

ведет к изменению постоянной γ в условии квантования радиального движения. Поскольку в остальном это условие останется неизменным, мы можем заключить, что для уровней энергии получится выражение, отличающееся от водородного заменой радиального, или, что то же, главного квантового числа n на $n + \Delta_l$, где Δ_l — некоторая постоянная (так называемая поправка Ридберга):

$$E = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n + \Delta_l)^2}. \quad (68,2)$$

Поправка Ридберга не зависит (по самому своему определению) от n , но является, конечно, функцией азимутального квантового числа l возбужденного электрона (которые мы приписываем к Δ в виде индекса), а также от моментов L и S атома в целом. При заданных L и S Δ_l быстро убывает с увеличением l . Чем больше l , тем меньше времени электрон проводит вблизи ядра, а потому уровни энергии должны все больше приближаться к водородным¹⁾.

Задача

Найти асимптотическое выражение волновой функции водородоподобного s -состояния электрона на больших расстояниях от атомного остатка.

Решение. На больших расстояниях, где поле $U = -1/r$ (в атомных единицах), искомая функция $\psi(r)$ удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\psi'' + \frac{2}{r} \psi' - \kappa^2 \psi + \frac{2}{r} \psi = 0,$$

где $\kappa = \sqrt{2|E|}$. Ищем решение в виде $\psi = \text{const} \cdot r^\alpha e^{-\kappa r}$; пренебрегая в уравнении членами, убывающими быстрее, чем ψ/r , найдем

$$\psi = \text{const} \cdot r^{\frac{1}{\kappa} - 1} e^{-\kappa r}.$$

§ 69. Самосогласованное поле

Уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим приобретают значение приближенные методы вычисления энергий и волновых функций стационарных состояний атомов.

¹⁾ Для иллюстрации приведем эмпирические значения поправки Ридберга для сильно возбужденных состояний атома гелия. Полный спин атома гелия может иметь значения $S = 0, 1$, а полный орбитальный момент L совпадает в рассматриваемых состояниях с моментом l возбужденного электрона (второй электрон находится в состоянии $1s$). Поправки Ридберга равны: при $S = 0$

$$\Delta_0 = -0,140, \quad \Delta_1 = +0,012, \quad \Delta_2 = -0,0022,$$

а при $S = 1$

$$\Delta_0 = -0,296, \quad \Delta_1 = -0,068, \quad \Delta_2 = -0,0029.$$

Наиболее существенным из них является так называемый метод самосогласованного поля. Идея этого метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в *самосогласованном поле*, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами.

Рассмотрим в качестве примера атом гелия, причем ограничимся теми его термами, в которых оба электрона находятся в *s*-состояниях (с одинаковыми или различными *n*); тогда и состояния всего атома будут *S*-состояниями. Пусть $\psi_1(r_1)$ и $\psi_2(r_2)$ — волновые функции электронов; в *s*-состояниях они являются функциями только от расстояний r_1, r_2 электронов от ядер. Волновая функция $\psi(r_1, r_2)$ атома в целом изобразится симметризованным

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) + \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \quad (69,1)$$

или антисимметризованным

$$\psi = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) - \psi_1(r_2)\psi_2(r_1) \quad (69,2)$$

произведением обеих функций в зависимости от того, имеем ли мы дело с состояниями с полным спином $S = 0$ или $S = 1$ ¹⁾. Будем рассматривать второе из них; тогда функции ψ_1 и ψ_2 можно считать взаимно ортогональными²⁾.

Поставим себе целью определить такую функцию вида (69,2), которая бы являлась наилучшим приближением к истинной волновой функции атома. Для этого естественно исходить из вариационного принципа, допуская в нем конкурировать лишь функции вида (69,2) (излагаемый метод был предложен В. А. Фоком, 1930).

Как мы знаем, уравнение Шредингера может быть получено из вариационного принципа

$$\iint \psi^* \hat{H} \psi dV_1 dV_2 = \min$$

при дополнительном условии

$$\iint |\psi|^2 dV_1 dV_2 = 1$$

(интегрирование производится по координатам обоих электронов в атоме гелия). Варьирование приводит к уравнению

$$\iint \delta\psi^* (\hat{H} - E) \psi dV_1 dV_2 = 0, \quad (69,3)$$

¹⁾ Состояние атома гелия с $S = 0$ принято называть состоянием *парагелия*, а состояние с $S = 1$ — состоянием *ортогелия*.

