

Л. Гомбаш

**ПРОБЛЕМА
МНОГИХ ЧАСТИЦ
В КВАНТОВОЙ
МЕХАНИКЕ**

П. Гомбаш

**ПРОБЛЕМА
МНОГИХ ЧАСТИЦ
В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ**

(Теория и методы решения)

Перевод с немецкого

Н. Е. БАРАБАНОВОЙ и В. Н. ЛУКАШЕВА

Под редакцией

Я. А. СМОРОДИНСКОГО

И*Л

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва, 1952

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Обычные элементарные руководства по квантовой механике ограничиваются изложением основных задач, сводящихся к решению уравнения для одной заряженной частицы (типа задачи об атоме водорода), оставляя в стороне большую область вычислительных методов, связанных с исследованием поведения систем, состоящих из нескольких электронов. В то же время этому кругу вопросов было посвящено большое число исследований, и многие из полученных результатов оказываются весьма существенными для понимания строения вещества.

Поэтому для широкого круга физиков и химиков, научных работников и студентов окажется весьма полезной книга, в которой эти вопросы были бы изложены, с одной стороны, в сравнительно доступном виде, а с другой стороны, достаточно широко и полно.

Предлагаемый советскому читателю в переводе труд известного венгерского физика П. Гомбаша и представляет собой книгу такого рода, не требующую большой предварительной подготовки у читателей.

Книга состоит из двух частей, примерно одинаковых по объему.

Первая часть, посвященная общей теории систем многих частиц, содержит общие основы квантовой механики систем из нескольких электронов, включая квантовую статистику и несколько формальное изложение метода вторичного квантования. В этой части наиболее интересно изложение теории иона молекулярного водорода и взаимодействие атомов гелия между собой. Эти вопросы обычно не затрагиваются в руководствах по квантовой механике.

Вторая часть посвящена изложению основных методов теории. Здесь читатель может ознакомиться с различными примерами конкретных расчетов, связанных с системами, состоящими из многих электронов. Однако автор не стремился дать исчерпывающее

изложение существующих методов, так как цель, которую он перед собой ставил, было ввести читателя в круг задач теории многих частиц¹⁾. В качестве такого введения книга будет несомненно полезна советским читателям.

Я. Смородинский.

¹⁾ Более подробные сведения о методах расчета атомов и в частности изложение одного из наиболее мощных методов, развитых академиком В. А. Фоком, читатель найдет в статье В. А. Фока в сборнике, посвященном 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, изданном Академией наук СССР. Статистические методы весьма полно изложены в ранее изданном переводе монографии автора настоящей книги «Статистическая теория атома».

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Цель настоящей книги — дать читателю возможность с помощью наиболее простого математического аппарата и в наиболее простой форме познакомиться с современной квантовой теорией многих частиц и особенно с методами ее решения. Эти методы играют очень важную роль в современном развитии теории атома. Исключая проблемы, связанные со строением ядра, теория многих частиц дает особенно хорошие результаты при определении энергетических уровней и распределения электронов в атомах и молекулах. Эти методы также используются для решения задач квантовой химии и следует ожидать, что при дальнейшем развитии теории приведут к новым важным результатам. Поэтому мне кажется целесообразным изложить введение в теорию и показать применение этих методов в связи с общими положениями квантовой теории многих частиц.

При работе над книгой я стремился изложить существо вопроса возможно более доходчиво, следуя стилю учебника, чтобы познакомить с этой важной областью теоретической физики не только изучающих теоретическую физику, но также студентов и научных работников, работающих в смежных областях и в первую очередь в области экспериментальной и технической физики, а также химии. По этой причине, а также для побуждения самостоятельной исследовательской деятельности важнейшие задачи везде изложены так, что читатель получает самое подробное представление о методе их решения. Необходимым предварительным пособием для изучения этой книги является любая учебник по квантовой механике, с основными положениями которой читателю нужно быть знакомым.

Выбор задач из неограниченной области квантовомеханических проблем зависел главным образом от того, насколько типичным является данный случай для методов решения задачи многих частиц. Центром очень обширного круга задач является определение собственных функций и собственных значений.

Книга состоит из двух частей.

В первой части обсуждается общая квантовомеханическая теория многих частиц; во второй части дается сжатое изложение методов решения задачи многих частиц и их применений. Первая часть состоит из шести глав. Гл. I, в которой рассмотрены основные положения теории, начинается с краткого обзора основ квантовой

механики. Далее следует изложение основных выводов квантовой теории относительно атома водорода и ионизованной молекулы водорода, результаты которой необходимы для теории атомов с большим порядковым номером и теории молекул. После этого излагаются основы квантовомеханической теории возмущений. В гл. II разбирается теория сложных систем. В гл. III и IV общая теория применяется к атомам и молекулам. В гл. V рассматриваются системы, состоящие из большого числа одинаковых частиц, и квантовые статистики Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака. В качестве приложения в этой главе изложены теории фотонного и электронного газов. В гл. VI излагается метод вторичного квантования, который используется для дальнейшего развития теории многих частиц. Эта глава значительно труднее остальных, и ее можно пропустить при первом чтении, так как она не необходима для понимания последующего.

Вторая часть книги состоит из гл. VII, VIII и IX. В гл. VII очень подробно рассмотрен вариационный метод решения и показано применение этого метода на большом числе примеров. В гл. VIII приведены краткие выводы метода самосогласованного поля Хартри, без учета электронного обмена, а также развитие этого метода Фоком на случай электронного обмена. В гл. IX дано сжатое изложение статистических методов для определения распределения электронов в атомах с большим числом электронов.

Важнейшие математические формулы, необходимые для решения рассматриваемых задач, даны в приложении в конце книги.

В книге не рассматривается релятивистская теория многих частиц, так же как и теория столкновений и находящаяся еще в стадии развития теория ядра, поскольку эти вопросы выходят за рамки книги. Не приводятся также никаких результатов из теории твердого тела, главным образом потому, что она не дает ничего принципиально нового для метода решения теории многих частиц, а сама представляет собой только область применения методов, разработанных во второй части книги.

В заключение я хочу поблагодарить двух моих сотрудников, доктора А. Конья и особенно доктора Т. А. Гоффмана, за весьма ценные указания; доктор Гоффман оказал мне большую помощь при обработке VI главы, а также § 14 и 46.

Большую услугу оказали мне доктор Гашпар, Митьян и Наран при выполнении рисунков.

П. Гомбаш.

Будапешт, октябрь 1949 г.

ВВЕДЕНИЕ

Проблему многих частиц в атомной физике, как и многие другие проблемы квантовой физики, можно решить только на основе современной квантовой механики. Старая квантовая теория Бора в применении к проблеме многих частиц оказалась совершенно несостоятельной, так как уже самая простая задача многих частиц — задача атома гелия, в поле ядра которого двигаются только два электрона, — приводила к непреодолимым трудностям. С помощью атомной теории Бора не удалось сконструировать такой модели атома гелия, которая позволила бы объяснить его свойства. Создание квантовой механики Де Бройлем, Гейзенбергом, Шредингером и Дираком резко изменило это положение. Квантовая физика стала развиваться на новой основе, что позволило создать замкнутую и непротиворечивую теорию многих частиц. Конечно, здесь нельзя претендовать на полное разрешение задачи, так же как и в известной задаче многих тел в астрономии. Всегда можно решить только специальные и важные для физики частные задачи, но и эти частные случаи требуют внимательного подхода и искусных математических приближений.

Теория многих частиц получила быстрое развитие на основе волновой механики Шредингера. К решению общих задач теории многих частиц можно приступить с помощью теории возмущений; при этом получаются результаты, имеющие фундаментальное значение. Так, например, для системы, состоящей из одинаковых частиц (такие системы занимают в природе особо важное место), из принципиальной неразличимости этих частиц вытекает новый вид взаимодействия, совершенно неизвестный в классической теории, — так называемое обменное взаимодействие частиц, которое имеет важное значение для объяснения химической связи. Для получения точных количественных результатов теория возмущений мало пригодна, так как этот прием не дает в общем случае достаточной сходимости.

Значительным успехом квантовой механики является создание методов решения некоторых задач теории многих частиц (в частности, для многоэлектронных задач), с помощью которых удается получить и количественные результаты. Среди этих методов первым можно назвать вариационный метод, с помощью которого

для легких атомов и некоторых простых молекул можно получить весьма удовлетворительные результаты. Например, этот метод позволил Хиллераасу получить данные для задачи гелия, полностью совпадающие с экспериментом. Другим очень важным методом является метод самосогласованного поля, разработанный Хартри и значительно усовершенствованный Фоком. Этим методом можно определить также и распределение электронов в тяжелых атомах, проводя, конечно, колоссальную вычислительную работу. Среди других методов для систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц, играет важную роль статистический метод, который исходит из статистической модели атома Томаса—Ферми. Эта модель в течение долгого времени совершенствовалась исследователями и была доведена до последовательной и законченной теории, свободной от недостатков прежних моделей, благодаря чему область применения ее стала гораздо шире, чем первоначальная теория Томаса—Ферми.

Кроме этих, так сказать, обычных квантовых теорий многих частиц, благодаря работам Иордана, Паули, Клейна, Вигнера, Дирака и Гейзенберга возник совершенно другой метод. Новый метод основывался на квантовании скалярной функции Шредингера Ψ , поэтому он получил название метода вторичного квантования. При вторичном квантовании частицы получаются из поля так же, как при квантовании электромагнитного поля получаются световые кванты. Эта обобщенная теория многих частиц, учитывающая также случаи возникновения и уничтожения частиц, имеет большое значение для некоторых актуальных задач теоретической физики, особенно для теории ядра.

ЧАСТЬ I

ОБЩАЯ ТЕОРИЯ

Глава I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

§ 1. Обзор наиболее важных понятий

Если в классической механике поведение макроскопической системы описывается с помощью обычных уравнений движения, то в волновой механике поведение атомных систем определяется с помощью уравнения Шредингера. Это уравнение для частицы с массой m имеет вид

$$\Delta\Psi - \frac{2m}{\hbar^2} U\Psi = -\frac{2im}{\hbar} \frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

где Δ — оператор Лапласа, U — потенциальная энергия частицы, Ψ — волновая функция, t — время, \hbar — постоянная Планка, деленная на 2π . Уравнение можно также записать в следующем виде:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U\right)\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t}.$$

Выражение, стоящее в скобках в левой части уравнения, нужно рассматривать как оператор, действующий на функцию Ψ . Этот оператор называется оператором Гамильтона, или гамильтонианом, и обозначается через H . С помощью последнего обозначения уравнение Шредингера можно записать короче:

$$H\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t}. \quad (1.1)$$

Оператор Гамильтона H можно формально получить из функции Гамильтона для частицы

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U,$$

где через p_x , p_y , p_z обозначены компоненты импульса по соответствующим координатным осям. Если их соответственно заменить операторами

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z},$$

то из функции H получается оператор Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U.$$

Этот формальный вывод уравнения Шредингера имеет, однако, глубокие основания и большую общность, т. е. справедлив не только для отдельной частицы, но также и для систем, состоящих из любого числа частиц.

Рассмотрим какую-нибудь сложную систему частиц с прямоугольными декартовыми координатами q_1, q_2, \dots, q_f и соответствующими компонентами импульсов p_1, p_2, \dots, p_f . Оператор Гамильтона этой системы получается формальной заменой в функции Гамильтона $H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f; t)$ компонент импульсов соответствующими операторами

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}.$$

Тогда для системы получается оператор Гамильтона

$$H = H \left(q_1, q_2, \dots, q_f; \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_f}; t \right), \quad (1.2)$$

а с помощью этого оператора уравнение Шредингера можно записать в виде (1.1).

Этот формальный вывод оператора Гамильтона и уравнения Шредингера справедлив не только в случае прямоугольной декартовой системы координат, но также и в случае обобщенных координат, если только функция Гамильтона «симметризована», т. е. встречающиеся произведения, например, в виде qp^2 заменены симметричными: pqr или $(qp^2 + p^2q)/2$ и т. д. (см., например, [1]).

Если во временное уравнение Шредингера (1.1) функцию Ψ подставить в виде

$$\Psi = \psi e^{-(i/\hbar)Et}, \quad (1.3)$$

где E — энергия системы, а ψ — функция, зависящая только от координат, то получается уравнение, не зависящее от времени,

$$H\psi = E\psi, \quad (1.4)$$

которое содержит в качестве независимых переменных только координаты. Это не зависящее от времени уравнение Шредингера определяет стационарные состояния системы.

Физические свойства системы могут быть вычислены с помощью волновой функции Ψ . Например, $\Psi^* \Psi d\tau$ определяет вероятность того, что система находится в элементе $d\tau$ конфигурационного пространства f измерений. В силу того, что система с до-

стоверностью находится где-нибудь в пространстве, имеем

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1, \quad (1.5)$$

где интегрирование проводится по всему конфигурационному пространству. Из такой интерпретации Ψ следует, что Ψ должна быть непрерывной и конечной функцией во всем пространстве и, кроме того, на бесконечности Ψ должна убывать так, чтобы выполнялось условие (1.5).

Из всех решений уравнения (1.4) рассматриваются только решения, удовлетворяющие этим условиям. Они существуют только при определенных значениях энергии E , которые называются собственными значениями энергии. Решения уравнения (1.4), соответствующие этим собственным значениям, называются собственными функциями. Если некоторому собственному значению принадлежит только одна собственная функция, то такое собственное значение считается простым, а соответствующее состояние — невырожденным. Если же одному собственному значению принадлежит n линейно независимых функций, тогда это собственное значение называется n -кратным, а соответствующее состояние называют n -кратно вырожденным. Собственные значения могут образовывать дискретную последовательность, но могут быть также распределены непрерывно. Соответственно говорят либо о дискретном, либо о непрерывном спектре собственных значений. Мы ограничимся рассмотрением лишь дискретного спектра собственных значений.

Решения уравнения (1.4) образуют ортогональную систему функций. Это означает, что любые две функции ψ_i и ψ_k этой системы, принадлежащие различным собственным значениям, удовлетворяют условию ортогональности

$$\int \psi_i^* \psi_k d\tau = 0. \quad (1.6)$$

Так как уравнение Шредингера (1.4) линейно и однородно, то собственные функции определяются с точностью до некоторого постоянного множителя, который всегда должен быть выбран так, чтобы выполнялось условие нормировки. Поэтому можно предположить, что собственные функции всегда нормированы к единице, т. е. можно принять, что собственные функции удовлетворяют условию, эквивалентному (1.5):

$$\int \psi_i^* \psi_i d\tau = 1. \quad (1.7)$$

В дальнейшем мы будем предполагать, что собственные функции всегда нормированы.

Совокупность всех собственных функций образует так называемую полную ортогональную систему. Это значит, что каждая

функция F , которая удовлетворяет тем же граничным условиям, что и собственные функции, может быть представлена в виде следующего ряда:

$$F = \sum_n a_n \psi_n. \quad (1.8)$$

Принимая во внимание условие ортогональности, получим значения коэффициентов

$$a_n = \int \psi_n^* F d\tau. \quad (1.9)$$

В случае непрерывного спектра собственных функций ряд (1.8) нужно заменить интегралом.

Так как зависящее от времени уравнение Шредингера линейно, то общее решение этого уравнения можно представить следующим образом:

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n e^{-(i/\hbar) E_n t}. \quad (1.10)$$

Вследствие условий нормировки (1.5), (1.7) и ортогональности (1.6) коэффициенты c_n должны удовлетворять условию

$$\sum_n |c_n|^2 = 1.$$

Величина $|c_n|^2$ выражает вероятность того, что система находится в состоянии с энергией E_n . Если система находится в стационарном состоянии с энергией E_k , то $|c_k|^2 = 1$, а все остальные $c_n = 0$; в этом случае

$$\Psi = \psi_k e^{-(i/\hbar) E_k t}. \quad (1.11)$$

В квантовой механике физические величины представляются с помощью операторов. Например, энергия представляется с помощью оператора $-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$, а компонента импульса p_i — с помощью оператора $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_i}$. Функции, зависящей только от координат, соответствует оператор умножения на эту функцию. Собственные значения оператора образуют совокупность значений физической величины, отвечающей данному оператору, которые получаются при измерениях.

Среднее значение (или так называемое математическое ожидание) физической величины в состоянии Ψ , представленной с помощью оператора L , выражается следующей формулой:

$$\bar{L} = \int \Psi^* L \Psi d\tau. \quad (1.12)$$

Например, среднее значение компоненты импульса p_i равно

$$\bar{p}_i = \frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial q_i} d\tau.$$

Для среднего значения кинетической и потенциальной энергии частицы с массой m получается

$$\bar{E}_{\text{кин.}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \Psi^* \Delta \Psi d\tau, \quad \bar{E}_{\text{пот.}} = \int \Psi^* U \Psi d\tau.$$

Среднее значение полной энергии равно

$$\bar{E} = -\frac{\hbar}{i} \int \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau.$$

Представление физических величин с помощью операторов является одним из исходных положений квантовой механики. На этом основывается вывод уравнения Шредингера, который вначале был дан формально.

Если через Ψ_k и Ψ_l обозначить соответственно собственные функции k -го и l -го стационарных состояний системы и если в (1.12) вместо Ψ^* и Ψ подставить Ψ_k^* и Ψ_l , то получим общий вид матричного элемента

$$L_{kl} = \int \Psi_k^* L \Psi_l d\tau.$$

Это выражение является определением матричного представления величины L .

Интенсивность и поляризация дипольного излучения атома, испускаемого при переходе из l -го в k -е стационарное состояние, характеризуются матричным элементом

$$\mathbf{r}_{kl} = \int \Psi_k^* \sum_j \mathbf{r}_j \Psi_l d\tau = e^{-(i/\hbar)(E_l - E_k)t} \int \psi_k^* \sum_j \mathbf{r}_j \psi_l d\tau, \quad (1.13)$$

где суммирование должно проводиться по всем электронам атома, а через \mathbf{r}_j обозначен радиус-вектор j -го электрона. Компоненты \mathbf{r}_{kl} представляют собой три матричных элемента x_{kl} , y_{kl} , z_{kl} , которые получаются при замене радиус-вектора \mathbf{r}_j соответствующими компонентами x , y , z в формуле (1.13) для \mathbf{r}_{kl} . Вероятность перехода из l -го состояния в k -е состояние выражается следующим образом:

$$A_{kl} = \frac{4e_0^2}{3\hbar c^3} \omega^3 |\mathbf{r}_{kl}|^2 = \frac{4e_0^2}{3\hbar c^3} \omega^3 (|x_{kl}|^2 + |y_{kl}|^2 + |z_{kl}|^2), \quad (1.14)$$

где ω — частота излучения, испущенного при переходе из l -го в k -е состояние, а c — скорость света. Если \mathbf{r}_{kl} исчезает, т. е. если исчезают все три матричных элемента x_{kl} , y_{kl} , z_{kl} , то переход $l \rightleftharpoons k$ осуществиться не может. Это приводит к правилам отбора, которые устанавливают возможность переходов между различными состояниями.

§ 2. Атом водорода

Теория атома со многими электронами во многих отношениях опирается на теорию атома с одним электроном. Поэтому сначала займемся задачей одной частицы, а именно определением собственных функций и собственных значений электрона в поле ядра. Чтобы распространить теорию на любые ионы, имеющие один электрон, обозначим порядковый номер ядра через Z . Тогда для $Z=1$ получается теория атома водорода, а для $Z=2, 3, 4, \dots$ соответственно теория ионов He^+ , Li^{++} , Be^{+++} , \dots . Вначале будем считать ядро неподвижным, т. е. предположим, что масса ядра бесконечно велика по сравнению с массой электрона.

