega Y^*_{l'm'}(\vartheta,\varphi)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, d\Omega \\ \times \int_0^\infty dr r^2 (2kr)^{l'} (2kr)^{l} e^{-2kr} L^{2l'+1}_{n'-l'-1}(2kr)\, L^{2l+1}_{n-l-1}(2kr) . \end{aligned} \tag{5.4}$$

Na osnovu uslova ortonormiranosti sfernih harmonika

$$\int_\Omega Y^*_{l'm'}(\vartheta,\varphi)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, d\Omega = \delta_{l'l}\delta_{m'm} \tag{5.5}$$

sledi da su svi matrični elementi matrice prepokrivanja nule za koje nisu ispunjeni uslovi

$$l' = l \ \text{ i } \ m' = m. \tag{5.6}$$

Da bismo radijalni deo izraza (5.4) pojednostavili uvešćemo sledeće smene

$$x = 2kr \ , \ \alpha = 2l+1 \ , \ u = n'-l-1 \ , \ v = n-l-1 \tag{5.7}$$

i konstantu

$$N = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{(n'-l-1)!}{n'\,(n'+l)!}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n\,(n+l)!}}. \tag{5.8}$$

Nakon sređivanja, radijalni deo izraza (5.4) postaje

$$S^R_{ij} = N\int_0^\infty x^{\alpha+1}e^{-x}L^\alpha_u(x)\,L^\alpha_v(x)\,dx. \tag{5.9}$$

Da bi smo ovaj integral sveli na oblik pogodan za primenu relacije ortogonalnosti generalisanih Lagerovih polinoma

$$\int_0^\infty x^\alpha e^{-x}L^\alpha_u(x)\,L^\alpha_v(x)\,dx = \frac{(u+\alpha)!}{u!}\delta_{u,v} \ , \tag{5.10}$$

primenićemo sledeću rekurentnu formulu koja važi za ove polinome [27]

$$L^\alpha_u(x) = L^{\alpha+1}_u(x) - L^{\alpha+1}_{u-1}(x)\,. \tag{5.11}$$

Integral (5.9) postaje

$$S^R_{ij} = N\int_0^\infty x^{\alpha+1}e^{-x}\left[L^{\alpha+1}_u(x) - L^{\alpha+1}_{u-1}(x)\right]\left[L^{\alpha+1}_v(x) - L^{\alpha+1}_{v-1}(x)\right]dx. \tag{5.12}$$

Nakon sređivanja ovog izraza dobijamo četiri integrala na kojima mogu da se primene relacije ortogonalnosti (5.10) generalisanih Lagerovih polinoma. Konačno, izraz za matrične elemente prepokrivanja glasi

$$S_{ij} = N\frac{(n'+l+1)!}{(n'-l-1)!}\left\{\frac{n'-l-1}{n'+l+1}\left[\delta_{n',n}-\delta_{n',n+1}\right]+\delta_{n',n}-\delta_{n',n-1}\right\}\delta_{m'm}. \tag{5.13}$$

5.1.2 *Kinetički matrični elementi*

Ako je $\hat{p}$ operator impulsa elektrona, matrični elementi operatora kinetičke energije glase

$$T_{ij} = \left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{\hat{p}^2}{2} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{5.14}$$

Nakon rotacije u kompleksnoj ravni za ugao rotacije θ, iskoristimo (3.6) za rotaciju operatora impulsa, (5.14) postaje

$$T_{ij}^{\theta} = e^{-2i\theta} \left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{\hat{p}^2}{2} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{5.15}$$

Zamenom operatora impulsa u koordinatnoj reprezentaciji sa $\hat{p} \to -i\nabla$, (5.15) postaje

$$T_{ij}^{\theta} = e^{-2i\theta} \left\langle \chi_i^{(k)} \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{5.16}$$

Da bi smo izračunali (5.16) polazimo od diferencijalne jednačine (4.18) koju ćemo napisati u obliku

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \frac{1}{2}k^2 - \frac{nk}{r} \right] \left| \chi_j^{(k)} \right\rangle = 0. \tag{5.17}$$

Množeći je sa leve strane sa $\left\langle \chi_i^{(k)} \right|$ dobijamo

$$\left\langle \chi_i^{(k)} \left| -\frac{\nabla^2}{2} + \frac{1}{2}k^2 - \frac{nk}{r} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle = 0. \tag{5.18}$$

Odavde, sređivanjem dobijamo matrične elemente kinetičkog operatora (5.15)

$$T_{ij}^{\theta} = e^{-2i\theta} \left[nk \left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{1}{r} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle - \frac{1}{2}k^2 \left\langle \chi_i^{(k)} \mid \chi_j^{(k)} \right\rangle \right]. \tag{5.19}$$

Koristeći relaciju ortogonalnosti (4.24) i definiciju (5.3) preklopnih matričnih elemenata S_{ij} konačno imamo

$$T_{ij}^{\theta} = k^2 e^{-2i\theta} \left[\delta_{ij} - \frac{1}{2} S_{ij} \right]. \tag{5.20}$$

5.1.3 *Kulonovi matrični elementi*

Matrični elementi koji odgovaraju Kulonovom potencijalu V_C u šturmijanskom bazisu se direktno dobijaju iz formule (4.24). Konačno, koristeći transformaciju (3.2) sledi

$$V_{C\,ij}^{\theta} = -e^{-i\theta}\left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{1}{r} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle = -e^{-i\theta}\frac{k}{n}\delta_{n'n}\delta_{l'l}\delta_{m'm}. \tag{5.21}$$

5.1.4 *Matrični elementi spoljašnjeg člana*

Uzimajući kao i u poglavlju 2 da je polje usmereno duž z-ose, član koji u hamiltonijanu (5.2) opisuje interakciju elektrona u atomu vodonika sa spoljašnjim električnim poljem F glasi

$$V_F = -Fz. \tag{5.22}$$

Pošto je ϑ ugao između vektora položaja elektrona $\vec{r}$ i z ose, potencijalni član (5.22) možemo napisati u obliku:

$$V_F = -Fr\cos\vartheta, \tag{5.23}$$

tako da je odgovarajući matrični element

$$V_{F\,ij} = -F\left\langle \chi_i^{(k)} \left| r\cos\vartheta \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{5.24}$$

Koristeći razlaganje (4.11) dalje sledi

$$V_{F\,ij} = -F\left\langle R_{n'l'}^{(k)} \left| r \right| R_{nl}^{(k)} \right\rangle \cdot \left\langle Y_{l'm'} \left| \cos\vartheta \right| Y_{lm} \right\rangle. \tag{5.25}$$

Nakon rotacije $r \to re^{i\theta}$, ovaj izraz postaje

$$V_{F\,ij}^{\theta} = -Fe^{i\theta}\left\langle R_{n'l'}^{(k)} \left| r \right| R_{nl}^{(k)} \right\rangle \cdot \left\langle Y_{l'm'} \left| \cos\vartheta \right| Y_{lm} \right\rangle. \tag{5.26}$$

U nastavku ćemo razmotriti prvo ugaoni, a zatim i radijalni deo izraza (5.26).

5.1.4.1 *Ugaoni deo*

Razmotrićemo najpre deo matričnih elemenata (5.26) koji zavise od uglova ϑ i φ,

$$U_{ij}^{F} = \langle Y_{l'm'} | \cos\vartheta | Y_{lm} \rangle . \tag{5.27}$$

Ovaj izraz u razvijenom obliku postaje

$$U_{ij}^{F} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta \cos\vartheta Y_{l'm'}^{*}(\vartheta,\varphi) Y_{lm}(\vartheta,\varphi) d\theta . \tag{5.28}$$

Zamenjujući izraz za sferne harmonike

$$Y_{lm}(\vartheta,\varphi) = (-1)^{m} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \tag{5.29}$$

u (5.28) dobijamo:

$$U_{ij}^{F} = \frac{(-1)^{m'+m}}{4\pi} \sqrt{(2l'+1)(2l+1)} \sqrt{\frac{(l'-m')!}{(l'+m')!}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi \times \int_0^{\pi} \sin\vartheta \cos\vartheta P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) P_l^m(\cos\vartheta) d\vartheta . \tag{5.30}$$

Integral po uglu φ daje Dirakovu (Dirac) delta funkciju

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{mm'}, \tag{5.31}$$

tako da uvodeći konstantu

$$N_U = \frac{1}{2}\sqrt{(2l'+1)(2l+1)} \sqrt{\frac{(l'-m')!}{(l'+m')!}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}, \tag{5.32}$$

(5.30) postaje:

$$U_{ij}^{F} = N_U \delta_{m'm} \int_0^{\pi} \sin\vartheta \cos\vartheta P_{l'}^{m'}(\cos\vartheta) P_l^m(\cos\vartheta) d\vartheta . \tag{5.33}$$

Uvodeći smenu $\cos\vartheta = x$ uz korišćenje delta funkcije, (5.33) dobija oblik

$$U_{ij}^{F} = N_U \int_{-1}^{1} x P_{l'}^{m}(x) P_l^m(x) dx. \tag{5.34}$$

Iskoristimo sledeću rekurentnu formulu za asocirane Leždrove polinome

$$(l-m)\,P_l^m(x) = (2l-1)\,xP_{l-1}^m(x) - (l+m-1)\,P_{l-2}^m(x) \Rightarrow$$

$$xP_{l-1}^m(x) = \frac{(l-m)}{(2l-1)}P_l^m(x) + \frac{(l+m-1)}{(2l-1)}P_{l-2}^m(x). \tag{5.35}$$

Povećavajući vrednost kvantnog broja l za jedan $l \to l+1$ dobijamo

$$xP_l^m(x) = \frac{(l-m+1)}{(2l+1)}P_{l+1}^m(x) + \frac{(l+m)}{(2l+1)}P_{l-1}^m(x). \tag{5.36}$$

Zamenom (5.36) u (5.34) sledi

$$U_{ij}^F = N_U \int_{-1}^{1} \left[\frac{(l-m+1)}{(2l+1)}P_{l+1}^m(x) + \frac{(l+m)}{(2l+1)}P_{l-1}^m(x) \right] P_{l'}^m(x)\,dx. \tag{5.37}$$

Integral unutar (5.37) možemo predstaviti kao zbir integrala

$$I_{U_1} = \frac{(l-m+1)}{(2l+1)} \int_{-1}^{1} P_{l+1}^m(x)\,P_{l'}^m(x)\,dx, \tag{5.38}$$

i

$$I_{U_2} = \frac{(l+m)}{(2l+1)} \int_{-1}^{1} P_{l-1}^m(x)\,P_{l'}^m(x)\,dx. \tag{5.39}$$

Oba ova integrala (5.38) i (5.39) se lako rešavaju koristeći relaciju ortogonalnosti za asocirane Leždrove polinome

$$\int_{-1}^{1} P_l^m(x)\,P_{l'}^m(x)\,dx = \frac{2}{2l'+1}\frac{(l'+m)!}{(l'-m)!}\delta_{l'l}. \tag{5.40}$$

Dobijamo

$$I_{U_1} = \frac{2\,(l'-m+1)}{(2l'+1)\,(2l'+3)}\frac{(l'+1+m)!}{(l'+1-m)!}\delta_{l'+1,l}, \tag{5.41}$$

$$I_{U_2} = \frac{2\,(l'-m)}{(2l'-1)\,(2l'+1)}\frac{(l'+m)!}{(l'-m)!}\delta_{l'-1,l}\,. \tag{5.42}$$

Koristeći ove rezultate, izraz (5.37) se nakon nekoliko transformacija svodi na oblik

$$U_{ij}^F = \frac{1}{\sqrt{(2l+1)\left(2l'+1\right)}}\sqrt{\frac{\left(l'+m\right)!\,(l-m)!}{\left(l'-m\right)!\,(l+m)!}}\times$$

$$[\left(l^{'}+m+1\right)\delta_{l'+1,l} + (l^{'}-m)\delta_{l'-1,l}]. \tag{5.43}$$

5.1.4.2 *Radijalni deo*

Na osnovu (5.41) i (5.42) vidimo da su matrični elementi od V_F različiti od nule samo kada je

$$l = l' \pm 1. \tag{5.44}$$

Prema tome u izrazu (5.26) je dovoljno razmotriti radijalne matrične elemente

$$R_{ij}^{F} = \left\langle R_{n'l'}^{(k)} \middle| r \middle| R_{nl}^{(k)} \right\rangle \tag{5.45}$$

koji zadovoljavaju uslove (5.44).

Razmotrimo prvo slučaj $l = l' + 1$. Formula (5.45) u razvijenom obliku, koristeći radijalni deo šturmijana (4.17), glasi

$$R_{ij}^{F+} = 4k^3 \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l'-2)!}{n\,(n+l'+1)!}} \times \int_0^\infty (2kr)^{2l'+1} r^3 e^{-2kr} L_{n'-l'-1}^{2l'+1}(2kr)\, L_{n-l'-2}^{2l'+3}(2kr)\, dr. \tag{5.46}$$

Neka je sada

$$x = 2kr\ ,\ \alpha = 2l'+1\ ,\ u = n'-l'-1\ ,\ v = n-l'-2, \tag{5.47}$$

$$N_R^{+} = \frac{1}{4k} \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l'-2)!}{n\,(n+l'+1)!}}. \tag{5.48}$$

Tada radijalni deo poprima oblik

$$R_{ij}^{F+} = N_R^{+} \int_0^\infty x^{\alpha+3} e^{-x} L_u^{\alpha}(x)\, L_v^{\alpha+2}(x)\, dx. \tag{5.49}$$

Uz primenu relacije ortogonalnosti generalisanih Lagerovih polinoma (5.10), višestrukim korišćenjem rekurentne relacije (5.11) dobijamo

$$R_{ij}^{F+} = N_R^{+} \left\{ \frac{(n'+l')!}{(n'-l'-4)!} \left[\delta_{n'-1,n} - \delta_{n'-2,n}\right] + 3\frac{(n'+l'+1)!}{(n'-l'-3)!} \left[\delta_{n'-1,n} - \delta_{n',n}\right] + 3\frac{(n'+l'+2)!}{(n'-l'-2)!} \left[\delta_{n'+1,n} - \delta_{n',n}\right] + \frac{(n'+l'+3)!}{(n'-l'-1)!} \left[\delta_{n'+1,n} - \delta_{n'+2,n}\right] \right\}. \tag{5.50}$$

Razmotrimo sada slučaj $l = l' - 1$. Tada izraz (5.45) u razvijenom obliku glasi

$$R_{ij}^{F-} = 4k^3 \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l')!}{n\,(n+l'-1)!}} \times$$

$$\int_0^\infty (2kr)^{2l'-1} r^3 e^{-2kr} L_{n'-l'-1}^{2l'+1}(2kr)\, L_{n-l'}^{2l'-1}(2kr)\, dr. \quad (5.51)$$

Ponovo uvedeći smene radi jednostavnijeg zapisa

$$x = 2kr,\ \beta = 2l' - 1,\ u = n' - l' - 1,\ v = n - l' \quad (5.52)$$

i

$$N_R^- = \frac{1}{4k} \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l')!}{n\,(n+l'-1)!}}, \quad (5.53)$$

dobijamo

$$R_{ij}^{F-} = N_R^- \int_0^\infty x^{\beta+3} e^{-x} L_u^{\beta+2}(x)\, L_v^{\beta}(x)\, dx. \quad (5.54)$$

Uz primenu relacije ortogonalnosti generalisanih Lagerovih polinoma (5.10), višestrukim korišćenjem rekurentne relacije (5.11) dobijamo

$$R_{ij}^{F-} = N_R^- \left\{ \frac{n'+l'+1}{n'-l'-1} \left[\delta_{n'-1,n} + 3\delta_{n'+1,n} - 3\delta_{n',n} - \delta_{n'+2,n} \right] + \right.$$

$$\left. \frac{(n'+l')!}{(n'-l'-2)!} \left[3\delta_{n'-1,n} + \delta_{n'+1,n} - 3\delta_{n',n} - \delta_{n'-2,n} \right] \right\}. \quad (5.55)$$

Konačno matrične elemente člana (5.22) koji u hamiltonijanu opisuje uticaj spoljašnjeg polja možemo zapisati u obliku

$$V_{F\,ij}^{\theta} = -\frac{F e^{i\theta}}{\sqrt{(2l+1)\left(2l'+1\right)}} \sqrt{\frac{\left(l'+m\right)!\,(l-m)!}{\left(l'-m\right)!\,(l+m)!}} \times$$

$$[R_{ij}^{F+} \left(l' + m + 1 \right) \delta_{l'+1,l} + R_{ij}^{F-} (l' - m) \delta_{l'-1,l}] \delta_{m'm}. \quad (5.56)$$

5.2 *Rezultati*

Kao što je rečeno na početku ovog poglavlja, energiju najnižeg stanja E i odgovarajuću rezonantnu širinu Γ (odnosno stopu jonizacije w) atoma vodonika u spoljašnjem električnom polju ćemo odrediti računajući kompleksnu energiju E_{res} najnižeg stanja ovog sistema, odnosno njen realni i imaginarni deo

$$E = \mathrm{Re}\,(E_{res})\,, \tag{5.57}$$

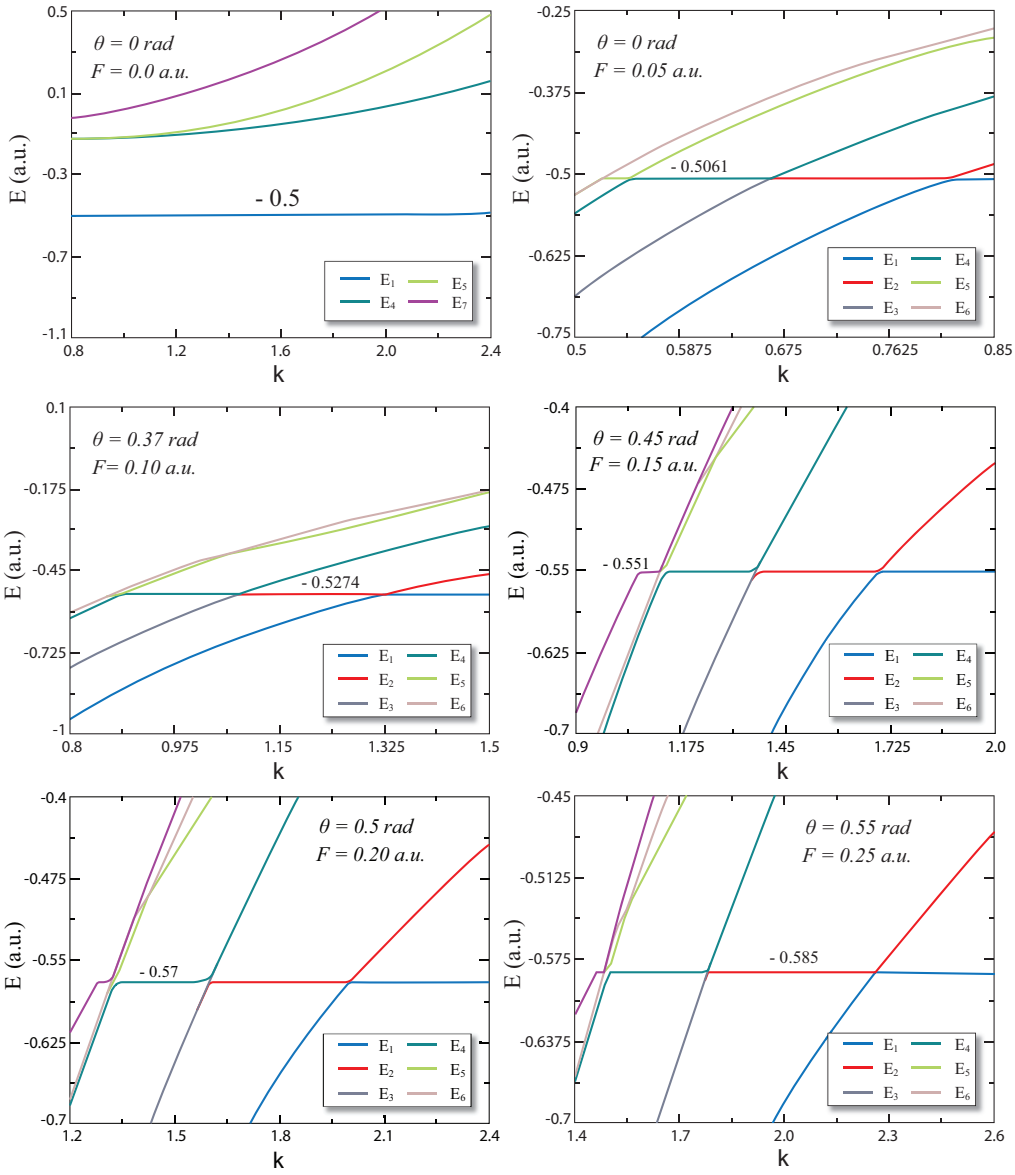
$$\Gamma = -2\mathrm{Im}(E_{res}). \tag{5.58}$$

Prva faza u računanju kompleksne energije rezonantnog stanja je pronalaženje platoa stabilizacije (videti poglavlje 3.3). U našem slučaju to će biti interval vrednosti parametra k gde se realni delovi odgovarajućih kompleksnih svojstvenih energija rotiranog hamiltonijana veoma sporo menjaju pri variranju tog parametra. U tom cilju za datu vrednost spoljašnjeg polja F treba izabrati neku vrednost ugla rotacije θ pri kojoj se u dijagramu zavisnosti energije E od parametra k ovaj plato jasno uočava (slika 5.1).

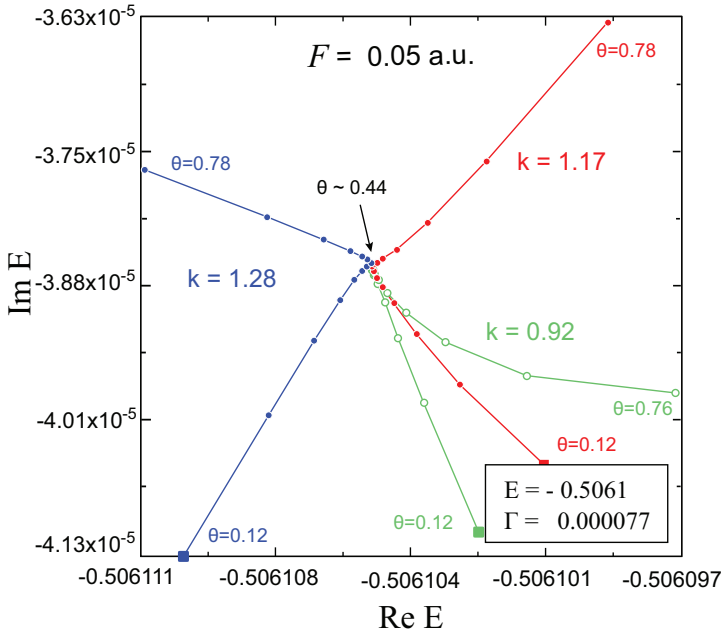
Analizom energetskih nivoa $E_i(k)$ pri promeni parametra k uočavamo da vrednosti energije rezonantnog stanja odgovara ona vrednost gde funkcije $E_i(k)$ pokazuju stacionarno ponašanje. Sa grafika se jasno vidi da plato stabilizacije koji odgovara najnižem stanju formira više svojstvenih vrednosti hamiltonijana (5.2) ali u različitim intervalima vrednosti parametra k. Ovo proizilazi iz činjenice da je u okviru varijacionog metoda moguće dobro reprodukovati svojstvene vrednosti pogodnim odabirom probnih talasnih funkcija. Prvi grafik na slici 5.1 odgovara slučaju $F = 0$, tj. osnovnom stanju atoma vodonika, koje nije rezonantno, tako da je ovde $\theta = 0$, ali je računato kao test radi provere tačnosti metoda. Uključivanjem slabog spoljašnjeg polja vrednost energije najnižeg (sada rezonantnog) stanja se ne menja u velikoj meri u odnosu na početnu vrednost -0.5 (atomskih jedinica). Porastom jačine polja energija najnižeg stanja se pomera ka nižim vrednostima pri čemu je potrebno izabrati veći ugao rotacije θ. Ovo možemo protumačiti činjenicom da porastom jačine polja sedlasta tačka potencijala V_{st} (slika 1.2.b) se pomera naniže i najniže rezonantno stanje se približava kontinumu. Uticaj kontinualnih stanja postaje sve značajniji i potrebno je hamiltonijan rotirati za veći ugao u kompleksnoj ravni da bi se njima zaklonjena rezonantna stanja otkrila.

Precizne vrednosti energije i širine rezonanci dobijaju se u sledećoj fazi metoda kompleksne rotacije analizom θ-trajaktorija. Ove trajektorije su neprekidne linije koje povezuju različite vrednosti kompleksne svojstvene energije rotiranog hamiltonijana koje se dobijaju variranjem ugla rotacije θ pri fiksnim vrednostima ostalih parametara (ovde su to k i veličina bazisa). Prema tome, svaka trajektorija je ovde okarakterisana vredošću parametra k, koja treba da bude negde na platou stabilizacije, i maksimalnom

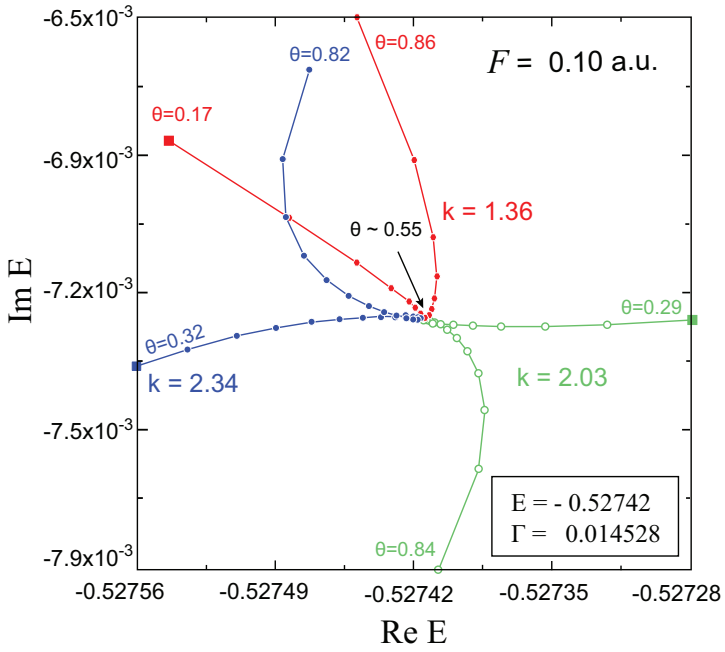
vrednošću indeksa n u izabranom skupu šturmijanskih baznih funkcija. Kompleksna energija koja odgovara posmatranom rezonantnom stanju se nalazi u blizini stacionarnih tačaka odgovarajućih θ-trajaktorija. Pri variranju ugla θ sa nekim konstantnim korakom, stacionarne tačke se prepoznaju po najvećoj gustini tačaka trajektorije u ravni kompleksne energije.



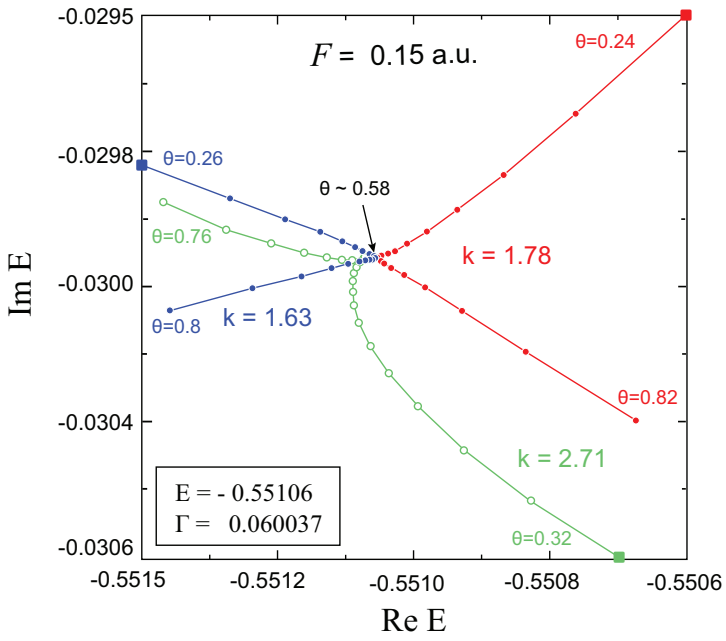
Slika 5.1: Svojstvene energije E_i (realni deo (5.57) kompleksnih svojstvenih vrednosti) rotiranog hamiltonijana za izabrani ugao θ u funkciji varijacionog parametra k za različite vrednosti spoljašnjeg električnog polja. Horizontalni deo funkcija $E_i(k)$ predstavlja plato stablizacije za najniže stanje.



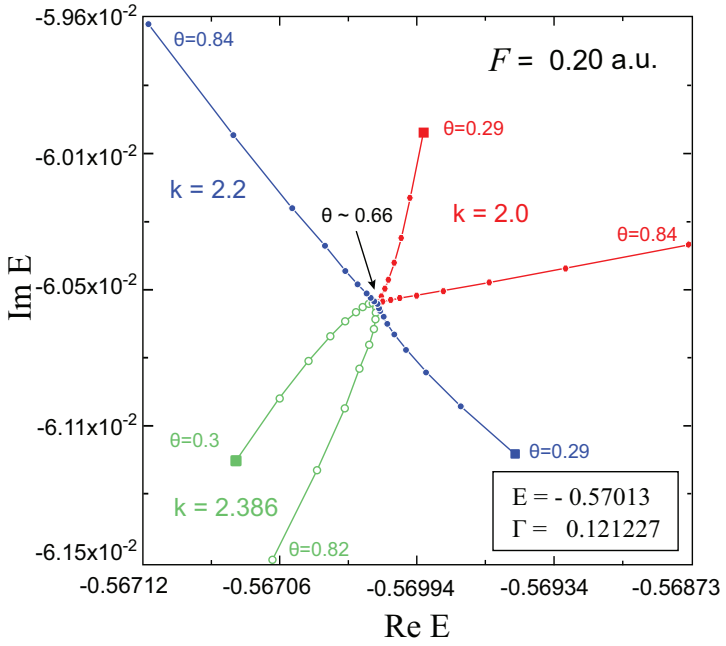
Slika 5.2: Teta trajaktorije koje odgovaraju najnižem stanju atoma vodonika za spoljašnje polje jačine $F = 0.05$ a.u. pri vrednostima parametra $k = 1.28$ (plava boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.12, 0.78]$, $k = 1.17$ (crvena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.12, 0.78]$, $k = 0.92$ (zelena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.12, 0.76]$. Optimalni ugao $\theta \sim 0.44$ rad.



Slika 5.3: Teta trajaktorije koje odgovaraju najnižem stanju atoma vodonika za spoljašnje polje jačine $F = 0.10$ a.u. pri vrednostima parametra $k = 2.34$ (plava boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.32, 0.82]$, $k = 1.36$ (crvena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.17, 0.86]$, $k = 2.03$ (zelena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.29, 0.84]$. Optimalni ugao $\theta \sim 0.55$ rad.



Slika 5.4: Teta trajaktorije koje odgovaraju najnižem stanju atoma vodonika za spoljašnje polje jačine $F = 0.15$ a.u. pri vrednostima parametra $k = 1.63$ (plava boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.26, 0.8]$, $k = 1.78$ (crvena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.24, 0.82]$, $k = 2.71$ (zelena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.32, 0.76]$. Optimalni ugao $\theta \sim 0.58$ rad.



