

530.145

ПРИБЛИЖЕННЫЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ КВАНТОВОЙ ЗАДАЧИ МНОГИХ ТЕЛ*)

В. А. Фок

С о д е р ж а н и е. Уравнение Шрёдингера в конфигурационном пространстве получается, как известно, из вариационного начала $\int \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = 0$, где L — оператор энергии. В настоящей работе показано, что если искать Ψ в виде произведения $\Psi = \psi_1(x_1) \dots \psi_N(x_N)$, где x_1, \dots, x_N — координаты электронов номер $1, \dots, N$, то вариационное начало приводит к уравнениям, предложенным Хартри в его теории согласованного поля (self-consistent field). Указанный вид функции Ψ не обладает, однако, требуемой симметрией. Функция Ψ с надлежащей симметрией может быть представлена в виде произведения двух определителей, составленных из функций $\psi_i(x_k)$ [формула (50) текста]. Если представить это выражение для Ψ в вариационное начало, то для волновых функций отдельных электронов получаются уравнения, которые отличаются от уравнений Хартри тем, что содержат чле-

*) Впервые опубликовано в Zs. Phys. 61, 126 (1930) с указанием, что работа доложена в Русском физико-химическом обществе 17 декабря 1929 г. Воспроизводится по Тр. ГОИ (Изг.), вып. 51, 1 (1931).

ны, передающие так называемый квантовый обмен (Austausch). Эти уравнения могут быть также получены вариацией интеграла по трехмерному объему, представляющего энергию атома [формула (98)]. Решение их позволяет найти уровни энергии и интенсивности спектральных линий.

1. ВВЕДЕНИЕ

Математическая формулировка квантовой задачи многих тел (без поправки на теорию относительности) была дана Шрёдингером в одной из первых его работ *). Ввиду того, что искомая волновая функция зависит от весьма большого числа переменных (а именно от столько, сколько степеней свободы в системе из N электронов), точное решение этой задачи представляет непреодолимые математические трудности, вследствие чего приходится прибегать к приближенным способам.

Весьма остроумный способ был предложен Хартри **). Вывод уравнений, данный самим Хартри, основан, однако, на соображениях, не связанных непосредственно с уравнением Шрёдингера в конфигурационном пространстве. Установлению этой связи была посвящена отдельная работа Гоунта ***), в которой, однако, вопрос не был решен до конца, так как не было указано на связь уравнений Хартри с вариационным началом.

Сущность способа Хартри, названного им способом согласованного поля (self-consistent field), заключается в следующем. Хартри сохраняет заимствованное из классической механики представление об орбитах отдельных электронов, причем каждая орбита описывается по Шрёдингеру своей волновой функцией $\psi(x, y, z)$. Для каждой волновой функции (т. е. для каждого электрона) составляется уравнение Шрёдингера, причем предполагается, что потенциальная энергия в этом уравнении происходит, во-первых, от ядра и, во-вторых, от заряда остальных электронов, распределенного непрерывным образом с плотностью $\rho = \bar{\psi}\psi$.

Благодаря тому, что Хартри пользуется представлением об орбитах, его способ отличается большой наглядностью. Правда, в квантовой механике об орбитах отдельных электронов можно говорить только в качестве приближения. Однако можно ожидать, что это приближение будет довольно хорошим, потому что по старой боровской теории, оперирующей с орбитами, оказалось возможным построить вполне удовлетворительную классификацию спектров. Возникает вопрос, достигнута ли в способе Хартри наибольшая точность, совместимая с представлением об орбитах, т. е. с описанием состояния атома посредством волновых функций, относящихся к отдельным электронам.

В настоящей работе мы покажем, что наибольшая возможная точность в способе Хартри еще не достигается, но может быть достигнута надлежащим видоизменением этого способа. Физически это видоизменение соответствует учету так называемой энергии обмена; в математическом отношении оно характеризуется применением в вариационном начале волновых функций с надлежащей симметрией.

Наше видоизменение уравнений Хартри является в смысле вариационного начала наилучшим, совместимым с представлением об орбитах.

Магнитные свойства электрона (так называемый spin) в нашей теории принимаются во внимание лишь постольку, поскольку этого требует принцип Паули; наличие их сказывается на симметрии волновых

*) E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, I, II, III и IV сообщения, Ann. d. Phys. (1926).

**) D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89, 111 (1928).

***) J. A. Gault, A Theory of Hartrees Atomic Fields, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 328 (1928).

функций, тогда как поправочные члены в самом операторе энергии отбрасываются. Такой способ рассмотрения является, однако, вполне законным, так как поправка на «спин», во всяком случае, меньше поправки на энергию обмена.

2. ИДЕЯ СПОСОБА

Уравнение Шрёдингера может быть получено, как известно, из вариационного начала

$$\delta \int \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = 0. \quad (1)$$

Здесь Ψ — волновая функция, зависящая от координат всех N электронов:

$$\Psi = \Psi(x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \dots, x_N y_N z_N),$$

L — оператор энергии (выражение для него мы напишем ниже), E — постоянная (энергия атома), $d\tau$ — элемент объема конфигурационного пространства

$$d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N.$$

Можно показать, что в силу самосопряженности оператора L уравнение (1) равносильно следующему:

$$\int \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = 0.$$

Мы будем для краткости обозначать все три координаты x_k, y_k, z_k электрона номер k одним символом x_k . Кроме того, удобно пользоваться так называемой атомной системой единиц, в которой в качестве единиц длины, заряда и массы приняты следующие:

$$\text{длина: } a_H = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см} = \text{радиусу первой водородной орбиты;}$$

$$\text{заряд: } e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE} = \text{заряду электрона;}$$

$$\text{масса: } m = 9,00 \cdot 10^{-28} \text{ г} = \text{массе электрона.}$$

В этих единицах численное значение деленной на 2π постоянной Планка ($h/2\pi$) равно единице, а скорость света равна 137 (обратная величина зоммерфельдовской постоянной тонкой структуры).

В атомных единицах оператор энергии для атома с N электронами имеет вид

$$L = \sum_{k=1}^N H_k + \sum_{i>k=1}^N \frac{1}{r_{ik}}, \quad (2)$$

причем

$$H_k = -\frac{1}{2} \Delta_k - \frac{N}{r_k}. \quad (3)$$

Здесь Δ_k — оператор Лапласа, применяемый к координатам электрона номер k , r_k — расстояние этого электрона от ядра, r_{ik} — расстояние между электронами номер i и номер k .

При решении вариационной задачи (1) мы будем пользоваться способом, представляющим обобщение способа Ритца *). Как известно, способ Ритца состоит в том, что в вариационное начало подставляется для искомой

*) См., например: Walther R i t z, *Gesammelte Werke*, Gauthier-Villars, Paris, 1911

функции выражение, содержащее несколько неизвестных постоянных; эти постоянные определяются затем из условия, чтобы интеграл обращался в минимум. Обобщая этот способ, мы будем искать Ψ в виде суммы конечного числа произведений функций $\psi_i(x_k)$, зависящих каждая от координат одного электрона. Таким образом, у нас неизвестными будут не постоянные, а функции от координат; в этом и заключается наше обобщение. Физически выражение волновой функции Ψ через конечное число функций $\psi_i(x_k)$ соответствует сохранению представления об орбитах; в самом деле, мы можем тогда сказать, что в атоме представлены определенные орбиты, описываемые волновыми функциями $\psi_i(x_k)$ и занятые определенным числом электронов.