Потенциальная энергия электрона в поле ядра на расстоянии r равна

$$U = -\frac{Ze_0^2}{r},$$

где e_0 — положительный элементарный заряд. С помощью этого выражения получаем оператор Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{Ze_0^2}{r}, \quad (2.1)$$

где m_0 — масса электрона. Для решения задачи введем сферические координаты r, ϑ, φ , в которых оператор Лапласа имеет вид

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (2.2)$$

Тогда уравнение Шредингера для электрона в поле неподвижного ядра с зарядом Z записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \\ + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \psi = 0, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где E — энергия электрона.

Для решения уравнения (2.3) представим ψ в виде произведения двух функций:

$$\psi = R(r) Y(\vartheta, \varphi).$$

Мы, следовательно, предположили, что ψ можно разделить на два множителя, первый из которых зависит только от r , а второй — только от угловых переменных. После такой подстановки уравнение Шредингера (2.3) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{r^2}{R} \left[\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} \right) R \right] = \\ = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right]. \end{aligned}$$

Так как слева стоит выражение, зависящее только от r , а справа — только от угловых переменных, то, следовательно, обе части уравнения равны некоторой постоянной C . После некоторых преобразований получаются два уравнения:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} \right) R - \frac{C}{r^2} R = 0, \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} + CY = 0. \quad (2.5)$$

Мы займемся сначала решением второго уравнения, которое совпадает с уравнением для сферических функций и имеет решения, удовлетворяющие граничным условиям, если

$$C = l(l+1) \text{ и } l = 0, 1, 2, \dots \quad (2.6)$$

Для каждого l в этом случае существует $2l+1$ линейно независимых решений. Эти решения суть сферические функции:

$$Y_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}, \quad (2.7)$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l,$$

где P_l^m — ненормированные присоединенные шаровые функции, или так называемые присоединенные функции Лежандра m -го порядка¹⁾:

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l, \quad (2.8)$$

$$x = \cos \vartheta.$$

P_l^0 представляет собой шаровую функцию l -го порядка, которая называется полиномом Лежандра или зональной шаровой функцией l -го порядка. Сферические функции (2.7) нормированы следующим образом:

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} Y_{lm}^* Y_{lm} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1. \quad (2.9)$$

При рассмотрении атомных задач часто требуются сферические функции, поэтому приводим ниже их выражения до $l=4$.

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}},$$

$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta,$$

¹⁾ Обычно P_l^m для отрицательных m определяется как $P_l^{|m|}$. Но мы будем определять P_l^m для отрицательных m с помощью формулы (2.8).

$$Y_{11} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi},$$

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right)$$

$$Y_{21} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi},$$

$$Y_{22} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi},$$

$$Y_{30} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \vartheta - \frac{3}{2} \cos \vartheta \right),$$

$$Y_{31} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i\varphi},$$

$$Y_{32} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{2i\varphi},$$

$$Y_{33} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \vartheta e^{3i\varphi},$$

$$Y_{40} = \sqrt{\frac{9}{4\pi}} \left(\frac{35}{8} \cos^4 \vartheta - \frac{15}{4} \cos^2 \vartheta + \frac{3}{8} \right),$$

$$Y_{41} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (7 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta) \sin \vartheta e^{i\varphi},$$

$$Y_{42} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{5}{8\pi}} \sin^2 \vartheta (7 \cos^2 \vartheta - 1) e^{2i\varphi},$$

$$Y_{43} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \vartheta \cos \vartheta e^{2i\varphi},$$

$$Y_{44} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{8\pi}} \sin^4 \vartheta e^{4i\varphi}.$$

Сферические функции для отрицательных значений m получаются из только что приведенных функций с помощью соотношения

$$Y_{l,-m} = (-1)^m Y_{lm}^*.$$

Вернемся теперь к уравнению (2.4), которое запишем в виде

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR}{dr} + \left(A + \frac{2B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R = 0, \quad (2.10)$$

где

$$A = \frac{2m_0}{\hbar^2} E, \quad B = \frac{m_0 e_0^2}{\hbar^2} Z.$$

При решении этого уравнения нужно различать два случая: $E < 0$ и $E > 0$, которые приводят к существенно разным физическим состояниям.

Сначала исследуем наиболее интересный случай, когда электрон связан с ядром, т. е. $E < 0$. Постоянная A , так же как и E , отрицательна; мы легко убеждаемся, что

$$(-A)^{-1/2} = \left(-\frac{2m_0}{\hbar^2} E \right)^{-1/2} = r_0$$

имеет размерность длины. Вместо r целесообразно ввести безразмерную величину

$$\rho = 2 \frac{r}{r_0};$$

при этом уравнение (2.10) принимает вид

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{dR}{d\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{Br_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R = 0. \quad (2.11)$$

Определим асимптотическое поведение R при $\rho \rightarrow \infty$. Это можно сделать, если в уравнении (2.11) пренебречь членами $1/\rho$ и $1/\rho^2$, исчезающими при $\rho \rightarrow \infty$. Тогда получаем уравнение

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0,$$

решения которого, опуская постоянный множитель, как известно, имеют вид

$$R = e^{\pm \rho/2}.$$

Из этих двух решений нам годится только решение, исчезающее на бесконечности, т. е. с отрицательным показателем. Таким образом,

$$R = e^{-\rho/2}.$$

Для любых значений ρ функцию R можно представить в следующей форме:

$$R = e^{-\rho/2} f(\rho), \quad (2.12)$$

где $f(\rho)$ — непрерывная и везде конечная функция от ρ , которая при $\rho \rightarrow \infty$ может увеличиваться, но так, чтобы $R(\infty) \rightarrow 0$ и выполнялось условие нормировки (1.7). Подставляя это выражение R в (2.11), получаем следующее уравнение для f :

$$\frac{d^2 f}{d\rho^2} + \left(\frac{2}{\rho} - 1 \right) \frac{df}{d\rho} + \left[(Br_0 - 1) \frac{1}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] f = 0. \quad (2.13)$$

Функцию f ищем в виде степенного ряда

$$f = \rho^j \omega(\rho), \quad \omega(\rho) = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^i. \quad (2.14)$$

Из уравнения (2.13), учитывая последнее выражение для f , получаем соотношение

$$\sum_{i=0}^{\infty} c_i \{[(j+i)(j+i+1) - l(l+1)] \rho^{i+j-2} - (j+i+1 - Br_0) \rho^{i+j-1}\} = 0. \quad (2.15)$$

Это соотношение выполняется для всех значений ρ только тогда, когда обращаются в нуль коэффициенты при всех степенях ρ . Низшая степень ρ в этом соотношении есть $j-2$; из условия обращения в нуль коэффициента при этом члене следует

$$j(j+i) = l(l+1),$$

откуда для j получаем два значения:

$$j = \begin{cases} +l, \\ -l-1. \end{cases}$$

Так как функция f при $\rho=0$ должна оставаться конечной, то рассматривается только одно значение:

$$j = l.$$

Принимая во внимание обращение в нуль коэффициента при члене ρ^{l+i-2} в выражении (2.15), для коэффициента c_i получается следующая рекуррентная формула:

$$c_i = c_{i-1} \frac{l+i-Br_0}{(l+i)(l+i+1) - l(l+1)}. \quad (2.16)$$

Потребуем, чтобы f была полиномом, т. е. чтобы степенной ряд для f обрывался на каком-нибудь члене, например на члене $c_{n-l-1} \rho^{n-l}$. Это будет выполнено, если $c_{n-l} = 0$. В этом случае, как это видно из рекуррентной формулы, в степенном ряду исчезают коэффициенты при всех высших степенях. Из условия

$$c_{n-l} = 0$$

следует

$$n - Br_0 = 0.$$

Подставляя в последнее выражение значения B и r_0 , получаем

$$E = E_n = -\frac{m_0 e_0^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -R_\infty 2\pi\hbar c \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{1}{2} \frac{e_0^3}{a_0} \frac{Z^2}{n^2}, \quad (2.17)$$

где R_∞ — постоянная Ридберга, c — скорость света и a_0 — первый борковский радиус атома водорода; эти постоянные имеют следующие численные значения:

$$R_\infty = \frac{m_0 e_0^4}{4\pi\hbar^3 c} = 109737,3 \text{ см}^{-1}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e_0^2} = 0,529 \text{ \AA}. \quad (2.18)$$

Таким образом, для атома водорода и водородоподобных ионов получаются дискретные энергетические собственные значения; для $Z=1$ получается энергия атома водорода, для $Z=2, 3, \dots$ — энергия ионов He^+ , Li^{++} , \dots

Так как c_{n-l-1} является последним нес исчезающим коэффициентом полинома f , а начинается он с c_0 , то между целыми числами n и l существует соотношение

$$l \leq n - 1.$$

Требование, чтобы функция f была полиномом, т. е. чтобы ряд состоял из конечного числа членов, не только достаточное, но и необходимое условие того, чтобы R исчезало в бесконечности. Именно для больших i справедливо соотношение

$$c_i \approx \frac{c_{i-1}}{l+i} \approx \alpha \frac{1}{(l+i)!},$$

где α — постоянная. Отсюда можно видеть, что если ряд для R не обрывается, то f при очень больших значениях ρ ведет себя, как e^ρ . Тогда R при очень больших значениях ρ было бы одного порядка с $e^{\rho/2}$, т. е. радиальная собственная функция R экспоненциально возрастала бы до бесконечности при $\rho \rightarrow \infty$. Поэтому конечность числа членов ряда для f есть также и необходимое условие.

Радиальная часть собственных функций, с точностью до постоянного множителя, полностью определяется с помощью рекуррентной формулы (2.16), которую можно записать в виде

$$c_i = -c_{i-1} \frac{n-l-i}{i(2l+i+1)}.$$

Функция R просто связана с присоединенными полиномами Лагерра. Полином Лагерра k -го порядка $L_k(z)$ определяется следующим образом:

$$L_k(z) = e^z \frac{d^k}{dz^k} (z^k e^{-z}).$$

Присоединенный полином Лагерра с индексом i означает i -ю производную от $L_k(z)$, т. е.

$$L_k^{(i)}(z) = \frac{d^i}{dz^i} L_k(z).$$

Легко убедиться, что радиальную собственную функцию можно выразить следующим образом:

$$R = D e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{(2l+1)}(\rho),$$

где D — нормирующий множитель, который можно найти из условия нормировки

$$\int_0^\infty R^2 r^2 dr = 1.$$

Если вычислить D и подставить в выражение для R , то можно написать окончательное выражение для нормированной радиальной собственной функции:

$$R_{nl} = - \left\{ \frac{(n-l-1)!}{[(n+l)!]^3 2n} \right\}^{1/2} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{(2l+1)}(\rho). \quad (2.19)$$

Соотношение между ρ и r , учитывая (2.17), принимает следующий вид:

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}. \quad (2.20)$$

Приведем значения радиальных собственных функций для различных значений n и l до $n=4$:

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2},$$

$$R_{20} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} (2-\rho),$$

$$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho,$$

$$R_{30} = \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} (6-6\rho+\rho^2),$$

$$R_{31} = \frac{1}{9\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho(4-\rho),$$

$$R_{32} = \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho^2,$$

$$R_{40} = \frac{1}{96} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} (24-36\rho+12\rho^2-\rho^3),$$

$$R_{41} = \frac{1}{32\sqrt{15}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho(20-10\rho+\rho^2),$$

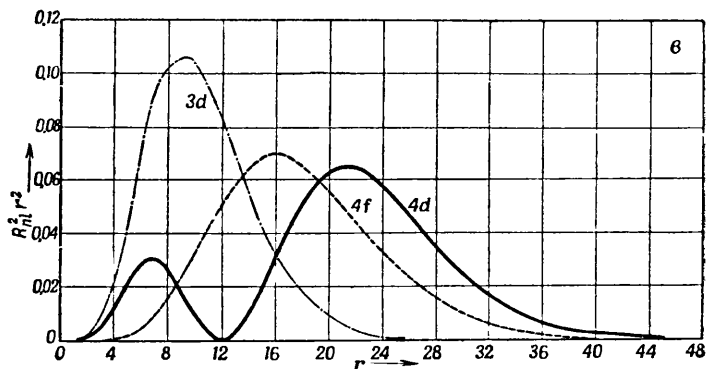
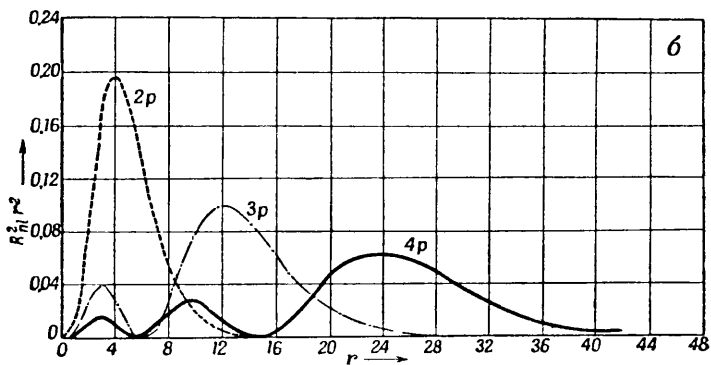
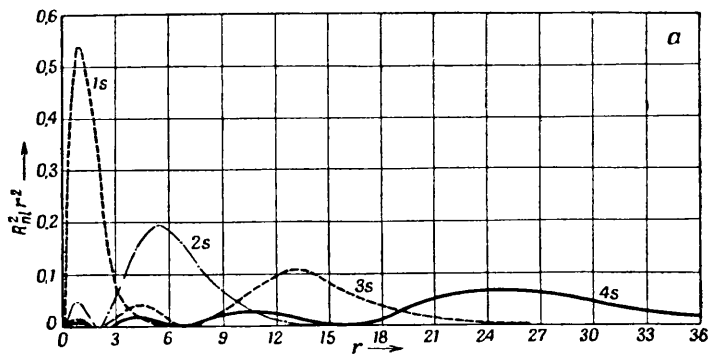
$$R_{42} = \frac{1}{96\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho^2(6-\rho),$$

$$R_{43} = \frac{1}{96\sqrt{35}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho/2} \rho^3.$$

На фиг. 1 представлено радиальное распределение вероятности положения электрона в атоме водорода ($Z=1$) для различных квантовых состояний, т. е. $R_{nl}^2(r)r^2$ как функция от r для приведенных значений n и l . Пояснения к обозначениям на этих фигурах даны ниже.

Полную собственную функцию для любого Z , которую мы обозначим через ψ_{nlm} , можно представить следующим образом:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$



Фиг. 1. Величина $R_{nl}^2 r^2$ как функция от r :

а—для первых s -состояний; б—для первых p -состояний; в—для первых d -состояний и состояния $4f$. Расстояние r выражено в единицах a_0 , величина $R_{nl}^2 r^2$ —в единицах $1/a_0$.

Из нормировки R_{nl} и Y_{lm} следует, что ψ_{nlm} также нормирована к единице.

Если потенциальное поле, в котором находится электрон, не является чисто кулоновским, а каким-нибудь другим центрально-симметричным полем, то ψ также можно разложить на радиальные и угловые сомножители. Угловая часть снова будет $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, а радиальная часть изменится. Энергия электрона также окажется другой.

В случае чисто кулоновского потенциала энергия электрона зависит только от n . Если какое-нибудь поле с центрально-симметричным потенциалом отличается от кулоновского, то энергия E зависит, кроме n , еще от l . Целое число n называется главным квантовым числом. При разложении $\omega(\rho)$ в ряд высший неисчезающий член имеет степень $n_r = n - l - 1$; квантовое число n_r называется радиальным квантовым числом. Можно показать, что число действительных корней функции $\omega(r)$ равно n_r . Наименьшим значением радиального квантового числа, согласно определению, является 0, а наибольшим является $n - 1$ (при заданном главном квантовом числе n и при $l = 0$). Другие два целых числа l и m представляют собой орбитальное и магнитное квантовые числа, которые находятся в тесной связи с моментом количества движения атома. Именно значение момента количества движения равно $\hbar \sqrt{l(l+1)}$, а проекция момента количества движения на какое-нибудь определенное направление равна $m\hbar$. Как можно видеть из (2.6), наименьшее значение l равно нулю, а наибольшее при заданном главном квантовом числе определяется из соотношения $n = l + n_r + 1$ и равно $l = n - 1$. Возможные значения магнитного квантового числа даются во второй строчке уравнения (2.7). Связь l и m с моментом количества движения в некулоновском поле с центральной симметрией остается без изменения.

Квантовые состояния с $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ называются соответственно s -, p -, d -, f -, g -, \dots состояниями. Квантовые состояния обозначаются с помощью квантовых чисел n и l , причем значение главного квантового числа ставится перед символом орбитального состояния. Например, символ $3d$ означает, что $n = 3$, а $l = 2$.

Теперь рассмотрим случай $E > 0$, который соответствует случаю несвязанного состояния электрона с ядром; при этом r_0 будет чисто мнимым, и мы положим

$$\rho = 2 \frac{r}{r_0} = 2kir,$$

где

$$k = \frac{1}{ir_0} = \frac{1}{i} (-A)^{1/2} = A^{1/2}.$$

Для рассматриваемого случая можно формально использовать вывод, приведенный для рекуррентной формулы (2.16), только теперь нужно заметить, что r_0 не действительная величина, а чисто мнимая. При $\rho \rightarrow \infty$ получается асимптотическое решение

$$R = e^{\pm \rho/2} = e^{\pm ikr}, \quad (2.21)$$

которое при $\rho = r \rightarrow \infty$ остается конечным как для положительных, так и для отрицательных знаков показателя степени. С помощью выражений (2.12) и (2.14) получается рекуррентная формула (2.16). Отношение c_i/c_{i-1} будет комплексным, так что ряд для f теперь не должен обязательно обрываться при данном выборе E . Требование конечности ряда для f больше не является необходимым условием, так как теперь f остается конечным для бесконечного ряда и при $\rho = r \rightarrow \infty$. Поэтому для каждого положительного собственного значения получается решение; таким образом, к дискретному спектру собственных значений для отрицательных энергий примыкает непрерывный спектр для положительных энергий.

Угловая часть собственной функции остается такой же, как и для $E < 0$. Определение радиальной части собственной функции приводит к довольно длинным вычислениям; мы можем, однако, воспользоваться асимптотическим выражением (2.21) для R . Если это выражение перемножить с членом $e^{-iEt/\hbar}$, зависящим от времени, то можно видеть, что для очень больших r собственные функции будут расходящимися или сходящимися сферическими волнами, которые соответствуют случаю отрыва электрона от атома, т. е. фотоэффекту, или случаю захвата электрона атомом водорода.