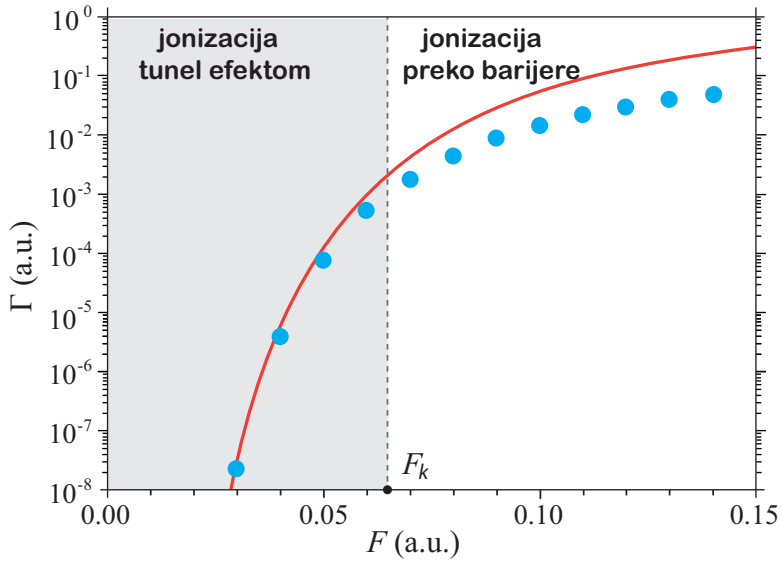
Slika 5.5: Teta trajaktorije koje odgovaraju najnižem stanju atoma vodonika za spoljašnje polje jačine $F = 0.20$ a.u. pri vrednostima parametra $k = 2.2$ (plava boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.29, 0.84]$, $k = 2.0$ (crvena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.29, 0.84]$, $k = 2.386$ (zelena boja) u intervalu ugla $\theta \in [0.3, 0.82]$. Optimalni ugao $\theta \sim 0.66$ rad.

Nekoliko θ-trajaktorija koje odgovaraju najnižem rezonantnom stanju atoma vodonika pri različitim vrednostima spoljašnjeg polja je prikazano na slikama 5.2 - 5.5. Na svakom od ovih grafika za datu vrednost jačine polja ($F = 0.05$, 0.1, 0.15 i 0.2) prikazane su po tri trajektorije određene za različite vrednosti parametra k. Broj tačaka po trajatoriji je 25. Na svim trajektorijama su jasno vidljive stacionarne tačke koje su za datu vrednost jačine polja okarakterisane istom (optimalnom) vrednošću ugla θ i sve se nalaze u blizini vrednosti kompleksne energije rezonantnog stanja (crna strelica). Dobijene vrednosti energije i širine najnižeg stanja za odgovarajuće jačine polja su navedene na slikama, a šira lista za vrednosti polja F u intervalu (0.03, 0.25) je data u Tabeli 5.1.

Tabela 5.1: Energije i širine najnižeg stanja atoma vodonika pri različitim vrednostima jačine polja, dobijene metodom kompleksne rotacije (ovaj rad) i metodom propagacije talasnog paketa (PTP) [28]. Sve vrednosti su date u atomskim jedinicama.

Polje	**ovaj rad**		**metod PTP**	
(a.u)	E	Γ	E	Γ
0.03	- 0.50207	0.000000022079	- 0.50207425	0.00000002
0.04	- 0.50377	0.000003882571	- 0.5037718	0.0000039
0.05	- 0.50610	0.000077	- 0.5061054	0.0000772
0.06	- 0.50920	0.000515	- 0.5092035	0.000515
0.07	- 0.51308	0.001847	- 0.513075	0.00185
0.08	- 0.51756	0.004539	- 0.51756	0.00454
0.09	- 0.52241	0.008784	- 0.5224	0.0088
0.10	- 0.52741	0.014528	- 0.52745	0.0145
0.11	- 0.53242	0.021645	- 0.53245	0.0216
0.12	- 0.53733	0.029916	- 0.5374	0.0299
0.13	- 0.54210	0.039173	- 0.54215	0.0392
0.14	- 0.54668	0.049258	- 0.54675	0.0493
0.15	- 0.55106	0.060037	- 0.5512	0.0600
0.16	- 0.55525	0.071416	- 0.5554	0.0714
0.17	- 0.55925	0.083290	- 0.55945	0.0832
0.18	- 0.56305	0.095588	- 0.5633	0.0955
0.19	- 0.56668	0.108252	- 0.567	0.1080
0.20	- 0.57013	0.121227	- 0.57055	0.1209
0.21	- 0.57340	0.134473	- 0.574	0.134
0.22	- 0.57653	0.147956	- 0.577	0.147
0.23	- 0.57950	0.161642	- 0.58	0.160
0.24	- 0.58234	0.175505	- 0.583	0.174
0.25	- 0.58504	0.189524	- 0.586	0.188

Na kraju ćemo uporediti vrednosti za E i Γ (odnosno w) dobijene metodom kompleksne rotacije sa vrednostima dobijenim na druge načine. U tabeli 5.1 su ovde dobijeni rezultati upoređeni sa vrednostima dobijenim metodom propagacije talasnog paketa [28]. Slaganje rezultata je veoma dobro što potvrđuje tačnost računanja matričnih elemenata i numeričke procedure. Konačno, dobijene vrednosti za Γ se pri manjim vrednostima jačine polja dobro slažu sa vrednostima za stopu jonizacije w dobijenim Landauovom formulom (2.44) (slika 5.6). Ovo poređenje pokazuje da formula (2.44) daje približno dobre vrednosti u oblasti jonizacije tunel efektom, tj. za polja $F < F_k$, gde je F_k kritična vrednost polja koja razdvaja režim tuneliranja od režima jonizacije preko barijere. Kao što je pomenuto u uvodu, ova vrednost se dobija iz uslova $E(F_k) = V_{st}(F_k)$ [1]. Sedlasta tačka barijere je locirana na z-osi i može se odrediti iz uslova $(\partial V/\partial z)_{x=y=0} = 0$, pri čemu je $V = -1/r - Fz$, koji daje $z_{st}(F) = 1/\sqrt{F}$ i $V_{st}(F) = -2\sqrt{F}$. Pošto je kod atoma vodonika Štarkov pomak u režimu tuneliranja mnogo manji od energije osnovnog stanja atoma izvan polja, može se uzeti da je $E(F_k) \approx -0.5$. U toj aproksimaciji uslov za kritičnu vrednost polja daje $F_k = 1/16 \equiv 0.0625$. Uzimajući u obzir Štarkov pomak tačnija vrednost iznosi $F_k = 0.06517$.



Slika 5.6: Poređenje širina Γ najnižeg energetskog nivoa atoma vodonika u spoljašnjem polju F dobijenih metodom kompleksne rotacije (• plavi krugovi) i formule (2.44) (puna linija). Vertikalna isprekidana linija označava vrednost polja ($F \sim 0.065$ a.u.) gde je najniži energetski nivo jednak vrednosti potencijalne barijere na sedlastoj tački.

6 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma alkalnih metala u električnom polju

U ovom poglavlju ćemo metod kompleksne rotacije primeniti za određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma alkalnih metala u spoljašnjem statičkom električnom polju na sličan način kako je to urađeno kod atoma vodonika u prethodnom poglavlju. U tom cilju biće razmotreni jednoelektronski modeli koji su u mogućnosti da opišu jednoelektronske ekscitacije i jonizaciju ovih atoma. Na kraju poglavlja dobijeni rezultati za energije i širine biće upoređeni sa odgovarajućim vrednostima procenjenim koristeći razvoj do četvrtog reda za Štarkov pomak odnosno ADK formulu. Rezultati predstavljeni u ovom poglavlju su publikovani u referencama [29] i [30].

6.1 *Jednoelektronski opis i aproksimacija zamrznutog atomskog ostatka*

Alkalni metali su elementi Ia grupe periodnog sistema elemenata i tu spadaju: litijum (Li), natrijum (Na), kalijum (K), rubidijum (Rb), cezijum (Cs) i francijum (Fr). Glavna karakteristika ovih atoma je da pored elektrona u popunjenim ljuskama (unutrašnji ili "***core***" elektroni) poseduju po jedan valentni eletron. Mnoge osobine alkalnih metala su upravo određene ponašanjem valentnog elektrona. Međutim za korektan opis dinamike valentnog elektrona neophodno je uzeti u obzir i uticaj unutrašnjih elektrona. Ukupni orbitalni moment i spin unutrašnjih elektrona jednak je nuli te se na osnovu toga potencijal koji ovi elektroni formiraju zajedno sa atomskim jezgrom može smatrati sferno simetričnim. Elektroni iz unutrašnjih popunjenih ljuski zapravo ekraniraju Kulonovo polje jezgra $-Z/r$ tako da se može uzeti da se valentni elektron kreće u nekom efektivnom potencijalu atomskog ostatka $V_{core}(r)$ (effective core potential - ECP). S obzirom da je naelektrisanje jezgra Z ekranirano sa $Z-1$ elektrona, efektivi potencijal na velikim rastojanjima od jezgra ima oblik Kulonovog potencijala $V_c = -1/r$ (slike 6.1a i 6.3). Za razliku od unutrašnjih elektrona valentni elektron je slabo vezan za jegro.

Ovo objašnjava mnoge osobine alkalnih metala kao što je na primer optički spektar koji je određen prelazima isključivo valentnih elektrona.

U najnižem stanju orbitalni ugaoni momenat valentnog elektrona je takođe jednak nuli ($l = 0$) i odgovarajuća orbitala se može označiti sa $n_0 s$, gde je n_0 najniža vrednost glavnog kvantnog broja n ovog elektrona ($n_0 = 2$ za Li, 3 za Na, 4 za K, itd). Energetski nivoi valentnog elektrona atoma alkalnog metala mogu se predstaviti formulom Ridbergovog (Rydberg) tipa $E_{nl} = -1/2n^{*2}$, gde je $n^* = n - \mu_{nl}$ $(n \geq n_0)$ efektivni glavni kvantni broj, a μ_{nl} kvantni defekt. Kvantni defekt predstavlja korekciju kojom se uzima u obzir uticaj unutrašnjih elektrona na energetske nivoe valentnog elektrona. Za određeni alkalni metal μ_{nl} je približno funkcija samo od l (videti npr. tabelu 8.1 u ref. [31]). Tada je energija vezivanja valentnog elektrona u najnižem stanju, tj. jonizacioni potencijal atoma, jednak $I_p = 1/2n^{*2}$, pri čemu efektivni glavni kvantni broj n^* u ovom slučaju odgovara orbitali $n_0 s$. Uticaj unutrašnjih elektrona na valentni elektron, izražen preko efektivnih kvantnih brojeva, je npr. primenjen pri izvođenju ADK formule (videti poglavlje 2.4).

Za egzaktnije računanje stanja valentnog elektrona (npr. metodom kompleksne rotacije) potrebno je, međutim, poznavati eksplicitnu formu efektivnog potencijala. Različiti modeli efektivnog potencijala se obično nazivaju pseudopotencijali. Ovakav opis atoma sa većim brojem elektrona prvi je predložio nemački fizičar Hans Gustav Adolf Helman 1934. godine (videti radove [32] i [33]). Primer Helmanovog pseudopotencijala za natrijum i cezijum je dat na slici 6.3. Jednoelektronski opis višeelektronskog problema zbog svoje jednostavnosti ubrzo je postao predmet interesovanja mnogih naučnika. Razmatrani su različiti oblici efektivnog potencijala - od Helmanovog pseudopotencijala sa modifikovanim vrednostima parametara koji ćemo ovde koristiti, te višeparametarskih modela [14], sve do tzv. nelokalnih pseudopotencijala poput onog koji je predložio Bardsli (Bardsley) u radu [34].

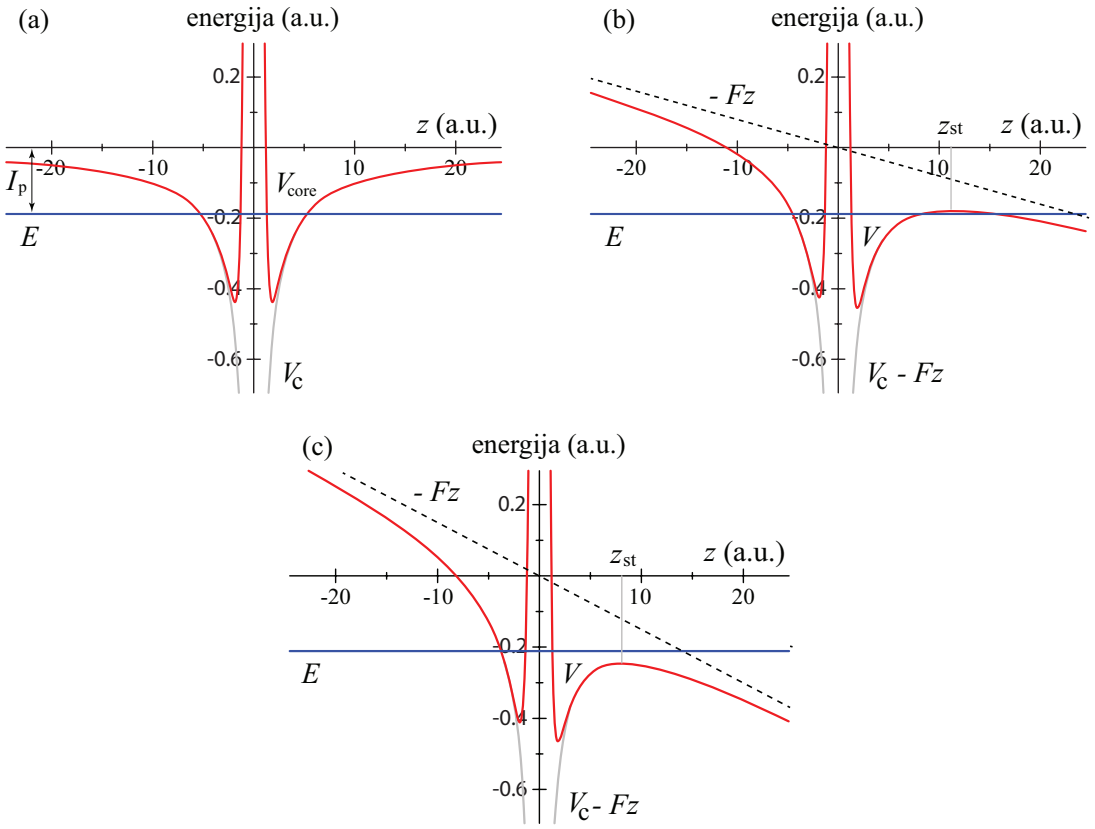
U okviru modela efektivnog potencijala dalje uvodimo pretpostavku da je uticaj spoljašnjeg polja na unutrašnje elektrone zanemarljivo mali. Ova aproksimacija, tzv. ***aproksimacija zamrznutog atomskog ostatka*** (frozen-core approximation - FCA), važi ukoliko je uzajamna interakcija unutrašnjih elektrona i njihova interakcija sa jezgrom mnogo intenzivnija od njihove interakcije sa spoljašnjim poljem. Ovaj uslov je ispunjen ukoliko spoljašnje polje nije isuviše jako. Interakcija valentnog elektrona sa unutrašnjim elektronima je mnogo slabija od interakcije između samih unutrašnjih elektrona. Intenzitet ove interakcije naglo opada u procesu jonizacije, odnosno pri udaljavanju valentnog elektrona od atomskog ostatka. Dakle, dinamika valentnog elektrona atoma alkalnih metala se dobro opisuje ukoliko uračunamo njegovu interakciju sa atomskim ostatkom i spoljašnjim poljem [29].

Prema tome potencijalna energija valentnog elektrona alkalnih metala u okviru aproksimacije zamrznutog atomskog ostatka je data formulom

$$V(r) = V_{core}(r) - Fz, \tag{6.1}$$

a hamiltonijan koji opisuje dinamiku ovog elektrona je $H = T + V$.

Efektivni potencijal atomskog ostatka i spoljašnji potencijal zajedno formiraju potencijalnu barijeru u obliku sedla. Sedlasta tačka barijere se nalazi na z-osi u tački $z = z_{st}$, koja zavisi od jačine polja i može se odrediti iz uslova $(\partial V/\partial z)_{x=y=0} = 0$. Efektivni potencijal atomskog ostatka $V_{core}(r)$ se za $r > |z_{st}|$ može aproksimirati čistim Kulonovim potencijalom $V_C = -1/r$.



Slika 6.1: Potencijalna energija $V(r) = V_{core}(r) - Fz$ (presek $x = y = 0$, crvena linija) i najniži energetski nivo E valenetnog elektrona natrijuma Na (plava linija) za tri jačine spoljašnjeg statičkog električnog polja: (a) $F = 0$, (b) $F = 0.008$, i (c) $F = 0.015$ a.u. Efektivni potencijal atomskog ostatka $V_{core}(r)$ je reprezentovan Helmanovim pseudopotentialom (6.8). Slika (b) odgovara tunel jonizaciji, a slika (c) slučaju jonizacije preko barijere. Kulonov potential $V_C = -1/r$ je predstavljem sivom linijom, a spoljašnje polje $-Fz$ isprekidanom linijom.

Kada polje nije isuviše jako energija najnižeg stanja $E(F)$ leži ispod sedlaste tačke (slika.6.1.b) i kao što smo već objasnili atom može biti jonizovan samo prolaskom elektrona kroz barijeru. Porastom jačine polja sedlasta tačka se spusta naniže i kada jačina pređe kritičnu vrednost F_k elektron će napustiti atom preko potencijalne barijere (slika 6.1.c). Kritična jačina polja F_k može da se odredi izjednačavanjem energije najnižeg stanja atoma i ukupnog potencijala u sedlastoj tački barijere $E(F) = V_{st}(F)$. Pošto se kod alkalnih metala efektivni potencijal atomskog ostatka na rastojanjima $r > |z_{st}|$ dobro aproksimira Kulonovim potencijalom, F_k će biti rešenje jednačine

$$E(F) = -2\sqrt{F}, \tag{6.2}$$

koja ne zavisi od ECP modela. Ovde F_k grubo može biti procenjena uzimajući da je $E(F) \approx E(0) = -I_p$, što daje $F_k \approx I_p^2/4$. Potencijali jonizacije I_p za alkalne metale su dati u tabeli 6.1.

Tabela 6.1: Vrednosti jonizacionih potencijala I_p u atomskim jedinicama za atome alkalnih metala.

Atom	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
I_p	0.19814	0.18886	0.15952	0.15351	0.14310	0.14967

Vrednost granične jačine polja između jonizacije tunel efektom i jonizacije preko barijere F_k može se proceniti preciznije ukoliko se uzme u obzir Štarkov pomak najnižeg energetskog nivoa atoma u spoljašnjem električnom polju. U okviru jedno elektronskog modela i FCA aproksimacije Štarkov pomak može da se prikaže kao

$$\Delta E(F) = E(F) - E(0) = E(F) + I_p. \tag{6.3}$$

U poglavlju 2.2 je pomenuto da se pri malim vrednostima jačine spoljašnjeg polja F $(F \ll 1)$ Štarkov pomak može razviti u Maklorenov red

$$\Delta E = -\alpha\frac{F^2}{2!} - \gamma\frac{F^4}{4!} - \cdots, \tag{6.4}$$

gde su koeficijenti razvoja α i γ poznati kao dipolna polarizablnost i druga dipolna hiperpolarizabilnost, respektivno.

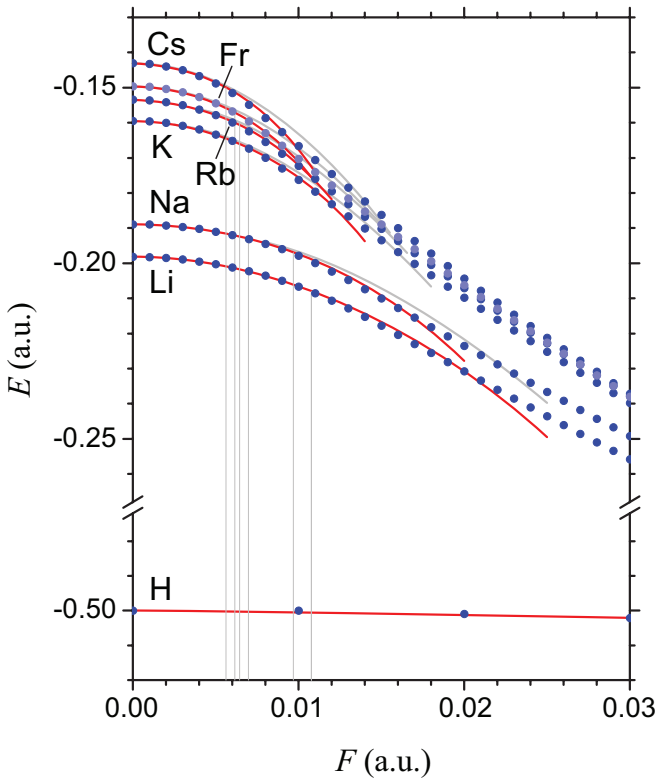
Prema tome, najniži energetski nivo valentnog elektrona može da se aproksimativno odredi pomoću jednačine četvrtog reda oblika

$$E(F) = -I_p - \alpha\frac{F^2}{2} - \gamma\frac{F^4}{24}. \tag{6.5}$$

Koeficijenati α i γ su u principu velikih vrednosti za atome sa malim jonizacionim potencijalima. Njihove vrednosti za alkalne metale su dati u tabeli 6.2. Navedene vrednosti za polarizabilnost su određene eksperimentalno [35], osim za francijum, dok su vrednosti za hiperpolarizabilnost dobijene teorijski [16]. Za francijum su obe veličine, zbog nedostatka podataka, procenjene na osnovu ovde dobijenih numeričkih rezultata.

Tabela 6.2: Vrednosti za dipolnu polarizablnost α i drugu dipolnu hiperpolarizabilnost γ. F_k je granična vrednost jačine polja koja razdvaja tunel jonizaciju i jonizaciju preko barijere alkalnih metala. (*) – vrednosti procenjene na osnovu ovde dobijenih numeričkih rezultata.

Atom	α	γ	F_k
H	4.5	1333.125	0.06517
Li	164.2 ± 1.1	$(2.90 \pm 0.09) \times 10^3$	0.01078
Na	162.7 ± 0.8	$(9.56 \pm 0.48) \times 10^5$	0.00969
K	290.8 ± 1.4	$(3.6 \pm 1.1) \times 10^6$	0.00697
Rb	318.8 ± 1.4	$(6.2 \pm 1.9) \times 10^6$	0.00645
Cs	401.0 ± 0.6	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^7$	0.00562
Fr	350 ± 50 *	$\sim 10^7$ *	0.00615



Slika 6.2: Energije valentnog elektrona u najnižem stanju atoma alkalnih metala u zavisnosti od jačine spoljašnjeg polja (obojene linije), dobijene koristeći jednoelektronski model i metod kompleksne rotacije (plavi krugovi •), zatim (6.5) razvoj do drugog reda po jačini polja (sive linije |) i razvoj do četvrtog reda po jačini polja (crvene linije —). Vertikalne sive linije odgovaraju granici tunel jonaizacije i jonizaciji preko barijere. Unete su i najniže vrednosti energije atoma vodonika radi poređenja.

6.2 *Korigovana ADK formula*

Pre nego što pređemo na računanje energija i širina najnižeg stanja atoma alkalnih metala u električnom polju koristeći metod kompleksne rotacije, razmotrićemo ADK formulu i njenu poboljšanu verziju za taj slučaj.

Kod alkalnih metala u osnovnom stanju orbitalni kvantni broj l valentnog elektrona ima nultu vrednost $l = 0$. U ovom slučaju se ADK formula za statičko spoljašnje polje (2.50) redukuje na oblik

$$w = |C_{n^*0}|^2 I_p \left(\frac{2F_0}{F}\right)^{2n^*-1} e^{-2F_0/3F}, \tag{6.6}$$

gde je $n^* = Z_{core}/\sqrt{2I_p}$ efektivni glavni kvantni broj za osnovno stanje, $F_0 = (2I_p)^{3/2}$, $|C_{n^*0}|^2 = 2^{2n^*}/n^*\Gamma(n^*+1)\Gamma(n^*)$ i I_p jonizacioni potencijal, dat u Tabeli 6.1. Naelektrisanje atomskog ostatka nakon jonizacije ima vrednost $Z_{core} = 1$.

Pošto Štarkov pomak energije najnižeg stanja atoma alkalnih metala sa porastom jačine polja brzo raste, može se očekivati da će vrednosti dobijene pomoću formule (6.6) biti značajno bolje ukoliko se u njoj izvrši zamena

$$I_p \to -E(F) = I_p - \Delta E(F). \tag{6.7}$$

Najjednostavniji način da se to uradi je da se iskoristi razvoj (6.5) i vrednosti za α i γ date u tabeli 6.2. Napomenimo da se zamena (6.7) mora izvesti konsistentno imajući u vidu da parametri n^* i F_0 zavise od I_p.

6.3 *Pseudopotencijali i računanje matričnih elemenata*

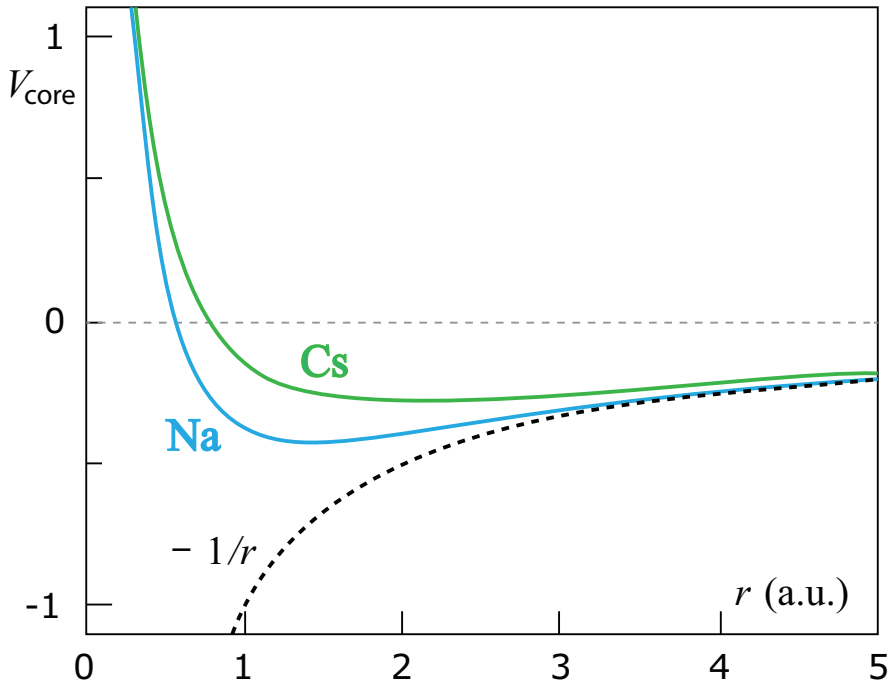
Efektivni potencijal atomskog ostatka alkalnih metala može se predstaviti u relativno jednostavnom obliku (tzv. pseudopotencijal) sa parametrima koji se biraju tako da svojstvene energije jednoelektronskog hamiltonijana sa ovim potencijalom što tačnije reprodukuje posmatrani atomski spektar. Takav pseudopotencial u principu sadrži nekoliko članova, među kojima su obavezno Kulonov član i kratkodometni članovi. Oblik ovih drugih mora biti izabran tako da budu mali izvan atomskog ostatka. Primenljivost pseudopotencijala se zasniva na pretpostavci (koja sledi iz teorije kvantnog defekta [36]) da se dobra aproksimacije za talasnu funkciju valentnog elektrona izvan atomskog ostatka dobija ukoliko efektivni potencijal dobro reprodukuje energetske nivoe svih Ridbergovih serija atoma.

6.3.1 *Helmanov pseudopotencijal*

Jedan od najjednostavnijih modela za efektivni potencijal atomskog ostatka i koji je primenljiv na atome alkalnih metala je Helmanov pseudopotential [12, 33]

$$V_{core}(r) = -\frac{1}{r} + \frac{A}{r}e^{-ar}. \tag{6.8}$$

Ovaj efektivni potencijal pripada klasi lokalnih pseudopotencijala pošto na sve talasne funkcije deluje na isti način. Kratkodometni član je predstavljen ekraniranim Kulonovim potencijalom sa podesivim parametrima A i a. Očigledno, kada se valentni elektron nalazi daleko od atomskog ostatka ($r \to \infty$), pseudopotential (6.8) se svodi na čist Kulonov član $-1/r$. Helmanov pseudopotencijal za natrijum i cezijum sa originalnim Helmanovim parametarima je prikazan na slici 6.3. Jasno se vidi asimptotsko približavanje Kulonovom potencijalu sa porastom rastojanja.



Slika 6.3: Helmanov pseudopotencijal sa originalnim Helmanovim parametrima za Natrijum (Na: $A = 1.826$; $a = 0.536$) i Cezijum (Cs $A = 1.672$; $a = 0.333$) [12, 37]

.

Parametri A i a za dati atom u principu nisu jednoznačno određeni i u literaturi se mogu naći različite vrednosti predložene od strane različitih autora [38, 39]. Ovo je posledica činjenice da je oblik ovog pseudopotentcijala gotovo neosetljiv na varijacije jednog od parametara ukoliko se drugi simultano prilagođava tako da pseudopotencijal

reprodukuje istu energiju jonizacije. U tabeli 6.3. su date vrednosti parametara za natrijum i kalijum koje je predložio Švarc (Schwarz) [38], te dobijene vrednosti energije prvog pobuđenog stanja (označenog sa 2s zbog primene jednoelektronskog modela, umesto sa (n_0+1)s) u odnosu na osnovno stanje, kao i odgovarajuće eksperimentalne vrednosti.

Tabela 6.3: Modifikovani parametri A i a Helmanovog pseudopotencijala i energija prvog pobuđenog stanja (u eV). E_{2s} su energije koje je dobio Švarc, dok su $E_{2s(exp)}$ experimentalne vrednosti energija

Atom	A	a	$-E_{2s}$	$-E_{2s(exp)}$
Na	14	2.267	1.96	1.95
K	18	1.866	1.76	1.73

Vrednosti parametara koje ćemo koristiti ovde (tabela 6.4) su odabrane tako da potencijal (6.8) za dati atom reprodukuje: (i) tačnu energiju vezivanja valentnog elektrona u osnovnom stanju, tj. jonizacioni potencijal I_p (videti tabelu 6.1) i (ii) što je moguće tačnije odgovarajuće energije za dva najniža pobuđena stanja n_0p i (n_0+1)s (videti tabelu 6.6).

Tabela 6.4: Vrednosti parametara A i a Helmanovog pseudopotencijala za alkalne metale koje ćemo ovde koristiti.