Различным предположениям относительно вида функций Ψ соответствуют различные системы уравнений для функций $\psi_i(x_k)$. Мы увидим, что предположение

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \quad (4)$$

приводит к уравнениям Хартри. Этот вид функции Ψ не обладает, однако (за исключением случая атома гелия в нормальном состоянии), должной симметрией, требуемой теорией групп. Поэтому уравнения Хартри представляют лишь довольно грубое приближение, которое соответствует, как мы увидим ниже, пренебрежению энергией обмена.

Мы можем получить лучшее приближение, если будем искать Ψ в виде выражения, обладающего надлежащей симметрией. Тогда в уравнениях для отдельных функций $\psi_i(x_k)$ появятся члены, выражающие квантовый обмен.

Вообще говоря, правильной симметрией обладает произведение двух определителей, составленных из функций $\psi_i(x_k)$, или же сумма нескольких таких произведений. В простейшем, чаще всего встречающемся, а потому и наиболее важном частном случае (случай так называемого «полного вырождения» системы термов, по Гейтлеру) достаточно взять одно произведение определителей *). В нашей работе мы ограничимся рассмотрением этого частного случая и выведем для него систему уравнений, позволяющих определить функции $\psi_i(x_k)$.

3. ПРИМЕР: АТОМ ГЕЛИЯ

Чтобы уяснить ход вычислений, мы начнем с простейшего примера, а именно с атома гелия.

В задаче двух электронов оператор энергии имеет вид

$$L = H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}}. \quad (5)$$

Вариационное начало мы напомним в виде

$$\iint \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi dx_1 dx_2 = 0. \quad (6)$$

Здесь dx_1 и dx_2 означают элементы объема; например, dx_1 написано вместо

$$dx_1 dy_1 dz_1.$$

*) W. Heitler, Störungsenergie und Austausch beim Mehrkörperproblem, Zs. Phys. 46, 47 (1927); J. Waller and D. R. Hartree, On the Intensity of Total Scattering of X Rays, Proc. Roy. Soc. A124, 119 (1929).

Для основного состояния гелия мы положим

$$\Psi = \psi(x_1) \psi(x_2). \quad (7)$$

Вводя это значение Ψ в формулу (6), получим

$$\int \int [\delta \bar{\psi}(x_1) \bar{\psi}(x_2) + \bar{\psi}(x_1) \delta \bar{\psi}(x_2)] (L - E) \psi(x_1) \psi(x_2) dx_1 dx_2 = 0.$$

Вследствие симметрии L и Ψ относительно x_1 и x_2 оба члена в квадратных скобках дают одно и то же. Имея это в виду и подставляя вместо L его выражение (5), будем иметь

$$\int dx_1 \delta \bar{\psi}(x_1) \int \bar{\psi}(x_2) \left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \psi(x_1) \psi(x_2) dx_2 = 0. \quad (8)$$

Интеграл по x_2 равен

$$H_1 \psi(x_1) + G(x_1) \psi(x_1) - E_0 \psi(x_1),$$

где положено

$$G(x_1) = \int \frac{|\psi(x_2)|^2}{r_{12}} dx_2, \quad (9)$$

$$E_0 = E - \int \bar{\psi}(x_2) H_2 \psi(x_2) dx_2; \quad (10)$$

мы имеем, следовательно,

$$\int dx \delta \bar{\psi}(x) [H + G(x) - E_0] \psi(x) = 0, \quad (11)$$

так что для $\psi(x)$ получается уравнение

$$[H + G(x) - E_0] \psi(x) = 0. \quad (12)$$

Это уравнение в точности совпадает с уравнением Хартри. Характеристическое число E оператора энергии связано с параметром E_0 соотношением (10), которое на основании (12) может быть написано также в виде

$$E = 2E_0 - \int G(x) |\psi(x)|^2 dx. \quad (13)$$

Это последнее уравнение совпадает с уравнением, данным Гоунтом (loc. cit.). Как уравнение Хартри (12), так и формула Гоунта (13) получаются у нас совершенно автоматически из вариационного начала.

Можно теперь сделать дальнейшее предположение, что $\psi(x) = \psi(x, y, z)$ зависит только от расстояния r от ядра. Тогда функция $G(x, y, z)$ будет также зависеть только от r , и в уравнении (12) нужно будет взять решение, обладающее сферической симметрией.

Для возбужденного атома гелия нужно положить

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) + \psi_1(x_2) \psi_2(x_1) \quad (14)$$

и для паргелия

$$\Psi = \psi_1(x_1) \psi_2(x_2) - \psi_1(x_2) \psi_2(x_1). \quad (15)$$

В последнем случае можно считать, что ψ_1 и ψ_2 ортогональны; мы будем их считать также нормированными. Если мы введем выражение (15) в формулу (6), мы получим систему уравнений

$$\left. \begin{aligned} H\psi_1(x) + G_{22}(x) \psi_1(x) - G_{21}(x) \psi_2(x) &= (E - H_{22}) \psi_1(x) + H_{21} \psi_2(x), \\ H\psi_2(x) + G_{11}(x) \psi_2(x) - G_{12}(x) \psi_1(x) &= H_{12} \psi_1(x) + (E - H_{11}) \psi_2(x), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

где для краткости положено

$$\begin{aligned} G_{ih}(x) &= \int \frac{\bar{\psi}_i(x') \psi_h(x')}{r} dx', \\ H_{ih} &= \int \bar{\psi}_i(x) H \psi_h(x) dx. \end{aligned} \quad (17)$$

Мы положим также

$$\begin{aligned} (ik | G | lm) &= \int \int \bar{\psi}_i(x') \bar{\psi}_h(x) \psi_l(x') \psi_m(x) \frac{dx dx'}{r} = \\ &= \int \bar{\psi}_i(x) \psi_l(x) G_{hm}(x) dx = \int \bar{\psi}_h(x) \psi_m(x) G_{il}(x) dx. \end{aligned} \quad (18)$$

В системе уравнений (16) величины $G_{12}(x)$ и $G_{21}(x)$, а также H_{12} и H_{21} , т. е. коэффициенты с разными значками, представляют квантовый обмен. Величины G_{12} и G_{21} , вообще говоря, меньше*), чем G_{11} и G_{22} , но все же они не настолько малы, чтобы их можно было отбросить.

Умножая первое из уравнений (16) на $\bar{\psi}(x)$ и интегрируя, мы получим следующее выражение для энергии атома:

$$E = H_{11} + H_{22} + (12 | G | 12) - (12 | G | 21). \quad (19)$$

Это выражение можно представить в ином виде, допускающем наглядное толкование. Полагая

$$\rho(x, x') = \bar{\psi}_1(x) \psi_1(x') + \bar{\psi}_2(x) \psi_2(x'), \quad (20)$$

$$\rho(x) = \rho(x, x), \quad (21)$$

получим

$$E = H_{11} + H_{22} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(x) \rho(x') - |\rho(x, x')|^2}{r} dx dx'. \quad (22)$$

Здесь первые два члена H_{11} и H_{22} представляют энергии отдельных электронов, а интеграл можно толковать как энергию их взаимодействия. Следует отметить, что в числителе подынтегральной функции стоит не просто $\rho(x) \rho(x')$ (произведение плотностей), а $\rho(x) \rho(x') - |\rho(x, x')|^2$ — выражение, которое обращается в нуль при $x = x'$. Это последнее обстоятельство можно толковать в том смысле, что электрон не действует на самого себя.

