

## Г Л А В А XVIII

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД И СВЯЗАННЫЕ С НИМ  
ЗАДАЧИ**§ 1. Вариационный метод Ритца**

Кроме метода ВКБ, который имеет очень узкую область применения, существуют два основных метода приближенного определения уровней энергии и волновых функций дискретного спектра: теория возмущений (глава XVI) и вариационный метод. Настоящая глава посвящена второму из этих методов.

Вариационный метод является универсальным и может быть использован во всех тех случаях, когда уравнения представимы в вариационной форме. Основа метода состоит в следующем. Искомые решения принадлежат некоторому функциональному пространству  $\mathcal{F}$ ; произвольную функцию из этого пространства обозначим  $\Psi$ . Предположим, что решения исследуемого уравнения есть функции из  $\mathcal{F}$ , для которых стационарен некоторый функционал  $Q[\Psi]$ . Тогда уравнение эквивалентно вариационному уравнению

$$\delta Q = 0. \quad (1)$$

Вариационный метод Ритца состоит в поиске решений уравнения (1) среди функций из пространства  $\mathcal{F}'$ , которое уже, чем пространство  $\mathcal{F}$ .

Предположим, например, что  $\mathcal{F}$  — множество всех волновых функций системы. Выберем ряд конкретных волновых функций  $\Phi(a, b, c)$ , параметризованных некоторым числом непрерывных индексов  $a, b, \dots$ . Множество этих функций  $\mathcal{F}'$  представляет собой только часть  $\mathcal{F}$ . Величина  $Q$ , рассматриваемая как функционал от  $\Phi$ , сводится к обычной функции от вариационных параметров  $a, b, \dots$ , т. е.

$$q(a, b, \dots) = Q[\Phi(a, b, \dots)].$$

Каждый набор значений  $a_0, b_0, \dots$ , для которого эта функция стационарна, определяет приближенное решение  $\Phi_0 \equiv \Phi(a_0, b_0, c_0, \dots)$  уравнения (1).

Успех метода существенно зависит от выбора пространства пробных функций  $\mathcal{F}'$ . Пробная функция должна быть достаточно проста для проведения вычислений и в то же время

должна меняться в достаточно большой или достаточно подходящей области, чтобы полученное решение было близко к точному.

На практике стационарные значения  $Q$  имеют вполне определенный физический смысл. Одно из основных достоинств вариационного метода заключается в непосредственной и точной оценке этих значений. Ясно, что разность между  $Q[\Phi_0]$  и  $Q[\Psi_0]$  тем меньше, чем ближе приближенное решение  $\Phi_0$  к точному  $\Psi_0$ ; более того, поскольку величина  $Q[\Psi]$  стационарна в точке  $\Psi = \Psi_0$ , эта разность является бесконечно малой величиной более высокого порядка, чем разность между  $\Phi_0$  и  $\Psi_0$ . Таким образом, вариационный метод особенно удобен для вычисления таких величин, которые можно представить в виде стационарных значений функционалов. Именно так обстоит дело в случае уровней энергии связанных состояний. В главе XIX мы увидим также, что метод может быть использован для вычисления амплитуд рассеяния.

Вычисление уровней дискретного спектра вариационным методом приведено в разделе I этой главы. В остальных двух разделах мы рассматриваем две важные задачи, используя методы, более или менее связанные с вариационным методом: определение волновых функций сложных атомов в приближении самосогласованного поля методами Хартри и Фока — Дирака (раздел II) и адиабатическое приближение Борна — Оппенгеймера для молекул (раздел III).