Atom	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
A	34	21	6.5	4.5	4.6	5.1
a	3.14331	2.54920	1.34523	1.09993	1.00340	1.11600

6.3.2 *Matrični elementi za ekranirani Kulonov potencijal*

Razmotrićemo matrične elemente pseudopotencijala (6.8) u bazisu kulonskih šturmijana (4.17). Prvi član pseudopotencijala odgovara dugodomentnom Kulonovom potencijalu koji je identičan potencijalu za slučaj atoma vodonika. Matrične elemente ovog člana smo dobili kod analize atoma vodonika i dati su formulom (5.19). Drugi kratkodometni član je ekranirani Kulonov potencijal

$$V^{scr} = A\frac{e^{-ar}}{r} \tag{6.9}$$

i njegovi rotirani matrični elementi glase

$$V_{ij}^{scr,\theta} = e^{-i\theta} A \left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{e^{-are^{i\theta}}}{r} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle . \tag{6.10}$$

Uvedimo smenu $a(\theta) = ae^{i\theta}$, gde je $a(\theta)$ kompleksni parametar koji zavisi od ugla rotacije θ. Koristeći izraz (4.17), matrični elementi (6.10) dobijaju oblik

$$V_{ij}^{scr,\theta} = 4k^3 A \sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'\,(n'+l')!}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n\,(n+l)!}} e^{-i\theta} \int_0^\infty dr\, r\,(2kr)^{l'+l} e^{-2kr} \times$$

$$e^{-a(\theta)r} L_{n'-l'-1}^{2l'+1}(2kr)\, L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr) \int_\Omega Y_{l'm'}^*(\vartheta,\varphi)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, d\Omega. \tag{6.11}$$

Uvodimo sledeće smene

$$2kr = x\ ,\ 2l+1 = \alpha\ ,\ n'-l-1 = u\ ,\ n-l-1 = v \tag{6.12}$$

i

$$N_{scr} = k \sqrt{\frac{(n'-l-1)!}{n'\,(n'+l)!}} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n\,(n+l)!}}. \tag{6.13}$$

Na osnovu ortonormiranosti sfernih harmonika

$$\int_\Omega Y_{l'm'}^*(\vartheta,\varphi)\, Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\, d\Omega = \delta_{l'l}\delta_{m'm}, \tag{6.14}$$

jednačina (6.11) se svodi na

$$V_{ij}^{scr,\theta} = N_{scr}\delta_{l'l}\delta_{m'm} e^{-i\theta} A \int_0^\infty x^\alpha e^{-x\left(1+\frac{a(\theta)}{2k}\right)} L_u^\alpha(x)\, L_v^\alpha(x)\, dx. \tag{6.15}$$

Uvedeći sledeću smenu $w(\theta) = 1 + \frac{a(\theta)}{2k}$, predhodna jednačina poprima oblik

$$V_{ij}^{scr,\theta} = N_{scr}\delta_{l'l}\delta_{m'm} e^{-i\theta} A \int_0^\infty x^\alpha e^{-xw(\theta)} L_u^\alpha(x)\, L_v^\alpha(x)\, dx. \tag{6.16}$$

Integeral u (6.16) odgovara integeralu 7.414 (4) u knjizi integrala [40],

$$\int_0^\infty x^\alpha e^{-xw(\theta)} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx = \frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{u!v!} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} \times {}_2F_1\left(-v,-u;-v-u-\alpha;\frac{w(\theta)[w(\theta)-2]}{[w(\theta)-1]^2}\right) \quad (6.17)$$

Na osnovu integrala (6.17) , (6.16) poprima oblik

$$V_{ij}^{scr,\theta} = N_{scr}\delta_{l'l}\delta_{m'm}e^{-i\theta}A\frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{u!v!} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} \times {}_2F_1\left(-v,-u;-v-u-\alpha;\frac{w(\theta)[w(\theta)-2]}{[w(\theta)-1]^2}\right). \quad (6.18)$$

Uzimajući eksplicitne vrednosti za smene α, u, v, w uz sređeni izraz

$$\frac{w(\theta)[w(\theta)-2]}{[w(\theta)-1]^2} = 1 - \left[\frac{2k}{a(\theta)}\right]^2, \quad (6.19)$$

dobijamo konačni izraz za matrične elemente kratkodometnog člana Helmanovog pseudopotencijala u obliku

$$V_{ij}^{scr,\theta} = N_{scr}\delta_{l'l}\delta_{m'm}e^{-i\theta}A\left[\frac{2k}{a(\theta)}\right]^{2l+2} \frac{(n'+n-1)!}{(n'-l-1)!(n-l-1)!} \frac{1}{\left[1+\frac{2k}{a(\theta)}\right]^{n'+n}} \times {}_2F_1\left(l+1-n',l+1-n;1-n'-n;1-\left[\frac{2k}{a(\theta)}\right]^2\right). \quad (6.20)$$

6.3.3 *Bardsliev pseudopotencijal*

Tačnije vrednosti energetskih nivoa atoma u jednoelektronskom opisu se mogu dobiti koristeći nelokalne pseudopotencijale. Parametri u kratkodometnom članu takvog pseudopotencijala imaju različite vrednosti kada on deluje na različita stanja. Ovi pseudopotencijali mogu, pored Kulonovog i kratkodometnih članova, sadržati i multipolne članove. Jedan takav pseudopotencijal za atome alkalnih metala je predložio Bardsli [34]

$$V_{core}(r) = -\frac{1}{r} - \frac{\alpha_d}{2(d^2+r^2)^2} - \frac{\alpha_q}{2(d^2+r^2)^3} + V_{SR}(r). \tag{6.21}$$

Ovde su α_d i α_q dipolna i kvadrupolna polarizabilnost atomskog ostatka, a d parametar odsecanja koji određuje domet polarizacionih članova i reda je veličine poluprečnika zadnje popunjene ljuske, tj. dimenzije atomskog ostatka. Ukoliko je ovaj parametar pravilno odabran tada pseudopotencijal (6.21) ima korektno asimptotsko ponašanje kada $r \to \infty$. $V_{SR}(r)$ je kratkodometni potencijal. Ovaj član ima zanemarljiv doprinos izvan atomskog ostatka i može se predstaviti u obliku sume po orbitalnim kvantnim brojevima

$$V_{SR}(r) = \sum_l V_{SR}^l(r) |l\rangle \langle l|. \tag{6.22}$$

$V_{SR}^l(r)$ su članovi kratkodometnog potencijala koji odgovaraju različitim vrednostima orbitalnog kvantnog broja l. U opštem slučaju članovi $V_{SR}^l(r)$ su odbojni ukoliko postoje unutrašnji elektroni sa ugaonim momentom l. U suprotnom su privlačni. $V_{SR}^l(r)$ je dat u formi

$$V_{SR}^l(r) = A_l r^p e^{-\zeta_l r^q}. \tag{6.23}$$

Postoje nekoliko različitih mogućnosti odabira vrednosti parametra p i q. Ovde ćemo izabrati vrednosti $p = -1$ i $q = 1$ uz koje se $V_{SR}^l(r)$ svodi na ekranirajući član (6.9) u Helmanovom pseudopotencijalu (ili Yukawa potencijal)

$$V_{SR}^l(r) = A_l \frac{e^{-\zeta_l r}}{r}. \tag{6.24}$$

Vrednosti koeficijenata A_l i ζ_l za različite vrednosti orbitalnog kvantnog broja l za litijum i natrijum su dati u tabeli 6.5. Pošto su matrični elementi za Kulonov i ekranirani Kulonov potencijal dati u poglavljima 5.1.3 i 6.3.2, u nastavku ćemo odrediti matrične elemente za dipolni i kvadrupolni član.

Tabela 6.5: Parametri A_l i ζ_l kratkodometnog člana Bardslievog pseudopotencijala pri odabiru parametara $p = -1$ i $q = 1$ u formuli (6.24) za litijum i natrijum u zavisnosti od različite vrednosti orbitalnog kvantnog broja l.

l	Li		Na	
	A_l	ζ_l	A_l	ζ_l
$l = 0$	26.7618	2.89636	164.896	3.85772
$l = 1$	-1.85461	2.67566	26.3684	2.40297
$l \geq 2$	0.69607	2.61247	-2.78823	1.7936
	$\alpha_d = 0.1925$ $\alpha_q = 0.112$ $d = 0.75$		$\alpha_d = 0.1925$ $\alpha_q = 0.112$ $d = 0.75$	

6.3.4 *Dipolni član*

Dipolni član Bardslievog pseudopotencijala ima formu

$$V_d(r) = -\frac{\alpha_d}{2(d^2+r^2)^2}. \tag{6.25}$$

Matrični elementi odgovarajućeg rotiranog člana su

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\frac{\alpha_d}{2}\left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{1}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^2} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{6.26}$$

Zamenom šturmijanske talasne funkcije (4.17), u izraz (6.26) dobijamo

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\frac{\alpha_d}{2}4k^3\sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'(n'+l')!}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n(n+l)!}}\int_\Omega Y_{l'm'}^*(\vartheta,\varphi)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,d\Omega$$
$$\times\int_0^\infty dr r^2\frac{(2kr)^{l'}(2kr)^l}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^2}e^{-2kr}L_{n'-l'-1}^{2l'+1}(2kr)\,L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr). \tag{6.27}$$

Na osnovu ortogonalnosti sfernih harmonika (6.14) te uvodeći sledeće smene

$$2kr = x\ ,\ 2l+1 = \alpha\ ,\ n'-l-1 = u\ ,\ n-l-1 = v \tag{6.28}$$

i

$$N_p = \sqrt{\frac{(n'-l-1)!}{n'(n'+l)!}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n(n+l)!}}, \tag{6.29}$$

(6.27) se svodi na oblik

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4}N_p\int_0^\infty dx\frac{x^{\alpha+1}}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^2}e^{-x}L_u^\alpha(x)\,L_v^\alpha(x). \tag{6.30}$$

Koristeći transformaciju

$$\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^2 = \left\{d^2\left[1+\left(\frac{2kr}{2kde^{-i\theta}}\right)^2\right]\right\}^2 \tag{6.31}$$

i smenu

$$\xi(\theta) = \xi = 2kde^{-i\theta}, \tag{6.32}$$

izraz (6.30) možemo napisati u obliku

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^4}N_p\int_0^\infty dx\frac{x^{\alpha+1}}{\left[1+\left(\frac{x}{\xi}\right)^2\right]^2}e^{-x}L_u^\alpha(x)L_v^\alpha(x). \tag{6.33}$$

Uvodeći dalje smenu

$$\frac{x}{\xi} = t, \tag{6.34}$$

(6.33) postaje

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^4}N_p\xi^{\alpha+2}\int_0^\infty dt\frac{e^{-\xi t}t^{\alpha+1}}{(1+t^2)^2}L_u^\alpha(\xi t)L_v^\alpha(\xi t). \tag{6.35}$$

Koristeći razvoj asociranih Lagerovih polinoma

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{i=0}^{n}(-1)^i\begin{pmatrix} n+\alpha \\ n-i \end{pmatrix}\frac{x^i}{i!}, \tag{6.36}$$

dobijamo

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^4}N_p\xi^{\alpha+2}\sum_{i=0}^{u}\frac{(-\xi)^i}{i!}\begin{pmatrix} u+\alpha \\ u-i \end{pmatrix}\times \sum_{j=0}^{v}\frac{(-\xi)^j}{j!}\begin{pmatrix} v+\alpha \\ v-j \end{pmatrix}I_{i+j+\alpha+1}^{(2)}(\xi), \tag{6.37}$$

gde smo uveli integral

$$I_\kappa^{(s)}(\xi) = \int_0^\infty\frac{t^\kappa e^{-\xi t}}{(1+t^2)^s}dt. \tag{6.38}$$

Rešenja ovog intergrala za $s = 2$ su različita za parne i neparne vrednosti parametra κ.

Za neparne vrednosti je

$$I_{\kappa}^{(2)}(\xi)=\frac{(-1)^{(\kappa+1)/2}}{2}\left\{\left[\frac{\kappa-1}{2}I_{ln}(\xi)+I_{0}^{(1)}(\xi)\right]\xi-1\right.$$
$$\left.+\sum_{i=1}^{(\kappa-3)/2}\frac{(-1)^{i}}{i}\left(\frac{\kappa-1}{2}-i\right)\frac{\Gamma(2i+1)}{\xi^{2i}}\right\}, \quad (6.39)$$

dok je za parne

$$I_{\kappa}^{(2)}(\xi)=\frac{(-1)^{\kappa/2}}{2}\left[I_{1}^{(1)}(\xi)-(\kappa-1)I_{\mathrm{at}}(\xi)\right]\xi-$$
$$\sum_{i=1}^{\kappa/2-1}(-1)^{i}\frac{(\kappa/2-i)}{i-1/2}\frac{\Gamma(2i)}{\xi^{2i-1}}. \quad (6.40)$$

Ovde su iskorišćeni sledeći integrali

$$I_{ln}(\xi)=\int_{0}^{\infty}\ln\left(1+t^{2}\right)e^{-\xi t}dt=\frac{\sin\xi\left[\pi-2\mathrm{Si}(\xi)\right]-2\mathrm{Ci}(\xi)\cos\xi}{\xi}, \quad (6.41)$$

$$I_{0}^{(1)}(\xi)=\int_{0}^{\infty}\frac{e^{-\xi t}}{1+t^{2}}dt=\frac{\cos\xi\left[\pi-2\mathrm{Si}(\xi)\right]}{2}+\mathrm{Ci}(\xi)\sin\xi, \quad (6.42)$$

$$I_{1}^{(1)}(\xi)=\int_{0}^{\infty}\frac{te^{-\xi t}}{1+t^{2}}dt=\frac{\sin\xi\left[\pi-2\mathrm{Si}(\xi)\right]-2\mathrm{Ci}(\xi)\cos\xi}{2}, \quad (6.43)$$

$$I_{\mathrm{at}}(\xi)=\int_{0}^{\infty}\arctan(t)\,e^{-\xi t}dt=\frac{\cos\xi\left[\pi-2\mathrm{Si}(\xi)\right]+2\mathrm{Ci}(\xi)\sin\xi}{2\xi}. \quad (6.44)$$

6.3.5 *Kvadrupolni član*

Kvadrupolni član Bardslievog ECP ima formu

$$V_q(r) = -\frac{\alpha_q}{2(d^2+r^2)^3}. \tag{6.45}$$

Matrični elementi odgovarajućeg rotiranog člana su

$$V_{ij}^{q,\theta}(r) = -\frac{\alpha_q}{2}\left\langle \chi_i^{(k)} \left| \frac{1}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^3} \right| \chi_j^{(k)} \right\rangle. \tag{6.46}$$

Zamenom šturmijanske talasne funkcije (4.17) izraz (6.46) postaje

$$V_{ij}^{q,\theta}(r) = -\frac{\alpha_q}{2}4k^3\sqrt{\frac{(n'-l'-1)!}{n'(n'+l')!}}\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n(n+l)!}}\int_\Omega Y_{l'm'}^*(\vartheta,\varphi)\,Y_{lm}(\vartheta,\varphi)\,d\Omega$$
$$\times\int_0^\infty dr r^2\frac{(2kr)^{l'}(2kr)^l}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^3}e^{-2kr}L_{n'-l'-1}^{2l'+1}(2kr)\,L_{n-l-1}^{2l+1}(2kr). \tag{6.47}$$

Koristeći smene (6.28) i (6.29), (6.47) ovaj izraz uzima oblik

$$V_{ij}^{q,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4}N_p\int_0^\infty dx\frac{x^{\alpha+1}}{\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^3}e^{-x}L_u^\alpha(x)\,L_v^\alpha(x). \tag{6.48}$$

Koristeći transformaciju

$$\left(d^2+r^2e^{2i\theta}\right)^3 = \left\{d^2\left[1+\left(\frac{2kr}{2kde^{-i\theta}}\right)^2\right]\right\}^3 \tag{6.49}$$

i smenu (6.32) dobijamo

$$V_{ij}^{q,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^6}N_p\int_0^\infty dx\frac{x^{\alpha+1}}{\left[1+\left(\frac{x}{\xi}\right)^2\right]^3}e^{-x}L_u^\alpha(x)\,L_v^\alpha(x). \tag{6.50}$$

Uvodeći dalje smenu (6.34) ovaj izraz postaje

$$V_{ij}^{q,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^6}N_p\xi^{\alpha+2}\int_0^\infty dt\frac{e^{-\xi t}t^{\alpha+1}}{(1+t^2)^3}L_u^\alpha(\xi t)\,L_v^\alpha(\xi t). \tag{6.51}$$

Koristeći razvoj (6.36) dobijamo

$$V_{ij}^{d,\theta}(r) = -\delta_{l'l}\delta_{m'm}\frac{\alpha_d}{4d^6}N_p\xi^{\alpha+2}\sum_{i=0}^{u}\frac{(-\xi)^i}{i!}\begin{pmatrix} u+\alpha \\ u-i \end{pmatrix}\times \\ \sum_{j=0}^{v}\frac{(-\xi)^j}{j!}\begin{pmatrix} v+\alpha \\ v-j \end{pmatrix} I_{i+j+\alpha+1}^{(3)}(\xi). \quad (6.52)$$

Integral $I_{i+j+\alpha+1}^{(3)}(\xi)$ je tipa (6.38). Rešenja ovog integrala za $s=3$ su za neparno κ

$$I_\kappa^{(3)}(\xi) = \frac{(-1)^{(\kappa-1)/2}}{4}\left\{\left[\frac{(\kappa-1)(\kappa-3)}{4}I_{ln}(\xi) + (\kappa-1)I_0^{(1)}(\xi) - I_0^{(2)}(\xi)\right]\xi - \right. \\ \left.(\kappa-2) + \sum_{i=1}^{(\kappa-5)/2}\frac{(-1)^i}{i}\left(\frac{\kappa-3}{2}-i\right)\left(\frac{\kappa-1}{2}-i\right)\frac{\Gamma(2i+1)}{\xi^{2i}}\right\}, \quad (6.53)$$

a za parno κ

$$I_\kappa^{(3)}(\xi) = \frac{(-1)^{\kappa/2}}{4}\left\{\left[\frac{(\kappa-1)(\kappa-3)}{2}I_{\text{at}}(\xi) + \frac{2\kappa-1}{2}I_0^{(2)}(\xi) + I_1^{(1)}(\xi)\right]\xi \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{\kappa/2-2}(-1)^i\frac{(\kappa/2-i-1)(\kappa/2-i)}{i-1/2}\frac{\Gamma(2i)}{\xi^{2i-1}}\right\}. \quad (6.54)$$

Integrali $I_{ln}(\xi)$, $I_0^{(1)}(\xi)$, $I_0^{(2)}(\xi)$ i $I_{at}(\xi)$ koji se pojavljuju u relacijama (6.53) i (6.54) su dati u formulama (6.41) , (6.42) , (6.43) i (6.41), resepektivno, dok su

$$I_0^{(2)}(\xi) = \int_0^\infty \frac{e^{-\xi t}}{(1+t^2)^2}dt = \frac{-\xi\cos\xi\,[\pi - 2\text{Si}(\xi)] + 2 - 2\xi\,\text{Ci}(\xi)\sin\xi}{4}, \quad (6.55)$$

$$I_1^{(1)}(\xi) = \int_0^\infty \frac{te^{-\xi t}}{1+t^2}dt = \frac{\sin\xi\,[\pi - 2\text{Si}(\xi)] - 2\text{Ci}(\xi)\cos\xi}{2}. \quad (6.56)$$

Ovde se javljaju sinusna integralna funkcija

$$\text{Si}(\xi) = \int_0^x \frac{\sin\xi}{\xi}d\xi \quad (6.57)$$

i kosinusna integralna funkcija

$$\text{Ci}(\xi) = -\int_x^\infty \frac{\cos\xi}{\xi}d\xi. \quad (6.58)$$

6.4 *Rezultati*

Razmotrimo najpre vrednosti za energije i širine najnižeg stanja atoma alkalnih metala dobijene metodom kompleksne rotacije koristeći Helmanov pseudopotencijal (6.8). Vrednosti parametara A i a koje su ovde korištene su date u tabeli 6.4. Ove vrednosti su odabrane tako da potencijal (6.8) za dati atom reprodukuje tačno energiju vezivanja valentnog elektrona u osnovnom stanju, tj. jonizacioni potencijal I_p (videti tabelu 6.1) i, odrediti što je moguće tačnije odgovarajuće energije za dva najniža pobuđena stanja n_0p i $(n_0+1)s$ (videti tabelu 6.6). Ove vrednosti su izračunate dijagonalizacijom jednoelektronskog hamiltonijana sa pseudopotencijalom (6.8) u šturmijanskom bazisu koristeći odgovarajuće matrične elemente za nulti ugao rotacije ($\theta = 0$, pošto u odsustvu polja stanja nisu rezonantna). Odgovarajući izračunati nivoi su ovde označeni sa E_{1p}^{calc} i E_{2s}^{calc} pošto u spektru dobijenog pomoću pseudopotencijala nema svojstvenih energija koje odgovaraju orbitalama unutrašnjih elektrona. Ovi rezultati su upoređeni sa odgovarajućim eksperimentalnim vrednostima $E_{n_0p}^{expt}$ i $E_{(n_0+1)s}^{expt}$ [39-42]. n_0 je najniža vrednost glavnog kvantnog broja valentnog elektrona. Treba imati na umu da se sa Helmanovim pseudopotencijalom mogu postići dobre s i p energije samo za atome srednje veličine. Za litijum npr. nije moguće pronaći vrednosti parametara koje pružaju dovoljno dobro slaganje sa eksperimentalnim vrednostima za s i p stanja istovremeno. U ovom slučaju, pošto je preciznost jonizacionog potencijala od ključnog značaja, parametri su odabrani tako da se dobija najbolje slaganje za s stanja. Poslednje dve kolone u tabeli 6.6 predstavljaju relativno odstupanje izračunatih vrednosti energija (koristeći navedene parametre pseudopotencijala) u odnosu na eksperimentalne vrednosti.

Tabela 6.6

Atom	A	a	$-E_{1p}^{calc}$	$-E_{2s}^{calc}$	n_0	$-E_{n_0p}^{expt}$	$-E_{(n_0+1)s}^{expt}$	δ_{1p}	δ_{2s}
Li	34	3.14331	0.11464	0.07418	2	0.13023	0.07418	-12%	0%
Na	21	2.54920	0.11242	0.07210	3	0.11160	0.07158	0.7%	0.7%
K	6.5	1.34523	0.10302	0.06543	4	0.10035	0.06371	2.7%	2.7%
Rb	4.5	1.09993	0.10009	0.06426	5	0.09620	0.06178	4.0%	4.0%
Cs	4.6	1.00340	0.09654	0.06145	6	0.09217	0.05865	4.8%	4.8%
Fr	5.1	1.11600	0.09918	0.06309	7	0.09391	0.05976	5.6%	5.6%

Energije najnižeg stanja i odgovarajuće širine (stope jonizacije) za atome alkalnih metala pri različitim vrednostima primenjenog električnog polja, dobijene metodom kompleksne rotacije u okviru jednoelektronskog modela, date su u tabelama 6.7 – 6.10. Da bi testirali osetljivost rezultata na izbor modela efektivnog potencijala, proračuni za litijum i natrijum su izvršeni paralelno koristeći Helmanov i Bardsliev pseudopotencijal (tabele 6.7 i 6.8). Kao što je i očekivano bolje slaganje rezultata za različite vrednosti pseudopotencijala je dobijeno za natrijum. Rezultati dobijeni korištenjem Helmanovog pseudopotencijala u oblasti $F \in (0, 0.03)$ ne odstupaju više od 0.3% za energiju i 0.8% za širine u odnosu na rezultate dobijene korišćenjem Bardslievog pseudopotencijala. Za litijum Helmanov psudopotencijal slabije reprodukuje posmatrani spektar, ali i ovde

odstupanja ne prelaze 1.5% za energiju i 11.3% za širinu. U tabelama 6.9 i 6.10 predstavljeni su rezultati za kalijum i rubidijum, odnosno za cezijum i francijum dobijeni koristeći Helmanov pseudopotencijal.

Tabela 6.7: Energije i širine najnižeg stanja litijuma (Li) u funkciji jačine polja F, dobijene metodom kompleksne rotacije koristeći (odvojeno) Helmanov i Bardsliev pseudopotencijal. Vrednosti koeficijenata koji su korišćeni dati su u tabeli 6.6

	Helman ECP		Bardsli ECP	
F	E	Γ	E	Γ
0.000	- 019814	0	- 0.19814	0
0.001	- 0.19821		- 0.19824	
0.002	- 0.19842		- 0.19849	
0.003	- 0.19876		- 0.19891	
0.004	- 0.19925		- 0.19949	
0.005	- 0.19989		- 0.20023	
0.006	- 0.20067		- 0.20115	
0.007	- 0.20161	4.836×10^{-7}	- 0.20224	
0.008	- 0.20271	3.179×10^{-6}	- 0.20350	3.002×10^{-6}
0.009	- 0.20400	2.203×10^{-5}	- 0.20496	2.065×10^{-5}
0.010	- 0.20549	9.628×10^{-5}	- 0.20662	8.965×10^{-5}
0.011	- 0.20721	2.966×10^{-4}	- 0.20850	2.745×10^{-4}
0.012	- 0.20913	7.150×10^{-4}	- 0.21059	6.573×10^{-4}
0.013	- 0.21123	1.431×10^{-3}	- 0.21285	1.309×10^{-3}
0.014	- 0.21348	2.481×10^{-3}	- 0.21525	2.264×10^{-3}
0.015	- 0.21583	3.883×10^{-3}	- 0.21775	3.538×10^{-3}
0.016	- 0.21824	5.633×10^{-3}	- 0.22031	5.114×10^{-3}
0.017	- 0.22070	7.686×10^{-3}	- 0.22293	6.961×10^{-3}
0.018	- 0.22317	0.01001	- 0.22553	9.064×10^{-3}
0.019	- 0.22565	0.01258	- 0.22814	0.01138
0.020	- 0.22813	0.01538	- 0.23076	0.01391
0.021	- 0.23059	0.01837	- 0.23336	0.01660
0.022	- 0.23305	0.02153	- 0.23597	0.01944
0.023	- 0.23549	0.02484	- 0.23851	0.02243
0.024	- 0.23791	0.02827	- 0.24105	0.02554
0.025	- 0.24030	0.03182	- 0.24356	0.02873
0.026	- 0.24268	0.03548	- 0.24604	0.03199
0.027	- 0.24504	0.03925	- 0.24852	0.03533
0.028	- 0.24738	0.04306	- 0.25093	0.03876
0.029	- 0.24970	0.04696	- 0.25335	0.04222
0.030	- 0.25200	0.05094	- 0.25574	0.04578

Tabela 6.8: Energije i širine najnižeg stanja natrijuma (Na) u funkciji jačine polja F, dobijene metodom kompleksne rotacije koristeći (odvojeno) Helmanov i Bardsliev pseudopotencijal. Vrednosti koeficijenata koji su korišćeni dati su u tabeli 6.6

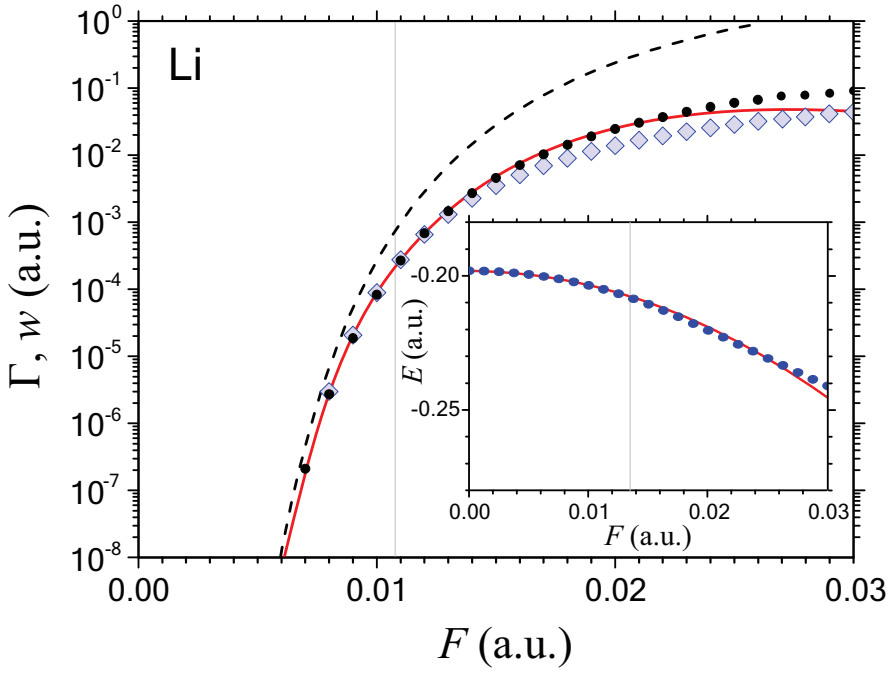
	Helman ECP		Bardsli ECP	
F	E	Γ	E	Γ
0.000	- 0.18886	0	- 0.18886	0
0.001	- 0.18894		- 0.18895	
0.002	- 0.18919		- 0.18920	
0.003	- 0.18961		- 0.18962	
0.004	- 0.19020		- 0.19021	
0.005	- 0.19096		- 0.19098	
0.006	- 0.19190		- 0.19193	
0.007	- 0.19303	1.276×10^{-6}	- 0.19307	
0.008	- 0.19437	1.279×10^{-5}	- 0.19442	1.382×10^{-5}
0.009	- 0.19595	7.426×10^{-5}	- 0.19598	7.464×10^{-5}
0.010	- 0.19778	2.684×10^{-4}	- 0.19783	2.695×10^{-4}
0.011	- 0.19986	7.097×10^{-4}	- 0.19993	7.131×10^{-4}
0.012	- 0.20215	1.503×10^{-3}	- 0.20229	1.511×10^{-3}
0.013	- 0.20461	2.691×10^{-3}	- 0.20477	2.712×10^{-3}
0.014	- 0.20717	4.287×10^{-3}	- 0.20739	4.321×10^{-3}
0.015	- 0.20979	6.261×10^{-3}	- 0.20998	6.307×10^{-3}
0.016	- 0.21245	8.577×10^{-3}	- 0.21269	8.633×10^{-3}
0.017	- 0.21513	0.01120	- 0.21540	0.01127
0.018	- 0.21780	0.01409	- 0.21811	0.01415
0.019	- 0.22047	0.01721	- 0.22080	0.01730
0.020	- 0.22312	0.02051	- 0.22347	0.02061
0.021	- 0.22575	0.02400	- 0.22614	0.02411
0.022	- 0.22836	0.02763	- 0.22878	0.02776
0.023	- 0.23094	0.03139	- 0.23141	0.03155
0.024	- 0.23351	0.03527	- 0.23401	0.03545
0.025	- 0.23605	0.03928	- 0.23659	0.03943
0.026	- 0.23856	0.04331	- 0.23915	0.04349
0.027	- 0.24106	0.04745	- 0.24170	0.04762
0.028	- 0.24353	0.05166	- 0.24420	0.05182
0.029	- 0.24598	0.05595	- 0.24671	0.05607
0.030	- 0.24841	0.06025	- 0.24920	0.06037

Tabela 6.9: Energije i širine najnižeg stanja K i Rb u funkciji jačine polja F, dobijene metodom kompleksne rotacije koristeći Helmanov pseudopotencijal.Vrednosti koeficijenata koji su korišćeni dati su u tabeli 6.6.