Выражение (14) для волновой функции возбужденного ортогелия приводит к уравнениям, аналогичным уравнениям (16), с тем различием, что члены G_{12} , H_{12} и т. д., характеризующие квантовый обмен, входят в них со знаком минус, и, кроме того, они содержат несколько новых членов, происходящих от того, что функции ψ_1 и ψ_2 в этом случае нельзя считать ортогональными.

4. УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ

Переходя к задаче N электронов, мы будем сперва искать Ψ в виде

$$\Psi = \prod_{q=1}^N \psi_q(x_q). \quad (23)$$

Мы уже указывали, что это выражение не обладает надлежащей симметрии-

*) См. G a u n t, примечание на стр. 331, loc. cit.

ей; тем не менее мы проведем вычисления до конца, чтобы убедиться, что это выражение действительно приводит к уравнениям Хартри. В силу принципа Паули, среди функций ψ_q может быть не более двух одинаковых. Мы имеем

$$\delta\Psi = \sum_{q=1}^N \delta\psi_q(x_q) \Psi^{(q)}, \quad (24)$$

где положено

$$\Psi^{(q)} = \frac{\Psi}{\psi_q(x_q)}. \quad (25)$$

Вариационное начало имеет вид

$$\delta I = \int \delta\bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau = \sum_{q=1}^N \int \delta\bar{\psi}_q(x_q) A_q dx_q = 0. \quad (26)$$

Здесь мы положили

$$\left. \begin{aligned} A_q = \int \dots \int \bar{\Psi}^{(q)} \left(\sum_{k=1}^N H_k - E + \sum_{i>k=1}^N \frac{1}{r_{ik}} \right) \psi_q(x_q) \Psi^{(q)} dx_1 \dots \\ \dots dx_{q-1} dx_{q+1} \dots dx_N = H_q \psi_q(x_q) + \\ + \left[\sum_{i=1}^N{}' (G_{ii}(x_q) + H_{ii}) + \sum_{i>k=1}^N{}'' W_{ik} - E \right] \psi_q(x_q), \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

причем

$$W_{ik} = (ik | G | ik) = \int \int \frac{|\psi_i(x)|^2 |\psi_k(x')|^2}{r} dx dx'. \quad (28)$$

Штрих у знака суммы означает здесь и в последующем, что члены с $i = q$ или $k = q$ следует опустить.

В выражении (26) для δI нужно приравнять нулю коэффициенты при независимых вариациях $\delta\bar{\psi}_q$. Если функция ψ_q встречается в Ψ только один раз, то должно быть $A_q = 0$, если же она встречается два раза, например $\psi_q = \psi_{q+1}$, то, как нетрудно видеть, коэффициенты при вариациях $\delta\bar{\psi}_q$ и $\delta\bar{\psi}_{q+1}$ друг другу равны, т. е. $A_q = A_{q+1}$. И в том и в другом случае следует $A_q = 0$.

Мы напомним это уравнение в виде

$$H\psi_q(x) + [V(x) - G_{qq}(x)] \psi_q(x) = \lambda_q \psi_q(x), \quad (29)$$

где положено

$$V(x) = \sum_{k=1}^N G_{kk}(x), \quad (30)$$

$$\lambda_q = E - \sum_{i=1}^N{}' H_{ii} - \sum_{i>k=1}^N{}'' W_{ik}. \quad (31)$$

Уравнения (29) в точности совпадают с уравнениями, выведенными Хартри.

Для энергии атома получается выражение

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \sum_{i>k=1}^N W_{ik}. \quad (32)$$

Нетрудно убедиться, что это выражение равно

$$E = \frac{\int \bar{\Psi} L \Psi d\tau}{\int \bar{\Psi} \Psi d\tau}, \quad (33)$$

несмотря на то, что равенство $L\Psi = E\Psi$ не имеет места, так как Ψ не есть точное решение уравнения Шрёдингера.

Подстановка выражения (32) в (31) дает

$$\lambda_q = H_{qq} + \sum_{i=1}^N W_{iq}. \quad (34)$$

Если взять сумму по q , то получается

$$\sum_{q=1}^N \lambda_q = 2E - \sum_{q=1}^N H_{qq}. \quad (35)$$

Уравнения (29) суть вариационные уравнения задачи на минимум интеграла

$$W = \sum_{i=1}^N \int \bar{\psi}_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^N (1 - \delta_{ik}) \int \int \frac{\bar{\psi}_k(x') \psi_k(x') \bar{\psi}_i(x) \psi_i(x)}{r} dx dx' \quad (36)$$

при добавочных условиях

$$\int \bar{\psi}_i(x) \psi_i(x) dx = 1 \quad (i = 1, \dots, N). \quad (37)$$

Из сравнения с формулой (32) следует, что значение интеграла W равно энергии E . Величины λ_q играют роль лагранжевых множителей.

Уравнения (29) могут быть выведены также и из другого вариационного начала. Коэффициенты в них, $V(x)$ и $G_{qq}(x)$, сами зависят от искомых функций $\psi_i(x)$. Но мы можем формально рассматривать эти коэффициенты как заданные, а уравнения (29) — как систему линейных дифференциальных уравнений для $\psi_q(x)$. Решение этих уравнений обращает в минимум интеграл

$$W^* = \sum_{i=1}^N \int \bar{\psi}_i(x) [H + V(x) - G_{ii}(x)] \psi_i(x) dx \quad (38)$$

с прежними добавочными условиями (37). Этот минимум равен

$$W^* = 2E - \sum_{q=1}^N H_{qq} = \sum_{q=1}^N \lambda_q. \quad (39)$$

В наших уравнениях x обозначает символически все три координаты x, y, z , так что $\psi_q(x)$ стоит вместо $\psi_q(x, y, z)$ и т. д. Если желательно

сделать более частные предположения относительно $\psi_q(x, y, z)$, то нужно поступать следующим образом. В интеграле

$$\int \int \int \delta \bar{\psi}_q(x, y, z) [H + V(x, y, z) - G_{qq}(x, y, z) - \lambda_q] \psi_q(x, y, z) dx dy dz \quad (40)$$

следует подставить вместо ψ_q выражение желаемого вида и затем приравнять нулю коэффициенты при независимых вариациях тех элементов (функций или постоянных), которые подлежат определению. Мы приведем здесь вычисления для случая

$$\psi_q(x, y, z) = f_{nl}(r) Y_l(\vartheta, \varphi),$$

где Y_l — шаровая функция, нормированная так, чтобы было

$$\int \int |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (41^*)$$

Подлежащим определению элементом является здесь функция $f_{nl}(r)$, тогда как шаровая функция $Y_l(\vartheta, \varphi)$ не варьируется. В нашем случае мы имеем

$$\begin{aligned} \int \int \int \delta \bar{\psi}_q(x, y, z) \Delta \psi_q(x, y, z) dx dy dz = \\ = \int \delta \bar{f}_{nl}(r) \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f_{nl}}{\partial r} \right) - l(l+1)f_{nl}(r) \right] dr. \end{aligned}$$

Далее

$$\int \int \int \delta \bar{\psi}_q V(x, y, z) \psi_q dx dy dz = \int \delta \bar{f}_{nl}(r) f_{nl}(r) V^0(r) r^2 dr,$$

где положено

$$V^0(r) = \int \int V(x, y, z) |Y_l(\vartheta, \varphi)|^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (42)$$

Аналогично составляется функция $G_{qq}^0(r)$ из функций $G_{qq}(x, y, z)$. Для $f_{nl}(r)$ получается уравнение

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 f_{nl}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df_{nl}}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} f_{nl} \right) + \left(-\frac{N}{r} + V^0(r) - G_{qq}^0(r) \right) f_{nl} = \lambda_q f_{nl}. \quad (43)$$

Наше уравнение (43) не вполне совпадает с уравнением, получаемым по предписанию Хартри; по Хартри следовало бы брать, например, среднее от функции $V(x, y, z)$ по поверхности шара радиуса r , т. е. составлять выражения

$$\frac{1}{4\pi} \int \int V(x, y, z) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi,$$

тогда как у нас, согласно (42), среднее берется при помощи «весовой функции» $|Y_l(\vartheta, \varphi)|^2$.

5. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ.

ПРИМЕР: АТОМ ЛИТИЯ

Мы рассмотрим снова задачу N электронов, но будем искать Ψ в виде выражения, обладающего надлежащей симметрией. Свойства симметрии для волновых функций, соответствующих различным термам, были подробно изучены различными авторами *) при помощи теории групп, так что мы можем здесь воспользоваться готовыми результатами.

*) См., например, Heitler (loc. cit.), Waller and Hartree (loc. cit.).

Определенному терму соответствуют, вообще говоря, несколько, например s , волновых функций

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s,$$

зависящих от координат всех N электронов.

Если в функции ω_j произвести какую-нибудь перестановку (a) координат электронов, то она перейдет в некоторую новую функцию ω'_j . Эта новая функция выражается линейно через старые функции $\omega_1, \dots, \omega_s$, относящиеся к тому же терму:

$$P^a \omega_j = \omega'_j = \sum_{i=1}^s P_{ij}^a \omega_i. \quad (44)$$

Совокупность коэффициентов P_{ij}^a дает неприводимое представление группы перестановок. Функции $\omega_1, \dots, \omega_s$ могут быть всегда выбраны так, чтобы сумма квадратов их модулей

$$|\omega_1|^2 + |\omega_2|^2 + \dots + |\omega_s|^2$$

была симметрична относительно всех электронов. При таком выборе функций ω все матрицы P_{ij}^a будут унитарны *).

Мы докажем теперь следующее. Пусть L — самосопряженный оператор, симметричный относительно всех электронов. Если мы составим произвольную линейную комбинацию Ω функций ω_i

$$\Omega = \alpha_1 \omega_1 + \alpha_2 \omega_2 + \dots + \alpha_s \omega_s \quad (45)$$

и вычислим при помощи нее выражение

$$A = \frac{\int \bar{\Omega} L \Omega d\tau}{\int \bar{\Omega} \Omega d\tau}, \quad (46)$$

то оно не будет зависеть от выбора постоянных $\alpha_1, \dots, \alpha_s$.

Если L есть оператор энергии, то приравнивание нулю вариации величины A дает уравнение Шрёдингера для функции Ω . Наше утверждение означает, следовательно, что при выводе уравнения Шрёдингера из вариационного начала можно брать любую линейную комбинацию функций $\omega_1, \dots, \omega_s$.

Чтобы доказать это, мы покажем сперва справедливость равенств

$$\left. \begin{aligned} \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau &= 0 \quad (i \neq j), \\ \int \bar{\omega}_1 L \omega_1 d\tau &= \int \bar{\omega}_2 L \omega_2 d\tau = \dots = \int \bar{\omega}_s L \omega_s d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

из которых следует, что матрица

$$L_{ji} = \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau \quad (i, j = 1, 2, \dots, s) \quad (48)$$

пропорциональна единичной матрице **).

Если L — симметричный оператор, то функции

$$\xi_j = L \omega_j$$

*) Унитарной называется матрица, обладающая тем свойством, что матрица обратной подстановки получается из данной заменой строк на столбцы и переходом к сопряженным величинам, т. е.

$$(P^a)_{ij}^{-1} = \bar{P}_{ji}^a.$$

Частным случаем унитарной матрицы является матрица ортогональной подстановки с вещественными коэффициентами.

**) См., например: E. Wigner, Zs. Phys. 43, 624 (1927), формула (7a).

претерпевают при перестановке P^a такую же подстановку, что и сами ω_j , а именно

$$\xi'_i = P^a \xi_i = \sum_{l=1}^s P_{li}^a \xi_l.$$

Если матрица P^a унитарна, то величины $\eta_j = \bar{\omega}_j$ претерпевают подстановку

$$\eta'_j = \sum_{k=1}^s (P^a)^{-1}_{jk} \eta_k.$$

Составим произведение $\eta'_j \xi'_i$ и вычислим среднее значение этого произведения по всем $N!$ перестановкам. В теории групп доказывается равенство *)

$$\frac{1}{N!} \sum_a (P^a)^{-1}_{jk} P_{li}^{(a)} = \frac{1}{s} \delta_{ij} \delta_{kl},$$

из которого следует, что искомое среднее равно

$$\frac{1}{N!} \sum_a \eta'_j \xi'_i = \frac{1}{s} \delta_{ij} \sum_{k=1}^s \eta_k \xi_k.$$

Интегрируя это выражение по всему конфигурационному пространству и принимая во внимание, что

$$\int \eta'_j \xi'_i d\tau = \int \eta_j \xi_i d\tau = \int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau,$$

получим

$$\int \bar{\omega}_j L \omega_i d\tau = \delta_{ij} \frac{1}{s} \sum_{k=1}^s \int \bar{\omega}_k L \omega_k d\tau, \quad (49)$$

откуда непосредственно следует равенство (47).

Теперь уже легко убедиться в справедливости нашего утверждения. В самом деле, если мы подставим выражение для Ω в формулу (46), то как в числителе, так и в знаменателе постоянные α_i войдут только в комбинации

$$|\alpha_1|^2 + |\alpha_2|^2 + \dots + |\alpha_s|^2,$$

а это выражение в дроби сократится.

Наша задача состоит теперь в следующем. Мы должны построить из функций $\psi_i(x_k)$ от координат одного электрона такое выражение, которое обладало бы по отношению к перестановкам электронов такими же свойствами, как линейная комбинация функций $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_s$, принадлежащих одному терму. Построенное таким образом выражение нужно затем подставить в вариационное начало.

Как было показано в цитированных выше работах Гейтлера и Валлера и Хартри, в одном весьма важном частном случае можно написать соответствующее выражение в виде произведения двух определителей. По терминологии Гейтлера, этот частный случай может быть характеризован тем, что рассматриваемый терм принадлежит к «вполне вырожденной системе термов» (vollständig ausgeartetes Termsystem).

Для пояснения изложенного в этом параграфе рассмотрим в качестве примера атом лития. Мы предположим, что из трех электронов два находятся на одной и той же орбите. Так как каждая орбита описывается

*) См. S p e i s e r, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung, теорема 144.

