

Раздел II. АТОМЫ ХАРТРИ И ФОКА — ДИРАКА

§ 7. Метод самосогласованного поля

Мы уже проводили общее квантово-механическое рассмотрение сложных атомов. При этом использовалось приближение независимых частиц, согласно которому каждый электрон движется независимо от других в потенциале, описывающем притяжение к ядру и эффект усредненного отталкивания от других электронов. В этом приближении волновая функция атома записывается в виде определителя Слетеера, который следует выбирать как можно ближе к точному решению уравнения Шредингера для атома. Наилучшая волновая функция получается, если использовать вариационный метод, а в качестве пробной функции брать произвольный определитель Слетеера Φ . Этот важный частный случай вариационного метода носит название метода самосогласованного поля. Не вдаваясь в детали вычислений, мы рассмотрим в данном разделе основные этапы этого метода¹⁾.

Метод используется не только в теории атомов. Важное применение он находит при рассмотрении электронов в молекуле, в твердом теле и вообще систем тождественных частиц в произвольном внешнем поле. Хотя в этом разделе речь будет идти только об атомах, приводимые ниже рассуждения справедливы и для таких более общих случаев.

§ 8. Вычисление $E[\Phi]$

Гамильтониан системы из Z электронов можно записать в виде

$$H = H_1 + H_2, \quad (13)$$

$$H_1 = \sum_{l=1}^Z h^{(l)}, \quad h^{(l)} = \frac{p^{(l)2}}{2m} + V(r^{(l)}), \quad (14)$$

$$H_2 = \sum_{l < l'} w^{(ll')}. \quad (15)$$

Первое слагаемое H_1 включает в себя кинетическую энергию и потенциальную энергию электронов во внешнем поле (электрическое поле ядра). Оно представляет собой сумму Z одинаковых одночастичных гамильтонианов. Второе слагаемое H_2

¹⁾ Метод и его практическое приложение подробно разбирается в книге: Д. Хартри. Расчеты атомных структур. М., ИЛ, 1960. См. также цитированную ранее книгу Кондона и Шортли.

описывает энергию взаимодействия электронов, т. е. является суммой $1/2Z(Z-1)$ одинаковых слагаемых, описывающих взаимодействие каждой пары электронов; $w^{(ij)}$ — потенциал между электронами с номерами i и j . Если не учитывать силы, зависящие от спинов, то $w^{(ij)}$ равен потенциалу электростатического отталкивания

$$w^{(ij)} = e^2/r_{ij} \quad (r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (16)$$

Дальнейшее рассмотрение не зависит от конкретного вида $w^{(ij)}$, мы будем предполагать только, что $w^{(ij)}$ есть функция динамических переменных электронов с номерами i и j , симметричная относительно перестановки (ij) .

Поскольку $E[\Phi]$ не зависит от нормировки пробной функции Φ , последнюю всегда можно считать нормированной на единицу. Используя обозначения главы XIV, запишем ее в виде

$$|\Phi\rangle \equiv (Z!)^{\frac{1}{2}} A |\hat{\Phi}\rangle, \quad (17)$$

где A — определенный уравнением (XIV. 26) антисимметризатор

$$A \equiv \frac{1}{Z!} \sum_P (-1)^P P, \quad (18)$$

а $|\hat{\Phi}\rangle$ — тензорное произведение Z произвольных, ортонормированных одночастичных кет-векторов

$$|\hat{\Phi}\rangle \equiv |\alpha\rangle^{(1)} |\beta\rangle^{(2)} \dots |\zeta\rangle^{(Z)} \equiv |\alpha^{(1)}\beta^{(2)} \dots \zeta^{(Z)}\rangle, \quad (19)$$

$$\langle \lambda | \mu \rangle = \delta_{\lambda\mu} \quad (\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (20)$$

В этом случае условие нормировки выполняется автоматически
 $\langle \Phi | \Phi \rangle = 1.$ (21)

Величина $E[\Phi]$ есть сумма средних значений операторов H_1 и H_2 . Их вычисление упрощается в силу того факта, что H_1 и H_2 инвариантны относительно перестановок, коммутируют с A , а оператор A — проектор ($A^2 = A$).