	K		Rb	
F	E	Γ	E	Γ
0.000	- 0.15952	0	- 0.15351	0
0.001	- 0.15967		- 0.15368	
0.002	- 0.16013		- 0.15420	
0.003	- 0.16090		- 0.15506	
0.004	- 0.16199		- 0.15629	1.780×10^{-8}
0.005	- 0.16341	6.045×10^{-7}	- 0.15790	2.274×10^{-6}
0.006	- 0.16520	1.638×10^{-5}	- 0.15995	4.638×10^{-5}
0.007	- 0.16741	1.439×10^{-4}	- 0.16250	3.248×10^{-4}
0.008	- 0.17007	6.219×10^{-4}	- 0.16552	1.168×10^{-3}
0.009	- 0.17309	1.700×10^{-3}	- 0.16887	2.788×10^{-3}
0.010	- 0.17635	3.475×10^{-3}	- 0.17239	5.185×10^{-3}
0.011	- 0.17974	5.909×10^{-3}	- 0.17598	8.252×10^{-3}
0.012	- 0.18317	8.906×10^{-3}	- 0.17958	0.01187
0.013	- 0.18661	0.01237	- 0.18316	0.01592
0.014	- 0.19003	0.01621	- 0.18670	0.02033
0.015	- 0.19342	0.02036	- 0.19020	0.02503
0.016	- 0.19677	0.02477	- 0.19365	0.02995
0.017	- 0.20008	0.02938	- 0.19706	0.03507
0.018	- 0.20335	0.03416	- 0.20042	0.04034
0.019	- 0.20658	0.03909	- 0.20373	0.04034
0.020	- 0.20977	0.04414	- 0.20701	0.05126
0.021	- 0.21292	0.04929	- 0.21024	0.05687
0.022	- 0.21604	0.05452	- 0.21343	0.06255
0.023	- 0.21911	0.05983	- 0.21658	0.06829
0.024	- 0.22216	0.06520	- 0.21969	0.07410
0.025	- 0.22517	0.07062	- 0.22278	0.07994
0.026	- 0.22815	0.07608	- 0.22583	0.08583
0.027	- 0.23110	0.08158	- 0.22884	0.09175
0.028	- 0.23403	0.08711	- 0.23183	0.09770
0.029	- 0.23692	0.09267	- 0.23479	0.10368
0.030	- 0.23979	0.09825	- 0.23772	0.10967

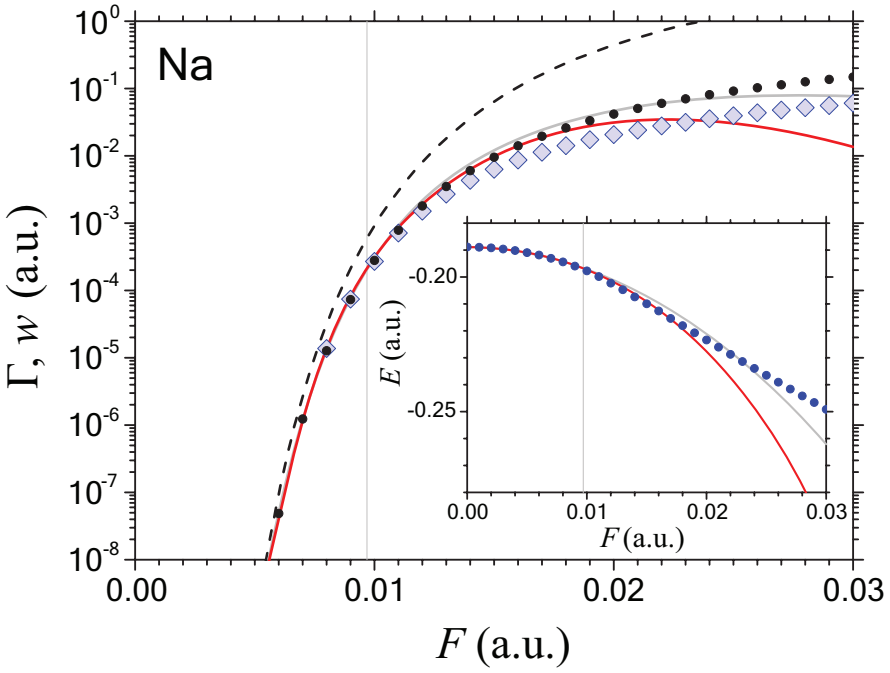
Tabela 6.10: Energije i širine najnižeg stanja Cs i Fr u funkciji jačine polja F, dobijene metodom kompleksne rotacije koristeći Helmanov pseudopotencijal. Vrednosti koeficijenata koji su korišćeni dati su u tabeli 6.6.

	Cs		Fr	
F	E	Γ	E	Γ
0.000	-0.14310		-0.14967	
0.001	-0.14333		-0.14986	
0.002	-0.14400		-0.15044	
0.003	-0.14514		-0.15140	
0.004	-0.14675	3.258×10^{-7}	-0.15277	6.371×10^{-8}
0.005	-0.14889	1.923×10^{-5}	-0.15457	5.135×10^{-6}
0.006	-0.15164	2.350×10^{-4}	-0.15687	8.647×10^{-5}
0.007	-0.15499	1.092×10^{-3}	-0.15972	5.190×10^{-4}
0.008	-0.15875	2.903×10^{-3}	-0.16303	1.662×10^{-3}
0.009	-0.16271	5.655×10^{-3}	-0.16662	3.659×10^{-3}
0.010	-0.16671	9.181×10^{-3}	-0.17035	6.442×10^{-3}
0.011	-0.17071	0.01331	-0.17411	9.874×10^{-3}
0.012	-0.17467	0.01791	-0.17786	0.01382
0.013	-0.17858	0.02287	-0.18158	0.01818
0.014	-0.18242	0.02812	-0.18525	0.02287
0.015	-0.18620	0.03359	-0.18888	0.02781
0.016	-0.18993	0.03925	-0.19245	0.03297
0.017	-0.19360	0.04506	-0.19597	0.03829
0.018	-0.19721	0.05098	-0.19944	0.04376
0.019	-0.20077	0.05700	-0.20286	0.04934
0.020	-0.20428	0.06311	-0.20624	0.05502
0.021	-0.20775	0.06928	-0.20958	0.06078
0.022	-0.21117	0.07551	-0.21287	0.06660
0.023	-0.21455	0.08178	-0.21612	0.07249
0.024	-0.21789	0.08809	-0.21934	0.07841
0.025	-0.22119	0.09444	-0.22252	0.08438
0.026	-0.22445	0.10081	-0.22567	0.09038
0.027	-0.22768	0.10720	-0.22878	0.09641
0.028	-0.23088	0.11361	-0.23186	0.10246
0.029	-0.23404	0.12003	-0.23492	0.10853
0.030	-0.23718	0.12647	-0.23794	0.11462



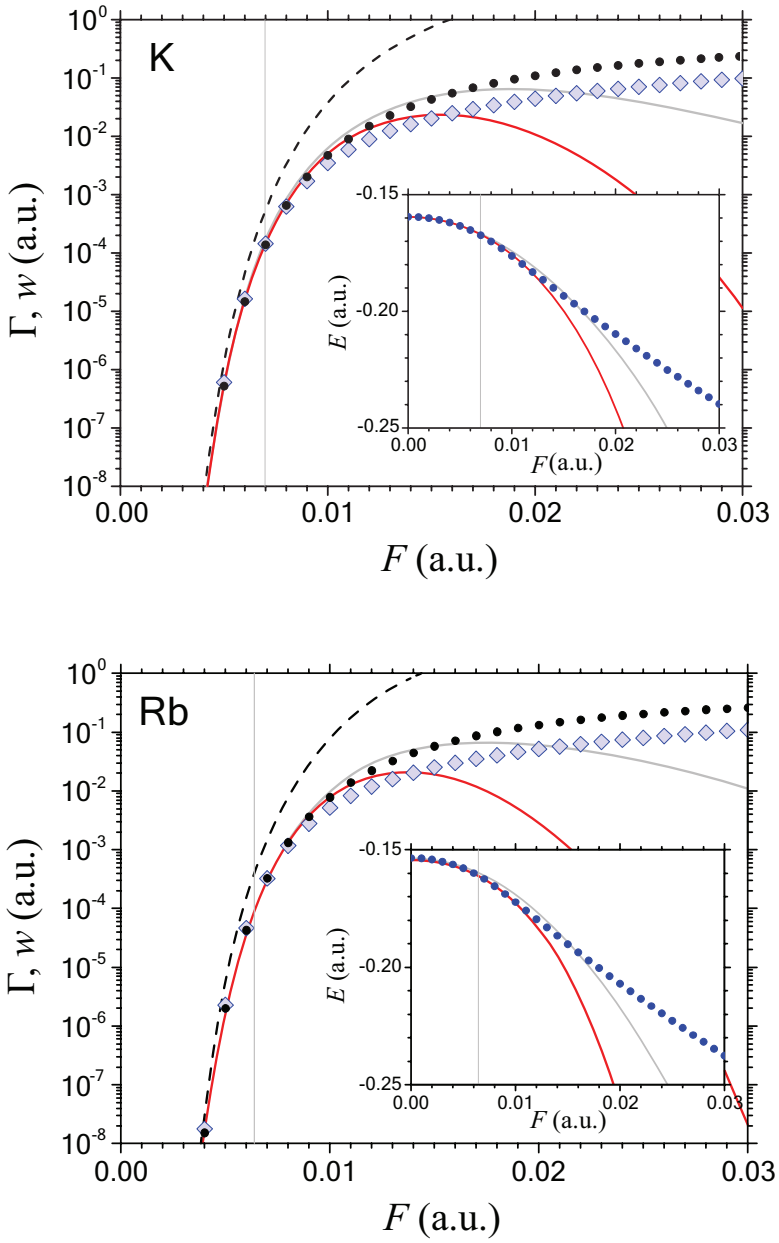
Slika 6.4: Širine najnižeg stanja (stope jonizacije) atoma litijuma u statičkom električnom polju F određene numerički (simboli ◇), ADK formulom (isprekidane linije), ADK formulom sa Štarkovom popravkom energije drugog i četvrtog reda (puna siva odnosno crvena linija) i korigovanom ADK formulom gde su iskorištene numerički proračunate energije (• crne tačke). Odgovarajuća energija [dobijena numerički i koristeći jednačinu (6.5)] je predstavljena u umetnutom delu (tačke i pune linije, respektivno). Vertikalna siva linija označava jačinu polja F_k koja razdvaja tunel jonizaciju i jonizaciju preko barijere.

Na slici 6.4 predstavljene su širina i energija najnižeg stanja litijuma u funkciji jačine spoljašnjeg polja dobijene metodom kompleksne rotacije (numerički), pomoću ADK formule i korigovane ADK formule koja uključuje korekciju energije (6.7). Razlika između vrednosti dobijenih pomoću poslednja dva prilaza raste sa povećanjem jačine polja F. Ovo je posledica zanemarivanja Štarkovog energetskog pomaka za atome malih jonizacionih potencijala u standardnoj ADK formuli. Ukoliko se ova promena energije uključi (tako dobijena korigovana) ADK formula daje znatno bolje slaganje sa numeričkim rezultatima (slika 6.4).

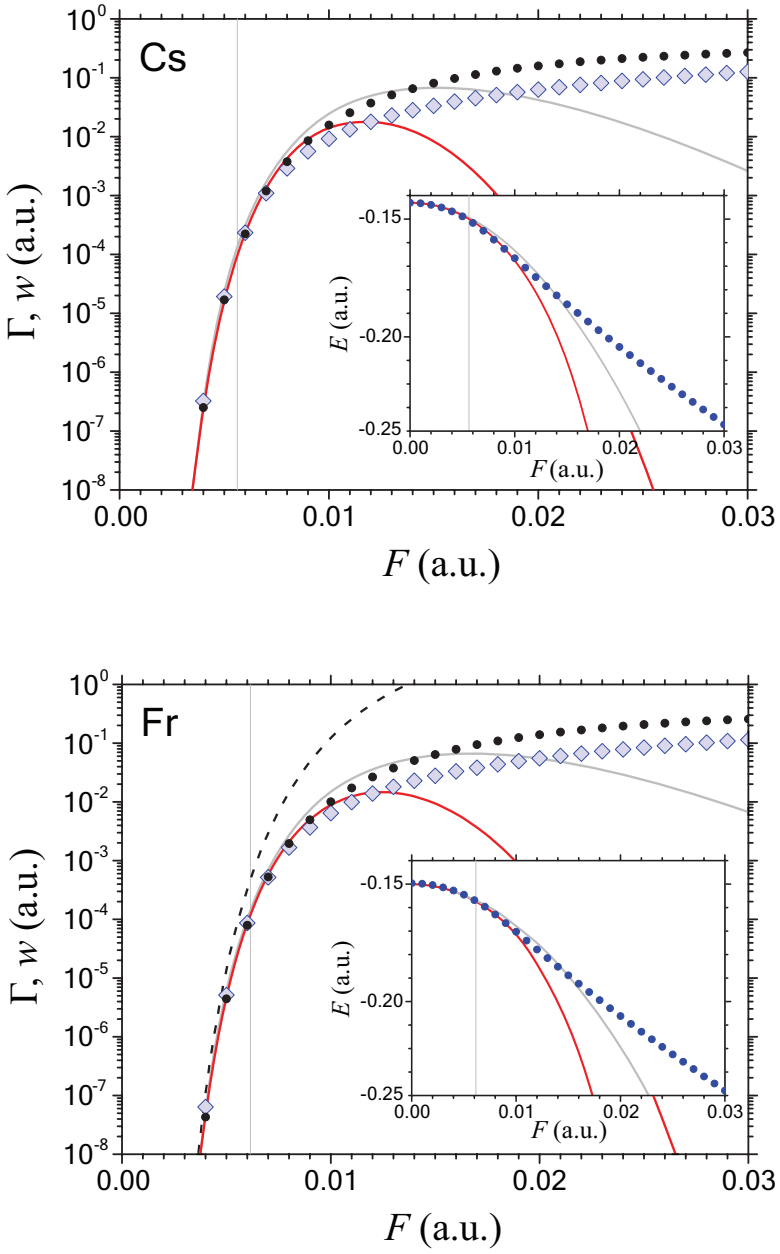


Slika 6.5: Širine najnižeg stanja (stope jonizacije) atoma natrijuma u statičkom električnom polju F određene numerički (simboli ◇), ADK formulom (isprekidane linije), ADK formulom sa Štarkovom popravkom energije drugog i četvrtog reda (puna siva odnosno crvena linija) i korigovanom ADK formulom gde su iskorištene numerički proračunate energije (crne tačke •). Odgovarajuća energija [dobijena numerički i koristeći jednačinu (6.5)] je predstavljena u umetnutom delu (tačke i pune linije, respektivno). Vertikalna siva linija označava jačinu polja F_k koja razdvaja tunel jonizaciju i jonizaciju preko barijere.

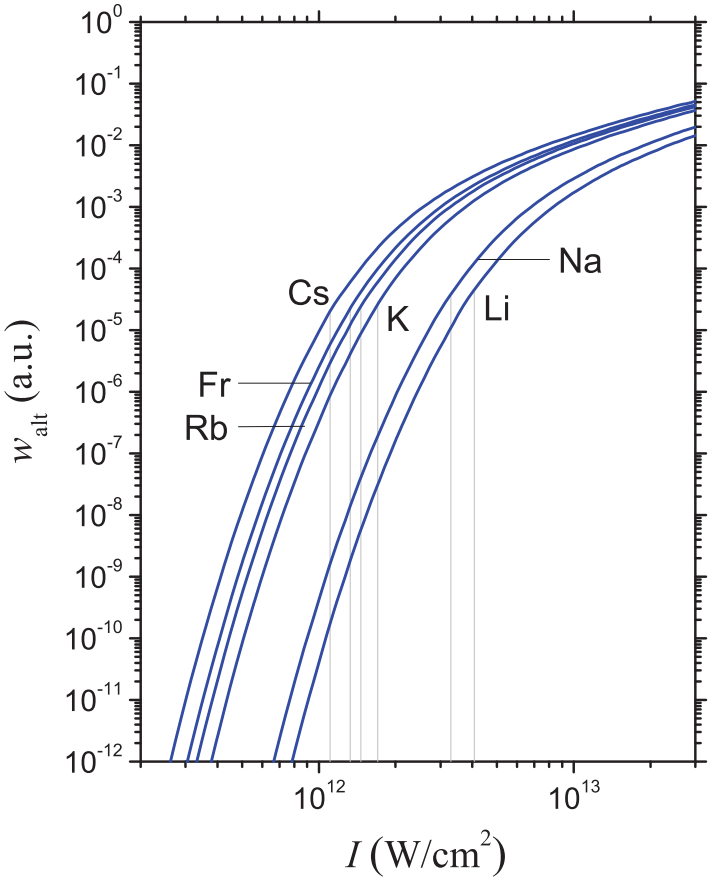
Pomeranjem od litijuma ka francijumu jonizacioni potencijal alkalnih metala sve više opada (videti tabelu 6.1) i odstupanja ADK aproksimacije od numeričkih vrednosti postaje sve izraženija. Ovo se jasno uočava posmatrajući slike od 6.4 do 6.9 (siva i crvena linija). Ukoliko primenimo Štarkovu korekciju energije kao u formuli (6.5) za sve alkalne metale ovo odstupanje se drastično smanjuje.



Slika 6.6: Širine najnižeg stanja (stope jonizacije) atome kalijuma i rubidijuma u statičkom električnom polju F određene numerički (simboli ◇), ADK formulom (isprekidane linije), ADK formulom sa Štarkovom popravkom energije drugog i četvrtog reda (puna siva odnosno crvena linija) i korigovanom ADK formulom gde su iskorištene numerički proračunate energije (crne tačke •). Odgovarajuća energija [dobijena numerički i koristeći jednačinu (6.5)] je predstavljena u umetnutom delu (tačke i pune linije, respektivno). Vertikalna siva linija označava jačinu polja F_k koja razdvaja tunel jonizaciju i jonizaciju preko barijere.



Slika 6.7: Širine najnižeg stanja (stope jonizacije) atome atoma cezijuma i francijuma u statičkom električnom polju F određene numerički (simboli ◇), ADK formulom (isprekidane linije), ADK formulom sa Štarkovom popravkom energije drugog i četvrtog reda (puna siva odnosno crvena linija) i korigovanom ADK formulom gde su iskorištene numerički proračunate energije (crne tačke •). Odgovarajuća energija [dobijena numerički i koristeći jednačinu (6.5)] je predstavljena u umetnutom delu (tačke i pune linije, respektivno). Vertikalna siva linija označava jačinu polja F_k koja razdvaja tunel jonizaciju i jonizaciju preko barijere.



Slika 6.8: Stopa jonizacije atoma alkalnih metala u zavisnosti od intenziteta laserskog polja I. Vertikalne sive linije određuju intenzitet polja koja razdvaja jonizaciju tunel efektom od jonizacije preko barijere za dati alkalni metal.

U režimu tuneliranja stopa jonizacije u promenljivom polju w_{alt} se može izraziti preko stope jonizacije u statičkom polju w preko formule [3]

$$w_{alt}(F) = \sqrt{\frac{3F}{\pi F_0}} w(F). \tag{6.59}$$

Slika 6.8 prikazuje stopu jonizacije w_{alt} atoma alkalnih metala za različite vrednosti intenziteta laserskog polja $I = I_0 F^2$ (ako je F izraženo u atomskim jedinicama onda je $I_0 = 3.50945 \times 10^{16}$ W/cm^2).

7 Određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma helijuma u električnom polju

U ovom poglavlju ćemo formalizam metoda kompleksne rotacije, koji je u 5. i 6. poglavlju primenjen na jednoelektronske modele atoma, uopštiti na dvoelektronske atomske sisteme, a zatim ga iskoristiti za određivanje energija i širina najnižeg stanja atoma helijuma u spoljašnjem statičkom električnom polju. Pored toga razmotrićemo i neke jednoelektronske modele kojima je moguće približno opisati proces jonizacije ovog atoma i odrediti navedene veličine na način kako je to urađeno u prethodna dva poglavlja. Konačno numerički rezultati za energije i širine dobijeni u okviru ova dva prilaza će biti upoređeni sa odgovarajućim vrednostima koje slede iz formule za razvoj Štarkovog pomaka odnosno ADK formule.

7.1 *Dvoelektronski model*

Hamiltonijan atoma sa dva elektrona koji se nalazi u spoljašnjem konstantnom električnom polju F (usmerenom duž z-ose u negativnom smeru) glasi

$$H = T_1 + T_2 + V_{C1} + V_{C2} + V_{ee} + V_{F1} + V_{F2}, \tag{7.1}$$

gde su $T_\nu = p_\nu^2/2$ operatori kinetičke energije pojedinačnih elektrona ($\nu = 1,2$), $V_{C\nu} = -Z/r_\nu$ potencijali koji opisuju Kulonovu interakciju elektrona sa jezgrom (Z je naelektrisanje jezgra), $V_{ee} = 1/r_{12}$ tzv. korelacioni član koji opisuje interakciju među elektronima (ovde je $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$) i $V_{F\nu} = -Fz_\nu$ članovi koji opisuju interakciju pojedinačnih elektrona sa spoljašnjim poljem.

Za primenu metoda kompleksne rotacije biće potrebno, kao i u slučaju jednoelektronskih modela, odrediti matrične elemente svih članova odgovarajućeg rotiranog hamiltonijana

$$H_\theta = T_1 e^{-2i\theta} + T_2 e^{-2i\theta} + V_{C1} e^{-i\theta} + V_{C2} e^{-i\theta} + V_{ee} e^{-i\theta} + V_{F1} e^{i\theta} + V_{F2} e^{i\theta}. \tag{7.2}$$

U tu svrhu je potrebno izabrati neki dvoelektronski bazis koji pokriva i diskretni i kontinualni deo spektra hamiltonijana (7.1). Iako se za primenu metoda kompleksne rotacije na dvoelektronske sisteme u praksi kao najpogodniji pokazao Hilerasov bazis, uzimajući u obzir stečeno iskustvo sa jednoelektronskim sistemima i šturmijanskim bazisom, ovde ćemo za reprezentovanje stanja i računanje matričnih elemenata koristiti dvoelektronski bazis konstruisan od jednoelektronskih kulonskih šturmijana (4.17). Za početak ćemo kao bazne funkcije koristiti proizvode ovih šturmijana za prvi i drugi elektron. Tada se probna talasna funkcija $\Psi^{(k)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)$ razvija na sledeći način

$$\Psi^{(k)}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \sum_{n_1=1}^{n_{max}} \sum_{n_2=1}^{n_{max}} \sum_{l_1=0}^{n_1-1} \sum_{l_2=0}^{n_2-1} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_1=-l_1}^{l_2} \times a^{(k)}_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2} \chi^{(k)}_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1)\, \chi^{(k)}_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)\,, \tag{7.3}$$

gde je n_{max} neka izabrana maksimalna vrednost od n_1 i n_2. Kasnije ćemo prilikom računanja najnižeg stanja koje je singletno, i prema tome prostorno simetrično, koristiti odgovarajući simetrizovani bazis. Sa ovim poslednjim se ista tačnost računanja postiže uz manji broj matričnih elemenata, što značajno skraćuje vreme računanja (rešavanja generalizovanog svojstvenog problema za H_θ).

7.2 *Matrični elementi u nesimetrizovanom bazisu*

7.2.1 *Matrični elementi prepokrivanja*

Matrični elementi prepokrivanja za dvoelektronske sisteme su dati u obliku

$$S_{ij} = \left\langle X^{(k)}_i \,\middle|\, X^{(k)}_j \right\rangle, \tag{7.4}$$

gde su $X^{(k)}_j(r1,r2)$ dvoelektronske bazne funkcije oblika

$$\mathrm{X}^{(k)}_j(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \chi^{(k)}_{n_1,l_1,m_1}(\vec{r}_1)\, \chi^{(k)}_{n_2,l_2,m_2}(\vec{r}_2)\,. \tag{7.5}$$

Indeksi i i j koji prebrojavaju bazne funkcije ovde zamenjuju skupove od šest indeksa: $\{n_1',l_1',m_1',n_2',l_2',m_2'\} \to i$, $\{n_1,l_1,m_1,n_2,l_2,m_2\} \to j$. Napomenimo, međutim, da ćemo u nekim izrazima indeksima i i j označavati i odgovarajuće redukovane skupove (npr. $\{n_1',l_1',m_1'\} \to i$ ili $\{n_1,l_1,n_2,l_2\} \to j$). U nastavku ćemo razmotriti ugaoni i radijalni deo matričnih elemenata (7.4) zasebno.

7.2.1.1 *Ugaoni deo*

Ugaoni deo matričnih elemenata prepokrivanja datih formulom (7.4) u razvijenoj integralnoj formi ima oblik

$$S_{ij}^{\Omega} = \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\pi} \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 \times \\ Y^*_{l_1'm_1'}(\hat{r}_1)\, Y^*_{l_2'm_2'}(\hat{r}_2) Y_{l_1m_1}(\hat{r}_1)\, Y_{l_2m_2}(\hat{r}_2)\,. \tag{7.6}$$

Razdvajanjem sfernih harmonika jednog i drugog elektrona dobijamo

$$S_{ij}^{\Omega} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l_1'm_1'}(\hat{r}_1)\, Y_{l_1m_1}(\hat{r}_1) \sin\vartheta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \times \\ \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y^*_{l_2'm_2'}(\hat{r}_2)\, Y_{l_2m_2}(\hat{r}_2) \sin\vartheta_2 d\theta_2 d\varphi_2. \tag{7.7}$$

Primenom ortogonalnosti za sferne harmonike (5.5) dobijamo da ugaoni deo dvoelektronskih matričnih elemenata prepokrivanja ima formu

$$S_{ij}^{\Omega} = \delta_{l_1'l_1}\delta_{l_2'l_2}\delta_{m_1'm_1}\delta_{m_2'm_2}. \tag{7.8}$$

7.2.1.2 *Radijalni deo*

Radijalni deo matričnih elemenata prepokrivanja u istom bazisu glasi

$$S_{ij}^{\mathrm{R}} = \left\langle R^{(k)}_{n_1'l_1'} R^{(k)}_{n_2'l_2'} \middle| R^{(k)}_{n_1l_1} R^{(k)}_{n_2l_2} \right\rangle. \tag{7.9}$$

Dvoelektronske radijalne funkcije koje se pojavljuju u ovom izrazu su proizvodi odgovarajućih jednoelektronskih funkcija, tako da se izraz može napisati kao proizvod jednoelektronskih radijalnih matričnih elemenata

$$S_{ij}^{\mathrm{R}} = \left\langle R^{(k)}_{n_1'l_1'} \middle| R^{(k)}_{n_1l_1} \right\rangle \left\langle R^{(k)}_{n_2'l_2'} \middle| R^{(k)}_{n_2l_2} \right\rangle = S_{ij}^{\mathrm{R1}} S_{ij}^{\mathrm{R2}}. \tag{7.10}$$

Ovi jednoelektronski faktori su identični radijalnim delovima matričnih elemenata prepokrivanja kod atoma vodonika. Ukoliko iskoristimo rešenje (5.13) za atom vodonika i izraz (7.8), dobijamo

$$S_{ij} = S_{ij}^{\mathrm{R1}} S_{ij}^{\mathrm{R2}} \delta_{l_1'l_1}\delta_{l_2'l_2}\delta_{m_1'm_1}\delta_{m_2'm_2}. \tag{7.11}$$

7.2.2 *Matrični elementi korelacionog člana*

Matrični elementi korelacionog člana kod nerotiranog hamiltonijana su oblika

$$(V_{ee})_{ij} = \left\langle \mathrm{X}_i^{(k)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \mathrm{X}_j^{(k)} \right\rangle . \tag{7.12}$$

Nakon kompleksne rotacije (3.2), odnosno $r_{12}^{(\theta)} = \left| r_1 e^{i\theta} - r_2 e^{i\theta} \right| = e^{i\theta} r_{12}$, matrični elementi (7.12) poprimaju formu

$$(V_{ee}^{\theta})_{ij} = e^{-i\theta} \left\langle \mathrm{X}_i^{(k)} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \mathrm{X}_j^{(k)} \right\rangle . \tag{7.13}$$

Recipročna vrednost međuelektronskog rastojanja može biti predstavljena sledećom sumom po Ležendrovim polinomoma

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} P_l \left(\cos \vartheta_{12} \right) , \tag{7.14}$$

gde je ϑ_{12} ugao između vektora položaja jednog i drugog elektrona u odnosu na koordinatni sistem vezan za jezgro atoma. Sa $r_>$ i $r_<$ su obeleženi veći odnosno manji od radijusa r_1 i r_2. Zamenjujući adicionu formulu za sferne harmonike

$$P_l \left(\cos \vartheta_{12} \right) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m Y_{lm} \left(\hat{r}_1 \right) Y_{l,-m} \left(\hat{r}_2 \right) , \tag{7.15}$$

u (7.14), korelacioni matrični elementi poprimaju oblik

$$(V_{ee}^{\theta})_{ij} \;=\; e^{-i\theta} \left\langle \mathrm{X}_i^{(k)} \right| \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m Y_{lm} \left(\hat{r}_1 \right) Y_{l,-m} \left(\hat{r}_2 \right) \left| \mathrm{X}_j^{(k)} \right\rangle . \tag{7.16}$$

Zamenjujući u (7.16) izraz (7.5) za bazne funkcije sa eksplicintnim oblikom šturmijana sledi

$$\begin{aligned} (V_{ee}^{\theta})_{ij} = e^{-i\theta} & \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^{\pi} \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 \times \\ & \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 \int_0^{\infty} dr_2 r_2^2 \, R_{n_1' l_1'}^{(k)} (r_1) R_{n_2' l_2'}^{(k)} (r_2) Y_{l_1' m_1'}^{*} (r_1) Y_{l_2' m_2'}^{*} (r_2) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \times \\ & \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m Y_{lm} \left(\hat{r}_1 \right) Y_{l,-m} \left(\hat{r}_2 \right) R_{n_1 l_1}^{(k)} (r_1) R_{n_2 l_2}^{(k)} (r_2) Y_{l_1 m_1} \left(\hat{r}_1 \right) Y_{l_2 m_2} \left(\hat{r}_2 \right) . \end{aligned} \tag{7.17}$$

Ovo možemo zapisati u sažetijoj formi

$$(V_{ee}^{\theta})_{ij} = e^{-i\theta} \sum_{l=0}^{\infty} I_R \cdot I_\Omega, \tag{7.18}$$

gde su

$$I_R = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 r_1^2 r_2^2 \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R^{(k)}_{n_1' l_1'}(r_1) R^{(k)}_{n_2' l_2'}(r_2) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2) \tag{7.19}$$

radijalni Slejterov (Slater) integral i

$$I_\Omega = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^m \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y^*_{l_1' m_1'}(\hat{r}_1) Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y^*_{l_2' m_2'}(\hat{r}_2) Y_{l,-m}(\hat{r}_2) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 \tag{7.20}$$

ugaoni integral.

7.2.2.1 *Ugaoni integral*

Koristeći relacije

$$Y^*_{l_1' m_1'}(\hat{r}_1) = (-1)^{m_1'} Y_{l_1', -m_1'}(\hat{r}_1), \; Y^*_{l_2' m_2'}(\hat{r}_2) = (-1)^{m_2'} Y_{l_2', -m_2'}(\hat{r}_2) \tag{7.21}$$

izraz (7.20) se može napisati u obliku

$$I_\Omega = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{l} (-1)^{m+m_1'+m_2'} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l_1', -m_1'}(\hat{r}_1) Y_{lm}(\hat{r}_1) Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l_2', -m_2'}(\hat{r}_2) Y_{l,-m}(\hat{r}_2) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \tag{7.22}$$

Ako dalje iskoristimo izraz

$$\int_{\tau_\Omega} Y_{l_1 m_1}(\Omega)\, Y_{l_2 m_2}(\Omega)\, Y_{l_3 m_3}(\Omega)\, d\Omega = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (7.23)$$

gde su $\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ Vigner (Wigner) 3-j simboli, integrali u (7.22) postaju

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l_1',-m_1'}(\hat{r}_1)\, Y_{lm}(\hat{r}_1)\, Y_{l_1 m_1}(\hat{r}_1) \sin\vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 = \sqrt{\frac{(2l_1'+1)(2l_1+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & l \\ -m_1' & m_1 & m \end{pmatrix}, \quad (7.24)$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{l_2',-m_2'}(\hat{r}_2)\, Y_{l,-m}(\hat{r}_2)\, Y_{l_2 m_2}(\hat{r}_2) \sin\vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2 = \sqrt{\frac{(2l_2'+1)(2l_2+1)(2l+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & l \\ -m_2' & m_2 & -m \end{pmatrix}. \quad (7.25)$$

Nakon smene (7.24) i (7.25) u (7.22) dobijamo

$$I_\Omega = \sum_{m=-l}^{l} (-1)^{m+m_1'+m_2'} \sqrt{(2l_1'+1)(2l_1+1)(2l_2'+1)(2l_2+1)} \times \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & l \\ -m_1' & m_1 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & l \\ -m_2' & m_2 & -m \end{pmatrix}. \quad (7.26)$$

Na osnovu osobina Vigner 3-j simbola sledi da je za parno $l_1+l_2+l_3$ ugaoni integral I_Ω različit od nule samo pod uslovima

$$\left|l_1'-l_1\right| \le l \le l_1'+l_1 \ \text{ i } \ \left|l_2'-l_2\right| \le l \le l_2'+l_2. \quad (7.27)$$

Ovi uslovi određuju granice kvantnog broja l

$$\max\left(\left|l_1'-l_1\right|, \left|l_2'-l_2\right|\right) \le l \le \min\left(l_1'+l_1, l_2'+l_2\right). \quad (7.28)$$

Uslov (7.28) prekida beskonačnu sumu po l u (7.18) i time mogućava da se nađe odgovarajuće numeričko rešenje korelacionih matričnih elemenata.