своей волновой функцией, то у нас будет две функции $\psi_1(x)$ и $\psi_2(x)$. Из этих двух функций можно составить три произведения

$$\begin{aligned}\psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\psi_2(x_1), \\ \psi_1(x_3)\psi_1(x_1)\psi_2(x_2), \\ \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_2(x_3),\end{aligned}$$

из которых, в свою очередь, можно составить три линейные комбинации

$$\begin{aligned}\omega &= \psi_1(x_2)\psi_1(x_3)\psi_2(x_1) + \psi_1(x_3)\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_1(x_2)\psi_2(x_3), \\ \omega_1 &= -\psi_1(x_3) \begin{vmatrix} \psi_1(x_1)\psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2)\psi_2(x_2) \end{vmatrix}, \\ \omega_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1(x_2) \begin{vmatrix} \psi_1(x_3)\psi_2(x_2) \\ \psi_1(x_1)\psi_2(x_1) \end{vmatrix} + \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_1(x_1) \begin{vmatrix} \psi_1(x_3)\psi_2(x_3) \\ \psi_1(x_2)\psi_2(x_2) \end{vmatrix};\end{aligned}$$

функция ω симметрична относительно всех трех электронов и соответствующий терм запрещен принципом Паули; функции ω_1 и ω_2 относятся к одному и тому же терму. Подстановки, которые они претерпевают при перестановках электронов, дают следующее неприводимое ортогонально-унитарное представление группы перестановок:

$$\begin{aligned}P^{(23)} &= \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, \quad P^{(31)} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, \quad P^{(12)} = \begin{Bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}, \\ P^{(123)} &= \begin{Bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, \quad P^{(213)} = \begin{Bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{Bmatrix}, \quad E = \begin{Bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Bmatrix}.\end{aligned}$$

Из общей теории вытекают равенства

$$\int \bar{\omega}_1 L \omega_2 d\tau = 0, \quad \int \bar{\omega}_1 L \omega_1 d\tau = \int \bar{\omega}_2 L \omega_2 d\tau,$$

которые в рассматриваемом простом случае можно проверить и непосредственно.

На нашем примере мы видим, что хотя одному терму соответствует не одна, а несколько (у нас две) функций, тем не менее, в вариационном начале достаточно взять одну, и притом любую, комбинацию этих функций. Для атома лития мы можем взять, например, произведение определителей $\Psi = -\omega_1$:

$$\Psi = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1)\psi_2(x_1) \\ \psi_1(x_2)\psi_2(x_2) \end{vmatrix} \psi_1(x_3)$$

(здесь $\psi_1(x_3)$ рассматривается как определитель первого порядка).

6. ВЫВОД ОБОБЩЕННЫХ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ

Мы займемся здесь выводом из вариационного начала уравнений для волновых функций, описывающих отдельные орбиты, причем ограничимся тем случаем, когда волновая функция в конфигурационном пространстве может быть представлена в виде произведения двух определителей.

Мы положим

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2, \quad (50)$$

$$\Psi_1 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \dots & \psi_q(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \dots & \psi_q(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_q) & \psi_2(x_q) & \dots & \psi_q(x_q) \end{vmatrix}, \quad (51)$$

$$\Psi_2 = \begin{vmatrix} \psi_1(x_{q+1}) & \psi_2(x_{q+1}) & \dots & \psi_q(x_{q+1}) \\ \psi_1(x_{q+2}) & \psi_2(x_{q+2}) & \dots & \psi_q(x_{q+2}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_{q+p}) & \psi_2(x_{q+p}) & \dots & \psi_q(x_{q+p}) \end{vmatrix}. \quad (51^*)$$

Здесь $q + p = N$ — число электронов; для определенности мы будем считать, что $q > p$. Функцией Ψ описывается такое состояние атома, в котором встречаются q различных орбит, из которых p заняты двумя электронами каждая.

Не нарушая общности, мы можем предположить, что функции

$$\psi_1(x), \psi_2(x), \dots, \psi_q(x)$$

ортогональны между собой и нормированы. В самом деле, если мы заменим первые p функций их линейными комбинациями, то определители получат только постоянные множители. Комбинации мы можем выбрать так, чтобы новые функции были между собой ортогональны и нормированы. Далее, мы можем, оставляя эти новые p функций без изменения, заменить остальные функции $\psi_{p+1}, \dots, \psi_q$ такими линейными комбинациями всех функций ψ_1, \dots, ψ_q , которые были бы нормированы и ортогональны как между собой, так и с первыми p функциями ψ_1, \dots, ψ_p . В результате все функции будут ортогональны и нормированы. При этом остается еще произвольной унитарная подстановка над первыми p функциями в отдельности и такая же подстановка над последними $q - p$ функциями в отдельности.

Чтобы удобнее производить вычисления с определителями, мы введем величины

$$\varepsilon_{(\alpha)} = \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_q}, \quad (52)$$

равные ± 1 , когда все значки $\alpha_1, \dots, \alpha_q$ различны между собой и образуют четную перестановку чисел $1, 2, \dots, q$, равные -1 для нечетной перестановки и равные нулю, когда среди значков $\alpha_1, \dots, \alpha_q$ встречаются одинаковые. Определитель Ψ_1 напишется тогда как

$$\Psi_1 = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_q} \psi_{\alpha_1}(x_1) \psi_{\alpha_2}(x_2) \dots \psi_{\alpha_q}(x_q). \quad (53)$$

Оператор энергии L для задачи N тел написан выше [формула (3)]. Мы разобьем его на три слагаемых. К первому слагаемому L_1 мы отнесем все те члены, которые зависят только от координат x_1 до x_q . Ко второму слагаемому L_2 — те, которые зависят от x_{q+1} до x_{q+p} , и к третьему слагаемому L_{12} — остальные члены. Мы получим

$$L = L_1 + L_2 + L_{12}, \quad (54)$$

$$L_1 = \sum_{k=1}^q H_k + \sum_{i>k=1}^q \frac{1}{r_{ik}}, \quad (55)$$

$$L_2 = \sum_{h=q+1}^{q+p} H_h + \sum_{i>h=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ih}}, \quad (56)$$

$$L_{12} = \sum_{i=1}^q \sum_{h=q+1}^{q+p} \frac{1}{r_{ih}}. \quad (57)$$

Вариация интеграла

$$\delta I = \int \delta \bar{\Psi} (L - E) \Psi d\tau$$

будет равна

$$\delta I = \int \int \delta (\bar{\Psi}_1 \bar{\Psi}_2) (L_1 + L_2 + L_{12} - E) \Psi_1 \Psi_2 d\tau_1 d\tau_2, \quad (58)$$

где

$$d\tau_1 = dx_1 dx_2 \dots dx_q,$$

$$d\tau_2 = dx_{q+1} dx_{q+2} \dots dx_{p+q}.$$

Мы положим для краткости

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 d\tau_1, & A_2 &= \int \bar{\Psi}_2 \Psi_2 d\tau_2, \\ B_1 &= \int \bar{\Psi}_1 L_1 \Psi_1 d\tau_1, & B_2 &= \int \bar{\Psi}_2 L_2 \Psi_2 d\tau_2, \\ F_1 &= \int \bar{\Psi}_1 L_{12} \Psi_1 d\tau_1, & F_2 &= \int \bar{\Psi}_2 L_{12} \Psi_2 d\tau_2. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Величины A_i и B_i — постоянные, а F_i — функции координат. С этими обозначениями вариация запишется так:

$$\delta I = \int \delta \bar{\Psi}_1 [A_2 (L_1 - E) + B_2 + F_2] \Psi_1 d\tau_1 + \int \delta \bar{\Psi}_2 [A_1 (L_2 - E) + B_1 + F_1] \Psi_2 d\tau_2. \quad (60)$$

Мы должны теперь вычислить входящие сюда интегралы. Мы начнем с вычисления следующего интеграла:

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 dx_4 \dots dx_q.$$

Он будет равен

$$\begin{aligned} \int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 \dots dx_q &= \\ &= \sum_{(\alpha)} \sum_{(\alpha')} \varepsilon_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha')} \bar{\psi}_{\alpha_1} (x_1) \bar{\psi}_{\alpha_2} (x_2) \psi_{\alpha'_1} (x_1) \psi_{\alpha'_2} (x_2) \delta_{\alpha_3 \alpha'_3} \dots \delta_{\alpha_q \alpha'_q} \end{aligned}$$