## Раздел I. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ДЛЯ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ

### § 2. Вариационная форма задачи на собственные значения

Для определения связанных состояний вариационным методом используется функционал — среднее значение энергии. Справедлива следующая теорема<sup>1)</sup>:

*Теорема. Пусть  $H$  — гамильтониан квантовой системы и  $E[\Psi]$  — среднее значение энергии системы*

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2)$$

*Любой собственный вектор, для которого среднее значение энергии (2) стационарно, есть собственный вектор дискретного*

<sup>1)</sup> Это общий результат, относящийся к дискретному спектру эрмитовых операторов в гильбертовом пространстве. При доказательстве используется только эрмитовость оператора  $H$ .

спектра оператора  $H$ , верно и обратное. Соответствующее собственное значение равно стационарному значению функционала  $E[\Psi]$ .

Следует отметить, что речь здесь идет о векторах с *конечной нормой*: функциональное пространство  $\mathcal{F}$  (определенное в § 1) есть гильбертово пространство динамических состояний системы. Следовательно, теорема утверждает, что собственные функции  $H$ , принадлежащие гильбертову пространству, являются решениями вариационного уравнения

$$\delta E = 0. \quad (3)$$

Заметим также, что функционал  $E[\Psi]$  не зависит от нормы и фазы вектора  $|\Psi\rangle$ , а значит, теорема останется справедливой, если на эти величины наложить любое дополнительное условие. В частности, иногда удобно ограничить область изменения  $|\Psi\rangle$  векторами с единичной нормой, как это сделано в ряде примеров этой главы.

**Доказательство теоремы.** Вычислим вариацию  $E[\Psi]$

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \Psi \rangle \delta E &= \delta (\langle \Psi | H | \Psi \rangle) - E \delta (\langle \Psi | \Psi \rangle) = \\ &= \langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle. \end{aligned}$$

Так как величина  $\langle \Psi | \Psi \rangle$  остается конечной и не равной нулю, то уравнение (3) эквивалентно следующему:

$$\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (4)$$

Вектор  $|\delta \Psi\rangle$  есть вариация вектора  $|\Psi\rangle$ , а  $\langle \delta \Psi |$  — вариация сопряженного к  $|\Psi\rangle$  вектора. Следовательно, вариации  $|\delta \Psi\rangle$  и  $\langle \delta \Psi |$  не независимы. Их можно, однако, считать таковыми. Действительно, заменив  $|\delta \Psi\rangle$  в уравнении (4), которое справедливо для любых бесконечно малых  $|\delta \Psi\rangle$ , на  $i|\delta \Psi\rangle$

$$-i\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle + i\langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0, \quad (4')$$

и образовав подходящие линейные комбинации уравнений (4) и (4'), получим два эквивалентных уравнения:

$$\langle \delta \Psi | (H - E) | \Psi \rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - E) | \delta \Psi \rangle = 0.$$

Они эквивалентны уравнению (4), если условиться рассматривать вариации  $|\delta \Psi\rangle$  и  $\langle \delta \Psi |$  как произвольные и независимые<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Это — общее правило, которое следует из того факта, что выражение (4) линейно относительно векторов  $|\delta \Psi\rangle$  и  $\langle \delta \Psi |$ , а соотношение между сопряженными друг другу векторами антилинейно.

Получили два уравнения:

$$(H - E) |\Psi\rangle = 0, \quad \langle \Psi | (H - E) = 0,$$

или

$$(H - E[\Psi]) |\Psi\rangle = 0, \quad (5a)$$

$$(H^\dagger - E^*[\Psi]) |\Psi\rangle = 0. \quad (5b)$$

В силу эрмитовости  $H$  ( $H = H^\dagger$ ) уравнения (5a) и (5b) тождественны. Следовательно, уравнение (3) эквивалентно уравнению (5a): любой вектор  $|\Psi_1\rangle$ , для которого функционал  $E$  стационарен, есть собственный вектор  $H$  с собственным значением  $E[\Psi_1]$ .