До сих пор мы предполагали, что атомное ядро находится в покое, что, вообще говоря, не соответствует действительности. Примем теперь во внимание движение ядра. Введем прямоугольную систему координат ξ, η, ζ и обозначим координаты ядра через $\xi_{\text{я}}, \eta_{\text{я}}, \zeta_{\text{я}}$, а электрона — через $\xi_{\text{э}}, \eta_{\text{э}}, \zeta_{\text{э}}$. Функция Гамильтона для системы, состоящей из ядра и электрона, имеет вид

$$H = \frac{1}{2M} (p_{\text{я}\xi}^2 + p_{\text{я}\eta}^2 + p_{\text{я}\zeta}^2) + \frac{1}{2m_0} (p_{\text{э}\xi}^2 + p_{\text{э}\eta}^2 + p_{\text{э}\zeta}^2) - \frac{Ze_0^2}{r}.$$

Здесь M — масса ядра, $p_{\text{я}\xi}, p_{\text{я}\eta}, p_{\text{я}\zeta}$ — компоненты импульса ядра и $p_{\text{э}\xi}, p_{\text{э}\eta}, p_{\text{э}\zeta}$ — компоненты импульса электрона. Поэтому оператор Гамильтона

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{я}} - \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\text{э}} - \frac{Ze_0^2}{r} = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_{\text{я}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_{\text{я}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_{\text{я}}^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{\partial^2}{\partial \xi_{\text{э}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_{\text{э}}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_{\text{э}}^2} \right) - \frac{Ze_0^2}{r}. \end{aligned}$$

Уравнение Шредингера для системы

$$\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\text{я}} \chi + \frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_{\text{э}} \chi + \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \chi = 0.$$

Введем координаты центра тяжести

$$x_{\text{ц}} = \frac{M\xi_{\text{я}} + m_0\xi_{\text{э}}}{M + m_0}, \quad y_{\text{ц}} = \frac{M\eta_{\text{я}} + m_0\eta_{\text{э}}}{M + m_0}, \quad z_{\text{ц}} = \frac{M\zeta_{\text{я}} + m_0\zeta_{\text{э}}}{M + m_0}$$

и относительные координаты

$$x = \xi_{\text{э}} - \xi_{\text{я}}, \quad y = \eta_{\text{э}} - \eta_{\text{я}}, \quad z = \zeta_{\text{э}} - \zeta_{\text{я}},$$

с помощью которых находим значение производных:

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi_{\text{я}}^2} = \left(\frac{M}{M + m_0} \right)^2 \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_{\text{ц}}^2} - 2 \frac{M}{M + m_0} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_{\text{ц}} \partial x} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2 \chi}{\partial \xi_{\text{э}}^2} = \left(\frac{m_0}{M + m_0} \right)^2 \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_{\text{ц}}^2} + 2 \frac{m_0}{M + m_0} \frac{\partial^2 \chi}{\partial x_{\text{ц}} \partial x} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial x^2};$$

для $\frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta_{\text{я}}^2}$, $\frac{\partial^2 \chi}{\partial \eta_{\text{э}}^2}$ и т. д. справедливы совершенно аналогичные выражения. Расстояние между ядром и электроном равно

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}.$$

С помощью этих выражений запишем уравнение Шредингера в новых координатах:

$$\frac{\hbar^2}{2(M + m_0)} \Delta_{\text{ц}} \chi + \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta \chi + \left(E + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \chi = 0,$$

где $\Delta_{\text{ц}}$ относится к координатам центра тяжести, Δ — к относительным координатам, а μ — приведенная масса, т. е.

$$\mu = \frac{Mm_0}{M + m_0}.$$

С помощью подстановки выражения

$$\chi = \psi' (x_{\text{ц}}, y_{\text{ц}}, z_{\text{ц}}) \psi'' (x, y, z)$$

уравнение Шредингера можно разделить на два уравнения:

$$\Delta_{\text{ц}} \psi' + \frac{2(M + m_0)}{\hbar^2} E' \psi' = 0,$$

$$\Delta \psi'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E'' + \frac{Ze_0^2}{r} \right) \psi'' = 0,$$

первое из которых определяет движение центра тяжести, а второе — движение электрона по отношению к центру тяжести. Нас интересует здесь второе уравнение, которое отличается от уравнения Шредингера (2.3) для случая неподвижного ядра только тем, что вместо массы электрона стоит μ . Следовательно, и здесь

получается также дискретный спектр собственных значений энергии

$$E_n = -\frac{\mu e_0^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{R_\infty 2\pi\hbar c}{1 + (m_0/M)} \frac{Z^2}{n^2}.$$

Отличие энергетических термов при учете движения ядра тем меньше, чем больше масса ядра.

Изложенная здесь теория атома водорода ничего не говорит о тонкой структуре термов. Для этого необходимо применение релятивистской теории, которой мы не можем здесь заниматься, так как это выходит за рамки настоящей книги.

§ 3. Ионизованная молекула водорода

Ионизованная молекула водорода представляет собой простейшую молекулу; она состоит из двух ядер водорода, в потенциальном поле которых находится один электрон. Эта задача отличается от задачи атома водорода тем, что электрон движется в потенциальном поле не шаровой симметрии, а в аксиально симметричном поле двух ядер водорода. Так же как теория простейшего атома — атома водорода — образует основу теории атомов с многими электронами, теория этой простейшей молекулы в некотором отношении является исходным пунктом теории сложных, особенно двухатомных молекул. Здесь мы дадим только краткий обзор общей теории ионизованной молекулы водорода; в § 16 и 39 будут приведены более подробные вычисления основных состояний ионизованной молекулы водорода.

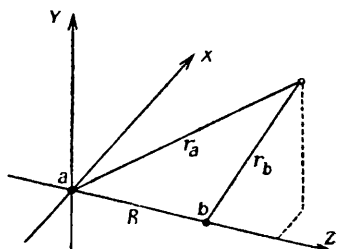
В первом приближении ядра водорода можно считать неподвижными. Это приводит к тому, что оператор Гамильтона для ионизованной молекулы водорода не зависит от координат обоих ядер, а зависит только от расстояния между ними как от параметра. Потенциальная энергия молекулы водорода

$$U = \frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_a} - \frac{e_0^2}{r_b},$$

отсюда получаем оператор Гамильтона

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e_0^2}{r_a} - \frac{e_0^2}{r_b} + \frac{e_0^2}{R}, \quad (3.1)$$

где R — расстояние между ядрами водорода, r_a — расстояние электрона от ядра a , а r_b — расстояние от ядра b (фиг. 2).



Фиг. 2.

Напишем уравнение Шредингера для ионизованной молекулы водорода:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e_0^2}{r_a} + \frac{e_0^2}{r_b} - \frac{e_0^2}{R} \right) \psi = 0; \quad (3.2)$$

здесь E означает энергию молекулы водорода. Целесообразно вместо E ввести энергию, уменьшенную на величину e_0/R взаимного отталкивания ядер, т. е.

$$W = E - \frac{e_0^2}{R}.$$

Величина W является энергией электрона в ионизованной молекуле водорода. Введение W вместо E имеет то преимущество, что W остается конечным для $R=0$, в то время как E становится бесконечным. Итак, мы исходим из следующего вида уравнения Шредингера для ионизованной молекулы водорода:

$$\Delta\psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(W + \frac{e_0^2}{r_a} + \frac{e_0^2}{r_b} \right) \psi = 0. \quad (3.3)$$

Для двух специальных случаев, а именно для очень малого и очень большого расстояний между ядрами, эту задачу можно решить просто. В предельном случае, когда два ядра соединяются вместе ($R=0$ и $r_a=r_b$), отличие от задачи ионизованного атома гелия состоит лишь в том, что в уравнение входит не масса ядра гелия, а удвоенная масса ядра водорода. Такая задача была решена в предыдущем параграфе. С учетом этого решения можно решить уравнение (3.2) для очень малого расстояния между ядрами с помощью теории возмущений (см. § 4). При очень больших расстояниях между ядрами электрон находится либо около одного, либо около другого ядра. В этом случае мы имеем дело с атомом водорода, который подвержен воздействию удаленного ядра водорода. Если электрон находится около ядра a , то действие ядра b практически равно действию однородного электрического поля с потенциалом

$$\frac{e_0}{r_b} = \frac{e_0}{R} + \frac{z_a e_0}{R^2},$$

где z_a — координата электрона, измеренная от ядра a в направлении линии, соединяющей ядра. Таким образом, это действие не что иное, как эффект Штарка на атоме водорода, который можно вычислить без особых затруднений.

Перейдем теперь к обсуждению общего случая для любого значения R . Здесь целесообразно ввести эллиптические координаты

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi, \quad (3.4)$$

где φ означает угол поворота вокруг оси, которая проходит через оба ядра. В этой координатной системе оператор Лапласа выражается следующим образом:

$$\Delta = \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial}{\partial \nu} \right] + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} \quad (3.5)$$

и уравнение Шредингера принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right] + \frac{\partial}{\partial \nu} \left[(1 - \nu^2) \frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right] + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left[\frac{1}{4} R^2 W (\mu^2 - \nu^2) + R \mu e_0^2 \right] \psi = 0. \quad (3.6)$$

Подстановкой

$$\psi = M(\mu) N(\nu) e^{i\lambda\varphi}$$

уравнение Шредингера можно разделить, и для определения M и N получаем следующие дифференциальные уравнения:

$$\frac{d}{d\mu} \left[(\mu^2 - 1) \frac{dM}{d\mu} \right] + \left[\frac{2m_0}{\hbar^2} \left(\frac{1}{4} R^2 W \mu^2 + R \mu e_0^2 \right) + C - \frac{\lambda^2}{\mu^2 - 1} \right] M = 0, \quad (3.7)$$

$$\frac{d}{d\nu} \left[(\nu^2 - 1) \frac{dN}{d\nu} \right] + \left(\frac{m_0}{2\hbar^2} R^2 W \nu^2 + C - \frac{\lambda^2}{\nu^2 - 1} \right) N = 0, \quad (3.8)$$

где C означает параметр разделения уравнения, который должен быть определен так, чтобы возможно было одновременно решить обе задачи на собственные значения, λ — параметр, который так же, как в случае атома водорода, из-за требования однозначности принимает только целочисленные значения. Координаты μ и ν изменяются в интервалах

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq +1.$$

Для случая $R=0$ нужно перейти от эллиптических координат к полярным координатам:

$$\mu \rightarrow \frac{2r}{R}, \quad \nu \rightarrow \cos \vartheta, \quad \varphi = \varphi,$$

в которых полярная ось направлена от ядра a к ядру b . При исчезающе малом расстоянии между ядрами уравнение (3.8) переходит в дифференциальное уравнение для присоединенных шаровых функций, где $C = -l(l+1)$, а из (3.7) получается дифференциальное уравнение для радиальной части собственных функций атома водорода. Следовательно, для $R=0$ получаем

$$W = -\frac{8\pi R_\infty \hbar c}{n^2},$$

$$M(\mu) = \left(\frac{4r}{na_0} \right)^l e^{-2r/(na_0)} L_{n+l}^{(2l+1)} \left(\frac{4r}{na_0} \right),$$

и при $l = m$

$$N(\nu) = P_l^m(\cos \vartheta),$$

где $L_{n+l}^{(2l+1)}$ — присоединенный полином Лагерра степени $n - l - 1$ с индексом $2l + 1$.

Для очень больших R нужно перейти от эллиптических координат к параболическим. Именно, если принять, что электрон находится в окрестности ядра a , которое помещено в точке $z = 0$, и ось Z направлена от ядра a к ядру b , то

$$\mu \rightarrow \frac{r_a - z_a}{R} + 1, \quad \nu \rightarrow \frac{r_a + z_a}{R} - 1, \quad \varphi = \varphi.$$

Как мы уже раньше упоминали, в этом предельном случае также можно определить собственные функции. Исходными собственными функциями этой задачи являются собственные функции атома водорода в параболических координатах $r_a - z_a$, $r_a + z_a$, φ .

Для средних расстояний между ядрами решение уравнения (3.8) можно разложить в ряд по решениям для случая исчезающе малого расстояния между ядрами, т. е. положить

$$N(\nu) = \sum_{i=\lambda}^{\infty} c_i P_i^{\lambda}(\nu),$$

где P_i^{λ} — присоединенные шаровые функции. С помощью дифференциального уравнения, определяющего шаровые функции, для коэффициентов c_i получается рекуррентная формула, из которой можно определить c_i . Уравнение (3.7) не может быть решено с помощью разложения в ряд по решениям для случая $R = 0$; здесь нужно применить разложения в ряд по решениям для случая $R = \infty$.

Собственная функция в сильной степени зависит от R ; однако число узловых поверхностей сохраняется при изменении R . В связи с этим орбиты электронов в повизованной молекуле водорода, учитывая квантовое число λ , можно характеризовать обозначениями соответствующих орбит электронов в атоме, в которые переходят орбиты электронов молекулы при соединении ядер ($R \rightarrow 0$). Атомные электронные орбиты характеризуются следующими символами: $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$, $3d$, ... К этим символам нужно добавить еще квантовое число λ . Так как в уравнениях (3.7) и (3.8) λ входит только в виде λ^2 , то необходимо рассматривать только различные значения $|\lambda|$. Для возможных значений величины $|\lambda| = 0, 1, 2, \dots$ употребляются обозначения квантовых состояний символами σ , π , δ , ... Квантовое число λ для атома, возникающего при соединении ядер молекулы, переходит в квантовое число m со значениями $m = -l, -(l-1), \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$. Следовательно,

имеются следующие молекулярные орбиты электронов: $1s\sigma$, $2s\sigma$, $2p\sigma$, $2p\pi$, $3s\sigma$, $3p\sigma$, $3p\pi$, $3d\sigma$, $3d\pi$, $3d\delta$, ... При этом σ -состояния не вырождены, π -, σ -, ... состояния вследствие эквивалентности двух значений λ ($+\lambda$ и $-\lambda$) двукратно вырождены.

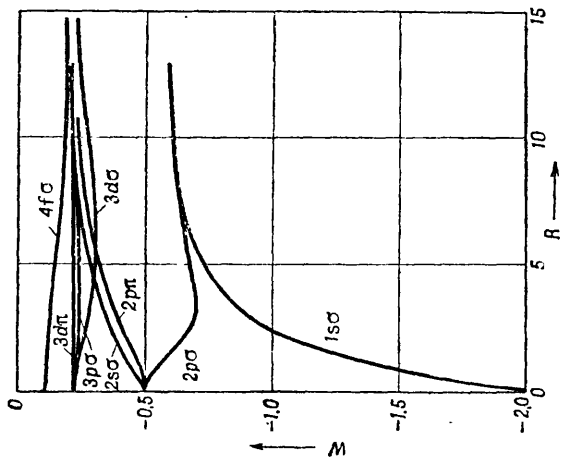
Вычисления термов ионизованной молекулы водорода были проведены многими исследователями [2—7]¹⁾. Так как уравнения (3.7) и (3.8) содержат R как параметр, то энергия электрона в ионизованной молекуле водорода получается из указанных уравнений как функция R . Определение этой функции позволяет установить, в какие состояния водорода переходят отдельные электронные состояния неионизованной молекулы водорода при $R = \infty$. В частности, получается следующий результат: состояния $1s\sigma$ и $2p\sigma$ переходят в энергетические состояния атома водорода с главным квантовым числом 1; состояния $2s\sigma$, $2p\pi$, $3p\sigma$, $3d\sigma$, $3d\pi$ и $4f\sigma$ переходят в энергетические состояния атома водорода с главным квантовым числом 2.

Те состояния ионизованной молекулы водорода, для которых E как функция R имеет минимум, являются стабильными состояниями. Если обозначить энергию i -го состояния как функцию от R через $E_i(R)$, а расстояние между ядрами, при котором $E_i(R)$ имеет минимум, — через R_0 и считать ядра неподвижными, то R_0 будет расстоянием между ядрами в стабильном, равновесном состоянии, а $D = |E_i(R_0) - E_i(\infty)|$ — энергией диссоциации ионизованной молекулы водорода. Энергия диссоциации является, следовательно, энергией, необходимой для разделения молекулы водорода на атом водорода с энергией $E_i(\infty)$ и на ион водорода (протон). Принимая во внимание колебания ядра, нужно исправить значения как R_0 , так и энергии диссоциации. Если обозначить энергии колебаний ядра для i -го состояния через ω_i , то для минимума энергии получим $E_i(R_0) + \omega_i$; в этом случае в выражении для энергии диссоциации $E_i(R_0)$ нужно заменить на $E_i(R_0) + \omega_i$.

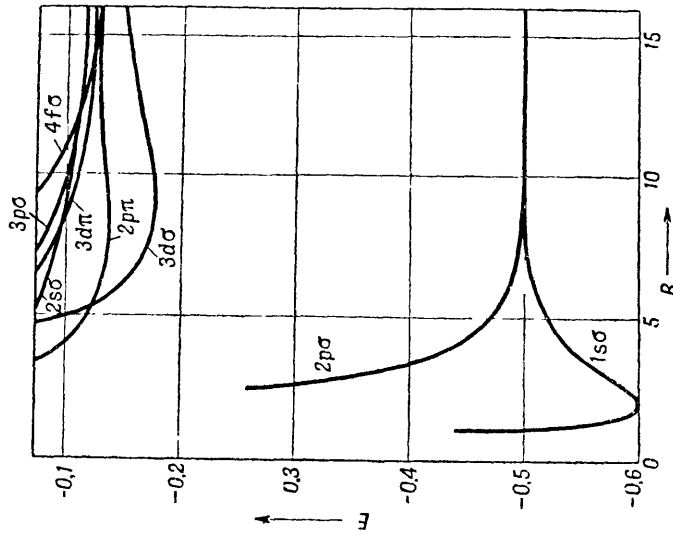
На фиг. 3 и 4 представлены как функции расстояния между ядрами энергия электрона в ионизованной молекуле водорода, а также полная энергия ионизованной молекулы водорода для нескольких состояний (по Теллеру [5]). На фиг. 5 и 6 показано распределение вероятности положения электрона в основном состоянии (по Бурро [2]). В табл. 1 приведены теоретические значения расстояния между ядрами R_0 , минимума энергии $E_i(R_0)$ и энергии диссоциации для стабильных состояний $1s\sigma$, $3d\sigma$, $2p\pi^2$); следующими стабильными состояниями, вероятно, будут состояния $5g\sigma$ и $4f\pi$.

¹⁾ См. также литературу, указанную в § 39.

²⁾ Значения для основного состояния даны по Хиллераасу [6], а для обоих возбужденных состояний — по Теллеру [5].



Фиг. 3. Энергия электрона в ионизованной молекуле водорода как функция расстояния между ядрами. W выражено в единицах a_0 , R — в единицах a_0 .

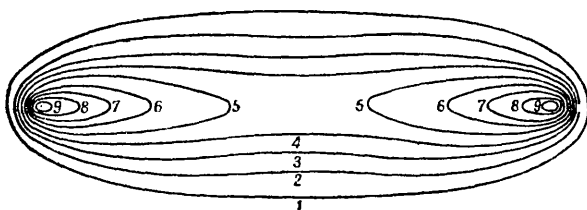


Фиг. 4. Полная энергия ионизованной молекулы водорода как функция расстояния между ядрами. E выражено в единицах a_0 , R — в единицах a_0 .

Таблица 1

Теоретические значения R_0 , $E_i(R_0)$ и D для стабильных состояний $1s\sigma$, $3d\sigma$, $2p\pi$

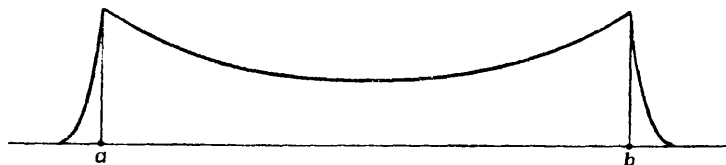
Состояния	R_0		$E_i(R_0)$		D	
	единица измерения		единица измерения		единица измерения	
	a_0	А	e^2/a_3	эв	e^2/a_0	эв
$1s\sigma$	2,00	1,06	-0,602635	-16,41	0,102635	2,79
$3d\sigma$	8,5	4,5	-0,1750	-4,765	0,0500	1,36
$2p\pi$	8	4	-0,1325	-3,608	0,0075	0,20



Фиг. 5. Кривые равной вероятности положения электрона в основном состоянии ионизованной молекулы водорода в плоскости, проходящей через оба ядра.