Для среднего значения H_1 последовательно находим

$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &\equiv \langle \Phi | H_1 | \Phi \rangle = Z! \langle \hat{\Phi} | H_1 A | \hat{\Phi} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^Z \sum_P (-1)^P \langle \hat{\Phi} | h^{(i)} P | \hat{\Phi} \rangle = \sum_{i=1}^Z \langle \hat{\Phi} | h^{(i)} | \hat{\Phi} \rangle. \end{aligned}$$

Заменяя вектор $|\hat{\Phi}\rangle$ его определением (19), получаем

$$\langle H_1 \rangle = \sum_{\lambda} \langle \lambda | h | \lambda \rangle \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (22)$$

Таким образом, $\langle H_1 \rangle$ есть сумма средних значений одночастичного гамильтониана h по Z одночастичным квантовым состояниям, занятым электронами.

Подобным образом $\langle H_2 \rangle$ можно представить в виде суммы матричных элементов оператора w между двухэлектронными состояниями. Последовательно имеем

$$\begin{aligned} \langle H_2 \rangle &= \langle \Phi | H_2 | \Phi \rangle = Z! \langle \hat{\Phi} | H_2 A | \hat{\Phi} \rangle = \\ &= \sum_{i < j} \sum_P (-1)^P \langle \hat{\Phi} | w^{(ij)} P | \hat{\Phi} \rangle = \sum_{i < j} \langle \hat{\Phi} | w^{(ij)} (1 - P_{(ij)}) | \hat{\Phi} \rangle, \end{aligned}$$

т. е.

$$\langle H_2 \rangle = \sum' (\langle \lambda^{(1)} \mu^{(2)} | w^{(12)} | \lambda^{(1)} \mu^{(2)} \rangle - \langle \lambda^{(1)} \mu^{(2)} | w^{(12)} | \mu^{(1)} \lambda^{(2)} \rangle), \quad (23)$$

где суммирование происходит по всем ${}^1/{}_2 Z(Z-1)$ парам одночастичных состояний λ, μ , которые можно образовать из состояний $\alpha, \beta, \dots, \xi$. Первое слагаемое в скобках представляет собой среднее значение энергии взаимодействия в состоянии $|\lambda^{(1)}, \mu^{(2)}\rangle$, в котором электрон с номером 1 находится в состоянии λ , а второй электрон — в состоянии μ ; второе слагаемое представляет собой обменный член, т. е. матричный элемент оператора w между состояниями $|\lambda^{(1)} \mu^{(2)}\rangle$ и $|\mu^{(1)} \lambda^{(2)}\rangle$. (Отметим, что это слагаемое вещественно и

$$\langle \lambda^{(1)} \mu^{(2)} | w^{(12)} | \mu^{(1)} \lambda^{(2)} \rangle = \langle \mu^{(1)} \lambda^{(2)} | w^{(12)} | \lambda^{(1)} \mu^{(2)} \rangle.$$

Это свойство следует из эрмитовости $w^{(12)}$ и его инвариантности относительно перестановки (12). Среднее $\langle H_2 \rangle$ можно также записать в виде

$$\begin{aligned} \langle H_2 \rangle &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} (\langle \lambda^{(1)} \mu^{(2)} | w^{(12)} | \lambda^{(1)} \mu^{(2)} \rangle - \\ &- \langle \lambda^{(1)} \mu^{(2)} | w^{(12)} | \mu^{(1)} \lambda^{(2)} \rangle) \quad (\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \xi). \end{aligned} \quad (24)$$

Тем самым, для $E[\Phi]$ имеем

$$E[\Phi] = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle, \quad (25)$$

где $\langle H_1 \rangle$ и $\langle H_2 \rangle$ даются формулами (22) и (24).

