и энергией. Если ядро обладает спином и магнитным моментом, то появляется дальнейшее (сверхтонкое) расщепление энергетических уровней, зависящее от квантового числа, определяющего полный момент количества движения всего атома. Количественное исследование тонкого и сверхтонкого расщепления уровней атома гелия можно найти в [53].

§ 75. Метод самосогласованного поля Хартри — Фока

Перейдем к исследованию приближенных методов вычисления энергетических состояний атомов, содержащих более двух электронов. Пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, оператор Гамильтона атома в системе координат, связанной с ядром атома, можно записать в виде

$$H=\sum H_l+\frac{1}{2}\sum{}' V_{kl}, \qquad l,\ k=1,\ 2,\ \ldots,\ Z, \qquad (75,1)$$

где H_l — оператор Гамильтона l-го электрона в поле ядра заряда Ze, $V_{kl}=\frac{e^2}{r_{kl}}$ — оператор взаимодействия двух электронов; знак штрих над суммой указывает, что суммирование по k и l ведется при условии, что $k\neq l$.

Для вычисления энергии основного состояния атома удобно использовать вариационный метод (см. § 51). В этом случае волновая функция атома определяется из равенства

$$\delta J=\delta\int\psi^* H\psi\, d\tau=0, \qquad (75,2)$$

при условии $\int\psi^*\psi\, d\tau=1$.

Успех вариационного метода зависит от выбора пробной функции ψ. Построим пробную функцию из волновых функций отдельных электронов в виде простого произведения

$$\psi(\boldsymbol{r}_1\boldsymbol{r}_2\ldots\boldsymbol{r}_Z)=\varphi_1(\boldsymbol{r}_1)\,\varphi_2(\boldsymbol{r}_2)\ldots\varphi_Z(\boldsymbol{r}_Z). \qquad (75,3)$$

Выбор функции ψ в виде простого произведения координатных функций отдельных электронов соответствует предположению, что электроны движутся в атоме независимо друг от друга. Функция (75,3) не удовлетворяет требованиям симметрии относительно перестановки пар частиц, следовательно, мы не учитываем корреляций в движении электронов, обусловленных эффектом симметрии. Ниже будет рассмотрена и волновая функция с правильной симметрией.

Подставляя (75,3) в интеграл $J=\int\psi^* H\psi\, d\tau$ и учитывая, что H_l действует только на координаты l-го электрона, а V_{kl} — на

координаты k-го и l-го электронов, преобразуем его к виду

$$J = \sum \int \varphi_l^* H_l \varphi_l \, d\tau_l + \frac{1}{2} \sum{}' \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_l \varphi_k \, d\tau_k \, d\tau_l. \quad (75,4)$$

Теперь равенство (75,2) при дополнительном условии нормировки $\int \varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 1$ преобразуется к виду

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0, \quad (75,5)$$

где вариации $\delta\varphi_l^*$ удовлетворяют условиям

$$\int \delta\varphi_l^* \varphi_l \, d\tau_l = 0. \quad (75,5а)$$

Умножая каждое из равенств (75,5а) на неопределенный множитель Лагранжа $-\varepsilon_l$ и складывая с равенством (75,5), получим

$$\delta J = \sum_l \int \delta\varphi_l^* \left\{ H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right\} \varphi_l \, d\tau_l = 0. \quad (75,6)$$

В интегралах (75,6) вариации $\delta\varphi_l^*$ независимы, поэтому равенство (75,6) будет выполняться только при условии

$$\left[H_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k - \varepsilon_l \right] \varphi_l = 0, \qquad l = 1, 2, \ldots, Z. \quad (75,7)$$

Система уравнений (75,7) является нелинейной системой интегродифференциальных уравнений относительно неизвестных одноэлектронных функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_Z$.

