

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  $\varphi$  привел нас к точному значению  $E_0$  и  $\psi$ . Если бы мы выбрали другую пробную функцию, то было бы получено другое, хотя и близкое, значение  $E'_0$  и  $\psi$ . 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  $\psi$ , а волновая функция атома имеет вид

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

В приближении (70,1) в вариационном принципе функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$  варьируются независимо друг от друга. Аналогично (69,3) получаем

$$\left. \begin{aligned} \int \delta\psi_1 \left[ \int \psi_2 (\hat{H} - E) \psi_1 \psi_2 dV_2 \right] dV_1 &= 0, \\ \int \delta\psi_2 \left[ \int \psi_1 (\hat{H} - E) \psi_1 \psi_2 dV_1 \right] dV_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (70,2)$$

Ввиду произвольности вариаций

$$\left. \begin{aligned} \int \psi_2 (\hat{H} - E) \psi_1 \psi_2 dV_2 &= 0, \\ \int \psi_1 (\hat{H} - E) \psi_1 \psi_2 dV_1 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (70,3)$$

Подставляя значение  $\hat{H}$  из (68,1), приходим к уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{2e^2}{r_1} + \left( \int \psi_2^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV_2 \right) \right] \psi_1 &= E_1 \psi_1, \\ \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_2} + \left( \int \psi_1^2 \frac{e^2}{r_{12}} dV_1 \right) \right] \psi_2 &= E_2 \psi_2, \end{aligned} \right\} \quad (70,4)$$

где обозначено  $E_1 = E - H_{22}$ ,  $E_2 = E - H_{11}$ ,

$$H_{ii} = \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{2e^2}{r_i} \right) \psi_i dV_i \quad (i = 1, 2).$$

Здесь, очевидно,  $E$  — полная энергия системы из двух электронов в поле ядра,  $E_1$  и  $E_2$  — энергии каждого из электронов.

Уравнения (70,4) показывают, что в потенциальной энергии каждого из электронов появляются дополнительные слагаемые:

$$\left. \begin{aligned} g_1(r_1) &= \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_2^2 dV_2 = e \int \frac{\rho_2(r_2) dV_2}{r_{12}}, \\ g_2(r_2) &= \int \frac{e^2}{r_{12}} \psi_1^2 dV_1 = e \int \frac{\rho_1(r_1) dV_1}{r_{12}} \end{aligned} \right\} \quad (70,5)$$

соответственно, где  $\rho_i = e\psi_i^2$  — плотность заряда, создаваемого одним электроном в точке  $r_i$ .

Полная энергия системы равна

$$\begin{aligned} E = \int \Psi \hat{H} \Psi dV &= \int \psi_1 \psi_2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \times \\ &\times \psi_1 \psi_2 dV_1 dV_2 = E_1 + E_2 - \bar{G}. \end{aligned} \quad (70,6)$$

Величина  $\bar{G}$  имеет простой смысл: это не что иное, как средняя энергия электростатического взаимодействия между электронами

$$\bar{G} = e^2 \int \frac{\psi_1^2 \psi_2^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \int \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} dV.$$

Поскольку в каждую из величин  $E_1$  и  $E_2$  входит взаимодействие между электронами (ср. (70,4)) и, следовательно, в сумме  $(E_1 + E_2)$  оно учитывается дважды, энергия системы получается после вычитания из  $(E_1 + E_2)$  значения  $\bar{G}$ .

В случае системы из  $N$  электронов аналогичный вывод дает для  $i$ -го электрона в  $n$ -м квантовом состоянии

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(r_i) + \sum e_i e_k \frac{|\psi_{nk}|^2}{|r_i - r_k|} dV_k \right] \psi_{ni} = E_n \psi_{ni}. \quad (70,7)$$

Структура общего уравнения не отличается от структуры уравнений (70,4). Сложность уравнений Шредингера в приближении самосогласованного поля связана с тем, что в уравнение для  $\psi_i$  входят волновые функции всех остальных электронов. Поэтому, даже в простейшем случае двухэлектронной системы, уравнения (70,4) приходится решать численными либо приближенными методами, например, вариационным. В последнем случае в качестве пробных функций естественно выбрать водородоподобные функции для некоторого эффективного заряда ядра. Значение последнего находится из условия минимума интегралов (70,2). Эти вычисления, а также сводка численных решений, могут быть найдены в книге Г. Бете и Э. Солпитера<sup>1)</sup>.

До сих пор мы не учитывали симметрию волновой функции. Ясно, однако, что с принципиальной точки зрения симметризация волновой функции должна быть проведена с самого начала вычислений.

Например, без учета симметрии волновой функции не возникало различия в энергии орто- и парагелия.

Метод самосогласованного поля с учетом требований симметрии волновой функции носит название метода Хартри — Фока. В простейшем случае двух электронов все предыдущие выкладки могут без труда быть приведены для симметризованной волновой функции

$$\Psi(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2)].$$

<sup>1)</sup> Г. Бете и Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, Физматгиз, 1960.

Подставляя это выражение в (70,2), мы должны варьировать независимо друг от друга волновые функции  $\psi_1$  и  $\psi_2$ .

Тогда вместо (70,3) получаем

$$\sum_{i=1}^2 \int dV_1 \delta\psi_i(1) dV_2 \{\psi_k(2) (\hat{H} - E) [\psi_k(2) \psi_i(1) - \psi_i(2) \psi_k(1)]\} = 0. \quad (70,8)$$

При этом в (70,8)  $i = 1$  при  $k = 2$  и  $i = 2$  при  $k = 1$ . Ввиду произвольности  $\delta\psi_1$  и  $\delta\psi_2$  мы приходим к двум уравнениям. После подстановки полного оператора  $\hat{H}$  из (68,1) эти уравнения приобретают вид

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - E - \frac{2e^2}{r} + H_{22} + G_{22} \right) \psi_1(r) - [H_{12} + G_{12}] \psi_2(r) &= 0, \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - E - \frac{2e^2}{r} + H_{11} + G_{11} \right) \psi_2(r) - [H_{12} + G_{12}] \psi_1(r) &= 0, \end{aligned} \quad (70,9)$$

где обозначено:

$$\begin{aligned} G_{ik}(r_1) &= \int \psi_i(r_2) \psi_k(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} dV_2, \\ H_{ik} &= \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{2e^2}{r} \right) \psi_k dV. \end{aligned}$$

С учетом симметрии волновой функции число неизвестных волновых функций удваивается, уравнения для них образуют зацепляющую систему.

Главное отличие уравнений Хартри — Фока от уравнений Хартри заключается в появлении обменных интегралов, т. е. членов вида  $G_{12}$ .

В общем случае многоэлектронных атомов волновую функцию системы электронов, которую следует подставить в уравнение вариационного принципа, нужно представить в виде (65,6).

Мы не будем приводить получающихся при этом громоздких уравнений. Хотя при численном решении уравнений Хартри — Фока приходится производить весьма трудоемкие вычисления, удается с большой степенью точности энергии основных и возбужденных состояний найти распределение заряда и поля как для гелия, так и целого ряда атомов и ионов.

Естественно, что объем необходимых числовых расчетов при интегрировании уравнений Хартри — Фока быстро возрастает с увеличением числа электронов.