так как ψ_i ортогональны и нормированы. Суммирование по α' дает

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 \dots dx_q = \sum_{(\alpha)} \varepsilon_{(\alpha)} \bar{\psi}_{\alpha_1} (x_1) \psi_{\alpha_2} (x_2) \begin{vmatrix} \psi_1 (x_1) \dots \psi_q (x_1) \\ \psi_1 (x_2) \dots \psi_q (x_2) \\ \delta_{\alpha_3 1} \dots \delta_{\alpha_3 q} \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \delta_{\alpha_q 1} \dots \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix}.$$

Выражение под знаком суммы не меняется при любой перестановке значков α_3 до α_q , поэтому суммирование по этим значкам дает $(q-2)!$ одинаковых членов. Далее

$$\varepsilon_{(\alpha)} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_q(x_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \delta_{\alpha_q 1} & \dots & \delta_{\alpha_q q} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \delta_{11} & \dots & \delta_{1q} \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_2) & \dots & \psi_q(x_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(x_q) & \dots & \psi_q(x_q) \\ \delta_{q1} & \dots & \delta_{qq} \end{vmatrix} \begin{matrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_q \end{matrix}.$$

Здесь $\psi_1(x_1) \dots \psi_q(x_1)$ образуют строку номер α_1 , а $\psi_1(x_2) \dots \psi_q(x_2)$ — строку номер α_2 . Этот определитель равен

$$\begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_1) \\ \psi_{\alpha_1}(x_2) & \psi_{\alpha_2}(x_2) \end{vmatrix}.$$

Если мы обозначим значки суммирования буквами i и k вместо α_1 и α_2 , то искомый интеграл напишется в виде

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 \dots dx_q = (q-2)! \sum_{i,k=1}^q \bar{\Psi}_i(x_1) \bar{\Psi}_k(x_2) [\Psi_i(x_1) \Psi_k(x_2) - \Psi_k(x_1) \Psi_i(x_2)]. \quad (61)$$

Мы положим

$$\left. \begin{aligned} \rho_1(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^q \bar{\Psi}_i(x_1) \Psi_i(x_2) = \overline{\rho_1(x_2, x_1)}, \\ \rho_1(x) &= \rho_1(x, x). \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Тогда

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_3 \dots dx_q = (q-2)! [\rho_1(x_1) \rho_1(x_2) - |\rho_1(x_1, x_2)|^2]. \quad (63)$$

При помощи этой формулы интегралы (59) вычисляются без особого труда. Мы имеем

$$\int \rho_1(x) dx = q, \quad \int |\rho_1(x_1, x_2)|^2 dx_2 = \rho_1(x_1), \quad (64)$$

откуда

$$\int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_2 \dots dx_q = (q-1)! \rho_1(x_1), \quad (65)$$

$$A_i = \int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 dx_1 \dots dx_q = q! \quad (66)$$

Интеграл B_1 равен

$$B_1 = \int \bar{\Psi}_1 L_1 \Psi_1 d\tau = \sum_{k=1}^q \int \bar{\Psi}_1 H_k \Psi_1 d\tau_1 + \sum_{i>k=1}^q \int \bar{\Psi}_1 \frac{1}{r_{ik}} \Psi_1 d\tau_1.$$

Так как выражение $\bar{\Psi}_1 \Psi_1$ симметрично относительно всех координат x_1, x_2, \dots, x_q , то все $\frac{1}{2} q(q-1)$ членов двойной суммы между собой равны; точно так же все q членов простой суммы тоже равны между собой. Таким образом,

$$[B_1 = q \int \bar{\Psi}_1 H_1 \Psi_1 d\tau_1 + \frac{1}{2} q(q-1) \int \bar{\Psi}_1 \frac{1}{r_{12}} \Psi_1 d\tau_1.]$$

Интегрирование по x_2 до x_q в первом интеграле и по x_3 до x_q во втором интеграле выполняется при помощи только что выведенных формул; в результате получается

$$B_1 = q! E_1, \quad (67)$$

где

$$E_1 = \sum_{k=1}^q H_{kk} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_1(x_1) \rho_2(x_2) - |\rho_1(x_1, x_2)|^2}{r_{12}} dx_1 dx_2, \quad (68)$$

где по формуле (17)

$$H_{ik} = \int \bar{\psi}_i(x) H \psi_k(x) dx.$$

Интеграл F_1 может быть записан в виде

$$F_1 = q! \sum_{k=q+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k), \quad (69)$$

где

$$V^{(1)}(x_k) = \frac{1}{q!} \sum_{i=1}^q \int \bar{\Psi}_1 \Psi_1 \frac{1}{r_{ik}} d\tau_1. \quad (70)$$

В последней сумме все члены между собой равны. Применяя формулу (65), получим

$$V^{(1)}(x_k) = \int \frac{\rho_1(x_1)}{r_{1k}} dx_1 = \sum_{i=1}^q G_{ii}(x_k), \quad (71)$$

где

$$G_{ik}(x) = \int \frac{\bar{\psi}_i(x') \psi_k(x')}{r} dx'. \quad (72)$$

Значения A_2 , B_2 и F_2 получаются без вычислений из найденных значений A_1 , B_1 и F_1 . Аналогично формулам (62), (68) и (71) полагаем

$$\left. \begin{aligned} \rho_2(x_1, x_2) &= \sum_{i=1}^p \bar{\psi}_i(x_1) \psi_i(x_2) = \overline{\rho_2(x_2, x_1)}, \\ \rho_2(x) &= \rho_2(x, x), \end{aligned} \right\} \quad (62^*)$$

$$E_2 = \sum_{k=1}^p H_{kk} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(x_1) \rho_2(x_2) - |\rho_2(x_1, x_2)|^2}{r_{12}} dx_1 dx_2, \quad (68^*)$$

$$V^{(2)}(x_k) = \int \frac{\rho_2(x_1)}{r_{1k}} dx_1 = \sum_{i=1}^p G_{ii}(x_k) \quad (71^*)$$

и получаем

$$\left. \begin{aligned} A_2 &= p!, \quad B_2 = p! E_2, \\ F_2 &= p! \sum_{k=1}^q V^{(2)}(x_k). \end{aligned} \right\} \quad (73)$$

Подстановка найденных значений интегралов (59) в выражение (60) дает

$$\delta I = p! \int \delta \bar{\Psi}_1 \left[L_1 - E + E_2 + \sum_{k=1}^q V^{(2)}(x_k) \right] \Psi_1 d\tau_1 + q! \int \delta \bar{\Psi}_2 \left[L_2 - E + E_1 + \sum_{k=p+1}^{q+p} V^{(1)}(x_k) \right] \Psi_2 d\tau_2. \quad (74)$$

Вычисление интегралов, входящих в эту формулу для δI , может быть выполнено аналогично предыдущим вычислениям при помощи разложения определителя по формуле (53). Мы приведем здесь только результаты. Мы положим

$$E_{12} = \int \int \frac{\rho_1(x_1) \rho_2(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2 \quad (75)$$

