

ным нулю, а волновая функция $\Phi_0^{(a)}$ отвечает состоянию с полным спином, равным единице.

Волновая функция $\Phi_0^{(s)}$ отвечает парасостоянию со спином нуль и большей энергией $E_1^{(1)}$. Соответственно, $\Phi_0^{(a)}$ отвечает ортосостоянию со спином единица и меньшей энергией $E_2^{(1)}$.

Матричные элементы $H'_{11} = H'_{22}$, как видно из их определения, представляют кулоновский, а $H'_{12} = H'_{21}$ — обменный интеграл. К системе из двух электронов в гелии относится все сказанное в § 67. Например, если электрон 1 находится в нормальном, а электрон 2 в возбужденном состоянии, то по прошествии промежутка времени $\tau = \frac{\pi\hbar}{2|H'_{12}|}$ они обмениваются состояниями.

Соотношения (68,9) и (68,10) не дают еще полной картины уровней атома. Действительно, в расчете, приведенном выше, не учитывалось вырождение уровней водородоподобных атомов по квантовым числам l . Взаимодействие между электронами снимает это вырождение, и уровни оказываются зависящими не только от главных квантовых чисел, но и от орбитальных моментов.

Отметим, что приведенный метод расчета не дает большой точности. Основной уровень энергии атома гелия, полученный по указанной теории, отличается примерно на 20% от экспериментально наблюдаемого значения. Такое сильное расхождение обусловлено выбором возмущения, которое не является достаточно малым.

§ 69. Вариационный принцип

Мы видели, что уже двухэлектронная задача — атом гелия — не может быть решена точно и требует привлечения приближенных методов.

В еще большей мере это относится к сложным атомам, содержащим много электронов. Несмотря на сложность многоэлектронных атомов, эффективные приближенные методы решения позволяют составить весьма детальное представление об их свойствах. Эффективные приближенные методы в значительной мере связаны с экстремальными свойствами уравнения Шредингера. Именно, оказывается, что уравнение Шредингера может быть получено из некоторого вариационного принципа.

Введем в рассмотрение функционал

$$I = \int \varphi^* \hat{H} \varphi dV, \quad (69,1)$$

где на функцию φ накладывается ограничение

$$\int \varphi^* \varphi dV = 1. \quad (69,2)$$

В остальном φ остается произвольной комплексной функцией, имеющей ту же размерность, что и собственные функции оператора \hat{H} . Минимальное значение функционала I при условии (69,2) может быть найдено по методу Лагранжа. При варьировании комплексной функции можно независимо варьировать φ и φ^* . Для конкретности можно варьировать φ^* . Варьирование φ приводит к тому же результату.

Имеем, очевидно,

$$\delta \int \varphi^* \hat{H} \varphi dV + E_0 \delta \int \varphi^* \varphi dV = 0,$$

где E_0 — множитель Лагранжа. Отсюда имеем

$$\int \delta \varphi^* (\hat{H} - E_0) \varphi dV = 0, \quad (69,3)$$

или ввиду произвольности $\delta \varphi^*$

$$(\hat{H} - E_0) \varphi = 0. \quad (69,4)$$

Таким образом, если $\varphi = \psi_0$, где ψ_0 — нормированное решение уравнения Шредингера, отвечающее собственному значению оператора \hat{H} , равному E_0 , то функционал

$$I(\psi_0) = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 dV = E_0. \quad (69,5)$$

Покажем, что E_0 — минимальное собственное значение \hat{H} , т. е. энергия нормального состояния. Пусть $\varphi = \psi_0 + \sum c_n \psi_n$. Тогда для I находим

$$I = \int \left(\psi_0^* + \sum c_n^* \psi_n^* \right) \hat{H} \left(\psi_0 + \sum c_n \psi_n \right) dV = E_0 + \sum |c_n|^2 E_n > E_0. \quad (69,6)$$

Волновые функции возбужденных стационарных состояний ψ_n должны удовлетворять не только условию (69,2), но и условию ортогональности

$$\int \psi_0 \psi_n dV = 0. \quad (69,7)$$

Они осуществляют экстремум, но не минимум $I(\psi_n)$.

Вариационные свойства уравнения Шредингера широко используются для получения приближенных его решений. Задаваясь на основании физических соображений или опытных данных видом пробной функции, ищут минимальное значение интеграла $I(\varphi)$.

Рассмотрим, в виде примера, гармонический осциллятор. Выбирая в качестве пробной функции нормированную функцию $\varphi = (2\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha x^2}$, имеем

$$I(\varphi) = \sqrt{\frac{2\alpha}{\pi}} \int e^{-\alpha x^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} + \frac{m\omega^2}{8\alpha}.$$

Условие минимума дает $\alpha = (m\omega)/(2\hbar)$, откуда

$$I_{\min} = E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \quad \text{и} \quad \varphi_{\min} = \psi_0 = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}.$$

Удачный выбор пробной функции φ привел нас к точному значению E_0 и ψ . Если бы мы выбрали другую пробную функцию, то было бы получено другое, хотя и близкое, значение E'_0 и ψ . Недостатком вариационного метода является то, что он дает неопределенную, заранее не предсказуемую погрешность.

Дальнейшие примеры использования вариационного принципа будут даны в следующем параграфе.

§ 70. Метод самосогласованного поля (метод Хартри — Фока)

Для расчета многоэлектронных систем широкое применение получил метод самосогласованного поля, с которым мы уже сталкивались (см. ч. IV). Идея метода (часто именуемого методом Хартри) заключается в следующем: в нулевом приближении все электроны считаются движущимися независимо друг от друга в поле ядра. С помощью волновых функций нулевого приближения находится плотность заряда и среднее электростатическое поле, создаваемое всеми электронами.

В следующем приближении каждый из электронов считается движущимся в поле ядра и в поле, создаваемом всеми остальными электронами. Решение уравнения Шредингера в этом поле дает волновую функцию первого приближения. Вводя коррекцию в распределение заряда и поля и решая уравнение Шредингера в новом поле, можно найти поправку второго приближения и т. д.

Для получения уравнения Шредингера в самосогласованном поле воспользуемся вариационным принципом. Для сокращения записи мы проведем выкладки на примере двухэлектронной системы (атома гелия) в предположении, что каждый из электронов находится в s -состоянии. Мы не будем также учитывать требования симметризации волновой функции системы электронов. Это будет сделано несколько позднее. В нулевом приближении оба электрона описываются вещественными волновыми функциями ψ , а волновая функция атома имеет вид

$$\Psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) = \psi_1 \cdot \psi_2. \quad (70,1)$$