²⁾ Волновые функции ψ_1, ψ_2, \dots , различных состояний электрона, получающиеся методом самосогласованного поля, вообще говоря, не ортогональны друг другу, поскольку они являются решениями не одного и того же, а различных уравнений. Однако в (69,2) можно, не изменяя функции ψ всего атома, заменить ψ_2 на $\psi'_2 = \psi_2 + \text{const} \cdot \psi_1$; подбирая соответствующим образом постоянную, всегда можно добиться того, чтобы ψ_1 и ψ'_2 были взаимно ортогональны.

откуда, при произвольной вариации волновой функции ψ , получается обычное уравнение Шредингера. В методе же самосогласованного поля в (69,3) подставляется выражение (69,2) для ψ и варьирование производится по функциям ψ_1 и ψ_2 в отдельности. Другими словами, ищется экстремум интеграла по отношению к функциям ψ вида (69,2); в результате получается, конечно, неточное собственное значение энергии и неточная волновая функция, но лучшая из всех функций, которые могут быть представлены в таком виде.

Гамильтониан атома гелия имеет вид ¹⁾

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad \hat{H}_1 = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{2}{r_1} \quad (69,4)$$

(r_{12} — взаимное расстояние электронов). Подставляя (69,2) в (69,3), производя варьирование и приравнявая нулю коэффициенты при $\delta\psi_1$ и $\delta\psi_2$ в подынтегральном выражении, легко получим следующие уравнения:

$$\left[\frac{1}{2} \Delta + \frac{2}{r} + E - H_{22} - G_{22}(r) \right] \psi_1(r) + [H_{12} + G_{12}(r)] \psi_2(r) = 0,$$

$$\left[\frac{1}{2} \Delta + \frac{2}{r} + E - H_{11} - G_{11}(r) \right] \psi_2(r) + [H_{12} + G_{12}(r)] \psi_1(r) = 0, \quad (69,5)$$

где

$$G_{ab}(r_1) = \int \frac{\psi_a(r_2) \psi_b(r_2)}{r_{12}} dV_2,$$

$$H_{ab} = \int \psi_a \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{2}{r} \right) \psi_b dV, \quad a, b = 1, 2. \quad (69,6)$$

Это и есть те окончательные уравнения, к которым приводит метод самосогласованного поля; их решение возможно, разумеется, лишь в численном виде ²⁾.

Аналогичным образом должен производиться вывод уравнений в более сложных случаях. Волновая функция атома, которая должна быть подставлена в интеграл вариационного принципа, составляется в виде линейной комбинации произведений волновых функций отдельных электронов. Эта комбинация должна быть выбрана так, чтобы, во-первых, ее перестановочная симметрия соответствовала полному спину S рассматриваемого состояния

¹⁾ В этом параграфе и в задачах к нему пользуемся атомными единицами.

²⁾ Сравнение вычисленных методом самосогласованного поля уровней энергии легких атомов со спектроскопическими данными даже позволяет оценить точность метода примерно в 5% (а в некоторых случаях даже выше). Для сложных атомов, однако, ошибка может оказаться сравнимой с интервалами между соседними уровнями и в результате привести к неправильной последовательности уровней.

атома и, во-вторых, она должна соответствовать данному значению полного орбитального момента L атома ¹⁾.

Пользуясь в вариационном принципе волновой функцией, обладающей должной перестановочной симметрией, мы тем самым производим учет обменного взаимодействия электронов в атоме. Более простые (но приводящие к менее точным результатам) уравнения получаются, если пренебречь обменным взаимодействием, а также и зависимостью энергии атома от L при данной электронной конфигурации (*D. R. Hartree*, 1928). Рассматривая снова, в качестве примера, атом гелия, мы можем тогда написать уравнения для волновых функций электронов непосредственно в виде обычных уравнений Шредингера

$$\left[\frac{1}{2} \Delta_a + E_a - V_a(r_a) \right] \Psi_a(r_a) = 0, \quad a = 1, 2, \quad (69,7)$$

в которых V_a есть потенциальная энергия одного электрона, движущегося в поле ядра и в поле распределенного заряда второго электрона:

$$V_1(r_1) = -\frac{2}{r_1} + \int \frac{1}{r_{12}} \Psi_2^2(r_2) dV_2 \quad (69,8)$$