Pošto Vigner 3-j simboli mogu biti različiti od nule jedino ukoliko je ispunjen uslov

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \tag{7.29}$$

za (7.26) važe uslovi $-m_1^{'} + m_1 + m = 0$ i $-m_2^{'} + m_2 - m = 0$ koji određuju uzajamnu vezu između magnetnih kvantnih brojeva elektrona

$$m_2 = -m_1 \quad , \quad m_2^{'} = -m_1^{'}. \tag{7.30}$$

7.2.2.2 *Radijalni integral*

Da bismo rešili Slejterov integral oblika (7.19) prvo razdvajamo promenjive

$$I_R = \int_0^\infty dr_1 {r_1}^2 R^{(k)}_{n_1^{'} l_1^{'}}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) \int_0^\infty dr_2 {r_2}^2 \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} R^{(k)}_{n_2^{'} l_2^{'}}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2). \tag{7.31}$$

Integeral po r_2 ćemo predstaviti kao sumu dva člana. Prvi član odgovara oblasti u kojoj je $r_2 \leq r_1$, a drugi onoj u kojoj je $r_2 > r_1$

$$I_R = \int_0^\infty dr_1 {r_1}^2 R^{(k)}_{n_1^{'} l_1^{'}}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) \left[\int_0^{r_1} dr_2 {r_2}^2 \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} R^{(k)}_{n_2^{'} l_2^{'}}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2) + \int_{r_1}^\infty dr_2 {r_2}^2 \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} R^{(k)}_{n_2^{'} l_2^{'}}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2) \right]. \tag{7.32}$$

Prema tome, integral I_R možemo predstaviti kao sumu dva integrala

$$I_R = I_R^1 + I_R^2, \tag{7.33}$$

koji su oblika

$$I_R^1 = \int_0^\infty \frac{dr_1}{r_1^{l-1}} R^{(k)}_{n_1^{'} l_1^{'}}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 {r_2}^{l+2} R^{(k)}_{n_2^{'} l_2^{'}}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2), \tag{7.34}$$

$$I_R^2 = \int_0^\infty dr_1 {r_1}^{l+2} R^{(k)}_{n_1^{'} l_1^{'}}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) \int_{r_1}^\infty \frac{dr_2}{r_2^{l-1}} R^{(k)}_{n_2^{'} l_2^{'}}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2). \tag{7.35}$$

Rešavaćemo prvo integrale po r_2

$$I_R^1(r_1) = \int_0^{r_1} dr_2 r_2{}^{l+2} R^{(k)}_{n_2' l_2'}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2). \tag{7.36}$$

Ubacujući eksplicitan izraz za radijalni deo šturmijana (4.17) u integral (7.36), on postaje

$$I_R^1(r_1) = 4k^3 N_2 \int_0^{r_1} r_2{}^{l+2} (2kr_2)^{l_2+l_2'} e^{-2kr_2} L^{2l_2'+1}_{n_2'-l_2'-1}(2kr_2) L^{2l_2+1}_{n_2-l_2-1}(2kr_2)\, dr_2. \tag{7.37}$$

Ovde je radi jedostavnosti zapisa uvedena smena

$$N_\nu = \sqrt{\frac{(n_\nu' - l_\nu' - 1)!}{n_\nu' (n_\nu' + l_\nu')!}} \sqrt{\frac{(n_\nu - l_\nu - 1)!}{n_\nu (n_\nu + l_\nu)!}}, \quad \nu = 1,2. \tag{7.38}$$

Koristeći razvoj asociranih Lagerovih polinoma (6.36) dalje imamo

$$I_R^1(r_1) = \frac{N_2}{2(2k)^l} \sum_{i=0}^{n_2'-l_2'-1} \frac{(-1)^i}{i!} \begin{pmatrix} n_2'+l_2' \\ n_2'-l_2'-1-i \end{pmatrix} \times \sum_{j=0}^{n_2-l_2-1} \frac{(-1)^j}{j!} \begin{pmatrix} n_2+l_2 \\ n_2-l_2-1-j \end{pmatrix} \int_0^{2kr_1} e^{-x} x^{i+j+l_2+l_2'+l+2} dx. \tag{7.39}$$

Preostali integral u (7.39) odgovara nekompletnoj gama funkciji za koju važi sledeći razvoj

$$\int_0^\tau e^{-x} x^q dx = q! \left(1 - e^{-\tau} \sum_{\xi=0}^{q} \frac{\tau^\xi}{\xi!}\right), \tag{7.40}$$

gde su

$$q = i + j + l_2 + l_2' + l + 2, \quad \tau = 2kr_1 \tag{7.41}$$

Smenom (7.40) u (7.39) dobijamo

$$I_R^1(r_1) = \frac{N_2}{2(2k)^l} \sum_{i=0}^{n_2'-l_2'-1} \frac{(-1)^i}{i!} \begin{pmatrix} n_2'+l_2' \\ n_2'-l_2'-1-i \end{pmatrix} \times \sum_{j=0}^{n_2-l_2-1} \frac{(-1)^j}{j!} \begin{pmatrix} n_2+l_2 \\ n_2-l_2-1-j \end{pmatrix} q! \left(1 - e^{-\tau} \sum_{\xi=0}^{q} \frac{(2kr_1)^\xi}{\xi!}\right). \tag{7.42}$$

Uvodeći smenu

$$\boxed{\beth}_2 = \frac{N_2}{2} \sum_{i=0}^{n_2'-l_2'-1} \frac{(-1)^i}{i!} \begin{pmatrix} n_2'+l_2' \\ n_2'-l_2'-1-i \end{pmatrix} \times \sum_{j=0}^{n_2-l_2-1} \frac{(-1)^j}{j!} \begin{pmatrix} n_2+l_2 \\ n_2-l_2-1-j \end{pmatrix}, \tag{7.43}$$

možemo pisati

$$I_R^1(r_1) = \boxed{\beth}_2 \frac{q!}{(2k)^l} \left(1 - e^{-2kr_1} \sum_{\xi=0}^{q} \frac{(2kr_1)^\xi}{\xi!}\right), \tag{7.44}$$

što zamenom u (7.34) daje

$$I_R^1 = \boxed{\beth}_2 \frac{q!}{(2k)^l} \int_0^\infty dr_1 R_{n_1'l_1'}^{(k)}(r_1) R_{n_1l_1}^{(k)}(r_1) \frac{{r_1}^2}{r_1^{l+1}} \left(1 - e^{-2kr_1} \sum_{\xi=0}^{q} \frac{(2kr_1)^\xi}{\xi!}\right). \tag{7.45}$$

Ovaj integral dalje razlažemo na dva člana

$$I_R^1 = I_R^{11} - I_R^{12}, \tag{7.46}$$

gde su

$$I_R^{11} = \boxed{\beth}_2 \frac{q!}{(2k)^l} \int_0^\infty dr_1 R_{n_1'l_1'}^{(k)}(r_1) R_{n_1l_1}^{(k)}(r_1) \frac{{r_1}^2}{r_1^{l+1}}, \tag{7.47}$$

$$I_R^{12} = \boxed{\beth}_2 \frac{q!}{(2k)^l} \sum_{\xi=0}^{q} \frac{1}{\xi!} \int_0^\infty dr_1 R_{n_1'l_1'}^{(k)}(r_1) R_{n_1l_1}^{(k)}(r_1) \frac{{r_1}^2}{r_1^{l+1}} e^{-2kr_1} (2kr_1)^\xi. \tag{7.48}$$

Zamenjujući eksplicitne izraze za radijalne funkcije integral unutar (7.47) poprima oblik

$$\int_0^\infty dr_1 R_{n_1'l_1'}^{(k)}(r_1) R_{n_1l_1}^{(k)}(r_1) \frac{{r_1}^2}{r_1^{l+1}} = 4k^3 N_2 \int_0^{r_1} (2kr_2)^{l_2+l_2'-l+1} e^{-2kr_2} L_{n_2'-l_2'-1}^{2l_2'+1}(2kr_2) L_{n_2-l_2-1}^{2l_2+1}(2kr_2)\, dr_2. \tag{7.49}$$

Koristeći ponovo razvoj asociranih Lagerovih polinoma (6.36), integral (7.49) postaje

$$\frac{(2k)^{l+1}N_1}{2}\sum_{u=0}^{n_1'-l_1'-1}\frac{(-1)^u}{u!}\begin{pmatrix} n_1'+l_1' \\ n_1'-l_1'-1-u \end{pmatrix}\times \sum_{v=0}^{n_1-l_1-1}\frac{(-1)^v}{v!}\begin{pmatrix} n_1+l_1 \\ n_1-l_1-1-v \end{pmatrix}\int_0^\infty e^{-x}x^{u+v+l_1'+l_1+1-l}dx. \quad (7.50)$$

Integral koji se javlja unutar ove formule se svodi na gama funkciju, tako da I_R^{11} možemo zapisati

$$I_R^{11} = (2k)\boxed{\beth}_2\,\boxed{\beth}_1 q!\Gamma\left(u+v+l_1'+l_1-l+2\right), \quad (7.51)$$

gde je

$$\boxed{\beth}_1 = \frac{N_1}{2}\sum_{u=0}^{n_1'-l_1'-1}\frac{(-1)^u}{u!}\begin{pmatrix} n_1'+l_1' \\ n_1'-l_1'-1-u \end{pmatrix}\times \sum_{v=0}^{n_1-l_1-1}\frac{(-1)^v}{v!}\begin{pmatrix} n_1+l_1 \\ n_1-l_1-1-v \end{pmatrix}. \quad (7.52)$$

Drugi član (7.46) u sebi sadrži integral oblika

$$\int_0^\infty dr_1 R^{(k)}_{n_1'l_1'}(r_1)R^{(k)}_{n_1l_1}(r_1)\frac{(2kr_1)^\xi}{r_1^{l-1}}e^{-2kr_1} = (2k)^{l+1}\boxed{\beth}_1\frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2\right)}{2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2}}. \quad (7.53)$$

Odavde dobijamo

$$I_R^{12} = (2k)\boxed{\beth}_2\,\boxed{\beth}_1 q!\sum_{\xi=0}^{q}\frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2\right)}{\xi!2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2}}. \quad (7.54)$$

Smenom (7.51) i (7.54) u (7.46) dobijamo

$$I_R^1 = (2k)\boxed{\beth}_2\,\boxed{\beth}_1 q!\left[\Gamma\left(u+v+l_1'+l_1-l+2\right) - \sum_{\xi=0}^{q}\frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2\right)}{\xi!2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2}}\right]. \quad (7.55)$$

Potražimo sada rešenje integrala (7.35) koga ćemo zapisati u obliku

$$I_R^2 = \int_0^\infty dr_1 {r_1}^{l+2} R^{(k)}_{n_1' l_1'}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1) I_R^{21}(r_1), \tag{7.56}$$

pri čemu je

$$I_R^{21}(r_1) = \int_{r_1}^\infty \frac{dr_2}{r_2^{l-1}} R^{(k)}_{n_2' l_2'}(r_2) R^{(k)}_{n_2 l_2}(r_2) = (2k)^{l+1} \boxed{\exists}_2 \int_{2kr_1}^\infty \mathrm{e}^{-x} x^{\mathrm{pl2+l2}+i+j-l+1} \mathrm{d}x. \tag{7.57}$$

Integral u (7.57) predstavlja takođe nekompletnu gama funkciju (sa gornje strane) čije je rešenje

$$\int_a^\infty \left(\mathrm{e}^{-x} x^{\mathrm{m}}\right) \mathrm{d}x = m! \mathrm{e}^{-a} \sum_{\xi=0}^{m} \frac{a^\xi}{\xi!}. \tag{7.58}$$

Zamenom u (7.57) , (7.56) postaje

$$I_R^2 = (2k)^{l+1} \boxed{\exists}_2 \, s! \sum_{\xi=0}^{s} \frac{1}{\xi!} \int_0^\infty dr_1 {r_1}^{l+2} (2kr_1)^\xi \mathrm{e}^{-(2kr_1)} R^{(k)}_{n_1' l_1'}(r_1) R^{(k)}_{n_1 l_1}(r_1), \tag{7.59}$$

gde smo uveli smenu $s = l_2 + l_2' + i + j - l + 1$. Zamenjujući eksplicitene izraze za radijalne funkcije u (7.59) i koristeći razvoj asociranih Lagerovih polinoma (6.36) sledi

$$I_R^2 = (2k) \boxed{\exists}_2 \boxed{\exists}_1 \, s! \sum_{\xi=0}^{s} \frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1+l+3\right)}{\xi! 2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+3}}. \tag{7.60}$$

Konačno radijalni deo matričnih elemenata korelacionog člana (7.13) dobijamo smenom (7.55) i (7.60) u (7.33)

$$I_R^{(k)} = (2k) \boxed{\exists}_2 \boxed{\exists}_1 \left\{ q! \left[\Gamma\left(u+v+l_1'+l_1-l+2\right) - \sum_{\xi=0}^{q} \frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2\right)}{\xi! 2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+2}} \right] + s! \sum_{\xi=0}^{s} \frac{\Gamma\left(u+v+\xi+l_1'+l_1+l+3\right)}{\xi! 2^{u+v+\xi+l_1'+l_1-l+3}} \right\}. \tag{7.61}$$

7.2.3 *Matrični elementi kinetičkog člana*

Matrični elementi rotiranog operatora kinetičke energije pojedinačnog elektrona $T_\nu^\theta \equiv e^{-2i\theta}T_\nu$ $(\nu = 1,2)$ u dvoelektronskom bazisu (7.5) imaju oblik

$$(T_\nu^\theta)_{ij} = \frac{1}{2}e^{-2i\theta}\left\langle X_i^{(k)}\middle| p_\nu^2 \middle| X_j^{(k)}\right\rangle. \tag{7.62}$$

Koristeći razlaganje (7.5) možemo pisati

$$\left(T_\nu^\theta\right)_{ij} = \frac{1}{2}e^{-2i\theta}\left\langle \chi^{(k)}_{n_2'l_2'm_2'}\middle|\left\langle \chi^{(k)}_{n_1'l_1'm_1'}\middle| p_\nu^2 \middle|\chi^{(k)}_{n_1l_1m_1}\right\rangle\middle|\chi^{(k)}_{n_2l_2m_2}\right\rangle, \tag{7.63}$$

tako da je npr. za $\nu = 1$

$$\left(T_1^\theta\right)_{ij} = \frac{1}{2}e^{-2i\theta}\left\langle \chi^{(k)}_{n_1'l_1'm_1'}\middle| p_1^2 \middle|\chi^{(k)}_{n_1l_1m_1}\right\rangle\left\langle \chi^{(k)}_{n_2'l_2'm_2'}\middle|\chi^{(k)}_{n_2l_2m_2}\right\rangle. \tag{7.64}$$

Vidimo da matrični elementi kinetičkog člana jednog od elektrona u hamiltonijanu (7.2) imaju oblik proizvoda matričnih elemenata kinetičkog člana atoma vodonika sa tim elektronom i matričnih elemenata prepokrivanja za drugi elektron, tj.

$$(T_1^\theta)_{ij} = T^\theta_{i_1j_1}S_{i_2j_2}. \tag{7.65}$$

Indeksi i_1, j_1, i_2 i j_2 ovde zamenjuju skupove od tri indeksa: $\{n_1^{'},l_1^{'},m_1^{'}\} \to i_1$, $\{n_1,l_1,m_1\} \to j_1$, $\{n_2^{'},l_2^{'},m_2^{'}\} \to i_2$, $\{n_2,l_2,m_2\} \to j_2$. Jednoelektronski matrični elementi $T^\theta_{i_1j_1}$ i $S_{i_2j_2}$ su dati izrazima (5.20) i (5.13). Analogno za $\nu = 2$ sledi

$$(T_2^\theta)_{ij} = S_{i_1j_1}T^\theta_{i_2j_2}. \tag{7.66}$$

7.2.4 *Matrični elementi Kulonovog člana*

Matrični elementi rotiranog Kulonovog člana pojedinačnog elektrona $V_{C\nu}^\theta \equiv V_{C\nu}\, e^{-i\theta}$ $(\nu = 1,2)$ u dvoelektronskom bazisu (7.5) su oblika

$$(V_{C\nu}^\theta)_{ij} = -Ze^{-i\theta}\left\langle \mathrm{X}_i^{(k)}\middle| r_\nu^{-1}\middle| X_j^{(k)}\right\rangle, \tag{7.67}$$

pri čemu je za helijum $Z = 2$. Koristeći razlaganje (7.5) za $\nu = 1$ imamo

$$\left(V_{C1}^\theta\right)_{ij} = -Ze^{-i\theta}\left\langle \chi^{(k)}_{n_1'l_1'm_1'}\middle| r_1^{-1}\middle|\chi^{(k)}_{n_1l_1m_1}\right\rangle\left\langle \chi^{(k)}_{n_2'l_2'm_2'}\middle|\chi^{(k)}_{n_2l_2m_2}\right\rangle. \tag{7.68}$$

Konačno, koristeći izraz (5.21) za Kulonove matrične elemente za atom vodonika dobijamo

$$(V_{C1}^{\theta})_{ij} = -Ze^{-i\theta}\frac{k}{n_1}\delta_{n_1'n_1}\delta_{l_1'l_1}\delta_{m_1'm_1}S_{i_2j_2}. \tag{7.69}$$

Analogno za drugi elektron

$$(V_{C2}^{\theta})_{ij} = -Ze^{-i\theta}\frac{k}{n_2}\delta_{n_2'n_2}\delta_{l_2'l_2}\delta_{m_2'm_2}S_{i_1j_1}. \tag{7.70}$$

7.2.5 *Matrični elementi članova interakcije sa spoljašnjim poljem*

Matrični elementi rotiranog člana koji opisuje interakciju pojedinačnog elektrona sa spoljašnjim poljem $V_{F\nu}^{\theta} \equiv e^{i\theta}\ V_{F\nu}\ \ (\nu = 1,2)$ u dvoelektronskom bazisu (7.5) su oblika

$$\left(V_{F\nu}^{\theta}\right)_{ij} = -Fe^{i\theta}\left\langle X_i^{(k)}\middle| z_\nu \middle| X_j^{(k)}\right\rangle. \tag{7.71}$$

Koristeći razlaganje (7.5) za $\nu = 1$ imamo

$$\left(V_{F1}^{\theta}\right)_{ij} = -Fe^{i\theta}\left\langle \chi^{(k)}_{n_1'l_1'm_1'}\middle| z_1 \middle| \chi^{(k)}_{n_1l_1m_1}\right\rangle\left\langle \chi^{(k)}_{n_2'l_2'm_2'}\ \middle|\ \chi^{(k)}_{n_2l_2m_2}\right\rangle, \tag{7.72}$$

odnosno

$$(V_{F1}^{\theta})_{ij} = (V_F^{\theta})_{i_1j_1}S_{i_2j_2}, \tag{7.73}$$

gde su $(V_F^{\theta})_{i_1j_1}$ matrični elementi interakcije elektrona sa spoljašnjim poljem dati izrazom (5.56). Analogno za drugi elektron

$$(V_{F2}^{\theta})_{ij} = (V_F^{\theta})_{i_2j_2}S_{i_1j_1}. \tag{7.74}$$

7.3 *Simetrični bazis*

Da bi se postigla zadovoljavajuća tačnost pri dijagonalizaciji hamiltonijana (7.2) potrebno je uzeti dovoljno veliki broj matričnih elemenata. Pri tome zbog složenosti odgovarajućih izraza vreme računanja može biti veoma dugo. Medjutim, kao što smo pomenuli u uvodnom delu ovog poglavlja, prilikom računanja najnižeg stanja (koje je prostorno simetrično) pogodno je koristiti simetrizovani bazis. Na taj način se ista tačnost postiže uz manji broj matričnih elemenata, što značajno skraćuje vreme računanja.

7.3.1 *Klasifikacija elemenata simetrizovanog dvoelektronskog bazisa*

Izvršimo najpre klasifikaciju stanja $|nlm\rangle$ koja čine neki bazis u orbitalnom prostoru jednog elektrona uvodeći redni broj stanja α na način dat u tabeli. Primeri ovakvog bazisa su bazis vodoničnih funkcija (pokriva samo diskretnja stanja) i šturmijanski bazis.

n	l	m	α
1	0	0	1
2	0	0	2
2	1	-1	3
2	1	0	4
2	1	$+1$	5
3	0	0	6
3	1	-1	7
3	1	0	8
3	1	$+1$	9
3	2	-2	10
3	2	-1	11
3	2	0	12
3	2	$+1$	13
3	2	$+2$	14
...	...	...	...

Redni broj stanja se može odrediti po sledećoj formuli

$$\alpha(n,l,m) = \frac{(2n^3 - 3n^2 + n)}{6} + l(l+1) + m + 1. \quad (7.75)$$

Ovo nam omogućava da izvršimo klasifikaciju i odgovarajućih dvoelektronskih stanja.

Neka su $|\alpha\rangle = |n_1, l_1, m_1\rangle$ i $|\beta\rangle = |n_2, l_2, m_2\rangle$ dva jednoelektronska stanja. Elementi bazisa u podprostoru dvoelektronskih simetričnih stanja su tada

$$|\alpha,\beta\rangle = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2 + |\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2), & \text{ako je } \alpha \neq \beta; \\ |\alpha\rangle_1|\alpha\rangle_2, & \text{ako je } \alpha = \beta. \end{cases} . \quad (7.76)$$

Izraz (7.76) se može napisati u jedinstvenom obliku

$$|\alpha,\beta\rangle = N_{\alpha\beta}(|\alpha\rangle_1|\beta\rangle_2 + |\beta\rangle_1|\alpha\rangle_2) \quad (7.77)$$

gde je

$$N_{\alpha\beta} = \frac{\sqrt{2}}{2} + \frac{1-\sqrt{2}}{2}\delta_{\alpha\beta}. \quad (7.78)$$

Pošto za simetrična stanja $|\alpha,\beta\rangle$ važi $|\alpha,\beta\rangle = |\beta,\alpha\rangle$, ona se potpuno prebrojavaju uzimajući

$$\alpha \geq \beta. \tag{7.79}$$

7.3.2 *Matrični elementi*

Matrični elementi prepokrivanja koji odgovaraju stanjima simetrizovanog dvoelektronskog bazisa (7.77) imaju oblik

$$\left\langle \alpha,\beta \;\middle|\; \alpha',\beta' \right\rangle = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(\left\langle\alpha|\alpha'\right\rangle\left\langle\beta|\beta'\right\rangle + \left\langle\alpha|\beta'\right\rangle\left\langle\beta|\alpha'\right\rangle) \tag{7.80}$$

ili

$$\mathbb{S}_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(S_{\alpha\alpha'}S_{\beta\beta'} + S_{\alpha\beta'}S_{\beta\alpha'}) \tag{7.81}$$

gde su $S_{\alpha\alpha'}$ matrični elementi prepokrivanja jednoelektronskih stanja $|\alpha\rangle$ i $|\alpha'\rangle$.

Matrični elementi operatora $\hat{A}$ koji deluje u prostoru dvoelektronskih stanja u istom bazisu glase

$$\begin{aligned}\langle\alpha,\beta|\hat{A}\,|\alpha'\beta'\rangle = N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(&\langle\alpha|_1\langle\beta|_2\hat{A}\,|\alpha'\rangle_1|\beta'\rangle_2 + \langle\alpha|_1\langle\beta|_2\hat{A}\,|\beta'\rangle_1|\alpha'\rangle_2\\ &+\langle\beta|_1\langle\alpha|_2\hat{A}\,|\alpha'\rangle_1|\beta'\rangle_2 + \langle\beta|_1\langle\alpha|_2\hat{A}\,|\beta'\rangle_1|\alpha'\rangle_2).\end{aligned} \tag{7.82}$$

Razmotrimo slučaj kada je $\hat{A} = \hat{A}_1 + \hat{A}_2$, gde su članovi $\hat{A}_1$ i $\hat{A}_2$ istog oblika ali deluju u prostoru stanja prvog odnosno drugog elektrona. (Matematički korektan oblik ovog operatora ustvari je $\hat{A} = \hat{A}_1 \otimes \hat{I}_2 + \hat{I}_1 \otimes \hat{A}_2$, gde su $\hat{I}_\nu$ jedinični operatori u odgovarajućim jednoelektronskim prostorima stanja.) Izraz (7.82) tada poprima oblik

$$\begin{aligned}\langle\alpha,\beta|\hat{A}\,|\alpha',\beta'\rangle = N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}\{\;&\langle\alpha|_1\hat{A}_1\,|\alpha'\rangle_1\langle\beta|_2|\beta'\rangle_2 + \langle\beta|_2\hat{A}_2\,|\beta'\rangle_2\langle\alpha|_1|\alpha'\rangle_1 +\\ &\langle\alpha|_1\hat{A}_1\,|\beta'\rangle_1\langle\beta|_2|\alpha'\rangle_2 + \langle\beta|_2\hat{A}_2\,|\alpha'\rangle_2\langle\alpha|_1|\beta'\rangle_1 +\\ &\langle\beta|_1\hat{A}_1\,|\alpha'\rangle_1\langle\alpha|_2|\beta'\rangle_2 + \langle\alpha|_2\hat{A}_2\,|\beta'\rangle_2\langle\beta|_1|\alpha'\rangle_1 +\\ &\langle\beta|_1\hat{A}_1\,|\beta'\rangle_1\langle\alpha|_2|\alpha'\rangle_2 + \langle\alpha|_2\hat{A}_2\,|\alpha'\rangle_2\langle\beta|_1|\beta'\rangle_1\;\}.\end{aligned} \tag{7.83}$$

S druge strane, pošto vrednost integrala

$$\langle\alpha|_\nu\hat{A}_\nu|\alpha'\rangle_\nu \equiv \int d^3\vec{r}_\nu\chi^*_\alpha(\vec{r}_\nu)\hat{A}_\nu\chi_{\alpha'}(\vec{r}_\nu) \tag{7.84}$$

ne zavisi od toga u kom se jednočestičnom prostoru ($\nu = 1,2$) izračunava, tj.

$$\langle\alpha|_1\hat{A}_1\,|\alpha'\rangle_1 = \langle\alpha|_2\hat{A}_2\,|\alpha'\rangle_2\,, \tag{7.85}$$

matrični elementi (7.83) se svode na oblik

$$\langle\alpha,\beta|\hat{A}\,|\alpha^{'},\beta^{'}\rangle = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(\langle\alpha|\hat{A}_1\,|\alpha^{'}\rangle\,\langle\beta|\beta^{'}\rangle + \\ \langle\beta|\hat{A}_1\,|\beta^{'}\rangle\,\langle\alpha|\alpha^{'}\rangle + \langle\alpha|\hat{A}_1\,|\beta^{'}\rangle\,\langle\beta|\alpha^{'}\rangle + \langle\beta|\hat{A}_1\,|\alpha^{'}\rangle\,\langle\alpha|\beta^{'}\rangle), \tag{7.86}$$

ili

$$\mathbb{A}_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(A_{\alpha\alpha'}S_{\beta\beta'} + A_{\alpha\beta'}S_{\beta\alpha'} + A_{\beta\beta'}S_{\alpha\alpha'} + A_{\beta\alpha'}S_{\alpha\beta'}). \tag{7.87}$$

Ovde je $\mathbb{A}$ matrica koja reprezentuje operator $\hat{A}$ u simetrizovanom dvoelektronskom bazisu, a A matrica koja reprezentuje operatore $\hat{A}_1$ i $\hat{A}_2$ u odgovarajućim jednoelektronskim bazisima i koja ima isti oblik za oba operatora.

Poslednja formula se može primeniti na operatore $T = T_1 + T_2$, $V_C = V_{C1} + V_{C2}$ i $V_F = V_{F1} + V_{F2}$, dakle

$$\mathbb{T}_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(T_{\alpha\alpha'}S_{\beta\beta'} + T_{\alpha\beta'}S_{\beta\alpha'} + T_{\beta\beta'}S_{\alpha\alpha'} + T_{\beta\alpha'}S_{\alpha\beta'}), \tag{7.88}$$

$$\mathbb{V}_{\mathbb{C}\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(V_{C\alpha\alpha'}S_{\beta\beta'} + V_{C\alpha\beta'}S_{\beta\alpha'} + V_{C\beta\beta'}S_{\alpha\alpha'} + V_{C\beta\alpha'}S_{\alpha\beta'}), \tag{7.89}$$

$$\mathbb{V}_{\mathbb{F}\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(V_{F\alpha\alpha'}S_{\beta\beta'} + V_{F\alpha\beta'}S_{\beta\alpha'} + V_{F\beta\beta'}S_{\alpha\alpha'} + V_{F\beta\alpha'}S_{\alpha\beta'}). \tag{7.90}$$

S druge strane za operator $V_{ee} = 1/r_{12}$, (korelacioni član) zbog simetrije u odnosu na indekse 1 i 2, važi

$$\langle\alpha|_1\,\langle\beta|_2 V_{ee}\,|\beta^{'}\rangle_2\,|\alpha^{'}\rangle_1 = \langle\beta|_1\,\langle\alpha|_2 V_{ee}\,|\alpha^{'}\rangle_2\,|\beta^{'}\rangle_1\,, \tag{7.91}$$

na osnovu čega su matrični elementi ovog operatora u simetrizovanom bazisu

$$\langle\alpha,\beta|\,V_{ee}\,|\alpha^{'},\beta^{'}\rangle = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}(\langle\alpha|_1\,\langle\beta|_2 V_{ee}\,|\beta^{'}\rangle_2\,|\alpha^{'}\rangle_1 + \\ \langle\alpha|_1\,\langle\beta|_2 V_{ee}\,|\alpha^{'}\rangle_2\,|\beta^{'}\rangle_1), \tag{7.92}$$

ili

$$(\mathbb{V}_{ee})_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'} = 2N_{\alpha\beta}N_{\alpha'\beta'}((V_{ee})_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'} + (V_{ee})_{\alpha,\beta;\beta',\alpha'}), \tag{7.93}$$

pri čemu su $(V_{ee})_{\alpha,\beta;\alpha',\beta'}$ matrični elementi korelacionog člana u nesimetrizovanom bazisu (oblika (7.12)).