Числа около кривых указывают относительную вероятность данного положения электрона (максимальная вероятность принята за 10).

Результаты для основного состояния находятся в очень хорошем согласии со спектроскопическими данными ($R_0 = 1,06 \text{ \AA}$ и $D = 2,791 \text{ эв}$). В теоретические и экспериментальные значения D



Фиг. 6. Распределение вероятности положения электрона в основном состоянии ионизованной молекулы водорода вдоль линии, соединяющей ядра.

не включена энергия нулевых колебаний ядра. Чтобы получить фактическую энергию диссоциации, нужно из вышеприведенных значений D вычесть энергию нулевых колебаний. Для основного

состояния она составляет 0,14 эв. Так как учет энергии нулевых колебаний должен привести к уменьшению не только теоретических, но также и экспериментальных значений D для основного состояния, то этим не нарушается хорошее согласие между теорией и опытом.

§ 4. Теория возмущений для консервативных систем

Во многих случаях уравнение Шредингера строго не решается; в этих случаях задача ставится так, что, пользуясь теорией возмущений, ее можно решить, по крайней мере в принципе, с любой точностью. В дальнейшем мы будем рассматривать консервативные системы, т. е. системы, потенциальная энергия которых не зависит от времени.

Возмущение при отсутствии вырождения. Пусть H_0 — оператор Гамильтона невозмущенной системы; уравнение Шредингера для этой системы имеет вид

$$H_0\psi - E\psi = 0. \quad (4.1)$$

Собственные функции и соответствующие собственные значения для этого уравнения обозначим через $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_k, \dots$ и $E_1, E_2, E_3, \dots, E_k, \dots$. Мы будем считать, что все собственные значения простые, т. е. все состояния невырожденные.

Предположим, что система испытывает возмущение, обусловленное внешним потенциалом, который мал по сравнению с первоначальным потенциалом. Если это малое изменение потенциальной энергии, вызывающее возмущение, обозначить через u , то оператор Гамильтона H для возмущенной системы имеет вид

$$H = H_0 + u.$$

В уравнение Шредингера для возмущенной системы

$$H\chi - W\chi = 0$$

подставим выражение для H :

$$H_0\chi + u\chi - W\chi = 0, \quad (4.2)$$

где W — полная энергия возмущенной системы, а χ — возмущенная собственная функция.

Так как u мало по отношению к первоначальной потенциальной энергии системы, то можно считать, что возмущенные собственные функции и собственные значения также мало отличаются от соответствующих невозмущенных величин. Следовательно, можно положить

$$\chi_k = \psi_k + \varphi_k + \dots,$$

$$W_k = E_k + \varepsilon_k + \dots,$$

где φ_k и ε_k — величины первого порядка малости, которые входят в выражение для возмущенной собственной функции и соответствующей энергии линейно. Сначала не будем рассматривать члены высших порядков малости. Если выражения χ_k и W_k подставить в уравнение Шредингера (4.2) для возмущенной системы и принять во внимание, что ψ_k является решением уравнения Шредингера для невозмущенной системы и принадлежит собственному значению E_k , то, пренебрегая величинами высших порядков малости, получаем уравнение

$$H_0 \varphi_k - E_k \varphi_k = (\varepsilon_k - u) \psi_k. \quad (4.3)$$

Левая часть этого неоднородного уравнения имеет ту же форму, что и уравнение (4.1). Из общей теории дифференциальных уравнений следует, что неоднородное уравнение типа (4.3) только тогда имеет решение, когда решение соответствующего однородного уравнения ортогонально к функции, стоящей в правой части неоднородного уравнения. В нашем случае это означает, что уравнение (4.3) имеет решения только тогда, когда ψ_k ортогональна функции $(\varepsilon_k - u) \psi_k$, т. е.

$$\int \psi_k^* (\varepsilon_k - u) \psi_k d\tau = 0.$$

Так как мы предполагаем, что ψ_k — нормированная функция, то для поправки к энергии в первом приближении получаем

$$\varepsilon_k = \int \psi_k^* u \psi_k d\tau.$$

Следовательно, поправка к энергии в первом приближении равна среднему значению u , выраженному с помощью невозмущенной собственной функции.

Для полной энергии возмущенной системы окончательно получаем с точностью до членов первого порядка малости

$$W_k = E_k + \varepsilon_k = \int \psi_k^* H \psi_k d\tau.$$

Вычисление поправки к собственной функции в первом приближении, которую мы обозначили через φ_k , проводится следующим образом. Функцию φ_k и функцию, стоящую в правой части уравнения (4.3), взятую с обратным знаком, разлагаем по ортогональным собственным функциям невозмущенного уравнения:

$$-(\varepsilon_k - u) \psi_k = \sum_i a_i \psi_i, \quad (4.4)$$

$$\varphi_k = \sum_i b_i \psi_i. \quad (4.5)$$

Если принять во внимание, что ψ_i — решение уравнения (4.1) и принадлежит собственному значению E_i , то

$$H_0 \varphi_k = \sum_i b_i H_0 \psi_i = \sum_i b_i E_i \psi_i.$$

После подстановки этих трех выражений в уравнение (4.3) получим следующее уравнение:

$$\sum_i b_i (E_i - E_k) \psi_i = - \sum_i a_i \psi_i.$$

Из сравнения коэффициентов для ψ_i в этом уравнении следует

$$b_i = \frac{a_i}{E_k - E_i}. \quad (4.6)$$

Величину a_i можно определить из соотношения (4.4). Для этого умножаем это соотношение на ψ_i^* и интегрируем по всему пространству [ср. (1.9)], в результате получим

$$a_i = \int \psi_i^* u \psi_k d\tau - \epsilon_k \int \psi_i^* \psi_k d\tau.$$

Из-за ортогональности собственных функций второй член правой части исчезает в случае $i \neq k$; поэтому

$$\begin{aligned} a_i &= \int \psi_i^* u \psi_k d\tau & (i \neq k), \\ a_i &= a_k = 0 & (i = k). \end{aligned}$$

Принимая во внимание этот результат, а также (4.5) и (4.6), находим окончательное выражение

$$\varphi_k = \sum_i' \frac{\psi_i \int \psi_i^* u \psi_k d\tau}{E_k - E_i}.$$

Штрих около знака суммы указывает на то, что из суммы исключен член с $i = k$. При $i = k$ в выражении для φ_k исчезает как числитель, так и знаменатель; следовательно, этот член становится неопределенным и пропорциональным ψ_k . Так как χ_k равна сумме ψ_k и φ_k , то этот член можно мысленно отнести к ψ_k .

Если спектр собственных значений состоит не только из дискретных величин, но содержит также непрерывную часть, то в разложениях (4.4) и (4.5) нужно принять во внимание собственные функции, принадлежащие этим непрерывным собственным значениям. Это необходимо сделать ввиду того, что разложение можно провести только в полной системе ортогональных собственных функций, к которым принадлежат также собственные функций, соответствующие непрерывному энергетическому спектру. В области непрерывных собственных значений суммирование

разложения нужно заменить интегрированием. Если непрерывные собственные значения обозначить через E и соответствующие собственные функции — через $\psi(E)$, то

$$\varphi_k = \sum_i \frac{\psi_i \int \psi_i^* u \psi_k d\tau}{E_k - E_i} + \int \frac{\psi(E) \int \psi^*(E) u \psi_k d\tau}{E_k - E} dE.$$

До сих пор мы рассматривали первое приближение. Следующие приближения (для более высоких порядков малости) можно определить аналогичным методом. Для собственных функций высшие приближения, вообще говоря, не представляют интереса; для энергии из всех членов возмущения высшего порядка играет существенную роль только член второго порядка малости η_k . Его выражение приведем без доказательства:

$$\eta_k = \sum_i \frac{|\int \psi_i^* u \psi_k d\tau|^2}{E_k - E_i}.$$

Возмущение в случае вырождения. Рассмотрим теперь случай вырожденных состояний, т. е. положим, что собственные значения энергии имеют некоторую кратность. Снова исходим из уравнения Шредингера

$$H_0\psi - E\psi = 0.$$

Пусть k -е собственное значение E_k этого уравнения будет n -кратным собственным значением. Это означает, что этому собственному значению принадлежит n линейно независимых собственных функций

$$\psi_{k1}, \psi_{k2}, \dots, \psi_{kn}. \quad (4.7)$$

Так как уравнение Шредингера линейно и однородно, то однородная линейная комбинация этих собственных функций

$$\psi'_k = \sum_{i=1}^n c_i \psi_{ki}, \quad (4.8)$$

где через c_i обозначены постоянные, также является решением невозмущенного уравнения для собственного значения E_k . Далее, каждую собственную функцию, принадлежащую собственному значению E_k , можно представить с помощью комбинации линейно независимых собственных функций (4.7) в виде (4.8), так как, согласно определению, нет собственных функций, линейно независимых от функций (4.7). Собственные функции (4.7), принадлежащие собственному значению E_k , в общем случае не ортогональны между собой, но могут быть ортогонализированы. Таким образом, мы можем предположить, что все собственные

функции (4.7) ортогональны между собой и, кроме того, нормированы.

Перейдем теперь к определению собственного значения и собственной функции в первом приближении теории возмущений. Снова положим, что возмущение представляется дополнительной потенциальной энергией u . Тогда, как и раньше, получим уравнение Шредингера для возмущенной системы

$$H\chi - W\chi = H_0\chi + u\chi - W\chi = 0,$$

где χ снова обозначает возмущенную волновую функцию, а W — энергию возмущенной системы.

Вследствие возмущения собственное значение E_k невозмущенной системы распадается на много значений, которым соответствуют различные возмущенные собственные функции. Каждая возмущенная собственная функция возникает из той невозмущенной собственной функции, из которой этот процесс может осуществляться непрерывно. Это условие мы учтем, положив, что возмущенная собственная функция имеет вид

$$\chi_k = \psi'_k + \varphi_k + \dots,$$

оставив пока в невозмущенной собственной функции ψ_k коэффициенты c_i неопределенными.

Возмущенные собственные значения снова представим в виде

$$W_k = E_k + \varepsilon_k + \dots$$

Если эти выражения χ_k и W_k подставить в возмущенное уравнение, пренебрегая членами второго и высшего порядков малости, то получим уравнение, аналогичное (4.3):

$$H_0\varphi_k - E_k\varphi_k = (\varepsilon_k - u)\psi'_k. \quad (4.9)$$

Определение ε_k и коэффициентов c_i можно провести следующим способом. Из теории дифференциальных уравнений следует (как расширение теоремы, примененной для вычисления возмущений при простых собственных значениях), что в случае кратных собственных значений уравнение (4.9) только тогда имеет решение, когда правая часть ортогональна ко всем решениям однородного уравнения. Это позволяет написать n следующих уравнений:

$$\int \psi_{kl}^* (u - \varepsilon_k) \psi'_k d\tau = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, n).$$

Если сюда подставить выражение (4.8) для ψ'_k , то эти уравнения примут следующий вид:

$$\sum_{i=1}^n c_i \int \psi_{kl}^* (u - \varepsilon_k) \psi_{ki} d\tau = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, n).$$

ственных значений. Для этого в уравнение (4.9) подставим $\varepsilon_k^{(i)}$ и собственную функцию ψ'_k , принадлежащую этому собственному значению, которую мы обозначим теперь через ψ'_{ki} , и будем вместо φ_k писать φ_{ki} , чтобы указать, что дело идет о возмущении собственной функции ψ'_{ki} . Уравнение (4.9) примет следующий вид:

$$H_0 \varphi_{ki} - E_k \varphi_{ki} = (\varepsilon_k^{(i)} - u) \psi'_{ki}. \quad (4.13)$$

Если $-(\varepsilon_k^{(i)} - u) \psi'_{ki}$ и φ_{ki} разложить по системе собственных функций:

$$-(\varepsilon_k^{(i)} - u) \psi'_{ki} = \sum_l \sum_{j=1}^{n_l} a_{lj} \psi_{lj}, \quad (4.14)$$

$$\varphi_{ki} = \sum_l \sum_{j=1}^{n_l} b_{lj} \psi_{lj}, \quad (4.15)$$

то из уравнения (4.13) в полной аналогии со случаем простых собственных значений следует

$$b_{lj} = \frac{a_{lj}}{E_k - E_l};$$

для коэффициентов a_{lj} ($l \neq k$) получаем из (4.14)

$$a_{lj} = \int \psi_{lj}^* u \psi'_{ki} d\tau,$$

а из требования нормировки собственной функции вытекает

$$a_{kj} = 0.$$

Поправка в первом приближении к собственной функции ψ'_{ki} , принадлежащей собственному значению $E_k + \varepsilon_k^{(i)}$, имеет вид

$$\varphi_{ki} = \sum_l' \sum_{j=1}^{n_l} \frac{\psi_{lj} \int \psi_{lj}^* u \psi'_{ki} d\tau}{E_k - E_l}.$$

Штрих около знака суммы обозначает, что в сумме опущен член с $l = k$.

Если спектр собственных значений наряду с дискретной областью содержит также непрерывную, то формула для φ_{ki} должна быть обобщена аналогично тому, как это было сделано для случая простого собственного значения.

Для поправки к энергии во втором приближении возмущений получается

$$\eta_{ki} = \sum_l' \sum_{j=1}^{n_l} \left| \frac{\int \psi_{lj}^* u \psi'_{ki} d\tau}{E_k - E_l} \right|^2.$$

В заключение еще раз вернемся к вычислению энергии возмущенной системы, но проведем это в несколько измененной и обобщенной форме. Часто бывает целесообразно проводить вычисления не с величиной ε_k , а с полной энергией W_k возмущенной системы, включая члены первого порядка малости. Для этого к правой части уравнения (4.9) прибавим выражение $(E_k - H_0)\psi'_k$, которое равно нулю, что было подчеркнуто при выводе уравнения (4.9). Тогда получаем

$$H_0 \varphi_k - E_k \varphi_k = (W_k - H) \psi'_k.$$

Это уравнение дает возможность вычислить W_k способом, совершенно аналогичным вычислению ε_k . Если дальше, ради общности, принять, что собственные функции (4.7) не ортогональны между собой и не нормированы, и ввести обозначения

$$S_{li} = S_{il}^* = \int \psi_{kl}^* \psi_{ki} d\tau, \quad H_{li} = H_{il}^* = \int \psi_{kl}^* H \psi_{ki} d\tau,$$

то для определения коэффициентов получим систему уравнений

$$\sum_{i=1}^n (H_{li} - S_{li} W_k) c_i = 0 \quad (l = 1, 2, \dots, n), \quad (4.16)$$

а для определения W_k — уравнение n -й степени

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W_k & H_{12} - S_{12}W_k & \dots & H_{1n} - S_{1n}W_k \\ H_{21} - S_{21}W_k & H_{22} - S_{22}W_k & \dots & H_{2n} - S_{2n}W_k \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}W_k & H_{n2} - S_{n2}W_k & \dots & H_{nn} - S_{nn}W_k \end{vmatrix} = 0. \quad (4.17)$$

Система уравнений (4.16) и уравнение (4.17) являются обобщением уравнений (4.10) и (4.11). В случае, если собственные функции (4.7) ортогональны между собой и нормированы, то $S_{li} = 0$ при $l \neq i$ и $S_{ii} = 1$. Тогда система уравнений (4.16) совпадет с (4.10), а корни уравнения (4.17) совпадут с собственными значениями (4.12).

К теории возмущений мы вернемся еще в § 43 в рамках вариационного метода. Мы рассмотрим там приближенный метод, с помощью которого можно определить возмущенные собственные функции в первом приближении и возмущенные собственные значения во втором приближении. Рассмотренное там вычисление, хотя и менее точно, но зато значительно проще, чем в изложенной здесь общей теории возмущений.

Глава II

СЛОЖНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 5. Сложные системы, состоящие из любых взаимодействующих частиц

Решение общей задачи многих частиц в волновой механике естественно наталкивается на непреодолимые математические трудности, поскольку совершенно безнадежно искать точное решение уравнения Шредингера для произвольной сложной системы.

Однако часто случается, что уравнение Шредингера строго решается для отдельных частиц сложной системы, т. е. для отдельных частиц известны собственные значения и собственные функции. Решение задачи в случае таких сложных систем в волновой механике часто можно выполнить, если в так называемом нулевом приближении рассматривать частицы как независимые друг от друга, а в высших приближениях взаимодействие частиц учитывать на основе теории возмущений.

Среди различных сложных систем, к которым можно применять описанный способ, находится атом со многими электронами, т. е. система, играющая центральную роль в атомной физике. В нулевом приближении можно пренебречь отталкиванием электронов между собой, т. е. предположить, что электроны находятся только под действием поля ядра; в высших приближениях отталкивание между электронами учитывается с помощью теории возмущений. Основная задача атомной физики — определение собственных значений и собственных функций атома — принципиально разрешима с помощью волновой механики, чем мы подробно будем заниматься во второй части книги. Знание собственных значений и собственных функций электрона в атоме дает возможность с помощью этого приема провести более подробные исследования твердого тела и молекул. Используемое в дальнейшем нулевое приближение, при котором частицы рассматриваются как независимые друг от друга, имеет большое значение в квантовой теории многих частиц.

В дальнейшем мы будем рассматривать сложные системы, состоящие из многих несвязанных частиц, т. е. примем, что между частицами нет никакого взаимодействия и они полностью независимы друг от друга. В этом случае оператор Гамильтона всей системы H можно представить в виде суммы операторов

Гамильтона отдельных частиц

$$H = \sum_{i=1}^n H_i, \quad (5.1)$$

где H_i — оператор Гамильтона i -й частицы. Если обозначить через ψ волновую функцию сложной системы, а энергию системы — через E , то уравнение Шредингера примет обычную форму

$$H\psi = E\psi. \quad (5.2)$$

Напишем уравнения Шредингера для отдельных независимых друг от друга частиц

$$H_i\psi_i = E_i\psi_i \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (5.3)$$

где ψ_i — волновая функция i -й частицы, зависящая только от координат, а E_i — энергия i -й частицы. Пусть ψ_{k_i} будет собственной функция i -го уравнения, соответствующая собственному значению E_{k_i} . Тогда

$$H_i\psi_{k_i} = E_{k_i}\psi_{k_i}.$$

Индекс k_i представляет собой сокращенную запись всех квантовых чисел рассматриваемого квантового состояния. Например, для состояния электрона в атоме k_i означает тройку квантовых чисел n_i, l_i, m_i .

Решение уравнения Шредингера для сложной системы можно свести к решению уравнения Шредингера для отдельной частицы. Подставляя выражение (5.1) для H в уравнение (5.2), получим

$$H_1\psi + H_2\psi + \dots + H_n\psi = E\psi.$$

Этому уравнению может удовлетворять волновая функция

$$\psi_k = \psi_{k_1}\psi_{k_2}\dots\psi_{k_n} \quad (5.4)$$

со следующим значением энергии:

$$E_k = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_n}. \quad (5.5)$$

Если эти выражения подставить в (5.2) и учесть, что оператор H_i действует только на функцию ψ_{k_i} , то получим

$$\begin{aligned} H\psi_k &= \psi_{k_2}\psi_{k_3} \dots \psi_{k_n} H_1\psi_{k_1} + \psi_{k_1}\psi_{k_3} \dots \psi_{k_n} H_2\psi_{k_2} + \dots + \\ &+ \psi_{k_1}\psi_{k_2} \dots \psi_{k_{n-1}} H_n\psi_{k_n} = \\ &= (E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_n})\psi_{k_1}\psi_{k_2} \dots \psi_{k_n} = E_k\psi_k, \end{aligned}$$

откуда следует, что ψ_k представляет собой собственную функцию уравнения (5.2), соответствующую собственному значению E_k .