и введем величины

$$\left. \begin{aligned} V_{ki}^{(s)} &= \int \bar{\Psi}_k(x) V^{(s)}(x) \Psi_i(x) dx = \int \int \bar{\Psi}_k(x_1) \Psi_i(x_1) \frac{\rho_s(x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2, \\ T_{ki}^{(s)} &= \int \int \bar{\Psi}_k(x_2) \Psi_i(x_1) \frac{\rho_s(x_1, x_2)}{r_{12}} dx_1 dx_2, \\ U_{ki}^{(s)} &= V_{ki}^{(s)} - T_{ki}^{(s)}, \end{aligned} \right\} \quad (76)$$

где

$$s = 1, 2.$$

Величины $V_{ki}^{(s)}$, $T_{ki}^{(s)}$, $U_{ki}^{(s)}$ представляют дефинитные (положительные) эрмитовы матрицы. Величины $V_{ki}^{(s)}$ и $T_{ki}^{(s)}$ выражаются через введенные в § 3, формула (18), элементы матрицы $(ik|G|lm)$ следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} V_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^q (kl|G|il), & V_{ki}^{(2)} &= \sum_{l=1}^p (kl|G|il), \\ T_{ki}^{(1)} &= \sum_{l=1}^q (kl|G|li), & T_{ki}^{(2)} &= \sum_{l=1}^p (kl|G|li). \end{aligned} \right\} \quad (77)$$

Величины E_1 , E_2 и E_{12} выражаются, в свою очередь, через $V_{kk}^{(s)}$ и $U_{kk}^{(s)}$:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= \sum_{k=1}^q \left(H_{kk} + \frac{1}{2} U_{kk}^{(1)} \right), \\ E_2 &= \sum_{k=1}^q \left(H_{kk} + \frac{1}{2} U_{kk}^{(2)} \right), & E_{12} &= \sum_{k=1}^q V_{kk}^{(2)} = \sum_{k=1}^p V_{kk}^{(1)}. \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

Через эти величины выражаются интегралы, входящие в формулу (74), а именно

$$\int \delta \bar{\Psi}_1 \Psi_1 d\tau_1 = q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \Psi_i(x) dx, \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \int \delta \bar{\Psi}_1 \sum_{k=1}^q (H_k + V^{(2)}(x_k)) \Psi_1 d\tau_1 &= \\ &= q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \left[H + V^{(2)}(x) + \sum_{k=1}^q H_{kk} + E_{12} \right] \Psi_i(x) dx - \\ &\quad - q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \sum_{k=1}^q (H_{ki} + V_{ki}^{(2)}) \Psi_k(x) dx, \end{aligned} \quad (80)$$

$$\sum_{i>k=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_1 \frac{1}{r_{ik}} \Psi_1 d\tau_1 = q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \left[V^{(1)}(x) + E_1 - \sum_{k=1}^q H_{kk} \right] \Psi_i(x) dx -$$

$$- q! \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \sum_{k=1}^q \left[G_{ki}(x) + U_{ki}^{(1)} \right] \Psi_k(x) dx. \quad (81)$$

Подстановка этих выражений в δI дает

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{p!q!} \delta I = & \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) [H + V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x) + \\ & + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \Psi_i(x) dx - \\ & - \sum_{i=1}^q \int \delta \bar{\Psi}_i(x) \sum_{k=1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + V_{ki}^{(2)} + U_{ki}^{(1)}] \Psi_k(x) dx + \\ & + \sum_{i=1}^p \delta \bar{\Psi}_i(x) [H + V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x) + E_1 + E_2 + E_1 - E] \Psi_i(x) dx - \\ & - \sum_{i=1}^p \delta \bar{\Psi}_i(x) \sum_{k=1}^p [G_{ki}(x) + H_{ki} + V_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)}] \Psi_k(x) dx. \end{aligned} \right\} \quad (82)$$

Здесь нужно приравнять нулю коэффициенты при независимых вариациях $\delta \bar{\Psi}_i(x)$, причем нужно иметь в виду, что для $i=1, 2, \dots, p$ величина $\delta \bar{\Psi}_i(x)$ встречается в выражении δI два раза, а для $i=p+1, \dots, q$ — только один раз.

Для значений $i=1, 2, \dots, p$ получается

$$2[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \Psi_i(x) -$$

$$- \sum_{k=1}^p [2G_{ki}(x) + 2H_{ki} + U_{ki} + V_{ki}] \Psi_k(x) -$$

$$- \sum_{k=p+1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}] \Psi_k(x) = 0, \quad (83)$$

а для $i=p+1, \dots, q$

$$[H + V(x) + E_1 + E_2 + E_{12} - E] \Psi_i(x) -$$

$$- \sum_{k=1}^q [G_{ki}(x) + H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}] \Psi_k(x) = 0. \quad (84)$$

Здесь положено для краткости

$$V(x) = V^{(1)}(x) + V^{(2)}(x), \quad (85)$$

$$\left. \begin{aligned} V_{ki} &= V_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)}, \\ U_{ki} &= U_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)}. \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

Умножим уравнение (83) на $\bar{\psi}_l(x)$ ($l=1, 2, \dots, p$) и проинтегрируем. Если мы примем во внимание соотношения (70) и (77), а также ортогональность функций $\psi_i(x)$, то получим для $l \neq i$ тождество, а для $l=i$ соотношение

$$E = E_1 + E_2 + E_{12}. \quad (87)$$

Тот же результат мы получили бы, если бы умножили уравнение (84) на $\bar{\psi}_l(x)$ ($l=p+1, \dots, q$) и проинтегрировали его.

Если же мы умножим выражение (83) на одну из функций $\bar{\psi}_{p+1}, \dots, \bar{\psi}_q$ или (84) на $\bar{\psi}_1, \dots, \bar{\psi}_p$ и проинтегрируем, то получим

$$H_{ki} + V_{ki}^{(1)} + U_{ki}^{(2)} = 0. \quad (88)$$

Можно проверить, что здесь так же, как и в случае уравнения Хартри, имеет место соотношение

$$E = \frac{\int \bar{\Psi} L \Psi d\tau}{\int \bar{\Psi} \Psi d\tau}. \quad (89)$$

7. ИССЛЕДОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ И НОВАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВАРИАЦИОННОГО НАЧАЛА

Рассмотрим полученную систему уравнений (83) и (84). Положим

$$\lambda_{ki} = 2H_{ki} + U_{ki} + V_{ki} \quad (i \text{ или } k = 1, 2, \dots, p), \quad (90)$$

$$\lambda_{ki} = H_{ki} + U_{ki}^{(1)} + V_{ki}^{(2)} \quad (i \text{ или } k = p+1, \dots, q),$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= 2 & (k = 1, 2, \dots, p), \\ \varepsilon_k &= 1 & (k = p+1, \dots, q). \end{aligned} \quad (91)$$

(Для $i=1, 2, \dots, p$ и $k=p+1, \dots, q$ оба определения величин λ_{ki} совпадают вследствие соотношения (88).)

Уравнения (83) и (84) могут быть тогда написаны в виде

$$\left. \begin{aligned} 2[H + V(x)]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^q \varepsilon_k G_{ki}(x)\psi_k(x) &= \\ &= \sum_{k=1}^q \lambda_{ki}\psi_k(x) \quad (i=1, 2, \dots, p), \\ [H + V(x)]\psi_i(x) - \sum_{k=1}^q G_{ki}(x)\psi_k(x) &= \\ &= \sum_{k=1}^q \lambda_{ki}\psi_k(x) \quad (i=p+1, \dots, q). \end{aligned} \right\} \quad (92)$$

Если отбросить здесь все члены, для которых $i \neq k$, то получатся уравнения Хартри (29). Члены с неодинаковыми значками представляют, таким образом, квантовый обмен, который не принят во внимание в уравнениях Хартри. Эти недиагональные члены ($i \neq k$), вообще говоря, малы по сравнению с диагональными ($i = k$).