Система уравнений (75,7) для определения одноэлектронных функций и энергий ε_l была предложена впервые Хартри [56] на основе физических представлений о среднем поле, создаваемом электронами. Фок [57] получил систему уравнений (75,7) путем использования вариационного принципа. Для решения системы уравнений (75,7) Хартри применил метод последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используются водородоподобные функции φ_l^0; с помощью этих функций вычисляется сумма

$$\mathscr{V}_l^0(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*0} V_{kl} \varphi_k^0 \, d\tau_k,$$

которая представляет собой среднюю энергию взаимодействия l-го электрона со всеми остальными электронами, находящимися в состояниях, описываемых функциями φ_k^0. Подставляя это зна-

чение вместо суммы, стоящей в (75,7), получаем систему (уже независимых) уравнений для определения функций φ_l^1 в первом приближении

$$[H_l + \mathscr{V}_l^0 - \varepsilon_l^0]\varphi_l^1 = 0.$$

Решив эту систему уравнений, вычисляем новую потенциальную энергию

$$\mathscr{V}_l^1(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^{*1} V_{kl} \varphi_k^1 \, d\tau_k,$$

с помощью которой находятся функции $\varphi_k^{(2)}$ второго приближения:

$$[H_l + \mathscr{V}_l^1 - \varepsilon_l^1]\varphi_l^{(2)} = 0.$$

Если этот процесс сходится, то можно продолжить его до тех пор, пока не получится потенциальная энергия

$$\mathscr{V}_l(r_l) = \sum_{k \neq l} \int \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \, d\tau_k, \tag{75,8}$$

которая в системе уравнений

$$[H_l + \mathscr{V}_l(r_l) - \varepsilon_l]\varphi_l(r_l) = 0 \tag{75,9}$$

будет приводить к почти тем же волновым функциям φ_l, с помощью которых она вычисляется в (75,8). Полученная таким способом потенциальная энергия (75,8) называется *самосогласованным полем Хартри.*

Путем введения самосогласованного поля в (75,9) многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной задаче, т. е. к решению уравнения Шредингера (75,9), содержащего координаты только одного электрона. В этом случае состояние атома приближенно рассматривается как совокупность одноэлектронных состояний. Такое приближение основано на использовании волновых функций атома в виде произведения (75,3) одноэлектронных функций. Строго говоря, полную волновую функцию атома нельзя представить в виде произведения (75,3), поэтому метод самосогласованного поля учитывает только основную часть взаимодействия между электронами, а не полное взаимодействие (см. § 78).

При практических вычислениях самосогласованное поле Хартри усредняется по направлениям радиуса-вектора r_l; тогда потенциальная энергия делается сферически симметричной, что позволяет искать решения $\varphi_l(r)$ в виде произведений сферических функций на функции, зависящие только от $|r|$.

Значения ε_k в уравнении (75,9) определяют энергетические состояния отдельных электронов в атоме. Основное состояние

атома соответствует размещению Z электронов в согласии с принципом Паули (по одному электрону на состояние) по состояниям с наименьшей энергией. Возбужденные состояния атома получаются при переходе электрона с занятого состояния в одно из свободных состояний с большей энергией. При таком переходе несколько изменяется и самосогласованное поле $\mathscr{V}$, однако при малых изменениях состояния движения одного электрона изменение $\mathscr{V}$ будет очень малым (так как $\mathscr{V}$ определяется состоянием движения всех электронов атома), и его можно не учитывать при приближенных вычислениях.

Суммарная энергия E всех электронов в атоме определяется выражением (75,4), если в интегралы подставить волновые функции, соответствующие решениям системы уравнений (75,7). Легко, однако, видеть, что эта энергия не равна сумме энергий одночастичных состояний ε_l. Действительно, из (75,7) следует

$$\varepsilon_l = \int \varphi_l^* H_l \varphi_l \, d\tau_l + \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k.$$

В сумме $\sum_{l=1}^{Z} \varepsilon_l$ энергия электростатического взаимодействия учитывается дважды, поэтому в согласии с (75,4) имеем

$$E = \sum_{l=1}^{Z} \varepsilon_l - \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} \int \varphi_l^* \varphi_k^* V_{kl} \varphi_k \varphi_l \, d\tau_l \, d\tau_k.$$