§ 9. Уравнения Фока — Дирака

При вариационном решении уравнения Шредингера в приближении самосогласованного поля функционал $E[\Phi]$ стационарен по отношению к Z ортонормированным векторам $|\lambda\rangle$ ($\lambda = \alpha, \beta, \dots, \xi$). Стационарность E при вариации этих векторов, которые удовлетворяют Z^2 условиям (20), эквивалентна существованию Z^2 постоянных $\varepsilon_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = \alpha, \beta, \dots, \xi$) (метод мно-

жителей Лагранжа) таких, что выполнено вариационное уравнение

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon_{\lambda\mu} \delta \langle \mu | \lambda \rangle = 0. \quad (26)$$

Постоянные $\varepsilon_{\lambda\mu}$ можно рассматривать как элементы некоторой $Z \times Z$ матрицы ε . Эта матрица эрмитова, поскольку в силу вещественности E вариация δE также вещественна, и, вычитая из уравнения (26) комплексно сопряженное уравнение, получаем

$$\sum_{\lambda} \sum_{\mu} (\varepsilon_{\lambda\mu} - \varepsilon_{\mu\lambda}^*) \delta \langle \mu | \lambda \rangle = 0,$$

откуда следует, что

$$\varepsilon_{\lambda\mu} = \varepsilon_{\mu\lambda}^*.$$

Z векторов $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots, |\zeta\rangle$ образуют ортонормированный базис некоторого подпространства \mathcal{E}_{Φ} пространства одночастичных состояний. Замена базиса в этом подпространстве приводит к умножению вектора $|\Phi\rangle$ на фазовый множитель. Действительно, пусть S — унитарная матрица $Z \times Z$, определяющая переход к новому базису $|\alpha'\rangle, |\beta'\rangle, \dots, |\zeta'\rangle$, и

$$|\lambda'\rangle = \sum_{\lambda} |\lambda\rangle S_{\lambda\lambda'}.$$

В силу хорошо известного свойства произведения детерминантов определитель Слетеера Z новых векторов равен произведению определителя Слетеера Z старых векторов на $\det S$. Следовательно,

$$|\Phi'\rangle = (\det S) |\Phi\rangle,$$

а поскольку матрица S унитарна, то $|\det S| = 1$. Отсюда мы заключаем, что функционал $\hat{E}[\Phi]$ инвариантен относительно изменения базиса, а вариационное уравнение (26) определяет набор $|\alpha\rangle, |\beta\rangle, \dots, |\zeta\rangle$ с точностью до такого изменения.

Используя уравнение (26), легко показать, что справедливо аналогичное уравнение

$$\delta E - \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \varepsilon'_{\lambda\mu} \delta \langle \mu' | \lambda' \rangle = 0,$$

где матрица ε' связана с ε преобразованием подобия

$$\varepsilon'_{\lambda\mu} = (S^* \varepsilon S)_{\lambda\mu}.$$

В частности, матрицу S можно выбрать таким образом, чтобы матрица ε' была диагональной. Так как вариационная задача не зависит от выбора базиса, мы будем считать в даль-

нейшем матрицу диагональной. Тогда вариационное уравнение (26) примет вид

$$\delta E - \sum_{\lambda} e_{\lambda} \delta \langle \lambda | \lambda \rangle = 0. \quad (26')$$

Используя уравнения (22), (24) и (25), несложно сосчитать δE , после чего левая часть уравнения (26') становится однородной линейной комбинацией $2Z$ вариаций $\langle \delta \lambda |$ и $|\delta \lambda \rangle$ ($\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta$). Потребовав, чтобы она обращалась в нуль при любых вариациях, которые рассматриваются как независимые (см. примечание на стр. 256), и учитывая эрмитовость гамильтониана H , получаем (не приводя здесь детальных вычислений) Z уравнений для Z ортонормированных векторов $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$, \dots , $|\zeta\rangle$, а именно

$$h^{(1)} |\lambda\rangle^{(1)} + \sum_{\mu}^{(2)} \langle \mu | w^{(12)} | \mu \rangle^{(2)} |\lambda\rangle^{(1)} - \\ - \sum_{\mu}^{(2)} \langle \mu | w^{(12)} | \lambda \rangle^{(2)} | \mu \rangle^{(1)} = e_{\lambda} |\lambda\rangle^{(1)} \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (I)$$

Отметим отсутствие множителя $\frac{1}{2}$ перед суммами в левой части. Умножив скалярно обе части на $^{(1)}\langle \lambda |$ и просуммировав по λ , находим

$$\sum_{\lambda} e_{\lambda} = \langle H_1 \rangle + 2\langle H_2 \rangle = E[\Phi] + \langle H_2 \rangle. \quad (27)$$

К обсуждению этого соотношения мы вернемся в дальнейшем.