Обратно, пусть  $|\Psi_1\rangle$  — собственный вектор с конечной нормой и  $E_1$  — соответствующее собственное значение

$$H |\Psi_1\rangle = E_1 |\Psi_1\rangle.$$

Умножая это уравнение слева на  $\langle \Psi_1 |$ , получаем

$$E_1 = E[\Psi_1].$$

Следовательно, вектор  $|\Psi_1\rangle$  удовлетворяет уравнению (5a), а в силу эрмитовости  $H$  и вещественности  $E_1$  — и уравнению (5b). Отсюда заключаем, что функционал  $E[\Psi]$  стационарен для  $\Psi = \Psi_1$ . ■

Дополним полученную теорему следующей леммой.

*Лемма. Каково бы ни было динамическое состояние системы, среднее значение ее энергии больше или равно энергии основного состояния*

$$E[\Psi] \geq E_0. \quad (6)$$

Для доказательства этого неравенства достаточно вычислить разность между левой и правой частями в представлении, где  $H$  — диагонален. Предположим для простоты, что спектр  $H$  чисто дискретный. Пусть  $E_0, E_1, \dots, E_n, \dots$  — уровни энергии, расположенные в порядке их возрастания, а  $P_0, P_1, \dots, P_n, \dots$  — проекторы на соответствующие подпространства. Используя разложение единицы, находим

$$E[\Psi] - E_0 = \frac{\langle \Psi | (H - E_0) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_{n=1}^{\infty} (E_n - E_0) \frac{\langle \Psi | P_n | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}.$$

Так как каждый член в этой сумме положителен или равен нулю, то и сама сумма не меньше нуля, что и доказывает неравенство (6).

### § 3. Вариационное вычисление дискретных уровней

Мы видели в § 1, что приближенное решение вариационного уравнения (3) можно получить, ограничивая область изменения векторов  $|\Psi\rangle$  только частью пространства состояний. При удачном выборе этой области  $\mathcal{F}'$  мы получаем некоторые собственные векторы  $H$  с хорошей точностью, а соответствующие им собственные значения — с еще лучшей точностью.

Метод становится особенно простым в том случае, когда пробная функция линейно зависит от вариационных параметров, т. е. когда  $\mathcal{F}'$  также является векторным пространством. Тогда  $\mathcal{F}'$  — подпространство  $\mathcal{F}$  в обычном смысле (§ VII. 2).

Введем обозначения:  $P$  — проектор на  $\mathcal{F}'$ ,  $\Phi$  — произвольный вектор  $\mathcal{F}'$ , а  $H_P$  — сужение гамильтониана на  $\mathcal{F}'$

$$H_P \equiv P H P. \quad (7)$$

Функционал  $E[\Phi]$  (определение (2)) равен среднему значению  $H_P$ . Эрмитов оператор  $H_P$  линейно преобразует векторы из  $\mathcal{F}'$  в себя и может рассматриваться как эрмитов оператор в пространстве  $\mathcal{F}'$ , для которого справедлива основная теорема § 2. Следовательно, вариационное уравнение

$$\delta E[\Phi] = 0 \quad (8)$$

эквивалентно уравнению на собственные значения

$$H_P \Phi = E \Phi. \quad (9)$$

Таким образом, вариационное приближение состоит в замене задачи на собственные значения оператора  $H$  на аналогичную задачу, которая *a priori* легче для решения, поскольку она определена в более узком пространстве.

Отметим аналогию с теорией возмущений (§ XVI. 8). В частности, если  $\mathcal{F}'$  есть подпространство, отвечающее данному собственному значению невозмущенного гамильтониана, то вариационный метод и вычисление в первом порядке по теории возмущений дадут одинаковые уровни.

### § 4. Простой пример: атом водорода

Прежде чем обсуждать подробно вариационный метод, его достоинства и недостатки, полезно познакомиться с ним на конкретном примере вычисления основного состояния атома водорода и полученные результаты сравнить с точными ответами главы XI.