Итак, собственная функция системы, составленной из взаимодействующих частиц, равна произведению собственных функций отдельных частиц, а собственные значения равны сумме собственных значений этих частиц. В случае, если взаимодействием между частицами нельзя пренебречь, но оно относительно мало, этот результат получается в нулевом приближении теории возмущений, рассмотренной в § 4.

§ 6. Сложные системы, состоящие из одинаковых взаимодействующих частиц

До сих пор мы не делали никаких предположений относительно природы независимых частиц, из которых составляется общая система. Теперь мы предположим, что n взаимодействующих частиц, из которых образована система, одинаковы, т. е. неразличимы друг от друга. В этом случае обычно возникает вырождение. Если предположить, что отдельные частицы находятся в состояниях с различными собственными значениями энергии, то одному собственному значению энергии полной системы принадлежит $n!$ друг от друга линейно независимых собственных функций. Тогда рассматриваемое состояние полной системы будет $n!$ -кратно вырождено.

Это можно показать следующим образом. Пусть дамы различные собственные значения энергии и соответствующие им собственные функции соответственно для первой, второй, ..., n -й частицы,

$$E_{k_1}, E_{k_2}, \dots, E_{k_n}, \\ \psi_{k_1}(1), \psi_{k_2}(2), \dots, \psi_{k_n}(n),$$

где числа 1, 2, ..., n в аргументе собственной функции стоят вместо координат рассматриваемой частицы.

В предыдущем параграфе мы видели, что собственному значению энергии системы

$$E_k = E_{k_1} + E_{k_2} + E_{k_3} + \dots + E_{k_n} \quad (6.1)$$

принадлежит собственная функция

$$\psi_k = \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_n}(n). \quad (6.2)$$

Так как теперь мы имеем дело с одинаковыми частицами, то тем же самым собственным значениям принадлежат еще другие собственные функции, которые получаются благодаря тому, что собственным функциям $\psi_{k_1}, \psi_{k_2}, \dots, \psi_{k_n}$ отвечают не только частицы 1, 2, ..., n , но этот порядок может меняться, например ψ_{k_1} может отвечать частице 2, а ψ_{k_2} — частице 1, в то время как остальные собственные функции принадлежат попрежнему

частицам 3, 4, ..., n . Следовательно,

$$\psi_k = \psi_{k_1}(2) \psi_{k_2}(1) \dots \psi_{k_n}(n)$$

также является собственной функцией общей системы и принадлежит собственному значению E_k . В случае одинаковых частиц собственная функция представляется вообще следующей формой:

$$\psi_k = \psi_{k_1}(i_1) \psi_{k_2}(i_2) \dots \psi_{k_n}(i_n),$$

где i_1, i_2, \dots, i_n означает перестановку чисел 1, 2, ..., n . Собственные функции ψ_k , соответствующие различным перестановкам, не идентичны между собой, так как собственные функции ψ_{k_i} , которые, вообще говоря, являются различными функциями координат, относятся в каждом случае к разным координатам. Так как число перестановок элементов 1, 2, ..., n составляет $n!$, то собственному значению E_k принадлежит $n!$ линейно независимых собственных функций, поэтому соответствующее состояние будет $(n! - 1)$ -кратно вырождено.

Если две частицы или больше находятся в одном и том же квантовом состоянии, то степень вырождения уменьшается. В том случае, когда все частицы находятся в одном и том же квантовом состоянии, например ψ_{k_j} , т. е. если все собственные функции ψ_{k_i} и ψ_{k_j} идентичны, то перестановка аргументов не изменяет собственной функции ψ_k ,

$$\psi_k = \psi_{k_j}(i_1) \psi_{k_j}(i_2) \dots \psi_{k_j}(i_n) = \psi_{k_j}(1) \psi_{k_j}(2) \dots \psi_{k_j}(n).$$

В этом случае собственному значению E_k принадлежит только одна собственная функция, и соответствующее состояние будет невырожденным.

§ 7. Теория возмущений для сложной системы, состоящей из двух одинаковых частиц

До сих пор наши рассуждения относились к невозмущенной задаче, т. е. к так называемому нулевому приближению, при котором мы совершенно не учитывали взаимодействие частиц. В дальнейшем мы учтем взаимодействие между частицами с помощью теории возмущений, предполагая, что возмущение относительно мало. Ради простоты и большей наглядности рассмотрим системы, состоящие только из двух одинаковых частиц, положив, таким образом, $n=2$. Уже в этом простейшем случае можно хорошо увидеть характерные черты и достоинства квантовой теории многих частиц. Затем этот метод можно перенести на общий случай с любым количеством одинаковых частиц. Случай двух одинаковых частиц реализуется, например, в атоме

гелия и в молекуле водорода, где в силовом поле ядра или двух ядер движутся два электрона; при этом ядро или ядра сначала можно рассматривать неподвижными. О природе обеих частиц мы не делаем никаких предположений. Мы примем только, что две одинаковые частицы с массой m находятся в некотором внешнем потенциальном поле и между частицами нет никакого взаимодействия. Оператор Гамильтона этой системы можно записать следующим образом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + U, \quad (7.1)$$

где оператор Лапласа

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

относится к i -й частице, а через x_i , y_i , z_i обозначены декартовы координаты для i -й частицы. Потенциальная энергия системы принимает следующий вид:

$$U = U_0(1) + U_0(2) + u(1, 2);$$

здесь $U_0(1)$ и $U_0(2)$ — потенциальные энергии частиц 1 и 2 во внешнем потенциальном поле (например, потенциальная энергия отдельных электронов в поле ядра атома гелия), $u(1, 2)$ — потенциальная энергия, возникающая из-за взаимоотталкивания обеих частиц. Для рассматриваемого здесь случая одинаковых частиц энергия взаимодействия частиц симметрична относительно их координат, т. е.

$$u(1, 2) = u(2, 1). \quad (7.2)$$

Если частицы одинаковы, то их нельзя различить никаким способом, и в этом отношении они могут заменять одна другую. При перемене частиц местами выражение энергии взаимоотталкивания не меняется. Если, например, как в атоме гелия, два электрона движутся в поле ядра с порядковым номером 2, то получим, полагая, что начало координат находится в ядре:

$$U = -\frac{2e_0^2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}} - \frac{2e_0^2}{\sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}} + \frac{e_0^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}}.$$

Уравнение Шредингера нашей системы из двух частиц принимает вид

$$\Delta_1\psi + \Delta_2\psi + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U_0(1) - U_0(2) - u(1, 2)]\psi = 0. \quad (7.3)$$

Для случая, когда обе частицы можно рассматривать как независимые друг от друга, т. е. когда $u(1, 2) = 0$, уравнение (7.3)

можно разделить, положив $\psi = \psi' (1) \psi'' (2)$ и $E = E' + E''$. Получаем следующие два уравнения:

$$\Delta_1 \psi' + \frac{2m}{\hbar^2} [E' - U_0 (1)] \psi' = 0, \quad (7.4)$$

$$\Delta_2 \psi'' + \frac{2m}{\hbar^2} [E'' - U_0 (2)] \psi'' = 0. \quad (7.5)$$

Эти два уравнения одинаковы, только в одном случае уравнение выражается в координатах одной частицы, а в другом — в координатах второй частицы. Поэтому собственные значения этих двух уравнений одни и те же, а собственные функции отличаются только тем, что относятся к различным координатам. Для случая двух электронов, движущихся в поле ядра, эти уравнения идентичны с уравнением Шредингера для водородоподобного иона, решения которого известны.

После этих предварительных замечаний вернемся к решению уравнения (7.3) с помощью теории возмущений. Положим, что взаимодействие обеих частиц мало, т. е. будем рассматривать u как малое возмущение. Далее предположим, что частица 1 находится в состоянии ψ_i , а частица 2 — в состоянии ψ_k , где индексы i и k являются сокращенными обозначениями квантовых чисел рассматриваемых состояний. Пусть $\psi_i (1)$ будет собственной функцией уравнения (7.4), принадлежащей собственному значению E_i , $\psi_k (2)$ — собственной функцией уравнения (7.5), принадлежащей собственному значению E_k ; обе собственные функции считаются нормированными к 1. Если предположить, что оба собственных значения не равны между собой, то в нулевом приближении, т. е. в отсутствие возмущения, сложная система имеет двукратное собственное значение

$$E = E_i + E_k,$$

которому принадлежат две линейно независимые собственные функции

$$\psi_{ik} = \psi_i (1) \psi_k (2),$$

$$\psi_{ki} = \psi_k (1) \psi_i (2).$$

Решение такой задачи можно провести, используя теорию возмущений (§ 4, разд. 2), которая справедлива также для кратных собственных значений.

Поправка к энергии в первом приближении определяется из решения уравнения

$$\begin{vmatrix} \epsilon_{11} - \epsilon & \epsilon_{12} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} - \epsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (7.6)$$

где

$$\begin{aligned}\varepsilon_{11} &= \int \psi_{ik}^* u \psi_{ik} d\tau, & \varepsilon_{12} &= \int \psi_{ik}^* u \psi_{ki} d\tau, \\ \varepsilon_{21} &= \int \psi_{ki}^* u \psi_{ik} d\tau, & \varepsilon_{22} &= \int \psi_{ki}^* u \psi_{ki} d\tau.\end{aligned}\quad (7.7)$$

Интегрирование нужно проводить по той же области изменения координат частиц 1 и 2. Так как n и элемент объема $d\tau$ конфигурационного пространства симметричны относительно координат этих частиц, а ψ_{ik} при перестановке координат переходит в ψ_{ki} и обратно, то, следовательно, значение интеграла не меняется при перестановке координат частиц 1 и 2. Поэтому справедливы следующие соотношения:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}, \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}, \quad (7.8)$$

используя которые уравнение (7.6) можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} - \varepsilon & \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{11} - \varepsilon \end{vmatrix} = (\varepsilon_{11} - \varepsilon)^2 - \varepsilon_{12}^2 = 0.$$

Решение этого уравнения даст два значения:

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(s)} &= \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}, \\ \varepsilon^{(a)} &= \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}.\end{aligned}$$

Собственное значение $E = E_i + E_k$ распадается на следующие два:

$$E_S = E_i + E_k + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}, \quad (7.9)$$

$$E_A = E_i + E_k + \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}. \quad (7.10)$$

Этим двум собственным значениям в нулевом приближении принадлежат две собственные функции:

$$\begin{aligned}\psi_S &= c_{s1} \psi_{ik} + c_{s2} \psi_{ki}, \\ \psi_A &= c_{a1} \psi_{ik} + c_{a2} \psi_{ki}.\end{aligned}$$

Используя соотношение (7.8), можно определить отношения коэффициентов c_{s1}/c_{s2} и c_{a1}/c_{a2} с помощью системы уравнений

$$\begin{aligned}(\varepsilon_{11} - \varepsilon^{(j)}) c_{j1} + \varepsilon_{12} c_{j2} &= 0, \\ \varepsilon_{12} c_{j1} + (\varepsilon_{11} - \varepsilon^{(j)}) c_{j2} &= 0.\end{aligned}$$

Из этой системы для $j = s$ получаем

$$c_{s1} = c_{s2},$$

а для $j = a$

$$c_{a1} = -c_{a2}.$$

Итак,

$$\psi_S = c_s (\psi_{ik} + \psi_{ki}), \quad (7.11)$$

$$\psi_A = c_a (\psi_{ik} - \psi_{ki}), \quad (7.12)$$

где c_s подставлено вместо $c_{s1} = c_{s2}$ и c_a — вместо $c_{a1} = -c_{a2}$.

Коэффициенты c_s и c_a можно определить из условий нормировки функций ψ_S и ψ_A . Так как ψ_i и ψ_k нормированы и ортогональны между собой, то ψ_{ik} и ψ_{ki} также нормированы и ортогональны. Принимая это во внимание, из условий нормировки ψ_S и ψ_A получаем

$$c_s = c_a = \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (7.13)$$

Теперь более подробно рассмотрим результат для собственных значений и собственных функций. Возмущение собственного значения составляется из двух членов ϵ_{11} и ϵ_{12} , а собственные значения E_S и E_A отличаются только тем, что член ϵ_{12} входит в E_A с отрицательным, а в E_S с положительным знаком.

Для ϵ_{11} получается следующее выражение:

$$\epsilon_{11} = \int \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) u \psi_i(1) \psi_k(2) d\tau = \int u |\psi_i(1)|^2 |\psi_k(2)|^2 d\tau. \quad (7.14)$$

Если теперь снова вернуться к примеру с двумя электронами, находящимися в каком-нибудь поле, то

$$u = \frac{e_0^2}{r_{12}}, \quad (7.15)$$

где r_{12} — расстояние между двумя электронами. При этом получим

$$\epsilon_{11} = e_0^2 \int \frac{|\psi_i(1)|^2 |\psi_k(2)|^2}{r_{12}} d\tau, \quad (7.16)$$

где $|\psi_i(1)|^2$ — квантовая плотность вероятности для частицы 1 в состоянии ψ_i , а $|\psi_k(2)|^2$ — для частицы 2 в состоянии ψ_k . Если ввести обозначения $\rho_i(1) = |\psi_i(1)|^2$ и $\rho_k(2) = |\psi_k(2)|^2$, то ϵ_{11} можно записать в следующей форме:

$$\epsilon_{11} = e_0^2 \int \frac{\rho_i(1) \rho_k(2)}{r_{12}} d\tau = e_0^2 \int \int \frac{\rho_i(1) \rho_k(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2. \quad (7.17)$$

Это выражение полностью соответствует классическому выражению электростатической энергии взаимодействия двух систем с распределением плотности заряда — $e_0 \rho_i$ и $-e_0 \rho_k$. Энергия ϵ_{11} в этом случае является квантовомеханическим выражением энергии электростатического взаимодействия двух частиц. В общем случае ϵ_{11} соответствует классической энергии взаимодействия двух частиц.

Для ϵ_{12} не существует классической аналогии. Эта энергия возникает за счет взаимодействия обеих частиц, неизвестного в классической теории. Для ϵ_{12} получается выражение

$$\epsilon_{12} = \int \psi_i^*(1) \psi_k^*(2) u \psi_k(1) \psi_i(2) d\tau. \quad (7.18)$$

Энергия возникает вследствие того, что кроме решения $\psi_{ki} = \psi_k(1) \psi_i(2)$ принимается во внимание также решение $\psi_{ik} = \psi_i(1) \psi_k(2)$, которое получается из ψ_{ki} в том случае, если в ψ_{ki} взаимно поменять местами частицы 1 и 2. Если обе частицы были бы различны и частица 1 находилась бы в состоянии ψ_i , а частица 2 — в состоянии ψ_k , то собственная функция всей системы была бы ψ_{ik} , а ψ_{ki} не было бы решением. Тогда мы имели бы дело с невырожденным случаем и получили бы поправку к энергии в первом приближении ϵ_{11} , а поправка ϵ_{12} вообще не появилась бы. В случае одинаковых частиц нужно принимать во внимание, кроме функции ψ_{ik} , также и ψ_{ki} , так как одинаковые частицы в некотором смысле могут заменяться, т. е. они перестановочны друг с другом. Так как ϵ_{12} является следствием перестановки обеих частиц, то об этом взаимодействии двух частиц говорят как об обменном, а энергию ϵ_{12} называют обменной. Для наглядности ϵ_{12} можно рассматривать как следствие некоторой силы, так называемой обменной силы.

В нашей задаче мы должны, таким образом, рассмотреть обе собственные функции ψ_S и ψ_A . Собственная функция ψ_S не изменяется при перестановке координат обеих частиц, т. е. она симметрична относительно координат, функция же ψ_A при перестановке координат частиц меняет знак, т. е. она антисимметрична.

Рассмотрим теперь полную систему, в которой состояния, соответствующие собственным функциям ψ_S и ψ_A , встречаются с вероятностью, отличной от нуля. Собственная функция такого состояния имеет следующий вид:

$$\psi = \alpha \psi_S + \beta \psi_A, \quad (7.19)$$

где $|\alpha|^2$ и $|\beta|^2$ представляют вероятность того, что система находится соответственно в состоянии ψ_S или ψ_A , т. е. при измерении энергии соответственно возможен результат E_S или E_A . Если элемент объема в координатном пространстве каждой из обеих частиц обозначить соответственно через dv_1 и dv_2 , то $d\tau = dv_1 dv_2$, а вероятность того, что частица 1 находится в объеме dv_1 и одновременно частица 2 — в объеме dv_2 , дается выражением

$$\psi^* \psi d\tau = \psi^* \psi dv_1 dv_2.$$

Так как, согласно предположению, обе частицы одинаковы, т. е. их нельзя отличить друг от друга, то необходимо, чтобы вероят-

ность того, что частица 1 находится в объеме dv_1 и одновременно частица 2 — в объеме dv_2 , была такой же, как вероятность того, что частица 1 находится в объеме dv_2 и одновременно частица 2 — в объеме dv_1 . Благодаря измерениям можно определить только вероятность того, что *одна* частица находится в объеме dv_1 а *другая* в объеме dv_2 , но какая из этих частиц находится в dv_1 , а какая в dv_2 , установить нельзя, так как обе частицы одинаковы, т. е. нет способа различить их. Функция вероятности

$$\psi^* \psi = \alpha^* \alpha \psi_S^* \psi_S + \beta^* \beta \psi_A^* \psi_A + \alpha^* \beta \psi_S^* \psi_A + \alpha \beta^* \psi_S \psi_A^* \quad (7.20)$$

должна быть симметрична относительно координат частиц 1 и 2. Так как свойство симметрии функции сохраняется для комплексно сопряженной функции, то следует, что первый и второй члены с правой стороны симметричны (как произведения двух симметричных и соответственно антисимметричных функций). Однако третий и четвертый члены антисимметричны (они составлены из симметричной и антисимметричной функций). Последние два члена не должны входить в выражение $\psi^* \psi$, а это может быть, только если или α или β равны нулю. Следовательно, выражение для ψ всегда содержит одну из двух функций ψ_S и ψ_A . Легко показать, что этот важный результат можно обобщить, и он справедлив не только для случая, когда ψ составлена из двух собственных функций ψ_S и ψ_A , как это принято в (7.19), но и для случая, когда ψ составлена из многих симметричных и антисимметричных собственных функций. При этом мы приходим к следующему важному положению. Система, состоящая из двух одинаковых частиц, может находиться только в таких состояниях, в которых собственная функция системы составлена *или* только из симметричных, *или* только антисимметричных собственных функций. Однако возникает вопрос, может ли система из двух одинаковых частиц, находящаяся в симметричном состоянии относительно координат обеих частиц, перейти в антисимметричное состояние, и обратно. Сразу можно показать, что это невозможно, так как вероятность такого перехода равна нулю. В нашем случае вероятность этого перехода, согласно (1.14), пропорциональна квадрату величины

$$r_{sa} = \int \psi_S^*(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \psi_A d\tau.$$

Интегрирование в этом выражении должно проводиться по пространству координат частиц 1 и 2. С одной стороны, при перестановке координат частиц 1 и 2 значение этого интеграла не меняется, так как при этом переставляются только наименования переменных интегрирования, что не меняет значения интеграла. С другой стороны, интеграл меняет знак при переста-

повке координат частиц 1 и 2, так как подинтегральное выражение состоит из двух симметричных функций ψ_S и $\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$ и одной антисимметричной ψ_A . Противоречие между этими двумя заключениями исчезает только тогда, когда интеграл, т. е. r_{sa} , равен нулю. Это означает, согласно (1.14), что в системах, состоящих из двух частиц, не могут происходить переходы между симметричными и антисимметричными состояниями. Поскольку частица обладает спином, этот результат, как это будет показано в ближайшем параграфе, справедлив лишь в известном приближении и нуждается в дополнении.