(и аналогично для V_2). Для того чтобы найти энергию E всего атома, надо заметить, что в сумме $E_1 + E_2$ электростатическое взаимодействие обоих электронов друг с другом учитывается дважды, поскольку оно входит в потенциальную энергию как первого электрона, $V_1(r_1)$, так и второго, $V_2(r_2)$. Поэтому E получится из суммы $E_1 + E_2$ однократным вычитанием среднего значения этого взаимодействия, т. е.

$$E = E_1 + E_2 - \iint \frac{1}{r_{12}} \Psi_1^2(r_1) \Psi_2^2(r_2) dV_1 dV_2. \quad (69,9)$$

Для уточнения результатов, получаемых с помощью такого упрощенного метода, обменное взаимодействие и зависимость энергии от L могут быть учтены затем в качестве возмущения.

Задачи

1. Определить приближенно энергию основного уровня атома гелия и гелиеподобных ионов (ядро с зарядом Z и два электрона), рассматривая взаимодействие между электронами как возмущение.

Решение. В основном состоянии иона оба электрона находятся в s -состояниях. Невозмущенное значение энергии равно удвоенному (два электрона) основному уровню водородоподобного иона:

$$E^{(0)} = 2(-Z^2/2) = -Z^2.$$

¹⁾ Изложение общих методов составления волновых функций системы электронов в центральном поле можно найти в указанной на стр. 282 книге *И. Г. Каплана*.

Поправка первого приближения дается средним значением энергии взаимодействия электронов, взятым по состоянию с волновой функцией

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1+r_2)} \quad (1)$$

(произведение двух водородных функций с $l = 0$). Интеграл

$$E^{(1)} = \iint \Psi^2 \frac{1}{r_{12}} dV_1 dV_2$$

проще всего вычисляется как

$$E^{(1)} = 2 \int_0^\infty dV_2 \cdot \rho_2 \frac{1}{r_2} \int_0^{r_2} \rho_1 dV_1, \quad dV_1 = 4\pi r_1^2 dr_1, \quad dV_2 = 4\pi r_2^2 dr_2$$

(энергия распределения зарядов $\rho_2 = |\Psi_2|^2$ в поле сферически-симметричного распределения $\rho_1 = |\Psi_1|^2$; подынтегральное выражение интеграла по dV_2 есть энергия заряда $\rho_2(r_2)$ в поле сферы $r_1 < r_2$; множитель 2 перед интегралом учитывает вклад от конфигураций, в которых $r_1 > r_2$). Таким образом получим $E^{(1)} = 5Z/8$ и, окончательно,

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} = -Z^2 + \frac{5}{8}Z.$$

Для атома гелия это дает $-E = 11/4 = 2,75$ (фактическое же значение энергии основного состояния этого атома составляет $-E = 2,90$ ат. ед. = 78,9 эВ).

2. То же, с помощью вариационного принципа, аппроксимируя волновую функцию в виде произведения двух водородных функций с некоторым эффективным зарядом ядра.

Решение. Вычисляем интеграл

$$\iint \Psi \hat{H} \Psi dV_1 dV_2, \quad \hat{H} = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

с функцией Ψ из выражения (1) предыдущей задачи, написав в ней $Z_{эфф}$ вместо Z . Интеграл от Ψ^2/r_{12} вычисляется, как и в задаче 1; интеграл от $\Psi \Delta_1 \Psi$ можно свести к интегралу от Ψ^2/r_1 , заметив, что в силу уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{Z_{эфф}}{r_1}\right)\Psi_1 = -\frac{1}{2}Z_{эфф}^2\Psi_1.$$

В результате получаем

$$\iint \Psi \hat{H} \Psi dV_1 dV_2 = Z_{эфф}^2 - 2ZZ_{эфф} + \frac{5}{8}Z_{эфф}.$$

Это выражение, как функция $Z_{эфф}$, имеет минимум при $Z_{эфф} = Z - \frac{5}{16}$. Соответствующее значение энергии

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

Для атома гелия это дает $-E = 2,85$.

Заметим, что волновая функция (1) с найденным значением $Z_{эфф}$ является в действительности наилучшей не только из всех функций вида (1), но и из всех вообще функций, зависящих только от суммы $r_1 + r_2$.