Обычно используют представление кет-векторов их волновыми функциями

$$u_{\lambda}(q) \equiv \langle q | \lambda \rangle,$$

где $q \equiv (r, m_s)$ обозначает пространственные и спиновые координаты.

Удобно ввести «электронную плотность»

$$\rho(q, q') \equiv \langle q | \rho | q' \rangle = \sum_{\mu} u_{\mu}(q) u_{\mu}^*(q'). \quad (28)$$

Это — матричное представление проектора на определенное выше пространство \mathcal{E}_{Φ}

$$\rho = \sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu|.$$

Диагональные элементы

$$\rho(q) \equiv \rho(q, q) = \sum_{\mu} |u_{\mu}(q)|^2 \quad (29)$$

представляют собой плотность вероятности найти электрон в точке q .

Взаимодействие $w^{(ij)}$ является некоторой вещественной, симметричной функцией переменных $q^{(i)}, q^{(j)}$, которую в дальнейшем мы будем обозначать $w(q^{(i)}, q^{(j)})$. Введем следующие обозначения:

$$W_{\text{exc}}(q, q') = \rho(q, q') w(q, q') \quad (30)$$

$$W(q) = \int \rho(q') w(q, q') dq', \quad (31)$$

где символ $\int dq'$ означает интегрирование по пространственным координатам и суммирование по спиновым переменным. С учетом этих обозначений уравнения (I) принимают вид интегро-дифференциальных уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(q) \right] u_\lambda(q) + W(q) u_\lambda(q) - \int W_{\text{exc}}(q, q') u_\lambda(q') dq' = e_\lambda u_\lambda(q) \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (II)$$

Это *интегро-дифференциальные уравнения Фока — Дирака*.

Решать такие уравнения можно методом итераций. Используя приближенное значение ρ_0 для плотности и подставляя его в уравнения (30) и (31), получаем приближенные значения для величин W и W_{exc} . При известных величинах W и W_{exc} уравнения (II) становятся уравнениями на собственные значения, первые Z решений которых $-u_\alpha^{(1)}, \dots, u_\zeta^{(1)}$ дают новое значение ρ_1 для плотности. Используя ρ_1 и повторяя предыдущие операции, получаем новое значение $-\rho_2$ и т. д. Если последовательность $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \dots$, сходится, то она стремится к точному решению. Однако обсуждать вопросы сходимости мы здесь не будем. Отметим только, что скорость сходимости зависит от выбора ρ_0 .

§ 10. Обсуждение результатов

Каждое из уравнений (II) напоминает уравнение Шредингера, определяющее одно из Z одиночечных состояний, в которых находятся Z электронов атома. Однако эти уравнения не являются в действительности настоящими уравнениями на собственные значения, поскольку операторы W и W_{exc} зависят от электронной плотности и, следовательно, собственные функции $u_\alpha, u_\beta, \dots, u_\zeta$ входят в определение соответствующего гамильтониана. Тем не менее, поучительно рассмотреть этот одиночечный гамильтониан и попытаться придать физический смысл различным слагаемым в этом гамильтониане.

С этой целью введем обозначение для плотности электронов в $(Z - 1)$ состояниях, отличных от состояния λ :

$$\rho^{(\lambda)} = \sum_{\mu \neq \lambda} |\mu\rangle\langle\mu| = \rho - |\lambda\rangle\langle\lambda|, \quad \rho^{(\lambda)}(q, q') = \rho(q, q') - u_\lambda(q) u_\lambda^*(q'),$$

а выражения, получающиеся заменой ρ на $\rho^{(\lambda)}$ в уравнениях (30) и (31), обозначим $W_{\text{exc}}^{(\lambda)}$ и $W^{(\lambda)}$. Введем также усредненный потенциал $X^{(\lambda)}$, создаваемый электроном в состоянии $|\lambda\rangle$:

$$X^{(\lambda)}(q) = \int |u_\lambda(q')|^2 w(q, q') dq'. \quad (32)$$

$W^{(\lambda)}$ есть усредненный потенциал, создаваемый электронами, находящимися в остальных ($Z - 1$) состояниях, а усредненный потенциал W , создаваемый всеми электронами, равен

$$W(q) = W^{(\lambda)}(q) + X^{(\lambda)}(q).$$

Теперь можно записать уравнение системы (II), относящееся к состоянию λ , следующим образом:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(q) \right] u_\lambda(q) + W^{(\lambda)}(q) u_\lambda(q) - \int W_{\text{exc}}^{(\lambda)}(q, q') u_\lambda(q') dq' = e_\lambda u_\lambda(q) \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta), \quad (III)$$