До сих пор в основу изложения мы клали нулевое приближение для собственных функций. Но легко показать, что собственные функции в первом приближении обладают тем же характером симметрии, как и в нулевом приближении, т. е. учет возмущения в первом приближении не меняет свойств симметрии собственных функций. Как мы нашли для случая вырожденных собственных значений, возмущение собственной функции в первом приближении имеет следующий вид:

$$\varphi_{ki} = \sum_l' \sum_{j=1}^{n_l} \frac{\psi_{lj} \int \psi_{lj}^* \psi_{ki}' d\tau}{E_k - E_l},$$

где суммирование проведено по всем собственным функциям, как симметричным, так и антисимметричным, исключая случай $l=k$. Так как u симметрично относительно координат обеих частиц, то интеграл $\int \psi_{lj}^* \psi_{ki}' d\tau$ не исчезает только в том случае, если ψ_{lj} и ψ_{ki}' имеют одинаковый характер симметрии, т. е. обе функции или симметричны, или антисимметричны. В возмущение собственной функции ψ_{ki}' в первом приближении могут входить только такие собственные функции ψ_{lj} , которые имеют тот же характер симметрии, как и собственная функция ψ_{ki}' в нулевом приближении. Итак, при возмущении в первом приближении характер симметрии собственной функции не меняется.

Далее, можно показать, что поправки высших порядков также не меняют характера симметрии собственной функции. Следовательно, возмущение не вызывает никаких изменений в свойствах симметрии собственных функций.

Учитывая все это, можно прийти к следующему заключению. Система, состоящая из двух одинаковых частиц, может находиться только в таких состояниях, которые описываются собственными функциями, или симметричными относительно координат обеих частиц, или антисимметричными; причем, если система находится в состоянии с тем или иным характером симметрии, то она постоянно остается в состояниях с тем же самым характером симметрии.

Этот результат справедлив только тогда, когда частицы не обладают спином. Поскольку частицы имеют спин, этот результат, как мы увидим в следующем параграфе, необходимо существенно изменить и дополнить.

§ 8. Спин

До сих пор наше изложение было неполным, поскольку мы не принимали во внимание, что частицы в общем случае ведут себя не как материальные точки, а многие имеют собственный момент количества движения. Этот момент количества движения называется спином частицы. Компонента спина в направлении внешнего магнитного поля может принимать только определенные значения, а именно только целые или полуцелые значения в единицах \hbar . Если компоненту спина в направлении внешнего поля обозначить через $m_s \hbar$, то возможны следующие значения m_s :

$$m_s = -s, -(s-1), -(s-2) \dots, s-2, s-1, s,$$

где s означает целое или полуцелое число. Во внешнем магнитном поле спин может ориентироваться только в таких направлениях, в которых его компонента по направлению поля принимает одно из этих $2s+1$ значений. Следовательно, в магнитном поле спин квантуется по направлению и имеет $2s+1$ возможных ориентаций. Значение s зависит от рода частиц; смотря по тому, целое s или полуцелое, говорят о целом или полуцелом спине. Число m_s называют спиновым квантовым числом, оно, так же как и s , принимает либо целые, либо полуцелые значения. Собственное значение квадрата спина равно $\hbar^2 s(s+1)$.

У электрона и протона спин равен $1/2$; нейтрон и позитрон имеют то же значение спина; атомные ядра с четным массовым числом имеют целый спин; ядра с нечетным массовым числом — полуцелый спин.

Кроме спина, частицы обладают также магнитным моментом, одинаково или противоположно ориентированным по отношению к спину; компоненты магнитного момента в направлении внешнего магнитного поля также принимают только определенные значения, а именно: компонента в направлении поля может быть равна

$$2m_s \mu;$$

значения величины m_s приведены выше. Таким образом, эта компонента принимает только $2s+1$ значений¹⁾. Во внешнем магнитном поле магнитный момент также имеет $2s+1$ возможных

¹⁾ Множитель 2 в выражении компоненты магнитного момента введен из-за формальных соображений.

ориентаций, каждой из которых соответствует определенная энергия. Величина μ зависит от рода частицы, знак может быть как положительным, так и отрицательным; соответственно с этим говорят о магнитном моменте, одинаково или противоположно направленном относительно спина.

Для электрона μ имеет отрицательный знак, а величина равна одному магнетону Бора, $\mu = -e_0\hbar/2m_0c$; позитрону отвечает то же значение μ , но с положительным знаком. Протон, нейтрон и ядра атомов имеют магнитный момент значительно меньший; по порядку величины он равен ядерному магнетону, который отличается от боровского магнетона тем, что вместо массы электрона m_0 стоит масса протона M_0 . Для протона $\mu = +2,78e_0\hbar/2M_0c$, а для нейтрона $\mu = -1,9e_0\hbar/2M_0c$; знак μ для ядер зависит от типа ядра и может быть как положительным, так и отрицательным.

Различным ориентациям спина соответствуют различные спиновые состояния, которые различаются значениями спинового квантового числа. Квантовое состояние частицы со спином определяется не только квантовой орбитой частицы, но также и спиновым состоянием, т. е. ориентацией спина. Поэтому полная не зависящая от времени собственная функция φ_i квантового состояния частицы не является функцией только от координат частицы x, y, z , но зависит также от спинового состояния. Для описания спинового состояния введем так называемую спиновую переменную σ (спиновую координату), которая может принимать только вышеприведенные значения m_s . Тогда φ_i будет функцией не только координат, но и величины σ ,

$$\varphi_i = \varphi_i(x, y, z; \sigma), \quad (8.1)$$

где индекс i стоит вместо орбитального и спинового квантовых чисел.

Так как взаимодействие спина с орбитой частицы, вообще говоря, мало, то в нулевом приближении спиновое состояние можно рассматривать независимо от орбитального движения. Описание спинового состояния можно провести с помощью спиновой собственной функции $\eta_i(\sigma)$, зависящей только от спиновой переменной. Тогда φ_i можно представить как произведение собственной функции $\psi_i(x, y, z)$, зависящей только от координат, и $\eta_i(\sigma)$:

$$\varphi_i = \psi_i(x, y, z) \eta_i(\sigma). \quad (8.2)$$

Спиновая собственная функция $\eta_i(\sigma)$ является собственной функцией уравнения Шредингера для спинового состояния, которая имеет $2s + 1$ различных собственных значений, соответствующих $2s + 1$ различным ориентациям спина. Различным собственным значениям, т. е. различным значениям m_s , принадлежат

различные спиновые собственные функции. Поэтому существует $2s + 1$ различных спиновых собственных функций $\eta_i(\sigma)$, которые определяются различными значениями m_s ; для краткости мы их будем обозначать различными индексами i . Индекс i в η_i стоит для сокращения вместо значения спинового квантового числа m_{s_i} , в то время как в ψ_i [ср. (8.2)] индекс i указывает, кроме того, и квантовые числа орбитального состояния. Спиновая собственная функция η_i , которая предполагается нормированной к единице, представляет собой функцию очень простого вида. Именно

$$\eta_i(\sigma) \equiv \eta_{m_{s_i}}(\sigma)$$

для $\sigma = m_{s_i}$ равна единице, а для всех других значений равна нулю. $\eta_i(\sigma)$ можно представить с помощью символа Кронеккера $\delta_{\sigma m_{s_i}}$, который равен единице для $\sigma = m_{s_i}$ и равен нулю для $\sigma \neq m_{s_i}$. Нормировка к единице означает, что интеграл от квадрата всех значений $\eta_i(\sigma)$, т. е. сумма квадратов всех возможных значений спиновой переменной, равен единице. Спиновые собственные функции $\eta_i(\sigma)$ и $\eta_k(\sigma)$, принадлежащие различным значениям m_s (например, $m_{s_i} \neq m_{s_k}$), ортогональны между собой, так как произведение $\eta_i(\sigma) \eta_k(\sigma)$, просуммированное по всем возможным значениям σ , равно нулю. Интегралы, которые в подинтегральных выражениях наряду с функциями, зависящими от координат, содержат также спиновые функции, должны быть еще просуммированы по спиновым переменным.

Для определения собственной функции системы, состоящей из многих одинаковых частиц, имеются две возможности. Первая основана на предположении, что взаимодействие между орбитой частицы и полным спином системы мало, и заключается в том, что сначала система рассматривается без учета спина частиц, как мы это делали в предыдущем параграфе для системы из двух частиц. И лишь после этого обычная собственная функция, зависящая только от координат частиц, дополняется спиновой функцией полной системы (берется произведение этих двух функций). Вторая возможность основана на предположении, что состояние системы, образованной из многих частиц, в нулевом приближении можно описать квантовыми орбитами и спиновыми состояниями отдельных частиц, следовательно, собственная функция системы, составленной из многих частиц, в нулевом приближении будет линейной комбинацией произведений собственных функций φ_i отдельных частиц.

Рассмотрим несколько подробнее эти две возможности для случая системы, состоящей из двух одинаковых частиц, со спином $s = 1/2$. Случай $s = 1/2$ является особенно важным; к этой группе относятся электрон, протон и нейтрон — основные составные эле-

менты атомной оболочки и ядра. Величина m_s может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Таким образом, во внешнем магнитном поле имеются только две возможные ориентации спина: параллельно и антипараллельно полю. Спиновые собственные функции частицы, соответствующие этим ориентациям, сокращенно обозначим символами η_+ и η_- .

Определение полной собственной функции системы, состоящей из двух одинаковых частиц, сначала проведем, используя первый, изложенный выше метод. В этом случае мы должны сначала определить собственные функции полной системы, не принимая во внимание спина частицы, а затем добавить спиновую функцию полной системы. Собственные функции системы, состоящие из двух одинаковых частиц без спина ψ_S и ψ_A , уже были определены в предыдущих параграфах. К ним теперь нужно добавить спиновую функцию полной системы.

В табл. 2 приведены спиновые квантовые числа (в единицах \hbar) во внешнем магнитном поле¹⁾. Индексы 1 и 2 относятся соответственно к первой и второй частицам.

Таблица 2

Спиновые квантовые числа и спиновые собственные функции для двух частиц со спином $\hbar/2$

m_{s_1}	m_{s_2}	$m_{s_1} + m_{s_2}$	Полная спиновая собственная функция
$+1/2$	$+1/2$	$+1$	$\alpha = \eta_+(\sigma_1) \eta_+(\sigma_2)$
$+1/2$	$-1/2$	0	$\beta = \eta_+(\sigma_1) \eta_-(\sigma_2)$
$-1/2$	$+1/2$	0	$\gamma = \eta_-(\sigma_1) \eta_+(\sigma_2)$
$-1/2$	$-1/2$	-1	$\delta = \eta_-(\sigma_1) \eta_-(\sigma_2)$

Как можно видеть из этой таблицы, значениям полного спина $+1$ и -1 соответствует по одной спиновой собственной функции, а именно α и δ ; значению полного спина 0 соответствуют две спиновые собственные функции β и γ ; следовательно, это состояние двухкратно вырождено.

Если мы перейдем к первому приближению и примем во внимание магнитное взаимодействие обеих частиц на основе теории возмущений, то из вырожденного состояния возникнут два состоя-

¹⁾ Введение внешнего магнитного поля необходимо только как вспомогательное средство для рассмотрения числа возможных ориентаций спина; это магнитное поле в действительности создается благодаря орбитальному моменту количества движения электрона.

ния с различными полными спинами, из которых одно соответствует функции $\beta + \gamma$, симметричной по отношению к перестановке частиц, а другое соответствует антисимметричной функции ($\beta - \gamma$ ¹⁾). Следовательно, получаются следующие спиновые собственные функции: α , $\beta + \gamma$, $\beta - \gamma$, δ . Среди них имеются собственные функции α , $\beta + \gamma$, δ , симметричные по отношению к перестановке частиц, которые принадлежат собственным значениям $m_{s_1} + m_{s_2} = +1, 0, -1$, и только одна антисимметричная функция $\beta - \gamma$, принадлежащая собственному значению $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$.

Собственные функции ψ_S и ψ_A нужно еще дополнить спиновыми собственными функциями, т. е. просто перемножить их. В нулевом приближении получается восемь следующих собственных функций:

$$\psi_S \alpha, \quad \psi_S (\beta + \gamma), \quad \psi_S \delta, \quad \psi_A (\beta - \gamma), \quad (8.3)$$

$$\psi_A \alpha, \quad \psi_A (\beta + \gamma), \quad \psi_A \delta, \quad \psi_S (\beta - \gamma), \quad (8.4)$$

из которых четыре собственные функции, стоящие в первом ряду, симметричны по отношению к перестановке всех аргументов (т. е. пространственных координат и спина) обеих частиц, а четыре собственные функции, стоящие в нижнем ряду, антисимметричны.

Теперь вычислим полную собственную функцию системы вторым способом, который был разобран Слэтером [8]. Так как частицы с полужелым спином существуют в природе только в антисимметричном состоянии (ср. § 9), то исследуем только эти состояния. Если собственные функции, зависящие от координат, для обеих частиц обозначить через ψ_i и ψ_k и предположить, что ψ_i и ψ_k принадлежат различным собственным значениям, то в нулевом приближении имеются следующие четыре состояния для каждой частицы: $\psi_i \eta_+$, $\psi_i \eta_-$, $\psi_k \eta_+$, $\psi_k \eta_-$. Из комбинаций этих состояний получаются следующие четыре состояния полной системы:

$$\psi_i \eta_+ \psi_k \eta_+, \quad m_{s_1} + m_{s_2} = +1,$$

$$\psi_i \eta_+ \psi_k \eta_-, \quad m_{s_1} + m_{s_2} = 0,$$

$$\psi_i \eta_- \psi_k \eta_+, \quad m_{s_1} + m_{s_2} = 0,$$

$$\psi_i \eta_- \psi_k \eta_-, \quad m_{s_1} + m_{s_2} = -1.$$

Антисимметричная собственная функция для этих четырех состояний получается, по Слэтеру, как антисимметричная

¹⁾ Собственные функции $\beta + \gamma$ и $\beta - \gamma$ не нормированы к единице. Чтобы получить нормированные собственные функции, $\beta + \gamma$ и $\beta - \gamma$ нужно умножить на нормировочный множитель $1/\sqrt{2}$.

линейная комбинация произведений собственных функций состояний каждой частицы и дается в виде определителя

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_i(1) \eta_i(1) & \psi_i(2) \eta_i(2) \\ \psi_k(1) \eta_k(1) & \psi_k(2) \eta_k(2) \end{vmatrix},$$

в котором как η_i , так и η_k должны быть заменены на η_+ и η_- , а в аргументе функции η вместо 1 и 2 должны стоять спиновые переменные σ_1 и σ_2 обеих частиц. Φ будет антисимметричной функцией, что непосредственно следует из формы самого определителя, так как перестановка обеих частиц означает перестановку двух столбцов в определителе, а это изменяет только его знак.

Этот определитель дает собственные функции четырех вышеуказанных состояний всей системы, если вместо его элементов подставить соответствующие собственные функции отдельных частиц, а именно:

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) \eta_+(1) & \psi_i(2) \eta_+(2) \\ \psi_k(1) \eta_+(1) & \psi_k(2) \eta_+(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_k(1) & \psi_k(2) \end{vmatrix} \eta_+(1) \eta_+(2),$$

$$\Phi_2 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) \eta_+(1) & \psi_i(2) \eta_+(2) \\ \psi_k(1) \eta_-(1) & \psi_k(2) \eta_-(2) \end{vmatrix},$$

$$\Phi_3 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) \eta_-(1) & \psi_i(2) \eta_-(2) \\ \psi_k(1) \eta_+(1) & \psi_k(2) \eta_+(2) \end{vmatrix},$$

$$\Phi_4 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) \eta_-(1) & \psi_i(2) \eta_-(2) \\ \psi_k(1) \eta_-(1) & \psi_k(2) \eta_-(2) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_k(1) & \psi_k(2) \end{vmatrix} \eta_-(1) \eta_-(2).$$

В состояниях Φ_1 и Φ_4 полный спин равен соответственно $+\hbar$ и $-\hbar$; в состояниях Φ_2 и Φ_3 полный спин равен нулю; следовательно, состояние, описываемое с помощью последних собственных функций, вырождено. Из теории возмущений следует, что это состояние распадается на два состояния с собственными функциями $\Phi_2 + \Phi_3$ и $\Phi_2 - \Phi_3$, которые можно записать после несложного преобразования в следующей форме:

$$\Phi_2 + \Phi_3 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_k(1) & \psi_k(2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \eta_+(1) - \eta_+(2) \\ \eta_-(1) - \eta_-(2) \end{vmatrix},$$

$$\Phi_2 - \Phi_3 = \begin{vmatrix} \psi_i(1) - \psi_i(2) \\ \psi_k(1) - \psi_k(2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \eta_+(1) & \eta_+(2) \\ \eta_-(1) & \eta_-(2) \end{vmatrix}.$$

Итак, мы получили антисимметричные собственные функции Φ_1 , $\Phi_2 + \Phi_3$, $\Phi_2 - \Phi_3$ и Φ_4 , которые, опуская множитель $1/\sqrt{2}$, совпа-

дают с соответствующими функциями (8.4), полученными первым путем.

Симметричные собственные функции, получаемые с помощью метода Слэтера, являются симметричными линейными комбинациями произведений собственных функций отдельных частиц. Для симметричных собственных функций также можно показать, что они с точностью до численного множителя совпадают с собственными функциями (8.3).

Среди антисимметричных собственных функций (8.4) имеются функции $\psi_A \alpha$, $\psi_A (\beta + \gamma)$, $\psi_A \delta$, у которых зависящая от координат часть ψ_A антисимметрична, и функция $\psi_S (\beta - \gamma)$, у которой эта часть ψ_S симметрична. Следовательно, при учете спина ψ_S также может описывать состояния, которые по отношению к перестановке всех аргументов частиц антисимметричны. При учете спина результат, полученный в конце предыдущего параграфа, относительно запрещения перехода между состояниями ψ_S и ψ_A , надо формулировать иначе. Именно, переход запрещен не между состояниями, которые симметричны и антисимметричны относительно координат частиц, а между двумя состояниями, одно из которых симметрично относительно перестановки *всех* аргументов частиц, а другое — антисимметрично. Поэтому в принципе могут осуществляться переходы между состояниями, которым отвечают собственные функции ψ_S и ψ_A , например между состояниями $\psi_A \alpha$ и $\psi_S (\beta - \gamma)$, поскольку обе функции антисимметричны относительно перестановки всех аргументов частицы.