Как уже отмечалось выше, выбор пробной волновой функции в виде простого произведения не позволяет учесть корреляцию в движении электронов, обусловленную антисимметрией полной функции. Самосогласованное поле, учитывающее корреляции в движении электронов, было получено Фоком [57] на основе использования пробной волновой функции, правильно учитывающей симметрию относительно перестановки частиц. В методе Фока пробная функция строится с помощью волновых функций отдельных электронов, зависящих как от пространственных, так и от спиновых переменных. Если ξ_l — совокупность пространственных и спиновых координат и $\psi_l(\xi)$ — ортонормированная система функций, то нормированная антисимметричная пробная функция может быть выбрана в виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \ldots & \psi_1(\xi_Z) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \ldots & \psi_2(\xi_Z) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_Z(\xi_1) & \psi_Z(\xi_2) & \ldots & \psi_Z(\xi_Z) \end{vmatrix}. \quad (75,10)$$

Волновая функция (75,10) характеризует состояние электронов в атоме набором собственных функций $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z$, од-

нако, в отличие от функции (75,3), она не указывает, в каком состоянии находится каждый электрон системы.

Хотя эта функция правильно учитывает одинаковость электронов, она тоже не является наиболее общим видом пробной функции, которую следовало бы использовать в вариационном методе.

Выбор одноэлектронных функций $\psi_i(\xi)$, входящих в (75,10), основан на предположении, что отдельные электроны движутся в эффективном центрально-симметричном поле, образованном ядром и остальными электронами. Поэтому состояния электронов характеризуются квантовыми числами l, m, s_z.

Условимся записывать нормированную антисимметризованную функцию (75,10) в сокращенном виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_Z) = \mathrm{Det}\{\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_Z\}. \qquad (75,11)$$

Основному состоянию атомов с замкнутой электронной оболочкой соответствует только одна функция типа (75,10). Например, волновая функция основного состояния атома бериллия, соответствующая $J = L = S = 0$, может быть записана в виде

$$\Psi(\xi_1, \ldots, \xi_4) = \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2s-}\}.$$

Знаки + и — указывают спиновое состояние электрона.

У атомов с незамкнутой оболочкой антисимметричные функции, используемые в качестве пробных функций в (75,2), надо выбирать в виде линейных комбинаций функций типа (75,10). Эти линейные комбинации составляются так, чтобы они соответствовали определенным значениям полного, орбитального и спинового моментов всего атома. Например, возбужденным состояниям атома бериллия, относящимся к электронной конфигурации $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$, могут соответствовать значения $S=0$, $J = L=1$ и $S = 1$, $L = 1$, $J = 0, 1, 2$. Функции этих состояний получаются путем линейной комбинации, по правилам сложения (§ 42) трех моментов (два спина и $L = 1$), двенадцати детерминантов

$$\mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm-}\}, \quad \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm+}\},$$
$$\mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s+}, \psi_{2pm+}\}, \quad \mathrm{Det}\{\psi_{1s+}, \psi_{1s-}, \psi_{2s-}, \psi_{2pm-}\},$$

где $m = 0, \pm 1$.

Корреляции в движении электронов определяются типом симметрии координатной части волновой функции. Как показано в § 72, симметрия координатной функции зависит от полного спина системы. Поэтому состояниям с разными значениями полного спина системы в методе Фока будут соответствовать разные самосогласованные поля. Покажем это на примере системы, состоящей из двух частиц спина $1/2$.

Пусть оператор Гамильтона имеет вид

$$H = H_1^0 + H_2^0 + V_{12}, \qquad (75,12)$$

где H_1^0 и H_2^0 — операторы Гамильтона, действующие только на координаты каждого электрона. Найдем уравнения, определяющие парасостояния системы (суммарный спин равен 0), когда одноэлектронные состояния относятся к двум разным ортогональным и нормированным функциям φ_a и φ_b, например для конфигурации $(1s)^1(2s)^1$. В парасостояниях координатные волновые функции симметричны, следовательно, в интеграле (75,2) надо брать пробные функции в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\}. \qquad (75,13)$$

Используя (75,12) и (75,13), вычисляем интеграл

$$J = \int \Psi^* H \Psi\, d\tau_1\, d\tau_2 = \int \varphi_a^* H^0 \varphi_a\, d\tau + \int \varphi_b^* H^0 \varphi_b\, d\tau +$$
$$+ \int \varphi_a^*(1)\,\varphi_b^*(2)\, V_{12}\varphi_b(2)\,\varphi_a(1)\, d\tau_1\, d\tau_2 +$$
$$+ \int \varphi_a^*(1)\,\varphi_b^*(2)\, V_{12}\varphi_b(1)\,\varphi_a(2)\, d\tau_1\, d\tau_2. \qquad (75,14)$$