поскольку $W^{(\lambda)}(q) u_\lambda(q)$ отличается от $W(q) u_\lambda(q)$ на слагаемое «собственной энергии» $X^{(\lambda)}(q) u_\lambda(q)$, а

$$\int W_{\text{exc}}^{(\lambda)}(q, q') u_\lambda(q') dq' = \int W_{\text{exc}}(q, q') u_\lambda(q') dq' - X^{(\lambda)}(q) u_\lambda(q).$$

Легко дать интерпретацию полученной форме (III) «уравнения Шредингера» для электрона в состоянии λ . Гамильтониан представляет собой энергию электрона в поле, состоящем из поля ядра и усредненного поля остальных электронов. Гамильтониан состоит из четырех слагаемых: кинетической энергии $-\hbar^2 \Delta / 2m$, потенциала ядра $V(q)$, усредненного потенциала ($Z - 1$) электронов $W^{(\lambda)}(q)$ и четвертого слагаемого, представляющего обменные эффекты между состоянием λ и остальными ($Z - 1$) занятymi состояниями. Мы видим, что обменные эффекты ведут к нелокальному потенциальному, определяемому ядром $W_{\text{exc}}^{(\lambda)}(q, q')$.

Данная интерпретация предполагает, что собственное значение e_λ есть энергия электрона в состоянии λ . Уравнения Фока — Дирака дают Z величин $e_\alpha, e_\beta, \dots, e_\zeta$, которые с хорошей степенью точности равны энергиям ионизации Z электронов атома. Однако, складывая эти энергии, мы не получим полной энергии системы Z электронов. Складывая отдельные энергии, мы правильно учитываем кинетическую энергию каждого электрона и энергию его взаимодействия с ядром, но дважды учитываем энергию взаимодействия электронов друг с другом.

Следовательно, для получения полной энергии из результата нужно вычесть усредненную величину межэлектронного взаимодействия, т. е. $\langle H_2 \rangle$. Это утверждение уже было получено нами ранее (ур. (27)).

§ 11. Уравнения Хартри

Если в системе (III) пренебречь обменными слагаемыми, то мы получим значительно более простую систему уравнений

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(q) + W^{(\lambda)}(q) \right] u_{\lambda}(q) = e_{\lambda} u_{\lambda}(q) \quad (\lambda = \alpha, \beta, \dots, \zeta). \quad (IV)$$

Эти уравнения были предложены Хартри на основе только интуитивных соображений. Они могут быть также получены вариационным методом, если в качестве пробной функции использовать простое произведение одночастичных состояний, такое как $|\tilde{\Phi}\rangle$ в формуле (19), а не антисимметризованное произведение $|\Phi\rangle$, формула (17)¹⁾.

Систему уравнений Хартри, так же как и систему Фока — Дирака, можно решать методом итераций. Благодаря отсутствию обменных членов, вычисления здесь значительно короче. Однако эта система менее симметрична по сравнению с предыдущей, поскольку гамильтониан Хартри $\hbar + W^{(\lambda)}$ не один и тот же для различных одночастичных состояний. Как следствие, собственные функции Z уравнений Хартри не ортогональны друг другу, что ведет к ряду трудностей при использовании этого метода, на которых мы здесь не останавливаемся.

Раздел III. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

§ 12. Общие понятия. Разделение движения ядер и электронов

Молекула, представляя собой связанное состояние атомов, состоит из нескольких атомных ядер и движущихся в поле этих ядер электронов. Определение стационарных состояний столь сложной системы является очень трудной задачей. Однако существует некоторое упрощающее обстоятельство: *масса электронов много меньше массы атомных ядер*, в то время как на них действуют силы одного порядка. Как следствие этого, ядра движутся значительно медленнее электронов, и с хорошей

¹⁾ Это, однако, не является последовательным выводом этих уравнений, поскольку в отличие от векторов $|\Phi\rangle$, векторы $|\tilde{\Phi}\rangle$ не принадлежат пространству состояний системы.