Введем обозначения:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}, \quad E_H = \frac{1}{2} (e^2 / \hbar c)^2 m c^2, \quad \rho = r/a_0.$$

Так как мы ищем собственные состояния с фиксированным моментом импульса ( $lm$ ), то пробные функции выберем в виде

$$\Phi = a_0^{-\frac{3}{2}} \frac{\mu(\rho)}{\rho} Y_l^m(\theta, \varphi).$$

Несложное вычисление дает

$$E[\Phi] = -E_H \frac{\int_0^\infty u^* \left( \frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} \right) u d\rho}{\int_0^\infty |u|^2 d\rho}.$$

Ограничимся  $s$ -состояниями ( $l = m = 0$ ) и вычислим стационарные значения энергии для трех различных пробных функций:

$$u_1 = \rho e^{-b\rho}, \quad u_2 = \frac{\rho}{b^2 + \rho^2}, \quad u_3 = \rho^2 e^{-b\rho}.$$

Каждая из этих функций зависит только от одного параметра  $b$ . Следовательно,  $E[\Phi]$  в каждом случае сводится к функции от  $b$ , и наша задача состоит в определении минимума этой функции. Несложные вычисления приводят к результатам, собранным в табл. I. Первым приводится аналитическое выражение для нормы пробной функции  $N^2 = \langle \Phi | \Phi \rangle$  как функции от  $b$ , затем среднее значение энергии, положение минимума  $b_{\min}$  и его значение  $E_{\text{var}}$ . Интересно сравнить  $E_{\text{var}}$  с энергией основного состояния  $E_0 = -E_H$  и приближенное решение  $\Psi_{\text{var}}$  с точным —  $\Psi_0$ . Для этого в табл. I приведены нормированные радиальные функции  $(u/N)_{\text{var}}$ , а соответствующие кривые изображены на рис. 14, их можно сравнить с точным решением  $2\rho e^{-\rho}$ . Для каждого из трех приближенных решений  $\Psi_{\text{var}}$  в таблице также приведены среднее значение  $\langle r \rangle_{\text{var}}$  и величина  $\varepsilon \equiv 1 - |\langle \Psi_0 | \Psi_{\text{var}} \rangle|^2$  (предполагается, что  $\Psi_0$  и  $\Psi_{\text{var}}$  нормированы на единицу); величина  $\varepsilon$  служит хорошей мерой отклонения  $\Psi_{\text{var}}$  от основного состояния (она равна квадрату нормы компоненты  $\Psi_{\text{var}}$ , ортогональной  $\Psi_0$ ).

Все три пробные функции, как и волновая функция основного состояния, не имеют нулей (за исключением начала координат). Поэтому естественно ожидать, что они больше походят на эту функцию, чем на волновые функции возбужденных состояний, и величина  $E_{\text{var}}$  ближе к энергии основного состояния —  $-E_H$ , чем к какому-либо другому уровню (первый возбужденный уровень:  $E_1 = -\frac{1}{4} E_H$ ). Для того чтобы в этом убе-

диться, мы приводим в таблице I под каждым значением  $E_{\text{var}}$  соответствующее значение отношения  $(E_{\text{var}} - E_0)/(E_1 - E_0)$ , которое хорошо отражает ошибку, возникающую при вычислении энергии основного состояния вариационным методом.