Варьирование (75,14) по функциям φ_a^* и φ_b^* при условиях

$$\int \varphi_l^* \varphi_k\, d\tau = \delta_{l,k}; \qquad l,\ k = a,\ b,$$

сводится к варьированию выражения

$$\delta\left(J - E_a \int \varphi_a^* \varphi_a\, d\tau - E_b \int \varphi_b^* \varphi_b\, d\tau\right) = 0.$$

Таким путем находим систему двух уравнений

$$\left.\begin{aligned}(H^0 + \mathscr{Y}_{bb} - E_a)\,\varphi_a + \mathscr{Y}_{ba}\varphi_b = 0,\\ (H^0 + \mathscr{Y}_{aa} - E_b)\,\varphi_b + \mathscr{Y}_{ab}\varphi_a = 0,\end{aligned}\right\} \qquad (75,15)$$

где

$$\mathscr{Y}_{bb} = \int \varphi_b^*(1)\, V_{12}\varphi_b(1)\, d\tau_1$$

— интеграл, учитывающий кулоновское взаимодействие электрона, находящегося в состоянии φ_b, с электроном, находящимся в состоянии φ_a, без учета корреляции движения электронов. Аналогичным образом определяется интеграл $\mathscr{Y}_{aa}$;

$$\mathscr{Y}_{ba} = \int \varphi_b^*(1)\, V_{12}\varphi_a(1)\, d\tau_1$$

— обменный интеграл, учитывающий корреляцию в движении электронов, обусловленную симметризацией координатных функций.

В ортосостоянии ($S = 1$) координатная волновая функция антисимметрична

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\,\varphi_b(1)\};$$

поэтому система уравнений Фока будет иметь вид

$$\left.\begin{aligned}(H^0 + \mathscr{V}_{bb} - E_a)\,\varphi_a - \mathscr{V}_{ba}\varphi_b = 0,\\ (H^0 + \mathscr{V}_{aa} - E_b)\,\varphi_b - \mathscr{V}_{ab}\varphi_a = 0.\end{aligned}\right\} \qquad (75{,}16)$$

Система уравнений (75,16) отличается от системы уравнений (75,15) знаками обменных интегралов. Если не учитывать правильной симметрии волновых функций, то обменные интегралы в (75,15) и (75,16) будут отсутствовать. В этом случае обе системы уравнений совпадают и переходят в менее точные уравнения Хартри, в которых уровни энергии пара- и ортосостояний одинаковы.

Для атомов, состоящих из многих электронов, системы интегродифференциальных уравнений, определяющих одноэлектронные состояния, очень сложны. Явный вид уравнений можно найти в работе Фока [57] и в [58]. Решение уравнений Фока для случая атомов Li и Na было найдено в работе Фока и Петрашень [59]. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом.

Метод самосогласованного поля Хартри — Фока нашел широкое применение для расчета собственных функций и энергий сложных атомов. Практическое применение этого метода сталкивается с большими вычислительными трудностями численного решения системы интегродифференциальных уравнений. Такие вычисления требуют использования счетных машин.

§ 76. Статистический метод Томаса — Ферми

Математические трудности численного решения систем интегродифференциальных уравнений метода Хартри — Фока, рассмотренных в предыдущем параграфе, значительно возрастают по мере увеличения числа электронов в атоме. Поэтому для сложных атомов этот метод редко применяется.

Для определения основных особенностей распределения электронов и поля в сложных атомах используется статистический метод, предложенный Томасом [60] и Ферми [61]. При статистическом рассмотрении нельзя объяснить индивидуальные свойства каждого атома, однако этот метод позволяет объяснить общие свойства атомов (радиус, энергия ионизации, поляризуемость атома и др.) и их изменение при изменении заряда ядра.

Статистический метод Томаса — Ферми первоначально был введен для вычисления распределения плотности электронов