Характерное для теории Хартри обстоятельство, что из полной потенциальной энергии $V(x)$ вычитается действие $G_{ii}(x)$ электрона на самого себя, имеет место также и здесь.

Наши уравнения (92) могут быть выведены, подобно уравнениям (29), из трехмерного вариационного начала. Варьируемый интеграл имеет вид

$$W = \sum_{i=1}^q \int \bar{\psi}_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(x) \rho_1(x') - |\rho_1(x, x')|^2}{r} dx dx' + \\ + \sum_{i=1}^p \int \bar{\psi}_i H \psi_i dx + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(x) \rho_2(x') - |\rho_2(x, x')|^2}{r} dx dx' + \\ + \iint \frac{\rho_1(x) \rho_2(x')}{r} dx dx'. \quad (93)$$

Вариация производится при добавочных условиях

$$\int \bar{\psi}_i(x) \psi_k(x) dx = \delta_{ik}. \quad (94)$$

Величины λ_{ki} , образующие эрмитову матрицу, входят в уравнения как лагранжевы множители. Выражение (93) представляет энергию атома, так как оно равно

$$W = E_1 + E_2 + E_{12} = E. \quad (95)$$

Подобно тому, как мы это делали раньше, в § 4, мы можем рассматривать коэффициенты в уравнениях (92) как величины заданные, тогда эти уравнения будут представлять самосопряженную линейную систему. Эта система может быть получена из вариации интеграла

$$W^* = \int \left[\sum_{i=1}^q \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i, k=1}^q G_{ki} \bar{\psi}_i \psi_k \right] dx + \\ + \int \left[\sum_{i=1}^p \bar{\psi}_i (H + V) \psi_i - \sum_{i, k=1}^p G_{ki} \bar{\psi}_i \psi_k \right] dx \quad (96)$$

при прежних добавочных условиях (94).

Значение варьируемого интеграла не совпадает теперь с энергией, а равно

$$W^* = 2E - \sum_{i=1}^p H_{ii} - \sum_{i=1}^q H_{ii} = \sum_{i=1}^q \lambda_{ii}. \quad (97)$$

Наши формулы, а в частности выражение (93) для энергии, допускают следующее толкование. Электроны в атоме распадаются на два роя, из которых первый содержит q , а второй p электронов ($q + p = N$). Электроны, принадлежащие к одному и тому же рою, удовлетворяют принципу Паули в узком смысле (т. е. не принимая во внимание спин). В выражении (93) для энергии первый двукратный объемный интеграл представляет энергию взаимодействия электронов первого роя, а второй интеграл — энергию второго роя; последний двукратный интеграл представляет взаимную потенциальную энергию электронов первого и второго роев. Характерно то, что в первых двух двукратных интегралах подынтегральная функция обращается в нуль при $x = x'$. Наши выражения для энергии взаимодействия электронов представляют большое сходство с теми, которые были выведены Иорданом по способу вторичного квантования *).

Численное решение нашей системы уравнений может быть выполнено путем последовательных приближений.

*) См., например, обзорную статью Иордана в Phys. Zs. 30, 700 (1929).

Если ввести предположение о сферической симметрии, то уравнения сильно упростятся *). Решение наших уравнений для случая сферической симметрии, вероятно, немногим сложнее решения соответствующих уравнений Хартри; результат же должен получиться значительно более точным.

8. ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

После того как получены функции ψ_i , можно вычислить частоты и интенсивности спектральных линий. Уровни энергии вычисляются по формуле (93), причем нужно иметь в виду, что эта формула дает не величину терма, а полную энергию атома; чтобы получить величину терма, нужно из энергии атома в данном состоянии вычесть энергию ионизованного атома.

Чтобы получить интенсивность, нужно вычислить интеграл

$$(E|f|E') = \frac{1}{p!q!} \int \bar{\Psi} \sum_{k=1}^N f(x_k) \Psi' d\tau, \quad (98)$$

где

$$f(x_k) = x_k, y_k, z_k.$$

Фундаментальные функции $\psi_i(x)$ для уровня E мы обозначим подробнее символом

$$\psi_i(x, E).$$

Волновую функцию для всего атома в состоянии E мы обозначаем по-прежнему через Ψ , а ту же функцию для состояния E' — через Ψ' . Если мы положим для краткости

$$\left. \begin{aligned} a_{ik} &= \int \bar{\psi}_i(x, E) \psi_k(x, E') dx, \\ f_{ik} &= \int \bar{\psi}_i(x, E) f(x) \psi_k(x, E') dx, \end{aligned} \right\} \quad (99)$$

то величина $(E|f|E')$ будет равна

$$(E|f|E') = \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1p} \\ a_{21} & \dots & a_{2p} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{p1} & \dots & a_{pp} \end{vmatrix} \sum_{k=1}^q \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1q} \\ \dots & \dots & \dots \\ f_{k1} & \dots & f_{kq} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{q1} & \dots & a_{qq} \end{vmatrix} +$$

$$+ \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1q} \\ a_{21} & \dots & a_{2q} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{q1} & \dots & a_{qq} \end{vmatrix} \sum_{k=1}^p \begin{vmatrix} a_{11} & \dots & a_{1p} \\ \dots & \dots & \dots \\ f_{k1} & \dots & f_{kp} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{p1} & \dots & a_{pp} \end{vmatrix}. \quad (100)$$

Здесь элементы f_{k1}, f_{k2}, \dots , образуют строку номер k .

Мы покажем, что в случае одного валентного электрона это выражение для элемента матрицы $(E|f|E')$ приближенно равно обычному выражению, получаемому из решения уравнения Шрёдингера для одного электрона.

*) Подробный вывод уравнений со сферической симметрией для атома натрия ($N=11$) будет дан в отдельной статье.

В этом случае нужно положить $q = p + 1$. Функции $\psi_i(x, E)$ для значков i , равных $1, 2, \dots, p$, мало отличаются от соответствующих функций $\psi_i(x, E')$, так как переход внешнего электрона на другую орбиту сравнительно мало влияет на внутренние электроны. Отсюда следует, что для $i, k = 1, 2, \dots, p$ величины a_{ki} приближенно равны δ_{ik} . Функция же $\psi_q(x, E)$, относящаяся к валентному электрону в состоянии E , будет приближенно ортогональна не только $\psi_i(x, E')$ при $i = 1, 2, \dots, p$, но и функции $\psi_q(x, E')$, соответствующей валентному электрону в состоянии E' . В самом деле, если считать поле от внутренних электронов неизменным, то $\psi_q(x, E)$ и $\psi_q(x, E')$ будут приближенно равны фундаментальным функциям шрёдингеровского оператора энергии валентного электрона, относящимся к разным характеристическим числам. Отсюда следует, что величины a_{qq} , а также $a_{1q}, \dots, a_{q-1, q}$ и $a_{q1}, \dots, a_{q, q-1}$ будут малыми. Единственный же член в выражении для $(E | f | E')$, не содержащий малых множителей, равен

$$f_{qq} = \int \bar{\psi}_q(x, E) f(x) \psi_q(x, E') dx, \quad (101)$$

т. е. обычному выражению для элемента матрицы.

В некоторых случаях отклонение $(E | f | E')$ от его приближенного значения (101) может оказаться довольно заметным. Это отклонение можно приписать влиянию перегруппировки внутренних электронов.