Таблица I

**Вычисление вариационным методом основного состояния атома водорода**

$u(b, \rho) =$	1	2	3
	$\rho e^{-b\rho}$	$\frac{\rho}{b^2 + \rho^2}$	$\rho^2 e^{-b\rho}$
$N^2 =$	$1/4b^3$	$\pi/4b$	$3/4b^5$
$E(b)/E_H =$	$b^2 - 2b$	$(\pi - 8b)/2\pi b^2$	$\frac{1}{3}b^2 - b$
$b_{\min} =$	1	$\frac{1}{4}\pi$	$\frac{3}{2}$
$E_{\text{var}} =$	$-E_H$	$-0,81E_H$	$-0,75E_H$
$\frac{E_{\text{var}} - E_0}{E_1 - E_0} =$	0	0,25	0,33
$(u/N)_{\text{var}} =$	$2\rho e^{-\rho}$	$\rho \left[ \left( \frac{1}{4}\pi \right)^2 + \rho^2 \right]^{-1}$	$\frac{1}{4}9\sqrt{2}\rho^2 e^{-\frac{3}{2}\rho}$
$\langle r \rangle_{\text{var}} =$	$1,5a_0$	$\infty$	$1,66a_0$
$\varepsilon = 1 -  \langle \Psi_0   \Psi_{\text{var}} \rangle ^2 =$	0	0,21	0,05

Лучший результат получается с пробной функцией  $u_1$ , которая дает точную волновую функцию и точное собственное значение; отметим, что  $u_1$  имеет то же поведение в начале координат ( $\sim \rho$ ) и экспоненциальное убывание на бесконечности как и собственные функции  $s$ -состояний (даже для притягивающего потенциала, отличного от кулоновского, когда мы не получили бы точной волновой функции, согласие результатов было бы очень хорошим). Функция  $u_2$  имеет правильное поведение в начале координат, но совершенно отличную от точного решения асимптотику на бесконечности, однако она дает удовлетворительное значение  $E_{\text{var}} = -0,81 E_H$ . Функция  $u_3$ , которая имеет совершенно другое поведение в начале координат ( $\sim \rho^2$ ) и правильное экспоненциальное убывание на бесконечности, дает более скромный результат.

Рассмотрение величин  $\langle r \rangle_{\text{var}}$  и  $\epsilon$  показывает, что в целом функция  $u_3$  больше похожа на точное решение, чем  $u_2$ . Тот факт, что она дает худший результат для энергии, подчеркивает

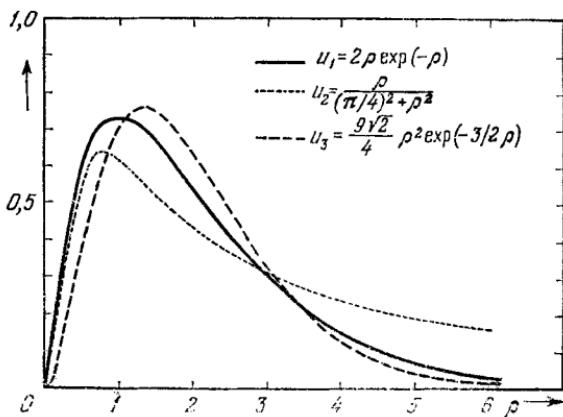


Рис. 14. Нормированные радиальные функции основного состояния атома водорода, полученные вариационным методом.

важность поведения пробной функции в начале координат при вычислении энергии, в особенности из-за притягивающего характера потенциала.

## § 5. Обсуждение. Вычисление возбужденных уровней

Вариационный метод является очень удобным и сильным методом, но в нем трудно оценить точность результатов.

Отсутствует безошибочный способ определения того, для какого уровня получено приближенное значение, какова, *a fortiori*, погрешность результата. Часто, однако, можно ответить на первый из этих вопросов, сравнивая общий вид полученной волновой функции  $\Psi_{\text{var}}$  (число нулей, поведение в начале координат и на бесконечности) с аналогичными характеристиками точного решения или по крайней мере с тем, что известно *a priori* о точном решении. Обычно выбирают пробные функции, имеющие простой аналитический вид и ограниченное число осцилляций (или нулей), так что они имеют много шансов быть близкими к волновой функции основного состояния.

Приведенные рассуждения показывают, что *вариационный метод особенно удобен для вычисления энергии основного состояния*, для которого он дает *оценку сверху* (лемма (6)). К сожалению, не существует надежного метода для оценки порядка величины ошибки (см. задачу 1). Все зависит от выбора проб-

ной функции, т. е. от выбора и расположения функциональной области  $\mathcal{F}'$ .