§ 9. Собственные функции сложной системы, составленной из любого числа одинаковых частиц

Результат, который мы получили для собственных функций системы, составленной из двух одинаковых частиц, может быть обобщен для систем, которые построены из любого числа n одинаковых частиц. Если среди собственных функций отдельных частиц нет одинаковых, то в нулевом приближении собственному значению полной системы принадлежит $n!$ линейно независимых собственных функций. Это справедливо не только для частиц без спина, но также и при его учете. Если теперь вычислить взаимодействие частиц, как и в случае двух частиц, с помощью теории возмущений, то энергетические термы в общем случае распадаются на $n!$ различных значений. Определение этих энергетических уровней и соответствующих собственных функций является громоздкой задачей, так что мы здесь ограничимся только приведенным результатом, которые совершенно аналогичны, как и для двух частиц. В случае n одинаковых частиц $n!$ собственных функций можно разделить по их свойствам симметрии на $n!$ различных групп, соответствующих $n!$ различным энерги-

тическим уровням, на которые распадаются собственные значения благодаря возмущению. Как показывает опыт, из этих $n!$ различных состояний в природе реализуются только два, а именно состояния с симметричными и антисимметричными собственными функциями. Системы всегда находятся или в одном, или в другом состоянии. Это также необходимо потребовать и из теоретических соображений, так как в случае одинаковых частиц квадрат собственной функции, т. е. вероятность положения частиц, должен быть инвариантным по отношению к перестановке частиц, что удовлетворяется только в случае симметричных или антисимметричных собственных функций.

Если мы примем, что отдельные частицы находятся в квантовых состояниях с собственными функциями $\varphi_1(x, y, z; \sigma)$, $\varphi_2(x, y, z; \sigma), \dots, \varphi_n(x, y, z; \sigma)$, то для симметричной собственной функции получим (опуская нормировочный множитель)

$$\Phi_S = \sum \varphi_1(i_1) \varphi_2(i_2) \dots \varphi_n(i_n), \quad (9.1)$$

где аргумент i_k в выражении $\varphi_j(i_k)$ представляет собой сокращенное обозначение координат и спиновых переменных k -й частицы, а i_1, i_2, \dots, i_n означает перестановку чисел $1, 2, \dots, n$. Если все собственные функции частиц φ_j различны между собой, то суммирование должно быть распространено на все возможные перестановки чисел $1, 2, \dots, n$. Если же среди собственных функций частиц φ_j имеются одинаковые, то должны быть исключены такие перестановки, которые только меняют аргументы этих одинаковых собственных функций. Если все собственные функции частиц одинаковы, то выражение (9.1) превращается в одночленное выражение

$$\Phi_S = \varphi_k(1) \varphi_k(2) \dots \varphi_k(n).$$

Антисимметричные собственные функции можно записать в следующем виде (опуская нормировочный множитель):

$$\Phi_A = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (9.2).$$

Из вида этого определителя можно непосредственно заключить, что функция Φ_A антисимметрична, т. е. при перестановке всех аргументов двух каких-либо частиц Φ_A меняет знак, так как при этом переставляются два столбца определителя. Далее, из выражения для Φ_A можно видеть, что Φ_A только тогда не равно тождественно нулю (и, следовательно, рассматриваемое состояние существует), когда все собственные функции отдельных частиц φ_i

различны. Если же имеются две или несколько одинаковых собственных функций, то в определителе будет две или несколько одинаковых строк и, следовательно, определитель будет тождественно равен нулю, т. е. соответствующее состояние не существует.

Для переходов между различными состояниями существует совершенно аналогичная теорема, как и для систем, состоящих из двух одинаковых частиц. Имено, переход может совершаться между такими состояниями, которые принадлежат одинаковым классам симметрии, принимая во внимание также спин частиц. Следовательно, состояния с симметричными собственными функциями переходят только в состояния с симметричными собственными функциями, а состояния с антисимметричными собственными функциями — в состояния с антисимметричными собственными функциями. Далее, здесь также справедливо то положение, что возмущение не меняет характера симметрии состояния. Из всего этого следует, что определенный характер симметрии состояния, который однажды возник у системы, составленной из любого числа одинаковых частиц, в дальнейшем остается неизменным.

Характер симметрии системы может быть определен из опытных данных. Известно, что системы, построенные из частиц с полужелым спином, существуют только в антисимметричном состоянии, а системы, построенные из частиц с целым спином, — в симметричном состоянии; характер симметрии здесь определяется с обязательным учетом спина. Например, система, построенная из электронов или протонов, может находиться только в состояниях с антисимметричной собственной функцией, а система, построенная из α -частиц или фотонов, — только в состояниях с симметричными собственными функциями.

§ 10. Квантовая формулировка принципа Паули

В рамках настоящего общего изложения рассмотрим еще квантовую формулировку принципа Паули, которая содержится в высказывании, сделанном в конце предыдущего параграфа относительно электронов, и выражается следующим образом. Системы, построенные из электронов, встречаются в природе исключительно в таких состояниях, которые антисимметричны по отношению к перестановке всех аргументов каких-либо двух электронов.

В первоначальной формулировке принцип Паули гласил, что в системе определенное квантовое состояние с учетом спина может заполняться не более как одним электроном. Это означает, что в атоме квантовое состояние, определяемое с помощью квантовых чисел n , l , m_l , m_s , может быть занято не более, чем одним электроном, а без учета спина, т. е. в квантовом состоянии,

определяемом квантовыми числами n, l, m_l , может находиться не более двух электронов.

Эта элементарная формулировка принципа Паули вытекает из квантовой формулировки. Именно, если антисимметричную собственную функцию Φ_A представить в виде определителя (9.2), то непосредственно следует, что Φ_A равна тождественно нулю и, следовательно, соответствующее квантовое состояние не существует, если среди собственных функций φ_i имеются две или несколько одинаковых, т. е. если в определенном состоянии φ_i , с учетом спина, находятся два или несколько электронов. Например, в случае атомных электронов в φ_i индекс i стоит вместо квантовых чисел n, l, m_l, m_s некоторого электронного состояния; в этот случае точнее нужно было бы записать $\varphi_{nlm_lm_s}$ вместо φ_i . Если, следовательно, индексы n, l, m_l, m_s двух или более собственных функций электрона в атоме совпадают, т. е. если в некотором электронном состоянии атома, определенном с помощью квантовых чисел n, l, m_l, m_s , находятся два или несколько электронов, то $\Phi \equiv 0$ и соответствующее состояние системы не существует. Таким образом, в электронном состоянии, определенном с помощью четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s , может находиться не более одного электрона. Итак, первоначальная формулировка принципа Паули включается в квантовую формулировку.

Квантовая формулировка принципа Паули более глубока, чем первоначальная. Именно, она включает также утверждение, что электрон не имеет индивидуальных особенностей, и вследствие этого электроны не могут быть различены с помощью нумерации. Это утверждение касается не только электронов, но и любых одинаковых частиц.

Глава III

АТОМЫ

§ 11. Введение

В этой главе мы рассмотрим атом как задачу многих частиц и покажем, как получается решение с помощью общей теории, изложенной выше. В первую очередь наша цель здесь будет состоять в том, чтобы в общем виде определить собственные функции и термы атома, не приводя более точных вычислений, которыми мы займемся во второй части книги. В этой главе после введения, в котором приводятся важнейшие понятия и обозначения, необходимые для последующего изложения, мы рассмотрим атом гелия—простейший атом после атома водорода,—используя выводы § 7. Затем приведем метод Слэтера, основанный на нескольких других положениях, для определения собственных функций и термов атома с любым числом электронов. В заключение выведем выражение для энергии атома с любым числом электронов, с учетом и без учета обменного взаимодействия электронов. Это выражение в дальнейшем будет играть важную роль.

Простейшее и наиболее часто употребляемое приближение для изложения теории атома со многими электронами состоит в предположении, что отдельные электроны атома находятся в квантовых состояниях, которые могут быть описаны с помощью главного квантового числа n , орбитального квантового числа l , магнитного квантового числа m_l и спинового квантового числа m_s . Собственные функции квантового состояния всего атома могут быть представлены как антисимметричные линейные комбинации произведений собственных функций состояний отдельных электронов. Вначале мы вкратце познакомимся с этими состояниями электронов в атоме. Чистое состояние электрона осуществляется лишь в атоме водорода, где только один электрон движется в кулоновском поле ядра. Поскольку мы опускаем релятивистские эффекты, энергия атома водорода зависит только от главного квантового числа n . Состояние атома со многими электронами сводится к электронным состояниям, если принять, что отдельные электроны движутся в потенциальном поле, которое составляется из потенциала ядра и усредненного по различным направлениям потенциала остальных электронов. Поле,

в котором движутся отдельные электроны, будет хотя и центрально-симметричным, но уже не кулоновским полем; поэтому энергия электронов будет зависеть не только от главного квантового числа n , но также и от орбитального квантового числа l . В этом приближении энергия электронов не зависит от m_l и m_s . Независимость энергии от m_l показывает, что часть собственной функции, зависящая от угловых переменных, остается такой же, как и для атома водорода, а независимость энергии от m_s показывает, что оператор энергии в этом приближении не зависит от спинового состояния. Обозначение различных энергетических состояний отдельных электронов атома в этом приближении можно провести с помощью квантовых чисел n и l . Поэтому, например, говорят о $2s$ -, $4p$ -, $3d$ -энергетических состояниях или орбитах электронов; последние, конечно, нужно понимать в квантовом смысле.

Во многих атомах последовательность энергетических состояний от низших к более высшим следующая: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 6d$. Каждое состояние электронов, определенное с помощью квантовых чисел n и l , будет вырожденным, так как для заданного значения l имеется $2l+1$ различных значений магнитного квантового числа, которые должны быть еще удвоены из-за возможности ориентации спина двумя различными способами.

Итак, каждое состояние, определенное с помощью квантовых чисел n и l , вырождено и соответствует $2(2l+1)$ различным состояниям электрона с одинаковой энергией. Следовательно, s -состоянию соответствует 2, p -состоянию — 6, d -состоянию — 10 состояний электронов с одинаковой энергией и т. д. Если все $2(2l+1)$ электронных состояний, которые относятся к квантовым числам n и l , заполнены электронами, то о таком распределении говорят, как о замкнутой электронной оболочке. Вся электронная оболочка, принадлежащая заданному квантовому числу n и содержащая всего $\sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$ электронов, называется для $n=1, 2, 3, 4, \dots$ соответственно электронной K -, L -, M -, N -оболочкой.

Состояние атома в этом приближении определяется распределением электронов по различным электронным состояниям. Это распределение называется также конфигурацией. Конфигурации записываются с помощью символов следующим способом: символ, заключенный в скобки, обозначает рассматриваемое электронное состояние, а показатель указывает число электронов в этом состоянии. Например, для основного состояния электронная конфигурация атома лития $(1s)^2(2s)$, а атома аргона — $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6$. Данные о распределении электронов

по электронным состояниям для различных атомов в основном состоянии приведены в табл. 3¹⁾.

С помощью электронных конфигураций состояние атома определено еще не совсем точно; электронная конфигурация охватывает много состояний, которые отличаются различными значениями полного момента количества движения атома. Эти значения момента количества движения определяются с помощью так называемой схемы Рассел—Саундерса сложения моментов следующим способом.

Сначала нужно векторно сложить орбитальные моменты количества движения отдельных электронов в одну результирующую величину со значением $\hbar\sqrt{L(L+1)}$, где квантовое число L образуется из орбитальных квантовых чисел отдельных электронов с помощью векторного сложения, с ограничением, что L может принимать только положительные целые значения или значение нуль. Например, для двух электронов с орбитальными квантовыми числами l_1 и l_2 возможны следующие значения L :

$$|l_1 - l_2|, |l_1 - l_2| + 1, \dots, l_1 + l_2 - 1, l_1 + l_2.$$

Далее, спины электронов должны быть суммированы в результирующей спиновый момент со значением $\hbar\sqrt{S(S+1)}$, где результирующее квантовое спиновое число S алгебраически складывается из спиновых квантовых чисел отдельных электронов, т. е. $S = \sum m_s$. Результирующие значения S будут или полуцелыми или целыми, отличающимися друг от друга на единицу. Наконец, результирующие орбитальный и спиновый моменты нужно векторно сложить в полный момент количества движения атома, величина которого обозначается через $\hbar\sqrt{J(J+1)}$, где для квантового числа J возможны только следующие положительные целые или полуцелые значения:

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S.$$

Число различных возможных значений полного момента количества движения, т. е. число значений J , определяет мультиплетность состояния (терма) и равно $2S + 1$ или $2L + 1$, смотря по тому $S < L$ или $L < S$. Однако в обоих случаях принято называть мультиплетностью терма величину $2S + 1$.

¹⁾ Данные в этой таблице во многих случаях не проверены экспериментально и в некоторых случаях не согласуются с ними. Особенно неточны значения основных термов. Неверны также данные для атома U, в котором заполнение орбиты $6d$ конкурирует с заполнением орбиты $5f$ (последняя продолжает заполняться у трансураниевых элементов). Также сильно конкурирует заполнение орбит $4f$ и $5d$ в области редких земель. Поэтому таблица может характеризовать только общую картину заполнения оболочек. Более точные данные приведены, например, в книге Герцберга «Атомные спектры и строение атомов», М., 1948; см. также статью П. П. Селинова, УФН, 44, 511 (1951). (Прим. ред.)

Электронные конфигурации атомов в основном состоянии

Атом	Z	Основной терм	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	7s
H	1	${}^2S_{1/2}$	1																
He	2	1S_0	2																
Li	3	${}^2S_{1/2}$	2	1															
Be	4	1S_0	2	2															
B	5	${}^2P_{1/2}$	2	2	1														
C	6	3P_0	2	2	2														
N	7	${}^4S_{3/2}$	2	2	3														
O	8	3P_2	2	2	4														
F	9	${}^2P_{3/2}$	2	2	5														
Ne	10	1S_0	2	2	6														
Na	11	${}^2S_{1/2}$	2	2	6	1													
Mg	12	1S_0	2	2	6	2													
Al	13	${}^2P_{1/2}$	2	2	6	2	1												
Si	14	3P_0	2	2	6	2	2												
P	15	${}^4S_{3/2}$	2	2	6	2	3												
S	16	3P_2	2	2	6	2	4												
Cl	17	${}^2P_{3/2}$	2	2	6	2	5												
Ar	18	1S_0	2	2	6	2	6												
K	19	${}^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6		1										
Ca	20	1S_0	2	2	6	2	6		2										
Sc	21	${}^2D_{3/2}$	2	2	6	2	6	1	2										
Ti	22	3F_2	2	2	6	2	6	2	2										
V	23	${}^4F_{3/2}$	2	2	6	2	6	3	2										
Cr	24	7S_3	2	2	6	2	6	5	1										
Mn	25	${}^6S_{5/2}$	2	2	6	2	6	5	2										
Fe	26	5D_4	2	2	6	2	6	6	2										
Co	27	${}^4F_{9/2}$	2	2	6	2	6	7	2										
Ni	28	3F_4	2	2	6	2	6	8	2										
Cu	29	${}^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	1										
Zn	30	1S_0	2	2	6	2	6	10	2										
Ga	31	${}^2P_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	1									
Ge	32	3P_0	2	2	6	2	6	10	2	2									
As	33	${}^4S_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	3									
Se	34	3P_2	2	2	6	2	6	10	2	4									
Br	35	${}^2P_{3/2}$	2	2	6	2	6	10	2	5									
Kr	36	1S_0	2	2	6	2	6	10	2	6									
Rb	37	${}^2S_{1/2}$	2	2	6	2	6	10	2	6			1						

Таблица 3 (продолжение)

АТОМ	Z	Основной терм	1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
Sr	38	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6	2		
Y	39	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 1	2		
Zr	40	3F_2	2	2 6	2 6 10	2 6 2	2		
Nb	41	$^6D_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 4	1		
Mo	42	7S_3	2	2 6	2 6 10	2 6 5	1		
Tc	43	$^6D_{9/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 6	1		
Ru	44	5F_5	2	2 6	2 6 10	2 6 7	1		
Rh	45	$^4F_{9/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 8	1		
Pd	46	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10			
Ag	47	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	1		
Cd	48	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2		
In	49	$^2P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 1		
Sn	50	3P_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 2		
Sb	51	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 3		
Te	52	3P_2	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 4		
I	53	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 5		
Xe	54	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6		
Cs	55	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
Ba	56	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	2	
La	57	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6 1	2	
Ce	58	3H_4	2	2 6	2 6 10	2 6 10 1	2 6 1	2	
Pr	59	$^4K_{11/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 2	2 6 1	2	
Nd	60	5L_6	2	2 6	2 6 10	2 6 10 3	2 6 1	2	
Pm	61	$^6L_{9/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 4	2 6 1	2	
Sm	62	7K_4	2	2 6	2 6 10	2 6 10 5	2 6 1	2	
Eu	63	$^8H_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 6	2 6 1	2	
Gd	64	2D_2	2	2 6	2 6 10	2 6 10 7	2 6 1	2	
Tb	65	$^8H_{17/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 8	2 6 1	2	
Dy	66	$^7K_{16}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 9	2 6 1	2	
Ho	67	$^6K_{13/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 10	2 6 1	2	
Er	68	$^5L_{10}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 11	2 6 1	2	
Tm	69	$^4K_{17/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 12	2 6 1	2	
Yb	70	3H_6	2	2 6	2 6 10	2 6 10 13	2 6 1	2	
Lu	71	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 1	2	
Hf	72	3F_2	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 2	2	
Ta	73	$^4F_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 3	2	
W	74	5D_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 4	2	
Re	75	$^6S_{5/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 5	2	

Таблица 3 (продолжение)

Атом	Z	Основной терм	1s		2s 2p		3s 3p 3d			4s 4p 4d 4f				5s 5p 5d			6s 6p 6d			7s
Os	76	5D_4	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 6	2												
Ir	77	$^4F_{9/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 7	2												
Pt	78	3D_3	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 9	1												
Au	79	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 11	2 6 10 14	2 6 10	1												
Hg	80	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2												
Tl	81	$^3P_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 1												
Pb	82	3P_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 2												
Bi	83	$^4S_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 3												
Po	84	3P_2	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 4												
At	85	$^2P_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 5												
Rn	86	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6												
Fr	87	$^2S_{1/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1											
Ra	88	1S_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	2											
Ac	89	$^2D_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 1	2											
Th	90	3F_2	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 2	2											
Pa	91	$^4F_{3/2}$	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 3	2											
U	92	5D_0	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6 4	2											

Состояния термов с $L=0, 1, 2, 3, 4, \dots$ обозначаются соответственно буквами S, P, D, F, G, \dots . Около символа терма индекс слева вверху указывает мультиплетность, а справа внизу квантовое число J . Для полного определения терма в общем случае необходимо также задание всей электронной конфигурации. Однако во многих случаях достаточно задать только главное квантовое число возбужденного электрона (оптического электрона), которое записывается перед символом терма. Например, для возбужденного атома гелия с электронной конфигурацией $(1s)(2p)$ возможные значения L и S будут $L=1, S=0, 1$. Состояние с $L=1, S=0$ является синглетным состоянием 2P_1 ; состояние с $L=1, S=1$ является триплетным состоянием с тремя компонентами $^2P_0, ^2P_1, ^2P_2$. Основные термы различных атомов представлены в табл. 3. S -терм не дает мультиплетного расщепления, так как при этом $L=0$, и поэтому J ограничивается значением $J=S$.

Кроме употребляемой здесь схемы Рассел—Саундерса, или (L, S) -схемы сложения моментов количества движения, играет роль, но встречается более редко, так называемая (j, j) -схема,

в которой орбитальный и спиновый моменты отдельного электрона складываются в результирующий момент количества движения с квантовым числом j . Эти моменты для нескольких электронов в свою очередь векторно складываются в полный момент импульса атома с квантовыми числами J .

При $l \geq 1$ для j возможны два значения: $j = l \pm \frac{1}{2}$; при $l = 0$ для j имеется только одно значение, а именно $j = 1/2$. Для J возможны только целые или полуцелые значения, которые отличаются друг от друга на единицу. Кроме этих схем сложения моментов, существуют также промежуточные схемы, которые представляют собой переход между схемой Рассел—Саундерса и (j, j) -схемой.