7.4 *Jednoelektronski modeli*

Kao što smo videli u poglavlju 2.4, ADK formula (izraz (2.50) sa (2.51) ili (2.52)) daje stopu jonizacije proizvoljnog višeelektronskog atoma u električnom polju. Formula je izvedena pretpostavljajući da se proces jonizacije može opisati analogno kao kod atoma vodonika, tj. tuneliranjem jednog od elektrona kroz potencijalnu barijeru koju formiraju efektivni potencijal atomskog ostatka i spoljašnje električno polje. U ADK teoriji, medjutim, forma potencijala atomskog ostatka nije eksplicitno uračunata već se talasna funkcija odlazećeg (aktivnog) elektrona u oblasti barijere aproksimira funkcijom vodonikovog tipa koja je skalirana na dati potencijal jonizacije. Egzaktniji opis se postiže ukoliko je moguće zadati potencijal atomskog ostatka u nekoj realističnoj formi i onda preko ukupnog potencijala odrediti dinamiku aktivnog elektrona. Ovaj prilaz je primenjen u poglavlju 6 u slučaju jonizacije atoma alkalnih metala u spoljašnjem električnom polju. Kod ovih atoma se atomski ostatak sastoji od atomskog jezgra i popunjenih ljuski untrašnjih elektrona tako da se interakcija sa aktivnim elektronom, koji je u ovom slučaju jedini valentni elektron, može dobro opisati preko efektivnog potencijala. Sličan opis se, medjutim, može približno primeniti i kod drugih atoma s tom razlikom što atomski ostatak tada ne čine isključivo popunjene (pod)ljuske, a aktivni elektron je neki od valentnih elektrona ili elektron iz neke popunjene podljuske.

Kod dvoelektronskih atomskih sistema (atom helijuma i helijumu slični joni) u osnovnom stanju elektroni popunjavaju 1s (pod)ljusku, a talasna funkcija je prostorno simetrična. Prema tome, aktivni elektron može biti bilo koji od dva prisutna elektrona, a atomski ostatak čini jezgro sa preostalim elektronom. Za razliku od atoma alkalnih metala, u ovom slučaju aktivni elektron nije slabije vezan za jezgro od elektrona koji pripada atomskom ostatku (bar u početnoj fazi jonizacije) tako da je jednoelektronski opis manje adekvatan. Ipak, pošto se sa povećanjem rastojanja r izmedju aktivnog elektrona i atomskog ostatka njihova interakcija sve bolje aproksimira Kulonovim potencijalom $-(Z-1)/r$, gde je Z naelektrisanje jezgra, jednoelektronski opis može da dâ približno dobre vrednosti za stopu jonizacije pri manjim jačinama spoljašnjeg polja F. Napomenimo da vodonikov negativni jon, iako pripada klasi dvoelektronskih atomskih sistema (kod njega je $Z = 1$), s obzirom na neutralni atomski ostatak (atom vodonika) predstavlja poseban slučaj i biće analiziran u poglavlju 8.

7.4.1 *Efektivni potencijal atomskog ostatka za helijum*

U slučaju helijuma ($Z = 2$) dinamika aktivnog elektrona se može približno opisati efektivnim potencijalom tipa Helmanovog pseudopotencijala (6.8). Pošto je polje jezgra koje oseća aktivni elektron pri malim vrednostima r daleko slabije ekranirano unutrašnjim elektronom nego u atomskom ostatku alkalnih metala, usrednjena interakcija izmedju aktivnog elektrona i atomskog ostatka ovde ostaje privlačna i kada $r \to 0$. Uzimajući da u tom limitu aktivni elektron oseća puno naelektrisaje jezgra, imaćemo da je $A = -1$, a parametar a se onda fituje tako da pseudopotencijal (6.8) reprodukuje vrednost jonizacionog potencijala helijuma (tabela 7.1).

Tabela 7.1: Jonizacioni potencijal helijuma I_p i odgovarajuće vrednosti koeficijenata A i a u Helmanovom pseudopotencijalu (6.8).

Atom	I_p	A	a
He	0.9037244	-1	2.1324052

Osim pseudopotencijala sa dva parametra tipa (6.8), za helijum se mogu naći i pseudopotencijali lokanog tipa i sa više parametara. Jedan takav pseudopotencijeal su predložili Šingal i Lin [14]

$$V(r) = -\frac{Z_{eff}}{r} - (a + br)\frac{e^{-\beta r}}{r}. \tag{7.94}$$

Parametri potencijala (7.94) su dati u tabeli 7.2. Uzimajući $\beta = 2b$ dobija se varijanta ovog pseudopotencijala sa manjim brojem parametara koja uz vrednosti date u tabeli 7.2 reprodukuje tačnu vrednost jonizacionog potencijala helijuma. Vidimo da se potencijal (7.94), kao i (6.8), u graničnim slučajevima $r \to 0$ i $r \to \infty$ svodi na $-2/r$ odnosno $-1/r$.

Tabela 7.2: Parametri pseudopotencijala (7.94).

Atom	Z_{eff}	a	b	β
He	1	1	0.4143	2.499
	1	1	1.687654	$2b$

Energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma u okviru jednoelektronskog modela koristeći pseudopotencijale (6.8) i (7.94) ćemo odrediti metodom kompleksne rotacije na analogan način kao u slučaju atoma alkalnih metala (poglavlje 6).

7.4.2 *Matrični elementi eksponencijalno opadajućeg člana*

Pseudopotencijal (7.94) u odnosu na potencijal tipa (6.8) ima dodatni, eksponencijalno opadajući član $V_{\text{ex}}(r) = -be^{-\beta r}$. Pošto su matrični elementi pseudopotencijala (6.8) u bazisu kulonskih šturmijana (4.17) dati u prethodnim poglavljima, ovde ćemo odrediti matrične elemente dodatnog člana. Uključujući i kompleksnu rotaciju koordinate za ugao θ, ovi matrični elementi glase

$$(V_{\text{ex}}^{\theta})_{ij} = -b \langle \chi_i | e^{-\beta r e^{i\theta}} | \chi_j \rangle, \tag{7.95}$$

pri čemu indeksi i i j ovde predstavljaju skupove od po tri kavantna broja $\{n', l', m'\}$ odnosno $\{n, l, m\}$ (kao u poglavljima 5 i 6).

Razdvajajući radijalni i ugaoni deo šturmijanskih funkcija uz korišenje ortogonalnosti (5.5) za sferne harmonike, matrični element (7.95) se takodje razlaže pri čemu je radijalni deo oblika

$$R_{ij} = -N_b \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-w(\theta)x} L_u^{\alpha}(x) L_v^{\alpha}(x)\, dx, \tag{7.96}$$

gde smo uveli sledeće smene

$$2kr = x, \;\; 2l+1 = \alpha, \;\; n' - l - 1 = u, \;\; n - l - 1 = v, \;\; N_b = b \cdot N$$

$$\omega(\theta) = 1 + \frac{\beta(\theta)}{2k}, \;\; \beta(\theta) = \beta e^{i\theta}. \tag{7.97}$$

Konstanta N je uvedena još pri računanju matričnih elemenata prepokrivanja vodonika i data je izrazom (5.8). Da bismo rešili integral u formuli (7.96) iskoristimo rekurentnu formulu za Lagerove polinome (5.11), što daje

$$R_{ij} = -N_b \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-wx} \left(L_u^{\alpha+1}(x) - L_{u-1}^{\alpha+1}(x) \right) \left(L_v^{\alpha+1}(x) - L_{v-1}^{\alpha+1}(x) \right) dx. \tag{7.98}$$

Daljim sređivanjem dobijamo

$$\begin{aligned} R_{ij} = -N_b \Bigg\{ & \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-wx} L_u^{\alpha+1}(x) L_v^{\alpha+1}(x)\, dx + \\ & \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-wx} L_{u-1}^{\alpha+1}(x) L_{v-1}^{\alpha+1}(x)\, dx - \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-wx} L_{u-1}^{\alpha+1}(x) L_v^{\alpha+1}(x)\, dx \delta_{l_i l_j} \\ & - \int_0^{\infty} x^{\alpha+1} e^{-wx} L_u^{\alpha+1}(x) L_{v-1}^{\alpha+1}(x)\, dx \delta_{l_i l_j} \Bigg\}. \end{aligned} \tag{7.99}$$

Konačno možemo pisati

$$R_{ij} = -N_b \left[I_{\mathfrak{f}}(u,v,\theta,\alpha+1) + I_{\mathfrak{f}}(u-1,v-1,\theta,\alpha+1) \right.$$
$$\left. - I_{\mathfrak{f}}(u-1,v,\theta,\alpha+1) - I_{\mathfrak{f}}(u,v-1,\theta,\alpha+1) \right], \qquad (7.100)$$

gde je [29]

$$I_{\mathfrak{f}}(u,v,\theta,\alpha) = \int_0^\infty x^\alpha e^{-xw(\theta)} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx =$$
$$\frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{u!v!} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} \times$$
$${}_2F_1\left(-v, -u; -v-u-\alpha; \frac{w(\theta)\left[w(\theta)-2\right]}{\left[w(\theta)-1\right]^2} \right). \qquad (7.101)$$

7.5 *Rezultati*

Rezultati za energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma u spoljašnjem električnom polju u zavisnosti od jačine polja dobijeni metodom kompleksne rotacije koristeći jednoelektronski model i različite pseudopotecijale su prikazani u tabelama 7.3, 7.4 i 7.5 kao i na slikama 7.1 i 7.2. Odgovarajući rezultati dobijeni koristeći pun dvoelektronski opis su dati u Tabeli 7.6 i slikama 7.1 i 7.2. Ovi rezultati se dobro slažu sa rezultatima drugih autora dobijenim takođe u dvoelektronskom prilazu ali uz primenu drugog bazisa [41, 42, 43].

Tabela 7.3: Energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma u jednoelektronskom modelu sa Helmanovim pseudopotencijalom i parametrima datim u tabeli 7.1 u zavisnosti od jačine spoljašnjeg polja. Sve veličine su date u atomskim jedinicama.

F	E	Γ	F	E	Γ
0.00	- 2.9037244	0	0.33	- 2.9534835	3.453×10^{-2}
0.06	- 2.9051587	4.8×10^{-11}	0.34	- 2.9559905	3.849×10^{-2}
0.07	- 2.9056848	2.061×10^{-9}	0.35	- 2.9584829	4.262×10^{-2}
0.08	- 2.9062989	3.382×10^{-8}	0.36	- 2.9609597	4.693×10^{-2}
0.09	- 2.9070010	2.939×10^{-7}	0.37	- 2.9634166	5.139×10^{-2}
0.10	- 2.9077987	1.640×10^{-6}	0.38	- 2.9658531	5.600×10^{-2}
0.11	- 2.9086964	6.613×10^{-6}	0.39	- 2.9682667	6.076×10^{-2}
0.12	- 2.9097011	2.094×10^{-5}	0.40	- 2.9706567	6.565×10^{-2}
0.13	- 2.9108202	5.506×10^{-5}	0.41	- 2.9730218	7.067×10^{-2}
0.14	- 2.9120612	1.250×10^{-4}	0.42	- 2.9753610	7.582×10^{-2}
0.15	- 2.9134298	2.527×10^{-4}	0.43	- 2.9776736	8.108×10^{-2}
0.16	- 2.9149296	4.638×10^{-4}	0.44	- 2.9799592	8.645×10^{-2}
0.17	- 2.9165609	7.874×10^{-4}	0.45	- 2.9822175	9.194×10^{-2}
0.18	- 2.9183207	1.252×10^{-3}	0.46	- 2.9844485	9.752×10^{-2}
0.19	- 2.9202029	1.886×10^{-3}	0.47	- 2.9866511	0.10319
0.20	- 2.9221991	2.713×10^{-3}	0.48	- 2.9888263	0.10896
0.21	- 2.9242980	3.753×10^{-3}	0.49	- 2.9909737	0.11482
0.22	- 2.9264885	5.020×10^{-3}	0.50	- 2.9930926	0.12075
0.23	- 2.9287579	6.525×10^{-3}	0.55	- 3.0032790	0.15156
0.24	- 2.9310943	8.273×10^{-3}	0.60	- 3.0128069	0.18392
0.25	- 2.9334862	1.027×10^{-2}	0.65	- 3.0217161	0.21757
0.26	- 2.9359212	1.251×10^{-2}	0.70	- 3.0300525	0.25222
0.27	- 2.9383909	1.498×10^{-2}	0.75	- 3.0378569	0.28773
0.28	- 2.9408855	1.770×10^{-2}	0.80	- 3.0451725	0.32390
0.29	- 2.9433971	2.064×10^{-2}	0.85	- 3.0520359	0.36070
0.30	- 2.9459186	2.381×10^{-2}	0.90	- 3.0584810	0.39793
0.31	- 2.9484436	2.718×10^{-2}	0.95	- 3.0645414	0.43562
0.32	- 2.9509664	3.076×10^{-2}	1.00	- 3.0702442	0.47363

Tabela 7.4: Energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma u jednoelektronskom modelu sa Šingal-Linovim pseudopotencijalom i parametrima datim u prvoj vrsti tabele 7.2 u zavisnosti od jačine spoljašnjeg polja. Sve veličine su date u atomskim jedinicama.

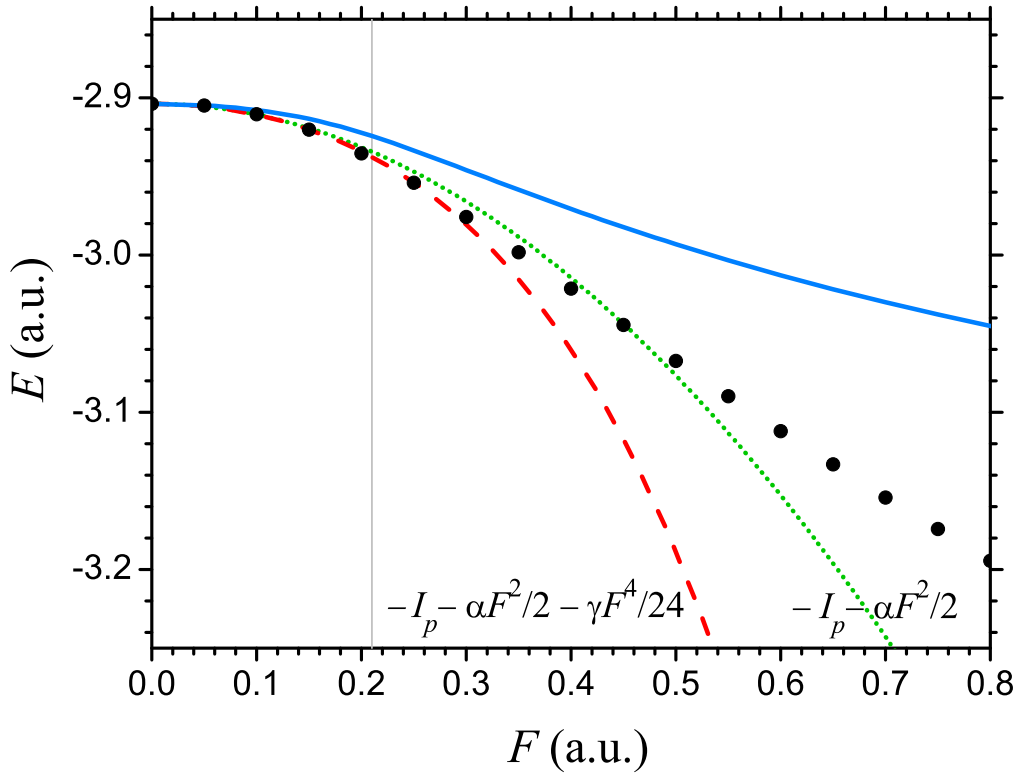
F	E	Γ	F	E	Γ
0.00	- 2.9056498	0	0.30	- 2.9474818	2.339×10^{-2}
0.01			0.31	- 2.9499924	2.672×10^{-2}
0.02			0.32	- 2.9525019	3.026×10^{-2}
0.03			0.33	- 2.9550056	3.398×10^{-2}
0.04			0.34	- 2.9574995	3.790×10^{-2}
0.05			0.35	- 2.9599803	4.198×10^{-2}
0.06	- 2.9070707	4.6×10^{-11}	0.36	- 2.9624451	4.624×10^{-2}
0.07	- 2.9075919	1.900×10^{-9}	0.37	- 2.9648914	5.065×10^{-2}
0.08	- 2.9081991	3.160×10^{-8}	0.38	- 2.9673173	5.521×10^{-2}
0.09	- 2.9088955	2.762×10^{-7}	0.39	- 2.9697211	5.992×10^{-2}
0.10	- 2.9096853	1.549×10^{-6}	0.40	- 2.9721014	6.477×10^{-2}
0.11	- 2.9105741	6.281×10^{-6}	0.41	- 2.9744573	6.974×10^{-2}
0.12	- 2.9115685	1.998×10^{-5}	0.42	- 2.9767877	7.484×10^{-2}
0.13	- 2.9126759	5.273×10^{-5}	0.43	- 2.9790919	8.005×10^{-2}
0.14	- 2.9139037	1.201×10^{-4}	0.44	- 2.9813695	8.537×10^{-2}
0.15	- 2.9152577	2.433×10^{-4}	0.45	- 2.9836202	9.080×10^{-2}
0.16	- 2.9167318	4.532×10^{-4}	0.46	- 2.9858434	9.633×10^{-2}
0.17	- 2.9183558	7.620×10^{-4}	0.47	- 2.9880393	0.10196
0.18	- 2.9200976	1.214×10^{-3}	0.48	- 2.9902078	0.10768
0.19	- 2.9219611	1.833×10^{-3}	0.49	- 2.9923486	0.11348
0.20	- 2.9239380	2.640×10^{-3}	0.50	- 2.9944618	0.11937
0.21	- 2.9260178	3.657×10^{-3}	0.55	- 3.0046232	0.14991
0.22	- 2.9281889	4.898×10^{-3}	0.60	- 3.0141317	0.18202
0.23	- 2.9304394	6.374×10^{-3}	0.65	- 3.0230273	0.21540
0.24	- 2.9327571	8.091×10^{-3}	0.70	- 3.0313547	0.24979
0.25	- 2.9351303	1.005×10^{-2}	0.75	- 3.0391565	0.28504
0.26	- 2.9375484	1.225×10^{-2}	0.80	- 3.0464731	0.32097
0.27	- 2.9400011	1.469×10^{-2}	0.85	- 3.0533419	0.35749
0.28	- 2.9424794	1.737×10^{-2}	0.90	- 3.0597969	0.39450
0.29	- 2.9449754	2.027×10^{-2}	0.95	- 3.0658688	0.43190

Tabela 7.5: Energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma dobijene u jednoelektronskom modelu sa modifikacijom Šingal-Linovog pseudopotencijala (sa parametrima datim u drugoj vrsti tabele 7.2).

F	E	Γ	F	E	Γ
0.00	- 2.9037244	0	0.20	- 2.9216941	2.648×10^{-3}
0.06	- 2.9051188	4.7×10^{-11}	0.25	- 2.9326736	1.003×10^{-2}
0.07	- 2.9056303	2.017×10^{-9}	0.30	- 2.9447568	2.325×10^{-2}
0.08	- 2.9062263	3.292×10^{-8}	0.35	- 2.9569496	4.162×10^{-2}
0.09	- 2.9069101	2.863×10^{-7}	0.40	- 2.9687434	6.407×10^{-2}
0.10	- 2.9076856	1.597×10^{-6}	0.45	- 2.9799243	8.968×10^{-2}
0.15	- 2.9131622	2.463×10^{-4}	0.50	- 2.9904260	1.177×10^{-1}

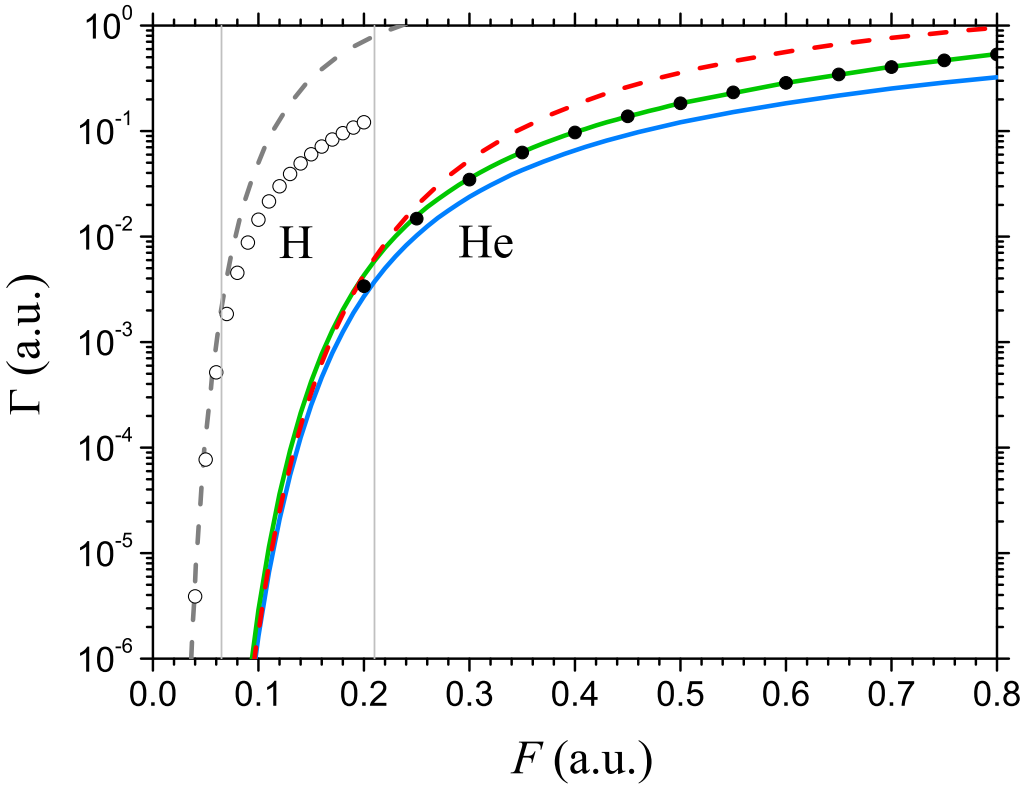
Tabela 7.6: Energije i širine najnižeg stanja atoma helijuma u zavisnosti od jačine spoljašnjeg električnog polja dobijene u okviru punog dvoelektronskog prilaza metodom kompleksne rotacije (druga i treća kolona). Radi poredjenja predstavljeni su rezultati za širine drugih autora dobijeni takodje metodom kompleksne rotacije u dvoelektronskom prilazu. Sve veličine su date u atomskim jedinicama.

F	E	Γ	Ref. [41] Γ	Ref. [42] Γ	Ref. [43] Γ
0.00	- 2.90372	0	0	0	0
0.05	- 2.90491	-	-	-	3.3536×10^{-13}
0.10	- 2.91042	-	2.92×10^{-6}	2.88×10^{-6}	2.9391×10^{-6}
0.15	- 2.92027	-	4.25×10^{-4}	4.23×10^{-4}	4.2913×10^{-4}
0.20	- 2.93523	3.39×10^{-3}	4.30×10^{-3}	4.31×10^{-3}	4.3347×10^{-3}
0.25	- 2.95403	1.484×10^{-2}	1.56×10^{-2}	1.57×10^{-2}	1.5793×10^{-2}
0.30	- 2.97568	3.475×10^{-2}	3.52×10^{-2}	3.56×10^{-2}	3.5857×10^{-2}
0.35	- 2.99824	6.273×10^{-2}	6.25×10^{-2}	6.33×10^{-2}	-
0.40	- 3.02131	9.713×10^{-2}	9.64×10^{-2}	9.77×10^{-2}	-
0.45	- 3.04448	0.1376	0.137	0.138	-
0.50	- 3.06728	0.1828	0.188	0.183	-
0.55	- 3.08970	0.2324	-	-	-
0.60	- 3.11196	0.2869	0.270	0.287	-
0.65	- 3.13322	0.3439	-	-	-
0.70	- 3.15424	0.4058	0.392	0.406	-
0.75	- 3.17414	0.4688	-	-	-
0.80	- 3.19435	0.5347	0.524	0.536	-



Slika 7.1: Energija najnižeg stanja atoma helijuma u funkciji jačine spoljašnjeg električnog polja dobijena metodom kompleksne rotacije koristeći pun dvoelektronski opis (crni kružići •) i jednoelektronski model sa Helmanovim pseudopotencijalom (puna plava linija). Radi poređenja prikazana je i promena energije prema formuli za razvoj Štarkovog pomaka drugog (zelena tačkasta linija) odnosno četvrtog reda (isprekidana crvena linija). Vrednosti polarizabilnosti i hiperpolarizabilnosti za helijum su $\alpha = 1.3837$ i $\gamma = 43.104$.

Upoređujući vrednosti širina i energija dobijenih primenom jednoelektronskih modela u odnosu na egzaktni dvoelektronski model, uočava se značajno odstupanje dobijenih vrednosti. Ovo odstupanje raste sa porastom jačine spoljašnjeg polja. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da u oblasti jakih polja koja odgovara jonizaciji atoma helijuma preko barijere primenjeni jednoelektronski modeli ne mogu dobro da reprodukuju uticaj stvarnog potencijala helijuma. Konačno, kao što je i očekivano, za male vrednosti spoljašnjeg polja numerički rezultati za energije i širine se dobro slažu sa onima koje daje formula za razvoj Štarkovog pomaka odnosno ADK formula za stopu jonizacije.



Slika 7.2: Zavisnost širine Γ najnižeg stanja atoma vodonika (H) i helijuma (He) od jačine spoljašnjeg polja F (u atomskim jedinicama). Rezultati dobijeni metodom kompleksne rotacije koristeći pun dvoelektronski opis za helijum i jednoelektronski za vodonik su označeni kružićima (punim •, odnosno otvorenim ○). Puna plava linija predstavlja rezultate za helijum dobijene primenom jednoelektronskog modela sa Helmanovim pseudopotencijalom. Isprekidane linije prikazuju odgovarajuće vrednosti za stopu jonizacije koje daje ADK formula (tj. Landauova formula za vodonik). Radi poređenja prikazani su i rezultati iz Ref. [42] (zelena linija).

8 Određivanje energija i širina najnižeg stanja negativnog jona vodonika u električnom polju

Poslednji atomski sistem čije ćemo najniže stanje i njegov raspad u prisustvu spoljašnjeg električnog polja ispitivati primenom metode kompleksne rotacije je negativni jon vodonika (H^-). Pošto se radi o dvoelektronskom atomskom sistemu iskoristićemo formalizam za dvoelektronske sisteme sa simetrizovanim bazisom koji je razvijen u prethodnom poglavlju i testiran na atomu helijuma u električnom polju. Pored toga ispitaćemo i nekoliko jednoelektronskih modela za ovaj jon i uporediti rezultate za energije i širine najnižeg stanja jona u funkciji jačine polja dobijene u različitim prilazima. Rezultati predstavljeni u ovom poglavlju su publikovani u referencama [44], [45] i [46].

8.1 *Istorijski pregled i modeli*

Postojanje negativnog jona vodonika kao vezanog sistema prvi je predvideo Bete (Bethe) 1929. godine [47] (istorijski pregled istraživanja ovog jona je dat u referenci [48]). Najraniji proračuni energije osnovnog stanja ovog jona zasnovani na jednostavnom perturbacionom ili varijacionom prilazu, međutim, nisu bili uspešni, iako su ovi metodi dobro reprodukovali većinu osobina drugih dvoelektronskih atomskih sistema, kao što su He, Li^+, Be^{++} itd. Ovo nije iznenađujuće s obzirom da se negativni jon vodonika sastoji od protona (kao jezgra sa $Z = 1$) i dva elektrona, tako da je ovde, za razliku od atoma helijuma i dvoelektronskih pozitivnih jona (gde je $Z > 1$), međuelektronska interakcija $V_{ee} = 1/r_{12}$ istog reda veličine kao interakcija između elektrona i jezgra $V_{C\nu} = -Z/r_\nu$ $(\nu = 1,2)$. Drugim rečima, kod negativnog jona vodonika V_{ee} se ne može tretirati kao mala perturbacija. Kao posledica toga H^- je slabo vezan sistem koji ima samo jedno vezano stanje – osnovno stanje. Energija vezivanja elektrona u ovom stanju (tzv. afinitet elektrona) je $E_B = 0.75420\ eV$ $(0.027716\ a.u.)$ [49, 50]. Ovde ćemo, međutim, kao referentnu vrednost koristiti teorijsku vrednost $E_B = 0.027751\ a.u.$ dobijenu u nerelativističkih pristupu uzimajući beskonačnu masu jezgra [51]. Veoma slabo vezivanje i odsustvo dugodometnog kulonskog privlačenja pri razdvajanju jednog od elektrona od atomskog ostatka (neutralni atom vodonika) dovodi do činjenice da ovaj dvoelektronski sistem nema jednostruko pobuđenih stanja. Dvostruko pobuđena stanja postoje ali su ona, kao i kod atoma helijuma, autojonizaciona (rezonantna).

Da bi negativan jon vodonika mogao da egzistira kao vezani sistem pokazalo se da talasna funkcija osnovnog stanja ovog sistema mora da sadrži posebne radijalne

korelacije među elektronima. Prvi pokušaji da se ovaj sistem opiše kvantnomehanički oslanjali su se na uspeh Hilerasovog objašnjenja atoma helijuma. Međutim, koristeći talasnu funkciju koja je bila dobra aproksimacija za atom helijuma

$$\psi = e^{-\left(Z-\frac{5}{16}\right)(r_1+r_2)}, \tag{8.1}$$

i stavljajući $Z = 1$, za energiju osnovnog stanja je dobijena vrednost $E_{gr} = -0.473\ a.u.$ koja ne omogućava stabilnost jona. Naime, pošto je energija neutralnog atoma vodonika u osnovnom stanju $-0.5\ a.u.$, vezivanjem drugog elektrona sledi $E_{gr} = -0.5 - E_B$, tj. za H^- mora da važi $E_{gr} < -0.5$. Još četrdesetih godina dvadesetog veka Čandrasekar (Chandrasekhar) [52] je uočio da se stabilnost osnovnog stanja negativnog jona vodonika postiže ukoliko je jedan od elektrona lociran mnogo bliže jezgru nego drugi. Radijus drugog elektrona je reda veličina 4-5 Borovih (Bohr) radijusa. Čandrasekar predlaže sledeći model talasne funkcije za opisivanje osnovnog stanja negativnog jona vodonika

$$\psi = e^{-ar_1-br_2} + e^{-ar_2-br_1}, \tag{8.2}$$

pri čemu drugi član egzistira zbog nemogućnosti razlikovanja elektrona. Vrednosti konstanti koje odgovaraju najnižoj vrednosti energije su

$$a = 1.03925,\ b = 0.28309. \tag{8.3}$$

Razlika u vrednostima ova dva koeficijenta je u skladu sa pretpostavkom da je jedan od elektrona bliže jezgru i da je za njega uticaj jezgra praktično bez ekraniranja, dok je udaljeniji elektron ekraniran od strane bližeg elektrona (parametar b). Ako se osnovnom stanju pripiše talasna fukcija (8.2) sa ovim vrednostima parametara, odgovarajuća vrednost energije iznosi $E = -0.5133\ a.u.$ što predviđa stabilnost ovog jona, a dobijena vrednost energije je dosta bliža eksperimentalnim vrednostima. Glavni nedostatak Čandrasekarove talasne funkcije je taj da uzima u obzir samo radijalne korelacije, dok u potpunosti zanemaruje ugaone. Dvoelektronska talasna funkcija pored radijalnih promenljivih r_1 i r_2, mora da zavisi i od uglova θ_1 i θ_2 .

Konfiguracija osnovnog stanja sa neekvivalentnim elektronima ukazuje na mogućnost opisa negativnog jona vodonika kao jednoelektronskog sistema gde se udaljeniji elektron nalazi u kratkodometnoj potencijalnoj jami. Dobra aproksimacija za ovaj jednoelektronski potencijal je suma kratkodometnog potencijala i brzo opadajućeg polarizacionog potencijala $\sim 1/r^4$ [53]. Činjenica da udaljeniji elektron dosta vremena provodi izvan potencijalne jame ukazuje na mogućnost primene još prostijeg jednoelektronskog potencijala u obliku jame nulte širine (delta funkcija pomnožena negativnim koeficijentom). U literaturi ovakav potencijal je poznat kao ***potencijal nultog dometa*** (zero-range potential, ZRP [54]). Prednost korišćenja ZRP modela je ta što omogućava nalaženje rešenja odgovarajuće Šredingerove jednačine u procesu odkidanja elektrona od negativnog jona pod dejstvom spoljašnjeg polja u zatvorenoj analitičkoj formi.