Необходимость выбора более сложных пробных функций, трудности в интерпретации результатов, в определении порядка и знака ошибок делают рискованным использование вариационного метода для вычисления возбужденных уровней. Существуют, однако, две ситуации, в которых его использование возможно.

Прежде всего, если известна волновая функция основного состояния  $\Psi_0$ , то пробную функцию  $\Phi$  следует выбирать среди функций, ортогональных к  $\Psi_0$ . В этом случае значение функционала  $E[\Phi]$  не меньше энергии первого возбужденного состояния  $E_1$

$$E[\Phi] \geq E_1 \quad (10)$$

и вариационный метод дает верхнюю оценку для  $E_1$  (см. задачу 2). Может случиться, что вместо точной известна приближенная волновая функция основного состояния  $\Phi_0$  (определенная, например, вариационным методом). В этом случае для вариационного вычисления  $E_1$  используют пробные функции, ортогональные к  $\Phi_0$ , при условии, что разность между  $\Phi_0$  и  $\Psi_0$  достаточно мала, т. е. если

$$\varepsilon_0 = 1 - |\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle|^2 \ll 1$$

(функции  $\Psi_0$  и  $\Phi_0$  имеют норму 1). Стационарная функция  $\Phi_1$ , которая, как мы предполагаем, имеет норму 1, не ортогональна больше  $\Psi_0$ , и неравенство (10) может быть неверным, но обязательно

$$|\langle \Phi_1 | \Psi_0 \rangle|^2 < \varepsilon_0, \quad (11)$$

откуда следует, что

$$E[\Phi_1] \geq E_1 - \varepsilon_0(E_1 - E_0). \quad (12)$$

Вторая благоприятная ситуация возникает в случае, когда оператор  $H$  обладает симметрией. Предположим, например, что  $H$  инвариантен относительно вращений. Тогда собственные значения и собственные функции классифицируются посредством квантовых чисел  $j, m$ . Пусть функции с моментом импульса  $(jm)$  образуют пространство  $\mathcal{E}(jm)$ . Выбирая пробную функцию из  $\mathcal{E}$ , мы можем провести вариационное вычисление уровней  $(jm)$ , а точнее — низшего из них, и вариационный метод автоматически дает оценку этого уровня сверху (задача 4).

## § 6. Основное состояние атома гелия

В этом параграфе вариационный метод применяется для вычисления энергии основного состояния атома гелия Не или, в более общем случае,  $(Z-2)$ -кратно ионизированных атомов,

таких как  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{++}$  и т. д. Эта задача уже рассматривалась методом теории возмущений в § XVI. 4, и в данном параграфе, если не оговорено противное, мы будем использовать те же обозначения.

В качестве пробной функции возьмем функцию, которую дает нулевой порядок теории возмущений

$$\Phi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} e^{-(r_1+r_2)/a},$$

где  $a$  будет рассматриваться как вариационный параметр, а не как заданное значение  $a_0/Z$ .

Поскольку пробная функция имеет норму 1, среднее значение энергии равно

$$E(a) = \langle \Phi_a | H | \Phi_a \rangle = \iiint \Phi_a^*(H\Phi_a) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2.$$

Гамильтониан системы можно представить в виде

$$H = k_1 + k_2 + v_1 + v_2 + V_{12},$$

где  $k_i$  ( $i = 1, 2$ ) — оператор кинетической энергии  $i$ -го электрона,  $v_i = Ze^2/r_i$  — взаимодействие электрона с ядром, а  $V_{12}$  — взаимодействие между электронами. Следовательно,  $E(a)$  есть сумма средних значений этих пяти операторов. Вычисление этих величин значительно упрощается, поскольку волновую функцию  $\Phi_a$  можно представить в виде  $\Phi_a = f_a(\mathbf{r}_1)f_a(\mathbf{r}_2)$ , где  $f_a(\mathbf{r})$  — собственная функция, отвечающая основному состоянию электрона в кулоновском поле заряда  $Z'e$ ,  $Z' = a_0/a$ . Полная энергия такого электрона равна  $-Z'^2 E_H$ , среднее значение кинетической энергии  $+Z'^2 E_H$ , а среднее значение потенциальной энергии  $-2Z'^2 E_H$  (задача XI. 1). Следовательно,