8.2 *Dvoelektronski model*

Egzaktan opis negativnog jona vodonika u spoljašnjem električnom polju se može postići jedino koristeći dvoelektronski model. Ovaj sistem je, prema tome, potpuno zadat hamiltonijanom (7.1) sa $Z = 1$, a kompleksne energije se mogu odrediti metodom kompleksne rotacije, tj. dijagonalizacijom rotiranog hamiltonijana (7.2). Ovde je to, analogno kao u slučaju atoma helijuma, realizovano reprezentovanjem hamiltonijana i dvoelektronskih stanja u simetrizovanom dvoelektronskom bazisu (7.77) konstruisanom od proizvoda jednoelektronskih šturmijana. Odgovarajući matrični elementi su identični kao za helijum (osim što je u ovom slučaju $Z = 1$) i dati su u poglavlju 7. Vrednosti za energije i širine najnižeg stanja negativnog jona vodonika u električnom polju određene ovim metodom za različite jačine polja, kao i analiza forme talasne funkcije, su date na kraju poglavlja u rezultatima.

8.3 *Jednoelektronski modeli*

Kao što je pomenuto u uvodu, konfiguracija osnovnog stanja H^- sugeriše na mogućnost jednoelektronskog opisa gde se spoljašnji, slabo vezani, elektron kreće u kratkodometnom potencijalu $V(r)$ koji opisuje privlačenje od strane neutralnog atomskog ostatka. U prisustvu spoljašnjeg električnog polja F može se uzeti da se spoljašnji (aktivni) elektron kreće u ukupnom potencijalu $V_{tot} = V(r) - Fz$, tj. njegova dinamika je određena hamiltonijanom

$$H_e = \frac{p^2}{2} + V(\vec{r}) - Fz. \tag{8.4}$$

Neka je $\varepsilon(F)$ najniži energijski nivo elektrona u ovom modelu. Kratkodometni potencijal $V(r)$ je obično kalibrisan tako da daje vrednost $\varepsilon(0) = -E_B$. Kao i u slučaju dugodometnog (ekraniranog kulonskog) potencijala između aktivnog elektrona i atomskog ostatka (v. poglavlje 6.1), ukupni potencijal kada je $F \neq 0$ ima potencijalnu barijeru koja objašnjava rezonantni karakter stanja. Sedlasta tačka barijere se opet nalazi na z-osi. Njen položaj $r_{st} = (0,0,z_{st})$ i visina $V_{st} = V_{tot}(r_{st};F)$ zavise od polja jačine F i mogu se odrediti iz uslova $(\partial V_{tot}/\partial z)_{x=y=0} = 0$. Jačina polja F_k koja razdvaja režim tuneliranja od režima otkidanja elektrona preko barijere je definisana uslovom $\varepsilon(F_k) = V_{st}(F_k)$. Ovde treba imati na umu da se ove vrednosti mogu razlikovati u zavisnosti od modela za $V(r)$.

8.3.1 *PPT teorija*

Jednoelektronski opis procesa otkidanja elektrona od negativnog jona vodonika ćemo prvo razmotriti u okviru Perelomov-Popov-Terentev (PPT) teorije [52] (v. poglavlje 2.4). Kao što je pokazano u poglavlju 6.2, formula (2.59) za stopu jonizacije atoma u električnom polju iz osnovnog stanja u kome je $l = 0$ ima oblik (6.6). Međutim, pošto je atomski ostatak kod negativnih jona neutralan ($Z = 0$), efektivni kvantni broj $n^* = Z/(2E_B)^{1/2}$ je jednak nuli i formula se svodi na oblik

$$w = C_\kappa^2 \frac{F}{\kappa} exp(-\frac{2\kappa^3}{3F}), \tag{8.5}$$

gde je $C_\kappa = C_{n^*0}/2$ i $\kappa = (2E_B)^{1/2}$. U poglavlju 6.2 smo napomenuli da se PPT formula (2.59), uz izraz (2.51) ili (2.52) za konstantu $C_{n^*l^*}$, obično naziva ADK formulom. Međutim, pomenuti izrazi upravo zbog toga što je $n^* = 0$ ovde nisu primenljivi i koeficijent C_κ mora biti određen na drugi način. Njena vrednost za H^- izračunata pomoću Hartri-Fokovog (Hartree-Fock) metoda iznosi $C_\kappa = 1.17$ [51]. Napomenimo da je u slučaju negativnog jona vodonika, zbog kratkodometnog karaktera interakcije između aktivnog elektrona i neutralnog atomskog ostatka, primenljivost PPT formule diskutabilna.

8.3.2 *ZRP aproksimacija*

Bolji jednoelektronski opis procesa otkidanja elektrona kod negativnog jona vodonika se postiže koristeći modele sa slabo vezanim elektronom u kratkodometnom potencijalu. Kao što je pomenuto najjednostavniji takav potencijal je potencijal nultog dometa (ZRP). On, međutim, nije potencijalna jama u uobičajenom smislu. Na osnovu zahtevanih graničnih uslova za talasnu funkciju čestice u ZRP sledi da se on može predstaviti u operatorskom obliku [54]

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi}{a} \delta(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} r, \tag{8.6}$$

gde parametar a određuje energiju veze $E_B = \frac{a^2}{2}$. Ovakav potencijal podržava samo jedno vezano stanje čija talasna funkcija ima oblik

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi}} \frac{e^{-\kappa r}}{r}, \tag{8.7}$$

gde je $\kappa = (2E_B)^{1/2} = a$.

Svojstveni problem hamiltonijana (8.4) u okviru ZRP modela može se rešiti analitički. Energija i širina osnovnog (ovde jedinog) stanja određuje se iz realnog i imaginarnog dela odgovarajuće kompleksne svojstvene energije [54]

$$\varepsilon = -E_B - \frac{F^2}{32E_B^2}, \tag{8.8}$$

$$\Gamma = \frac{F}{2\kappa} exp\left(-\frac{2\kappa^3}{3F}\right). \tag{8.9}$$

Iz izraza (8.8) sledi da je polarizabilnost $\alpha = 1/(16E_B^2) \approx 81.5$, što je dosta manje od stvarne vrednosti. Inače, vrednosti za polarizabilnost i stopu raspada koje se dobijaju za ZRP su najniže u odnosu na sve druge potencijale $V(r) < 0$ pri fiksnoj vrednosti energije vezivanja E_B. Značajna promena polarizabilnosti sistema pri prelazu sa dugodometnog Kulonovog potencijala na potencijal nultog dometa može se objasniti promenom oblika talasne funkcije osnovnog stanja (iz oblika $\psi \sim exp(-\kappa r)$ u oblik $\psi \sim exp(-\kappa r)/r$). U okviru ZRP modela talasna funkcija najnižeg stanja je dosta sabijenija i polarizabilnost u spoljašnjem polju je minimalna. Stopa raspada w je još osetljivija na oblik potencijala $V(r)$. Količnik izraza (8.9) i (2.45) za stopu raspada pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja u ZRP modelu odnosno u Kulonovom potencijalu $V_C = -Z/r$ (gde je $Z = \kappa$), glasi $w_{ZRP}/w_C = F^2/(8\kappa^6)$. Prema tome za slaba polja je $w_{ZRP} \ll w_C$.

Primetimo da je kod ZRP u spoljašnjim električnom polju $z_{st} = V_{st} = 0$ za bilo koju jačinu polja te se, prema tome, proces otkidanja elektrona preko barijere u ovom modelu ne može opisati.

8.3.3 *Jednoelektronski modeli sa polarizacionim potencijalom*

Na kraju ćemo razmotriti jednoelektronske modele za H^- kod kojih se uzima u obzir i polarizabilnost atomskog ostataka. U takvim modelima se slabo vezani elektron kreće u efektivnom potencijalu koji je zbir kratkodometnog potencijala i polarizacionog člana koji se asimptotski ponaša kao $1/r^4$. Parametri efektivnog potencijala moraju da se podese da daju tačnu vrednost energije vezivanja E_B. Alternativa je potencijal koji se sastoji samo od jednog člana koji obezbeđuje i tačnu vrednost za energiju vezivanja i ispravnu asimptotiku.

Jedan od najčešće korištenih pseudopotencijala prvog tipa je potencijal koji su predložili Koen i Fiorentini [55]

$$V_{CF} = -\left(1 + \frac{1}{r}\right) e^{-2r} - \frac{\alpha_H}{2r^4} e^{-\frac{r_0^2}{r^2}}, \tag{8.10}$$

gde je $\alpha_H = 9/2$ polarizabilnost atoma vodonika. Eksponencijalni faktor u polarizacionom članu otklanja nefizički singularitet kada $r \to 0$. Parametar $r_0 = 1.6$ je izabran

tako da potencijal (8.10) ima jedno vezano stanje sa ispravnom energijom vezivanja.

Drugi, aproksimativniji ali jednostavniji model-potencijala koji pripada drugom tipu je tzv. Bakingemov polarizacioni potencijal ([56], takođe [57] i [53])

$$V_B = -\frac{\alpha_H}{2(r^2+\delta^2)^2}. \tag{8.11}$$

Za $\delta = 1.033906$ ovaj potencijal ima jedno vezano stanje sa korektnom vrednošću energije vezivanja za H^-.

U prisustvu spoljašnjeg električnog polja oba potencijala formiraju potencijalnu barijeru sa sedlastom tačkom $V_{st} < 0$, što omogućava elektronu da zavisno od jačine spoljašnjeg polja tuneliranjem ili odlaskom preko barijere napusti jon. Koristeći zavisnost $\varepsilon(F)$, koja je dobijena numeričkim rešavanjem svojstvenog problema hamiltonijana (8.4) za potencijale (8.10) i (8.11) (tabela 8.2), u oba slučaja se dobija vrednost $F_k = 0.0055$ za jačinu polja koja razdvaja dva režima otkidanja elektrona.

8.3.4 *Matrični elementi Bakingemovog pseudopotentiala*

Posmatrajući oblik Bakingemovog pseudopotencijala uočavamo da je on po formi potpuno identičan dipolnom polarizacionom članu Bardslievog pseudopotencijala (6.21). Na osnovu toga matrični elementi za Bakingemov pseudopotencijal su već određeni i nećemo ponavljati postupak.

8.3.5 *Matrični elementi Koen-Fiorentini pseudopotentiala*

Matrični elementi za Koen-Fiorentini pseudopotencijal u bazisu jednoelektronskih šturmijana

$$V_{CF\,ij} = \left\langle \chi_{n_i l_i m_i} \left| V_{CF} \right| \chi_{n_j l_j m_j} \right\rangle, \tag{8.12}$$

odnosno

$$V_{CF\,ij} = -\left\langle \chi_{n_i l_i m_i} \left| \left(1+\frac{1}{r}\right) e^{-2r} + \frac{\alpha_H}{2r^4} e^{-\frac{r_0^2}{r^2}} \right| \chi_{n_j l_j m_j} \right\rangle, \tag{8.13}$$

se mogu napisati kao zbir tri člana

$$V_{CF_{ij}} = V^1_{CF_{ij}} + V^2_{CF_{ij}} + V^3_{CF_{ij}}. \tag{8.14}$$

Indeksi i i j i ovde predstavljaju skupove od po tri kvantna broja n', l', m' odnosno n, l, m (kao u poglavljima 5 i 6).

Ukoliko izvršimo rotaciju u kompleksnoj ravni za ugao θ dobićemo rotirane matrične elemente

$$V_{CF_{ij}}^{(\theta)} = V_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} + V_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} + V_{CF_{ij}}^{3,(\theta)}. \tag{8.15}$$

Da bismo izračunali prvi član

$$V_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} = \left\langle \chi_{n_i l_i m_i} \left| e^{-2re^{i\theta}} \right| \chi_{n_j l_j m_j} \right\rangle \tag{8.16}$$

iskoristimo prvo relaciju ortogonalnosti za sferne harmonike (5.5). Problem nalaženja matričnih elemenata prvog člana se dalje svodi na nalaženje radijalnog dela

$$V_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} = NR_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} \delta_{m_i m_j} \delta_{l_i l_j}. \tag{8.17}$$

Ovde je konstanta N data izrazom (5.8). Radijalni matrični elementi su

$$R_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} = \int_0^\infty x^{\alpha+1} e^{-x\left(1+\frac{e^{i\theta}}{k}\right)} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx, \tag{8.18}$$

gde smo uveli smene $2kr = x$, $2l+1 = \alpha$, $n_i - l - 1 = u$ i $n_j - l - 1 = v$ radi jednostavnijeg zapisivanja.

Integral (8.18) se javlja kod Šingal-Lin potencijala za helijum i identičan je integralu (7.96). Koristeći istu proceduru kao u poglavlju 7.4.2, za prvi član matričnih elemenata Koen-Fiorentini pseudopotencijala dobijamo

$$\begin{aligned} V_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} = -\delta_{m_i m_j}\delta_{l_i l_j} N \big[& I_{\mathfrak{f}}(u,v,\theta,\alpha+1) + I_{\mathfrak{f}}(u-1,v-1,\theta,\alpha+1) \\ & - I_{\mathfrak{f}}(u-1,v,\theta,\alpha+1) - I_{\mathfrak{f}}(u,v-1,\theta,\alpha+1) \big]. \end{aligned} \tag{8.19}$$

Funkcije $I_{\mathfrak{f}}(u,v,\theta,\alpha)$ su date izrazom (7.101).

Ovaj član u konačnoj formi, pogodnoj za numeričko izračunavanje, glasi

$$\begin{aligned} V_{CF_{ij}}^{1,(\theta)} = N\delta_{m_i m_j}\delta_{l_i l_j} \frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{(u-1)!\,(v-1)!} \Bigg\{ & \frac{1}{(u+v+\alpha)} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v-2}}{w(\theta)^{u+v+\alpha}} {}_2F_1(arg4) + \\ & \frac{(u+v+\alpha+1)}{uv} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+2}} {}_2F_1(arg1) - \\ & \frac{(w(\theta)-1)^{u+v-1}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} \left[\frac{{}_2F_1(arg2)}{u} + \frac{{}_2F_1(arg3)}{v} \right] \Bigg\}, \end{aligned} \tag{8.20}$$

gde su

$$arg1 \equiv v, -u; -v-u-\alpha-1; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2},$$
$$arg2 \equiv 1-v, -u; -v-u-\alpha; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2},$$
$$arg3 \equiv -v, 1-u; -v-u-\alpha; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2},$$
$$arg4 \equiv -1-v, 1-u; -v-u-\alpha+1; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2}. \tag{8.21}$$

odgovarajući argumenti hipergeometrijske funkcije ${}_2F_1$ u (8.20).

Drugi član u (8.15)

$$V_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} = \left\langle \chi_{n_i l_i m_i} \left| \frac{e^{-2re^{i\theta}}}{re^{i\theta}} \right| \chi_{n_j l_j m_j} \right\rangle \tag{8.22}$$

se može napisati u formi

$$V_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} = 2kN\delta_{m_i m_j}\delta_{l_i l_j} e^{-i\theta} R_{CF_{ij}}^{2,(\theta)}. \tag{8.23}$$

Ovde su $R_{CF_{ij}}^{2,(\theta)}$ radijalni matrični elementi $V_{CF_{ij}}^{2,(\theta)}$, koji nakon uvedenih smena imaju integralni oblik

$$R_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} = \int_0^\infty x^\alpha e^{-xw(\theta)} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx. \tag{8.24}$$

Ovaj integralni oblik je sličan po formi integalu (ref [29] 7.414 int.4) i njegovo rešenje je dato u obliku

$$R_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} = \frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{u!v!} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} \times {}_2F_1\left(-v, -u; -v-u-\alpha; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2}\right). \tag{8.25}$$

Konačan oblik drugog matričnog člana je

$$V_{CF_{ij}}^{2,(\theta)} = 2kN\delta_{m_i m_j}\delta_{l_i l_j} e^{-i\theta} \frac{\Gamma(u+v+\alpha+1)}{u!v!} \frac{(w(\theta)-1)^{u+v}}{w(\theta)^{u+v+\alpha+1}} {}_2F_1(arg5), \tag{8.26}$$

gde je

$$arg5 \equiv -v, -u; -v-u-\alpha; \frac{w(\theta)(w(\theta)-2)}{(w(\theta)-1)^2}. \tag{8.27}$$

Posmatrajmo na kraju treći član u izrazu (8.15)

$$V_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = -\frac{\alpha_H}{2} e^{-4i\theta} \left\langle \chi_{n_i l_i m_i} \left| \frac{e^{-\frac{\left(r_0 e^{-i\theta}\right)^2}{r^2}}}{r^4} \right| \chi_{n_j l_j m_j} \right\rangle. \tag{8.28}$$

U razvijenom obliku ovaj član glasi

$$V_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = -8k^4 \alpha_H N \delta_{m_i m_j} \delta_{l_i l_j} e^{-4i\theta} R_{CF_{ij}}^{3,(\theta)}. \tag{8.29}$$

Radijalni deo ima oblik

$$R_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{x^3} e^{-x-\frac{\left(2kr_0 e^{-i\theta}\right)^2}{x^2}} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx, \tag{8.30}$$

gde smo uveli smene promenjivih kao i ranije. Konačno, uvodeći smenu

$$a(\theta) = 2kr_0 e^{-i\theta}, \tag{8.31}$$

(8.30) postaje

$$R_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{x^3} e^{-x-\frac{a(\theta)^2}{x^2}} L_u^\alpha(x) L_v^\alpha(x)\, dx. \tag{8.32}$$

Koristeći razvoj asociranih Lagereovih polinoma (6.36) izraz (8.32) uzima oblik

$$R_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = \sum_{i=0}^{u} \frac{(-1)^i}{i!} \begin{pmatrix} u+\alpha \\ u-i \end{pmatrix} \sum_{j=0}^{v} \frac{(-1)^j}{j!} \begin{pmatrix} v+\alpha \\ v-j \end{pmatrix} \int_0^\infty x^{\alpha+i+j-3} e^{-x-\frac{a(\theta)^2}{x^2}} dx. \tag{8.33}$$

Ako uvedemo oznaku $f = \alpha + i + j$, integral u izrazu (8.33) ima oblik

$$I_{CF}^{3,(\theta)} = \int_0^\infty x^{f-3} e^{-x-\frac{a(\theta)^2}{x^2}} dx. \tag{8.34}$$

Uvodeći smenu $t^2 = \frac{a(\theta)^2}{x^2}$, nakon sređivanja integral prelazi u formu

$$I_{CF}^{3,(\theta)} = a(\theta)^{f-2} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}}{t^{f-1}} dt. \tag{8.35}$$

Uvedimo dalje integralnu funkciju

$$I_s^{(\theta)} = \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}}{t^s} dt, \tag{8.36}$$

koju izračunavamo parcijalnom integracijom uzimajući $u = e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}$ i $dv = \frac{dt}{t^s}$. Ovde je $s = f-1 = 0,1,2,\ldots$ Sledi

$$I_s^{(\theta)} = \frac{1}{1-s}\frac{1}{t^{s-1}} e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}\Big|_0^\infty - \frac{1}{1-s}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}}{t^{s-1}}\left(\frac{a(\theta)}{t^2}-2t\right)dt. \tag{8.37}$$

Prvi član uzima nultu vrednost u zadatim granicama, tako da izraz (8.37) postaje

$$I_s^{(\theta)} = \frac{2}{1-s}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}}{t^{s-2}} dt - \frac{a(\theta)}{1-s}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{a(\theta)}{t}-t^2}}{t^{s+1}} dt. \tag{8.38}$$

Na osnovu definicije (8.36), izraz (8.38) se može napisati u obliku

$$I_s^{(\theta)} = \frac{2}{1-s} I_{s-2}^{(\theta)} - \frac{a(\theta)}{1-s} I_{s+1}^{(\theta)}. \tag{8.39}$$

Sređivanjem članova sa istim vrednostima s i množeći ceo izraz sa $\frac{1-s}{a(\theta)}$ dobijamo rekurentnu formulu

$$I_{s+3}^{(\theta)} = \frac{1}{a(\theta)}\left[2I_s^{(\theta)} + (1+s)I_{s+2}^{(\theta)}\right]. \tag{8.40}$$

Konačno, treći član u (8.15) ima oblik

$$V_{CF_{ij}}^{3,(\theta)} = -8k^4\alpha_H N\delta_{m_i m_j}\delta_{l_i l_j} e^{-4i\theta}\times$$
$$\sum_{i=0}^{u}\frac{(-1)^i}{i!}\begin{pmatrix} u+\alpha \\ u-i \end{pmatrix}\sum_{j=0}^{v}\frac{(-1)^j}{j!}\begin{pmatrix} v+\alpha \\ v-j \end{pmatrix} a(\theta)^{\alpha+i+j-2} I_{\alpha+i+j-1}^{(\theta)}. \tag{8.41}$$

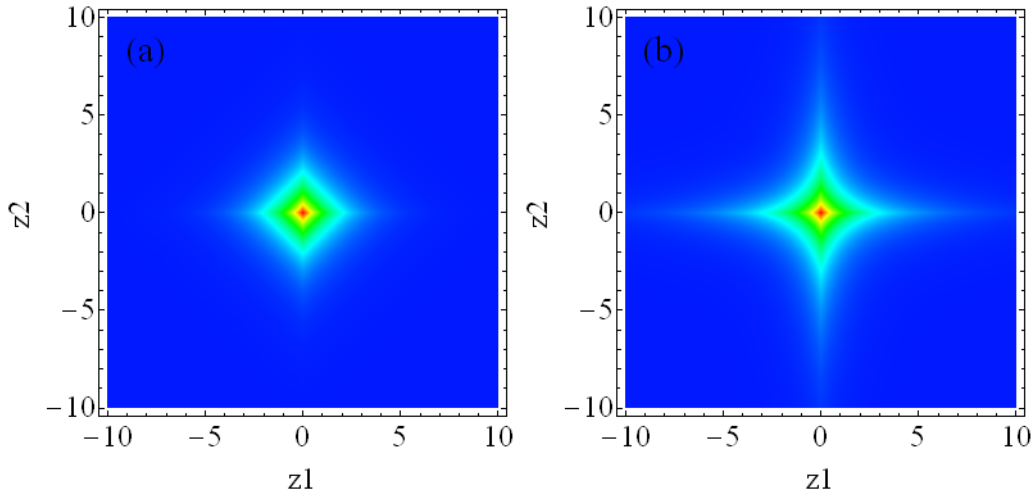
8.4 *Rezultati*

Na slikama 8.1 i 8.2 prikazani su preseci u z_1-z_2 ravni (tj. za $x_1 = y_1 = x_2 = y_2 = 0$) Hilerasove talasne funkcije (8.1) sa ekvivalentnim elektronima odnosno Čandrasekarove talasne funkcije (8.2), koje su u poglavlju 8.1 razmatrane kao kandidati za opis osnovnog stanja H^- (u odsustvu spoljašnjeg polja). Iako su obe funkcije simetrične u odnosu na izmenu elektrona, kod Čandrasekarove talasne funkcije (zbog izraženijih krakova) je verovatnoća da se elektroni nađu na bitno različitim rastojanjima od jezgra ($r_1 > r_2$ ili $r_2 > r_1$) znatno veća nego kod Hilerasove.

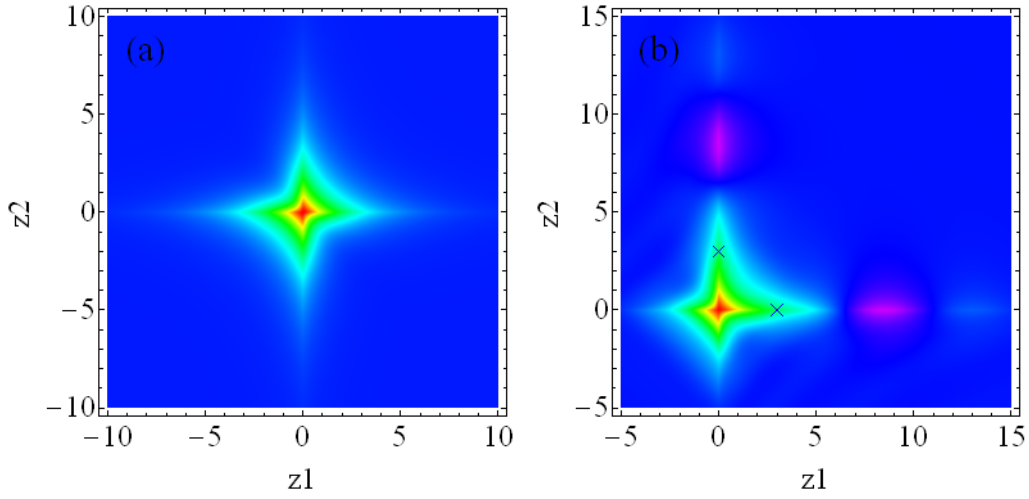
Na slici 8.2.a je prikazan z_1-z_2 presek talasne funkcije osnovnog stanja H^- dobijene metodom kompleksne rotacije u okviru dvoelektronskog modela (takođe u odsustvu spoljašnjeg polja). Da je Čandrasekarova talasna funkcija zaista dobra aproksimacija za osnovno stanje H^- postaje jasno kada uporedimo slike 8.1.b i 8.2.a. Mala razlika u formi ovih funkcija je posledica nedostatka ugaonih korelacija kod prve. Odstupanje od simetrije u odnosu na ose z_1 i z_2, koje se uočava kod druge (numerički određene, dakle tačnije) talasne funkcije, je posledica razlike u jačini repulzije među elektronima kada se oni nalaze sa iste ili sa različite strane jezgra. Iz tog razloga, oblik talasne funkcije (tj. verovatnoća nalaženja elektrona) ne može biti ista u prvom i drugom (ili trećem i četvrtom) kvadrantu slike 8.2.a.

Uključivanjem spoljašnjeg električnog polja dolazi do otkidanja jednog elektrona od jona, pri čemu on odlazi u pravcu polja (tj. duž z-ose) dok drugi elektron ostaje u atomskom ostatku. Ako "prvi" elektron napušta jon, koordinata z_1 raste dok se z_2 vrlo malo menja. Ako "drugi" elektron napušta jon situacija je obrnuta. Na slici 8.2.b je prikazana numerički izračunata talasna funkcija (pomoću metoda kompleksne rotacije u okviru dvoelektronskog modela) koja odgovara najnižem stanju H^- u spoljašnjem polju jačine $F = 0.03$ a.u. Odlazeći talasi duž koordinata z_1 i z_2 predstavljaju kanale jednoelektronskog otkidanja za prvi odnosno drugi elektron, što jasno demonstrira rezonantni karakter najnižeg stanja jona u spoljašnjem polju. Iako ova talasna funkcija opisuje otkidanje jednog elektrona, zbog izmenske simetrije postoje dva simetrična kraka (duž osa za z_1 i z_2) jer je verovatnoća otkidanje za oba elektrona ista.

Energije i širine najnižeg stanja H^- pri različitim vrednostima jačine spoljašnjeg električnog polja, dobijene u okviru dvoelektronskog modela pomoću metoda kompleksne rotacije, date su u tabeli 8.1. Iste veličine dobijene koristeći jednoelektronske modele sa polarizacionim potencijalom, opet pomoću metoda kompleksne rotacije, date su u tabeli 8.2.



Slika 8.1: Dvodimenzioni preseci $(x_1 = y_1 = x_2 = y_2 = 0)$ realnih komponenti: (a) Hilerasove i (b) Čandrasekarove talasne funkcije osnovnog stanja negativnog jona vodonika u odsustvu spoljašnjeg polja. Koordinate su izražene u Borovim radijusima.



Slika 8.2: Dvodimenzioni preseci $(x_1 = y_1 = x_2 = y_2 = 0)$ realnih komponenti numerički izračunate talasne funkcije u okviru dvoelektronskog modela: (a) osnovnog stanja negativnog jona vodonika u odsustvu spoljašnjeg polja i (b) najnižeg stanja negativnog jona vodonika u prisustvu spoljašnjeg električnog polja jačine $F = 0.03$ $a.u.$ Krstići označavaju položaj sedlaste tačke $(z_{st} \approx 0.03$ $a.u.)$ duž pravaca z_1 i z_2. Koordinate su izražene u Borovim radijusima.

Vrednosti za energije iz ovih tabela prikazane su na slici 8.3 zajedno sa zavisnošću energije E najnižeg stanja od jačine spoljašnjeg električnog polja F prema formuli za razvoj Štarkovog pomaka $\Delta E(F)$ drugog i četvrtog reda po F (v. poglavlje 2.2). Dipolna polarizabilnost i druga dipolna hiperpolarizabilnost za negativni jon vodonika imaju vrednosti $\alpha = 206$ [57] i $\gamma = 8.03 \times 10^7$ [58], a energija najnižeg stanja ovog

jona izražena preko Štarkovog pomaka je $E(F) = E_{gr} + \Delta E(F) = -0.5 - E_B + \Delta E(F)$. Sa slike se vidi da se u oblasti slabijih polja energija najnižeg stanja dobijena koristeći dvoelektronski model smanjuje sa porastom jačine polja u skladu sa formulom za Štarkov pomak. Pri jačim poljima ($F > 0.01$), međutim, $E(F)$ opada skoro linearno. U ovoj oblasti razvoj za Štarkov pomak nije primenljiv i formula daje sve veće odstupanje od numeričkih vrednosti dobijenih u dvoelektronskom modelu.

Tabela 8.1: Energije i širine za najniže rezonantno stanje negativnog jona vodonika u atomskim jedinicama dobijene korišćenjem potpunog dvoelektronskog modela hamiltonijana (8.6).

2e model					
F	E	Γ	F	E	Γ
0	- 0.52763	0	0.014	-0.53503	0.01861
0.0005	- 0.52764		0.015	-0.53559	0.02078
0.0010	- 0.52773		0.016	-0.53609	0.02291
0.0015	- 0.52790		0.017	-0.53660	0.02504
0.0020	- 0.52814		0.018	-0.53708	0.02730
0.0025	- 0.52835	0.201×10^{-3}	0.019	-0.53762	0.02956
0.003	- 0.52867	0.431×10^{-3}	0.020	-0.53817	0.03186
0.004	- 0.52928	1.247×10^{-3}	0.021	-0.53864	0.03414
0.005	- 0.52997	2.475×10^{-3}	0.022	-0.53915	0.03647
0.006	- 0.53057	3.845×10^{-3}	0.023	-0.53965	0.03883
0.007	- 0.53118	5.369×10^{-3}	0.024	-0.54016	0.04121
0.008	- 0.53177	7.022×10^{-3}	0.025	-0.54071	0.04362
0.009	- 0.53236	8.788×10^{-3}	0.026	-0.54120	0.04605
0.010	- 0.53293	0.01066	0.027	-0.54170	0.04848
0.011	- 0.53347	0.01257	0.028	-0.54222	0.05097
0.012	- 0.53397	0.01451	0.029	-0.54274	0.05349
0.013	- 0.53451	0.01654	0.030	-0.54321	0.05599

Energije dobijene koristeći jednoelektronske modele sa polarizacionim potencijalom (Koen-Fiorentini i Bakingemov potencijal) se međusobno malo razlikuju i pri manjim vrednostima jačine polja se približno slažu sa tačnim vrednostima koje daje dvoelektronski model. Međutim, sa povećanjem jačine polja razlika u vrednostima energije dobijene u jedno- i dvo-elektronskom prilazu se sve više povećava, posebno u oblasti elektronskog otkidanja preko barijere. Vrednost kritične jačine polja koja razdvaja režim tuneliranja od režima otkidanja elektrona preko barijere je $F_k = 0.0056 \pm 0.0001$. Za $F > 2F_k$ Štarkov pomak ΔE_{2e} dobijen primenom dvoelektronskog modela je približno dva puta veći nego ΔE_{1e} koji je dobijen u jednoelektronskom prilazu.

Tabela 8.2: Energije i širine za najniže rezonantno stanje negativnog jona vodonika u atomskim jedinicama dobijene jednoelektronskim modelima pseudopotencijala

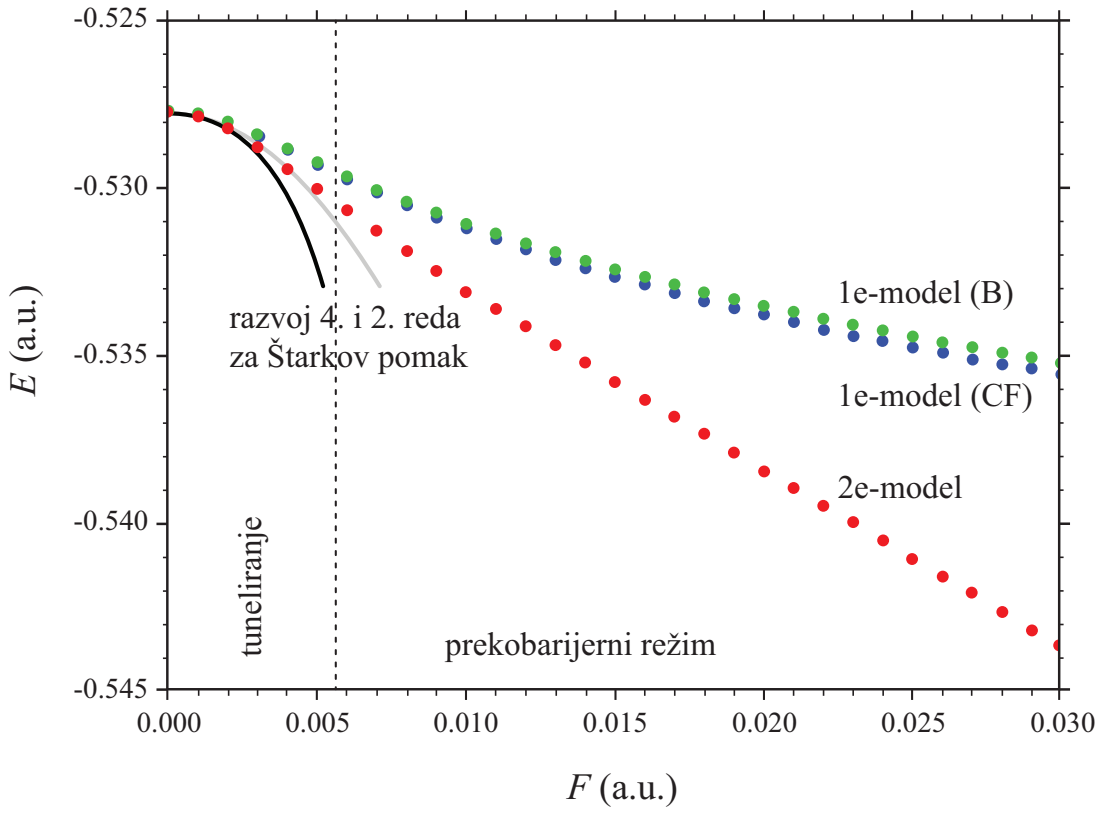
	Bakingemov ECP		Koen-Fiorentiniev ECP	
F	E	Γ	E	Γ
0	- 0.52769	0	- 0.52775	0
0.0005	- 0.52771		- 0.52776	
0.0010	- 0.52777		- 0.52782	
0.0015	- 0.52787	2.134×10^{-5}	- 0.52792	4.792×10^{-5}
0.0020	- 0.52802	7.312×10^{-5}	- 0.52807	1.037×10^{-4}
0.0025	- 0.52820	2.014×10^{-4}	- 0.52825	2.356×10^{-4}
0.003	- 0.52840	4.301×10^{-4}	- 0.52846	4.511×10^{-4}
0.004	- 0.52882	1.040×10^{-3}	- 0.52887	1.091×10^{-3}
0.005	- 0.52924	1.885×10^{-3}	- 0.52931	1.913×10^{-3}
0.006	- 0.52967	2.860×10^{-3}	- 0.52974	2.933×10^{-3}
0.007	- 0.53004	3.968×10^{-3}	- 0.53014	4.122×10^{-3}
0.008	- 0.53039	5.151×10^{-3}	- 0.53053	5.335×10^{-3}
0.009	- 0.53074	6.430×10^{-3}	- 0.53088	7.034×10^{-3}
0.010	- 0.53107	7.752×10^{-3}	- 0.53121	8.439×10^{-3}
0.011	- 0.53137	9.094×10^{-3}	- 0.53153	9.872×10^{-3}
0.012	- 0.53166	0.01049	- 0.53182	0.01132
0.013	- 0.53192	0.01191	- 0.53214	0.01284
0.014	- 0.53219	0.01337	- 0.53239	0.01443
0.015	- 0.53243	0.01483	- 0.53265	0.01595
0.016	- 0.53266	0.01634	- 0.53289	0.01750
0.017	- 0.53289	0.01785	- 0.53313	0.01894
0.018	- 0.53311	0.01937	- 0.53336	0.02065
0.019	- 0.53332	0.02089	- 0.53360	0.02227
0.020	- 0.53352	0.02244	- 0.53376	0.02394
0.021	- 0.53371	0.02399	- 0.53399	0.02562
0.022	- 0.53390	0.02556	- 0.53422	0.02719
0.023	- 0.53408	0.02712	- 0.53441	0.02883
0.024	- 0.53426	0.02870	- 0.53454	0.03066
0.025	- 0.53442	0.03028	- 0.53473	0.03229
0.026	- 0.53459	0.03187	- 0.53492	0.03395
0.027	- 0.53476	0.03346	- 0.53512	0.03563
0.028	- 0.53491	0.03506	- 0.53525	0.03733
0.029	- 0.53507	0.03666	- 0.53538	0.03899
0.030	- 0.53522	0.03827	- 0.53556	0.04062

Vrednosti za širine Γ najnižeg stanja iz tabela 8.1 i 8.2 prikazane su na slici 8.4 zajedno sa vrednostima Γ u funkciji jačine spoljašnjeg električnog polja F koje daju PPT teorija i ZRP model. Primetimo da, iako H^- ne pripada klasi vodoničnih atoma, PPT formula (8.5) daje kvalitativno slaganje sa rezultatima dobijenim u okviru dvoelektronskog modela, koje možemo smatrati tačnim. Bolje kvantitativno slaganje sa tačnim rezultatima daje ZRP model. Uočimo da PPT teorija i ZRP model daju isti izraz za Γ (odnosno stopu elektronskog otkidanja w). Razlika između izraza (8.5) i (8.9) je samo u vrednosti konstante u preeksponencijalnom faktoru (koje su 1.32 odnosno 0.5).

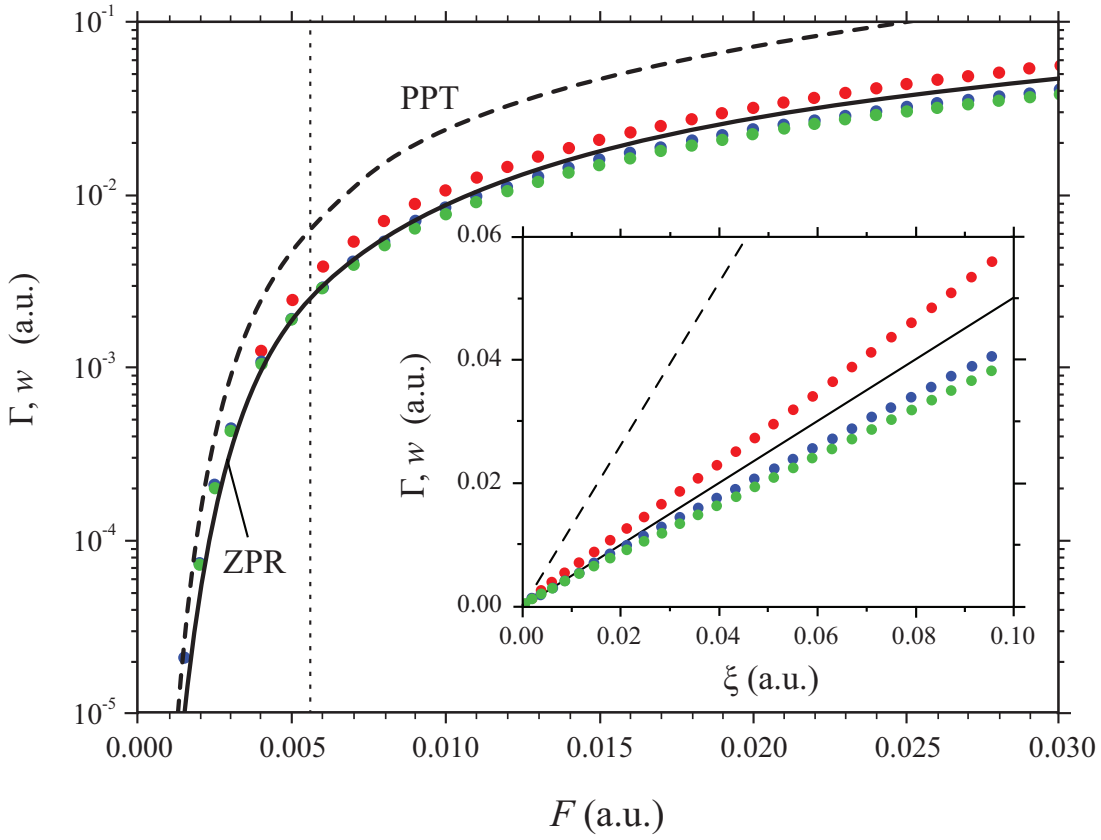
Zbog kvalitativnog slaganja izraza (8.5) i (8.9) sa vrednostima za Γ dobijenih u okviru dvoelektronskog modela sledi da optimalnu vrednost konstante C_κ možemo proceniti koristeći ove rezultate. U tom cilju pogodno je izraziti stopu raspada w u funkciji promenljive $\xi = (F/\kappa)exp(-2\kappa^3/(3F))$. Tada se formula (8.5) svodi na linearnu zavisnost $w = C_\kappa^2 \xi$. Linearni fit dvoelektronskih podataka u oblastima $F < F_k$ (režim tuneliranja) i $F > F_k$ (prekobarijerni režim) daje $C_\kappa^2 = 0.65$ odnosno 0.58.

Vrednosti za Γ dobijene koristeći jednoelektronske modele sa polarizacionim potencijalom se približno slažu sa vrednostima koje daje dvoelektronski model za $F < F_k/2$. U suprotnom jednoelektronski modeli daju vrednosti koje su manje od dvoelektronskih rezultata (za oko 30% u prekobarijernom režimu).

Navedena razlike u rezultatima dobijenih primenom dvoelektronskog i jednoelektronskih modela ukazuju da jednoelektronska slika nije primenljiva u slučaju jakih polja. Kada je $F \sim F_k$, potencijalna barijera je potisnuta do te mere da se najniže stanje ne može tretirati kao vezano, čak ni približno. U ovom slučaju Čandrasekarov koncept spoljašneg elektrona nije više adekvatan jer značajan deo odgovarajuće amplitude verovatnoće tada leži sa spoljašnje strane barijere ($|z_1|$ ili $|z_2| > |z_{st}|$). To znači da udaljeniji elektron postaje odlazeći elektron. Istovremeno dvoelektronska talasna funkcija u unutrašnjoj kvazi-vezanoj oblasti ($r_1, r_2 < |z_{st}|$) postaje sličnija talasnoj funkciji sa ekvivalentnim elektronima, što objašnjava neprimenljivost jednoelektronskog prilaza. Odnos između Štarkovih pomaka dobijenih koristeći dvoelektronski model i jednoelektronske modele $\Delta E_{2e}/\Delta E_{1e} \approx 2$ za $F \gg F_k$ bi se mogao objasniti činjenicom da za stanja sa ekvivalentnim elektronima pomak ΔE_{2e} uključuje doprinose oba elektrona tako da ima dvostruko veću vrednost nego što daje jednoelektronski opis.



Slika 8.3: Energija najnižeg stanja negativnog jona vodonika u spoljašnjem električnom polju kao funkcija jačine polja. Vrednosti dobijene koristeći pun dvoelektronski model su predstavljene crvenim kružićima (●). Rezultati dobijeni primenom jednoelektronskih modela sa Bakingemovim i Koen-Fiorentini potencijalom su predstavljeni zelenim (●) odnosno plavim (●) kružićima. Zavisnost ove energije od jačine polja prema formuli za razvoj Štarkovog pomaka drugog i četvrtog reda je predstavljena punom sivom odnosno crnom linijom.



Slika 8.4: Širina Γ najnižeg stanja (stopa elektronskog otkidanja w) negativnog jona vodonika u spoljašnjem električnom polju kao funkcija jačine polja. Vrednosti dobijene koristeći pun dvoelektronski model su predstavljene crvenim kružićima (●). Rezultati dobijeni primenom jednoelektronskih modela sa Bakingemovim i Koen-Fiorentini potencijalom su predstavljeni zelenim (●) odnosno plavim (●) kružićima. Zavisnost $w(F)$ prema PPT formuli i ZRP modelu je predstavljena isprekidanom odnosno punom crnom linijom. Vertikalna isprekidana linija označava jačinu polja F_k koja razdvaja režim odkidanja elektrona tunel efektom i režim odkidanja preko barijere. Na umetnutom delu slike su prikazani isti rezultati u zavisnosti od parametra ξ (v. tekst).

9 Zaključak

Glavni zadatak ove doktorske disertacije je bio izračunavanje Štarkovog pomaka najnižeg stanja i stope jonizacije kod atomskih sistema sa jednim i sa dva aktivna elektrona u spoljašnjem statičkom električnom polju u zavisnosti od jačine polja. U cilju dobijanja što tačnijih vrednosti korišten je metod kompleksne rotacije (kompleksnog skaliranja) uz razvoj probne talasne funkcije u bazisu kulonskih šturmijana. Ispitivani su atomi vodonika, alkalnih metala (litijum, natrijum, kalijum, rubidijum, cezijum, francijum) i helijuma, kao i vodonikov negativni jon.

Rezultati dobijeni metodom kompleksne rotacije su poređeni sa rezultatima koje daju drugi teorijski prilazi (uglavnom aproksimativni). U poglavlju 2 je dat standardan teorijski opis jednoelektronskog modela atoma u spoljašnjem statičkom električnom polju koji daje analitičke izraze za Štarkov pomak (razvoj u red) i stopu jonizacije (formula Landau-Lifšica za atom vodonika i njena uopštenja – PPT i ADK formula). Navedeni izrazi su primenljivi u slučaju slabijih polja jer su bazirani na perturbativnom prilazu (kod računanja Štarkovog pomaka) i modelu tuneliranja kroz potencijalnu barijeru uz određene aproksimacije (pri računanju stope jonizacije). U slučaju jakih polja navedeni teorijski prilazi daju značajno odstupanje od stvarnih (eksperimentalnih) vrednosti, a posebno pri jačinama polja gde dolazi do potiskivanja sedlaste tačke barijere ispod najnižeg energijskog nivoa i tzv. prekobarijerne jonizacije. Upravo da bi se dobili dovoljno tačni rezultati i u režimu tuneliranja i u režimu prekobarijerne jonizacije u ovoj disertaciji je korišten metod kompleksne rotacije uz odgovarajuće modele atoma i jona u spoljašnjem polju.

Metod kompleksne rotacije je opisan u poglavlju 3, a šturmijanski bazis u poglavlju 4. U poglavlju 5 je ovaj metod razrađen i testiran na primeru atoma vodonika u spoljašnjem statičkom električnom polju. Dobijeno je dobro slaganje sa rezultatima drugih autora koji su koristili slične (numeričke) metode, kao i sa formulama iz standardnog teorijskog opisa u slučaju slabijih polja.

U poglavlju 6 je isti metod (kompleksne rotacije u šturmijanskom bazisu) uopšten na druge atome kod kojih se jednoelektronska pobuđenja i jonizacija mogu dobro opisati jednoelektronskim modelom. Ovakvi modeli su naročito primenljivi kod atoma alkalnih metala. Ovde su korištena dva tipa efektivanog potencijala atomskog ostatka, Helmanov i Bardsliev pseudopotencijal, koji mogu sa zadovoljavajućom tačnošću da opišu dinamiku valentnog elektrona. Primenom jednoelektronskih modela se takođe pretpostavlja da je interakcija polja sa unutrašnjim elektronima u atoma zanemarljiva. Dobro slaganje dobijenih vrednosti za energije i širine najnižeg stanja atoma u polju sa

vrednostima koje daju standardna teorija pri slabijim poljima potvrđuje primenljivost numeričkog metoda i korištenih modela. Dobijeni numerički rezultati su iskorišteni da bi se potvrdila ispravnost uvedene korekcije kod ADK formule, koja u značajnoj meri poboljšava njenu tačnost i proširuje domen važenja.

U poglavlju 7 je metod kompleksne rotacije, uz razvoj probne funkcije u šturmijanskom bazisu proširen na dvoelektronske sisteme. Pri tome je za reprezentaciju stanja i računanje matričnih elemenata korišten dvoelektronski bazis konstruisan od jednoelektronskih kulonskih šturmijana. Prvo su razmatrane bazne funkcije u obliku proizvoda šturmijana za prvi i drugi elektron, a zatim je za računanje najnižeg stanja, koje je singletno i prema tome prostorno simetrično, konstruisan odgovarajući simetrizovani bazis. Sa ovim poslednjim je ista tačnost računanja postignuta uz manji broj matričnih elemenata, što je značajno skratilo vreme računanja. Metod je testiran na atomu helijuma u spoljašnjem statičkom električnom polju. Dobijeni rezultati za energije i širine najnižeg stanja se dobro slažu sa rezultatima drugih autora koji su koristili isti metod ali drugi bazis, kao i sa standardnim teorijskim opisom za slaba polja. Osim toga razmotreno je nekoliko pseudopotencijala u okviru jednoelektronskog modela (Helmanov, Šingal-Linov i još jedna varijanta poslednjeg). Pokazalo se da ovi pseudopotencijali približno reprodukuju vrednosti energije i širine najnižeg stanja helijuma u slučaju slabih polja, dok za jača polja odstupanja postaju značajna.

U poglavlju 8 je metod, koji je razrađen u prethodnom poglavlju i testiran na primeru helijuma, primenjen za računanje energije (Štarkovog pomaka) najnižeg stanja i stope elektronskog otkidanja kod negativnog jona vodonika u spoljašnjem statičkom električnom polju. Prethodno testiranje metoda u poglavlju 7 je ovde bilo od posebnog značaja pošto za poslednji sistem gotovo da ne postoje rezultati drugih autora dobijeni u okviru dvoelektronskog modela. Osim dvoelektronskog modela koji je za ovaj sistem (kao i za helijum) egzaktan (u okviru nerelativističkog opisa), razmotreno je nekoliko jednoelektronskih prilaza – PPT teorija, model sa potencijalom nultog dometa i dva pseudopotencijala koji uključuju efekte polarizacije atomskog ostatka (Bakingemov i Koen-Fiorentini pseudopotencijal). Iako je pokazano da je jednoelektronski opis osnovnog stanja kod negativnog jona vodonika zbog specifičnih radijalnih korelacija adekvatniji nego kod helijuma, dobijeni rezultati u prisustvu spoljašnjeg polja se dobro slažu sa rezultatima dobijenim u okviru dvoelektronskog modela samo za dovoljno slaba polja. Razlog za to je nađen u narušavanju međuelektronskih korelacija, karakterističnih za osnovno stanje jona, do kojeg dolazi kada se uključi spoljašnje polje. Konačno, među analitičkim izrazima za širine najnižeg stanja jona u polju (tj. za stopu elektronskog otkidanja) najbolje slaganje sa rezultatima dvoelektronskog modela je dobijeno za model sa potencijalom nultog dometa. Fitovanjem numeričkih vrednosti za širine stanja na analitički oblik koji daje ovaj model dobijena je korigovana vrednost konstante koja figuriše u preeksponecijalnom faktoru formule.

Literatura

[1] C. Lanczos, Naturwissenschaften **18**, 329 (1930); Z. Phys. 62, 518 (1930); **65**, 431 (1930); **68**, 204 (1931).

[2] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Quantum Mechanics* (Pergamon Press, Oxford, 1991), p. 296.

[3] A. M. Perelomov, V. S. Popov, and M. V. Terent'ev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **50**, 1393 (1966) [Sov. Phys. JETP **23**, 924 (1966)].

[4] M. V. Ammosov, N. B. Delone, and V. P. Krainov, Sov. Phys. JETP **64**, 1191 (1986).

[5] A. Buchleitner, B. Grémaud, and D. Delande, J. Phys. B **27**, 2663 (1994).

[6] L. Marinkov, *Osnovi nuklearne fizike* (Novi Sad, 1976) str. 229.

[7] B. J. Buerke, *Accurate Measurement of Tunneling Ionization Rates of Atoms in a High-Intensity Laser Field*, PhD Thesis (University of Rochester, Rochester, New York, 1999).

[8] H. Feshbach, Ann. Phys. (N. Y.) **5**, 357 (1958); **19**, 287 (1962).

[9] A. J. Siegert, Phys. Rev. **56**, 750 (1939).

[10] H. Shull, P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **30**, 617 (1959).

[11] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, *Proc. 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG), Book of Contributed Papers*, eds. D. Marić, A. R. Milosavljević and Z. Mijatović (Institute of Physics and SASA, Belgrade, 2014), pp. 22-25.

[12] H. Hellmann, W. Kassatotschkin, Acta Physicochim. U. R. S. S. **5**, 23 (1936) (na nemačkom).

[13] E. A. Hylleraas, ZS f. Phys. **48**, 469 (1928).

[14] R. Shingal and C. D. Lin, J. Phys. B: At. Mol. Opt.Phys. **24**, 251 (1991).

[15] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).

[16] A. J. Thakkar and C. Lupinetti, *in Atoms, Molecules, and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*, eds. George Maroulis (Imperial College Press, London, 2006), p. 505.

[17] B. M. Smirnov and M. I. Chibisov, Sov. Phys. JETP **22**, 585 (1966).

[18] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules and Ions* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), p. 119.

[19] A. Scótó, B. Gyarmati, A. T. Kruppa, K. F. Pál and N. Moiseyev, Phys. Rev. A **41**, 3469 (1990).

[20] J. Aguilar and J. M. Combes, Comm. Math. Phys. **22**, 269 (1971).

[21] E. Balsav and J. M. Combes, Commun. Math. Phys. **22**, 280 (1971).

[22] H. S. Taylor, Adv. Chem. Phys. **18**, 91 (1970).

[23] A. U. Hazi and H. S. Taylor, Phys. Rev. A **1**, 1109 (1970).

[24] J. H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem* (Clarendon Press, Oxford, 1965).

[25] J. Avery and J. Avery, *Generalized Sturmians and Atomic Spectra* (World Scientific, Singapore, 2006).

[26] http://mathworld.wolfram.com/AssociatedLaguerrePolynomial.html

[27] D. S. Mitrinović, *Uvod u specijalne funkcije* (Gradjevinska knjiga, Beograd, 1972).

[28] M. Hehenberger, H. V. McIntosh and E. Brändas, Phys. Rev. A **10**, 1494 (1974); M. R. Hermann and J. A. Fleck, Jr., Phys. Rev. A **38**, 6000 (1988).

[29] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, Phys. Rev. A **91**, 023424 (2015).

[30] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, *Proc. 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG), Book of Contributed Papers*, eds. D. Marić, A. R. Milosavljević, B. Obradović, and G. Poparić (Faculty of Physics and SASA, Belgrade, 2016), p. 43.

[31] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules* (Wiley, New York, 1990).

[32] H. Hellmann, J. Chem. Phys. **3**, 61 (1935).

[33] H. Hellmann, Acad. Sci. URSS N.S. **4**, 442 (1934) (na ruskom).

[34] J. N. Bardsley, Chem. Phys. Lett. **7**, 517 (1970).

[35] J. Mitroy, M. S. Safronova, and C. W. Clark, J. Phys. B **43**, 202001 (2010).

[36] M. J. Seaton, Mon. Not. R. Astron. Soc. **118**, 504 (1958).

[37] D. Andrae, *Effective Core Potentials – 70 Years of Developmnt, Hellmann Memorial Meeting*, Universität Bielefeld (Bonn, 2003).

[38] W. H. E. Schwarz, J. Chem. Phys. **54**, 1842 (1971).

[39] G. A. Hart and P. L. Goodfriend, J. Chem. Phys. **53**, 448 (1970).

[40] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products*, 7th Edition (Elsevier, Amsterdam, 2007).

[41] S. I. Themelis, T. Mercouris, C. A. Nicolaides, Phy. Rev. A **61**, 024101 (1999).

[42] A. Scrinzi, M. Geissler, T. Brabec, Phy. Rev. Lett. **83**, 706 (1999).

[43] J. S. Parker, G. S. J. Armstrong, M. Boca, K. T. Taylor, Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, 134011 (2009).

[44] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **49**, 175001 (2016).

[45] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, *Proc. 28th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases (SPIG), Book of Contributed Papers*, eds. D. Marić, A. R. Milosavljević, B. Obradović, and G. Poparić (Faculty of Physics and SASA, Belgrade, 2016), p. 47.

[46] M. Z. Milošević and N. S. Simonović, Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology **14**, 27 (2016).

[47] H. A. Bethe, 1929, Z. Phys. **57**, 815 (1929).

[48] A. R. P. Rau, J. Astrophys. Astr. **17**, 1131 (1996).

[49] T. Andersen, H. K. Haugen and H. Hotop, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 1511 (1999).

[50] K. R. Lykke, K. K. Murray and W. C. Lineberger, Phys. Rev. A **43,** 6104 (1991).

[51] G. W. F. Drake, M. M. Cassar and R. A. Nistor , Phys. Rev. A **65**, 054501 (2002).

[52] S. Chandrasekhar, Astrophys. J. **100**, 176 (1944).

[53] P. V. Grujić and N. Simonović, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. **31**, 2611 (1998).

[54] Yu. N. Demkov and V. N. Ostrovskii, *Zero-Range Potentials and their Applications in Atomic Physics* (Plenum Press, New York, 1988).

[55] J. S. Cohen and G. Fiorentini, Phys. Rev. A **33**, 1590 (1986).

[56] R. A. Buckingham, Proc. Roy. Soc. London A **168**, 264 (1938).

[57] M. H. Mittleman and K. M. Watson, Ann. Phys., NY **10**, 26879 (1960).

[58] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules* (Academic, Orlando, FL, 1984).

[59] Y. K. Ho, Phys. Rep. **99**, 1 (1983).

[60] Dž. Belkić, *Principi kvantne teorije rasejanja*, SFIN V (Institut za fiziku, Beograd, 1992), str. 101.

[61] G. W. F. Drake, *Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook*, ed. G. W. F Drake (AIP Press, New York, 1996), p. 147-171.

[62] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes*

in C, The Art of Scientific Computing, Second Edition (Cambridge University Press, 1997), p. 462.

[63] S. Augst, D. D. Meyerhofer, D. Strickland, and S. L. Chin, J. Opt. Soc. Am. B **8**, 858 (1991).

[64] W. Xiong and S. L. Chin, Sov. Phys. JETP **72**, 268 (1991).

[65] S. N. Nahar and J. M. Wadehra, Phys. Rev. A **35**, 4533 (1987).

[66] J. E. Sansonetti and W. C. Martin, J. Phys. Chem. Ref. Data **34**, 1559 (2005).

[67] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels.* Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. No. 467 (U.S. GPO,Washington, DC, 1948), Vol. I, Sec. 1.

[68] C. Corliss and J. Sugar, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 1109 (1979).

[69] U. I. Safronova, W. R. Johnson, and M. S. Safronova, Phys. Rev. A **76**, 042504 (2007).

[70] G. W. F. Drake, Physica Scripta **T83**, 83 (1999).

[71] P. B. Corkum, Phys. Rev. Lett. **71**, 1994 (1993).

[72] N. B. Delone, V. P. Krainov, Usp. Fiz. Nauk **168**, 531 (1998) (na ruskom).

[73] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89 (1928).

[74] V. S. Popov, Physics - Uspekhi **47**, 855 (2004).

Biografija autora

Milan Z. Milošević rodio se 9. juna 1976. godine u Knjaževcu. Osnovnu školu ”Timočki partizani”, kao i srednju Tehničku školu završio je u Knjaževcu. Diplomirao je na Prirodno-matematičkom fakultetu, odsek za fiziku, u Nišu 2006. godine, kao najbolji student odseka. Doktorske studije upisao je 2008. godine, takođe na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu.

Po završetku osnovnih studija radio je kao profesor fizike u Tehničkoj školi u Knjaževcu, Knjaževačkoj gimnaziji i osnovnim školama “Vuk Karadžić” i “Dimitrije Todorović Kaplar”, takođe u Knjaževcu. Od 2009. godine potpredsednik je Astronomskog udruženja “Andromeda” iz Knjaževca. Održao je niz predavanja u okviru rada udruženja Andromeda. Član je društva fizičara Srbije od 2011. godine.

Živi i radi u Knjaževcu.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

ОДРЕЂИВАЊЕ ШТАРКОВОГ ПОМАКА И СТОПЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ АТОМСКИХ СИСТЕМА СА ЈЕДНИМ И СА ДВА АКТИВНА ЕЛЕКТРОНА У СПОЉАШЊЕМ ЕЛЕКТРИЧНОМ ПОЉУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНЕ РОТАЦИЈЕ

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживања;
- да ову дисертацију, ни у целини, ни у деловима, нисам пријављивао на другим факултетима нити универзитетима;
- да нисам повредио ауторска права, нити злоупотребио интелектуалну својину других лица;

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, Као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 01.11.2017.

Потпис аутора дисертације:

Милан З. Милошевић

(Име, средње слово и презиме)

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов дисертације:

ОДРЕЂИВАЊЕ ШТАРКОВОГ ПОМАКА И СТОПЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ АТОМСКИХ СИСТЕМА СА ЈЕДНИМ И СА ДВА АКТИВНА ЕЛЕКТРОНА У СПОЉАШЊЕМ ЕЛЕКТРИЧНОМ ПОЉУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНЕ РОТАЦИЈЕ

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 01.11.2017.

Потпис аутора дисертације:

Милан З. Милошевић

(Име, средње слово и презиме)

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ОДРЕЂИВАЊЕ ШТАРКОВОГ ПОМАКА И СТОПЕ ЈОНИЗАЦИЈЕ АТОМСКИХ СИСТЕМА СА ЈЕДНИМ И СА ДВА АКТИВНА ЕЛЕКТРОНА У СПОЉАШЊЕМ ЕЛЕКТРИЧНОМ ПОЉУ МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНЕ РОТАЦИЈЕ

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио.

1. Ауторство **(CC BY)**
2. Ауторство – некомерцијално **(CC BY-NC)**
3. **Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима **(CC BY-NC-SA)**
5. Ауторство – без прераде **(CC BY-ND)**
6. Ауторство – делити под истим условима **(CC BY-SA)**

У Нишу, 01.11.2017.

Потпис аутора дисертације:

Милан З. Милошевић

(Име, средње слово и презиме)