$$\langle \Phi_a | k_i | \Phi_a \rangle = Z'^2 E_H,$$

$$\langle \Phi_a | v_i | \Phi_a \rangle = -2Z'^2 E_H (Z/Z') = -2ZZ' E_H.$$

Кроме того, согласно вычислениям § XVI. 4 (ур. (XVI. 17) — (XVI. 20))

$$\langle \Phi_a | V_{12} | \Phi_a \rangle = \frac{5}{4} Z' E_H,$$

откуда

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

Это выражение, рассматриваемое как функция  $a$  или  $Z'$ , имеет минимум при

$$Z' = Z - \frac{5}{16}, \quad (12')$$

и минимальное значение равно

$$E_{\text{var}} = -2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 E_{\text{H}}$$

Численные значения  $E_{\text{var}}$ , соответствующие атомам He, Li<sup>+</sup> и Be<sup>++</sup>, приведены в таблице I в § XVI.4. Интересно сравнить их со значениями, полученными при вычислении в первом порядке по теории возмущений. Заметим, что

$$E_{\text{var}} = -2Z^2 E_{\text{H}} + \frac{5}{4} Z E_{\text{H}} - \frac{25}{128} E_{\text{H}} = E_{\text{pert}} - \frac{25}{128} E_{\text{H}},$$

и, следовательно, найденное значение меньше значения, которое получается по теории возмущений, на независящую от  $Z$  величину

$$\frac{25}{128} E_{\text{H}} = 2,64 \text{ эв.}$$

Как и следовало ожидать,  $E_{\text{var}}$  дает лучшее приближение, которое, однако, больше экспериментального значения  $E_{\text{exp}}$ , в согласии с неравенством (6).

Полученная при этом вычислении функция имеет простой физический смысл. Она отвечает двум независимым частицам, движущимся в кулоновском поле заряда  $Z'e$ , который определяется формулой (12'), этот заряд меньше заряда ядра на  $\frac{5}{16}e$ , и разница отражает эффект экранировки, которую испытывает каждый из электронов при движении в кулоновском поле ядра из-за присутствия другого электрона.

Выбрав пробную функцию более сложной, можно получить значение  $E_{\text{var}}$ , которое еще ближе к точному собственному значению. В частности, можно взять вместо пробной функции  $\varphi_a$ , зависящей только от одного вариационного параметра  $a$ , произведение  $\varphi_a$  на полином некоторой степени от переменных  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_{12}$ , коэффициенты которого также рассматриваются как вариационные параметры. С увеличением сложности полинома получаемое значение  $E_{\text{var}}$  будет уменьшаться и приближаться к точному значению. Поступая таким образом, Хиллерас получил прекрасное согласие теоретического значения с экспериментальным<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Hylleraas. Zeit. f. Phys. 65, 209 (1930). Подробное изложение этого метода имеется в книге: Е. Кондон, Т. Шортли. Теория атомных спектров. М., ИЛ, 1949. Метод характеризуется очень быстрой сходимостью. При восьми варьируемых параметрах вычисленное значение лежит несколько ниже экспериментального, что на первый взгляд противоречит неравенству (6). В действительности,  $E_{\text{exp}}$  несколько больше собственного значения  $E_0$ , соответствующего основному состоянию  $H$ , за счет релятивистских эффектов, вклад которых можно оценить. Метод Хиллераса позволяет очень точно вычислять именно  $E_0$ , а не  $E_{\text{exp}}$ .