§ 12. Атом гелия

Атом гелия состоит из двукратно заряженного ядра, в поле которого движутся два электрона. Наша задача состоит в определении собственных функций и собственных значений, т. е. в объяснении спектра и соответственно системы термов. Термы атома гелия образуют две независимые друг от друга системы термов, которые называются системами *пара*-термов и *орто*-термов. Система *пара*-термов состоит из простых термов, так называемых синглетов. Этой системе принадлежит также и основной 1^1S -терм. *Орто*-термы являются тройными термами, так называемыми триплетами. Граница обеих систем термов одна и та же. Так как между обеими системами термов совершаются только очень редкие переходы, то долгое время считали, что они происходят от двух различных видов атома.

В теории Бора возникали очень большие трудности при объяснении спектра гелия. С одной стороны, эта теория не объясняла происхождения двух различных систем термов, а с другой стороны, при вычислении термов, которые проводились с планетарной системой атома по аналогии с астрономической теорией возмущения, получались неправильные результаты. Теория атома гелия может быть развита только на основе квантовой механики; мы покажем, что с помощью квантовой механики возможно полное объяснение этих двух систем термов, а с помощью теории возмущений основные термы могут быть получены в удовлетворительном приближении. Во второй части книги, в рамках общего метода, служащего для определения собственных значений и собственных функций, мы еще раз очень подробно остановимся на теории атома гелия и приведем более точные вычисления для термов и собственных функций.

Ради общности, предположим, что ядро, в поле которого движутся два электрона, имеет положительный заряд Z . Тогда потенциальные энергии каждого из двух электронов в поле ядра

имеют вид

$$U_0(r_1) = -\frac{Ze_0^2}{r_1} \text{ и } U_0(r_2) = -\frac{Ze_0^2}{r_2},$$

где r_1 и r_2 — расстояния первого и второго электронов от ядра соответственно. Для гелия $Z=2$, для ионов Li^+ , Be^{++} , B^{+++} , ... соответственно $Z=3, 4, 5 \dots$

Для энергии взаимодействия обоих электронов имеем

$$u = \frac{e_0^2}{r_{12}},$$

где r_{12} — расстояние между обоими электронами. В дальнейшем мы предположим, что эта энергия взаимодействия мала по сравнению с потенциальной энергией обоих электронов $U_0(r_1) + U_0(r_2)$, и поэтому будем рассматривать u как возмущение.

Мы рассмотрим теорию атома гелия в следующем порядке: сначала определим собственные функции, зависящие только от координат электронов, затем дополним их спиновыми собственными функциями до полных собственных функций; после чего мы можем непосредственно перенести результат, полученный в § 7 для любых двух одинаковых частиц, на теорию атома гелия. В нулевом приближении будем считать оба электрона независимыми друг от друга, т. е. предположим, что на каждый электрон действует только поле ядра. При этом предположении собственные функции отдельных электронов $\psi_i(1)$ и $\psi_k(2)$, зависящие только от координат, и соответствующие собственные значения E_i и E_k идентичны с известными собственными функциями и собственными значениями атома водорода, но с зарядом ядра Z (ср. § 2). Индексы i и k у собственных функций и собственных значений стоят здесь вместо квантовых чисел n_i, l_i, m_i и соответственно n_k, l_k, m_k . Согласно результатам § 7, получаем собственные функции атома гелия: симметричную относительно координат электронов

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1) \psi_k(2) + \psi_k(1) \psi_i(2)]$$

с собственным значением

$$E_S = E_i + E_k + \varepsilon_{11} + \varepsilon_{12}$$

и антисимметричную относительно координат электронов

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1) \psi_k(2) - \psi_k(1) \psi_i(2)]$$

с собственным значением

$$E_A = E_i + E_k + \varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}.$$

Собственные функции ψ_S и ψ_A должны быть еще дополнены спиновыми собственными функциями. Учитывая спин, как в § 8, получаем восемь состояний, из которых, согласно принципу Паули, в природе реализуются только четыре состояния, антисимметричные относительно перестановки всех аргументов электрона,

$$\psi_S(\beta - \gamma), \quad \psi_{A\alpha}, \quad \psi_A(\beta + \gamma), \quad \psi_{A\delta}.$$

Эти четыре функции могут быть разделены на две группы. К первой группе относится собственная функция $\psi_S(\beta - \gamma)$, в которую входит множитель ψ_S , симметричный относительно координат, а к другой группе относятся собственные функции $\psi_{A\alpha}$, $\psi_A(\beta + \gamma)$ и $\psi_{A\delta}$, которые содержат множитель ψ_A , антисимметричный относительно координат. Первой группе соответствует *пара*-терм; так как для этой группы $m_{s_1} + m_{s_2} = 0$, то этот терм синглетный. Второй группе соответствует *орто*-терм; для этой группы $m_{s_1} + m_{s_2} = -1, 0, +1$, поэтому этот терм триплетный.

Это положение лежит в основе следующей наглядной картины. *Пара*-терм отвечает состоянию, для которого спины обоих электронов антипараллельны между собой, поэтому результирующий полный спин равен 0 и расщепление терма не происходит. В случае *орто*-терма спины параллельны друг другу; поэтому результирующий спин равен 1 (в единицах \hbar). Во внешнем магнитном поле полный спин может ориентироваться тремя способами, а именно так, что проекция полного спина в направлении магнитного поля, измеренная в единицах \hbar , может принимать только значения $+1, 0$ и -1 . В этом случае получается триплетное расщепление. Три компоненты *орто*-триплетта близко расположены друг к другу, так как расщепление происходит вследствие относительно малого магнитного взаимодействия спинового магнитного момента с магнитным моментом орбитального движения электрона.

Как можно видеть, для последовательной теории атома гелия принцип Паули и спин играют существенную роль. Без учета принципа Паули получается совершенно неправильный результат, так как тогда существовало бы 4 *пара*-терма и 4 *орто*-терма. Пренебрежение спином также привело бы к неправильному результату; нельзя было бы объяснить триплетной структуры *орто*-термов. Кроме того, пренебрежение спином вызвало бы затруднения в объяснении слабых переходов, существующих между *пара*- и *орто*-термами. Если, например, не принимать во внимание спина, то выражение для x_{sa} (компоненты вероятности перехода между *пара*- и *орто*-состоянием) имело бы вид

$$x_{sa} = \int \psi_S^*(x_1 + x_2) \psi_A d\tau,$$

и два аналогичных выражения для y_{sa} и z_{sa} равнялись бы 0, как это было в общем случае показано в § 7. Если же принимать во внимание спин, то переходы между *пара*-состоянием $\psi_S(\beta - \gamma)$ и *орто*-состояниями $\psi_{A\alpha}$, $\psi_A(\beta + \gamma)$, $\psi_{A\beta}$ возможны, так как собственные функции как *пара*-, так и *орто*-состояний по отношению к перестановке электрона антисимметричны и поэтому вероятность перехода не равна нулю.

Как пример применения общих соображений, приведенных выше, мы вычислим основные состояния и термы атома гелия и гелиоподобных ионов на основе теории возмущений, включая члены первого порядка малости. Основным термом атома гелия является нижний *пара*-терм, в котором оба электрона занимают два $1s$ -состояния. В нулевом приближении мы пренебрегаем возмущением u ; тогда оба электрона находятся в поле ядра с зарядом Z , и задача для обоих электронов сводится к задаче водорода в квантовом состоянии $n=1$, $l=0$, $m_l=0$. Если собственную функцию и энергию этого состояния атома водорода обозначить через ψ_1 и E_1 , то, согласно § 2, получим

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0},$$

$$E_1 = -R_\infty 2\pi\hbar c Z^2 = -\frac{1}{2} Z^2 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

В нулевом приближении основному терму как нижнему *пара*-терму атома гелия или гелиоподобного атома соответствует собственная функция, симметричная относительно координат обоих электронов¹⁾

$$\psi = \psi_1(r_1) \psi_1(r_2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_1/a_0} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr_2/a_0}$$

и энергия

$$E = 2E_1 = -4R_\infty \pi c Z^2 = -Z^2 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

В первом приближении, т. е. принимая во внимание члены возмущения, которые будут величинами первого порядка малости, энергия равна

$$E = 2E_1 + \epsilon_{11};$$

обменный член ϵ_{12} не входит в основное состояние, в котором оба электрона находятся на одной и той же электронной орбите.

¹⁾ В этом случае не существует собственной функции, антисимметричной относительно координат обоих электронов, так как $\psi_1(r_1) \psi_1(r_2) - \psi_1(r_2) \psi_1(r_1) \equiv 0$.

Энергия возмущения сводится здесь к кулоновской энергии взаимодействия обоих электронов, которая равна

$$\epsilon_{11} = \int \psi^* u \psi d\tau = \int \int \frac{e_0^2}{r_{12}} \psi_1^2(r_1) \psi_1^2(r_2) dv_1 dv_2.$$

Вычисление этого интеграла можно очень просто провести следующим способом. Если ϵ_{11} записать в виде

$$\epsilon_{11} = e_0^2 \int dv_1 \psi_1^2(r_1) \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2(r_2) dv_2,$$

то можно видеть, что внутренний интеграл представляет собой потенциал заряда в точке 1, причем заряд распределяется центрально-симметрично с плотностью $\psi_1^2(r_2)$ вокруг ядра. Согласно известной теореме теории потенциала, потенциал в точках, лежащих вне заряженной сферы, не изменяется, если весь заряд сферы сконцентрировать в центре, а потенциал во внутренних точках сферы не зависит от положения этих точек, т. е. равен потенциалу в центре сферы. Используем эту теорему для вычисления внутреннего интеграла:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2(r_2) dv_2 &= \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} \psi_1^2(r_2) 4\pi r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} \frac{1}{r_2} \psi_1^2(r_2) 4\pi r_2^2 dr_2 = \\ &= 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2/a_0} r_2^2 dr_2 + 4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2/a_0} r_2 dr_2. \end{aligned}$$

После интегрирования по частям для внутреннего интеграла получается следующее значение:

$$\int \frac{1}{r_{12}} \psi_1^2(r_2) dv_2 = \frac{Z}{a_0} \left[\frac{a_0}{Zr_1} - \left(1 + \frac{a_0}{Zr_1}\right) e^{-2Zr_1/a_0} \right].$$

Если это значение интеграла подставить в выражение для ϵ_{11} , то после повторного интегрирования по частям получим окончательное выражение энергии взаимодействия двух электронов:

$$\epsilon_{11} = \frac{5}{8} Z \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Полученное выражение позволяет определить собственные значения энергии в первом приближении:

$$E = 2E_1 + \epsilon_{11} = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z\right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (12.1)$$

Этот результат можно проверить на опыте. Зная E , можно вычислить энергию ионизации J атома гелия и гелиоподобных ионов которую затем нужно сравнить с соответствующими эксперимен

тальными данными. Энергия ионизации представляет собой энергию, необходимую для отрыва одного электрона. Остается ядро с зарядом Z и с одним электроном; энергия этого остатка равна $-(1/2)Z^2e_0^2/a_0$. Энергия ионизации получается, если из E вычесть энергию оставшейся системы. Таким образом, получим

$$J = \left(\frac{1}{2} Z^2 - \frac{5}{8} Z \right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (12.2)$$

Энергии ионизации для He, Li⁺, Be⁺⁺, B⁺⁺⁺ и C⁺⁺⁺⁺, вычисленные с помощью этой формулы, и соответствующие экспериментальные данные вместе с некоторыми другими теоретическими значениями, о которых будет сказано в § 34, приведены в табл. 4.

Как можно видеть, теоретические значения для J немного меньше экспериментальных. Это расхождение теоретических и экспериментальных значений сильно уменьшается при увеличении порядкового номера атома; в то время как для атома гелия это расхождение составляет 17%, для C⁺⁺⁺⁺ оно приблизительно в 70 раз меньше. Это объясняется тем, что, наряду с увеличением порядкового номера атома, увеличивается также потенциальная энергия ядра, а относительное значение энергии взаимодействия обоих электронов уменьшается, т. е. возмущение становится меньше.

С помощью совершенно аналогичного метода можно вычислить энергию возбужденного состояния. Однако все эти вычисления требуют более высокой точности. Существенно более точные методы вычисления собственных значений энергии атома гелия и гелиоподобных ионов мы рассмотрим во второй части книги в рамках вариационного метода.

§ 13. Атомы с любым числом электронов

При рассмотрении теории атома гелия, проведенном в предыдущих параграфах, вначале мы находили собственные функции электрона, зависящие от координат, а затем дополняли их спиновыми собственными функциями. Вместо того чтобы перенести этот метод на атомы со многими электронами, целесообразно последовать Слэтеру [8]; этим достигается простой и наглядный метод исследования атома с любым числом электронов. Метод Слэтера, которым мы уже пользовались в § 8 в связи с задачей двух частиц, состоит в том, что собственные функции атома строятся из собственных функций отдельных электронов, но, в отличие от метода предыдущих параграфов будем использовать полные собственные функции данного электронного состояния, т. е. функции, уже дополненные собственными спиновыми функциями. Далее, эту собственную функцию атома сразу подставим в антисимметричный определитель, требуемый принципом Паули.

Мы приведем несколько примеров. Для атома с замкнутой электронной оболочкой, например для атома Be в основном состоянии с электронной конфигурацией $(1s)^2 (2s)^2$ или для атома Ne в основном состоянии с электронной конфигурацией $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$, существует только одна собственная функция Слэтера. Если мы пространственную часть собственной функции снабдим индексами, отвечающими трем квантовым числам n, l, m_l в этой же последовательности, а спиновую собственную функцию для положительного спина обозначим через η_+ и для отрицательного спина — через η_- , то, например, собственная электронная функция атома Be в основном состоянии, опуская нормирующий множитель, имеет вид

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_{100}(1) \eta_+(1) & \psi_{100}(2) \eta_+(2) & \psi_{100}(3) \eta_+(3) & \psi_{100}(4) \eta_+(4) \\ \psi_{100}(1) \eta_-(1) & \psi_{100}(2) \eta_-(2) & \psi_{100}(3) \eta_-(3) & \psi_{100}(4) \eta_-(4) \\ \psi_{200}(1) \eta_+(1) & \psi_{200}(2) \eta_+(2) & \psi_{200}(3) \eta_+(3) & \psi_{200}(4) \eta_+(4) \\ \psi_{200}(1) \eta_-(1) & \psi_{200}(2) \eta_-(2) & \psi_{200}(3) \eta_-(3) & \psi_{200}(4) \eta_-(4) \end{vmatrix}.$$

Для атома Ne в основном состоянии собственная функция представляется определителем десятого порядка со следующими состояниями отдельных электронов: $\psi_{100}\eta_+$, $\psi_{100}\eta_-$, $\psi_{200}\eta_+$, $\psi_{200}\eta_-$, $\psi_{211}\eta_+$, $\psi_{211}\eta_-$, $\psi_{210}\eta_+$, $\psi_{210}\eta_-$, $\psi_{21-1}\eta_+$, $\psi_{21-1}\eta_-$. Для замкнутой электронной оболочки $L=S=J=0$; соответствующее состояние поэтому будет основным 1S_0 -состоянием.

Рассмотрим теперь атом с незамкнутой электронной оболочкой. Для таких атомов существует не одна собственная функция Слэтера, а значительное число собственных функций, что можно показать на простом примере. Мы выберем возбужденный атом Be, в котором валентный электрон находится в состоянии $2p$ вместо состояния $2s$. Здесь мы имеем дело с электронной конфигурацией $(1s)^2 (2s) (2p)$. Для этого случая получаются 12 различных собственных функций, одна из которых, опуская нормирующий множитель, имеет вид

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \psi_{100}(1) \eta_+(1) & \psi_{100}(2) \eta_+(2) & \psi_{100}(3) \eta_+(3) & \psi_{100}(4) \eta_+(4) \\ \psi_{100}(1) \eta_-(1) & \psi_{100}(2) \eta_-(2) & \psi_{100}(3) \eta_-(3) & \psi_{100}(4) \eta_-(4) \\ \psi_{200}(1) \eta_+(1) & \psi_{200}(2) \eta_+(2) & \psi_{200}(3) \eta_+(3) & \psi_{200}(4) \eta_+(4) \\ \psi_{211}(1) \eta_+(1) & \psi_{211}(2) \eta_+(2) & \psi_{211}(3) \eta_+(3) & \psi_{211}(4) \eta_+(4) \end{vmatrix}.$$

Остальные 11 собственных функций будут представлять собой совершенно аналогичные определители, составленные из электронных состояний. Ниже, в таблице, указаны электронные состояния, входящие в определитель каждой из 12 собственных функций; кроме того, в таблице указаны суммарные значения

МАГНИТНЫХ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ И СПИНОВЫХ КВАНТОВЫХ ЧИСЕЛ ДЛЯ ВСЕХ ЭЛЕКТРОНОВ.

Собственная функция	Электронные состояния				$\sum m_l$	$S = \sum m_s$
Φ_1	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{211}\gamma_+$	1	1
Φ_2	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{211}\gamma_-$	1	0
Φ_3	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{210}\gamma_+$	0	1
Φ_4	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{210}\gamma_-$	0	0
Φ_5	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{21-1}\gamma_+$	-1	1
Φ_6	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_+$	$\psi_{21-1}\gamma_-$	-1	0
Φ_7	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{211}\gamma_+$	1	0
Φ_8	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{211}\gamma_-$	1	-1
Φ_9	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{210}\gamma_+$	0	0
Φ_{10}	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{210}\gamma_-$	0	-1
Φ_{11}	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{21-1}\gamma_+$	-1	0
Φ_{12}	$\psi_{100}\gamma_+$	$\psi_{100}\gamma_-$	$\psi_{200}\gamma_-$	$\psi_{21-1}\gamma_-$	-1	-1

Вычисления собственных функций и энергии электронной конфигурации $(1s)^2 (2s) (2p)$ атома Ве приводят, следовательно, к случаю вырождения; соответствующую задачу можно решить на основании теории возмущений, разработанной в § 4.

Вычисления собственной функции и энергии атома на основании теории возмущений в общем случае проводятся следующим способом. Мы принимаем, что электронной конфигурации атома принадлежат n собственных функций $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n$, линейно независимых друг от друга, в общем случае ненормированных и неортогональных, которые мы считаем известными. Собственная функция Φ данного состояния может быть тогда записана в следующем виде:

$$\Phi = \sum_{k=1}^n c_k \Phi_k. \quad (13.1)$$

Функцию Φ подставим в уравнение Шредингера для атома

$$H\Phi - E\Phi = 0, \quad (13.2)$$

где H — оператор Гамильтона и E — отыскиваемое собственное значение энергии атома. Если это уравнение умножить на ряд

функций Φ_1^* , Φ_2^* , ..., Φ_n^* и проинтегрировать¹⁾, то, вводя обозначение

$$S_{ik} = S_{ki}^* = \int \Phi_i^* \Phi_k d\tau, \quad H_{ik} = H_{ki}^* = \int \Phi_i^* \mathbf{H} \Phi_k d\tau, \quad (13.3)$$

получим систему уравнений для коэффициентов

$$\sum_{k=1}^n (H_{ik} - S_{ik}E) c_k = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (13.4)$$

Для вычисления энергии E получим уравнение n -й степени

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & \dots & H_{1n} - S_{1n}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & \dots & H_{2n} - S_{2n}E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1}E & H_{n2} - S_{n2}E & \dots & H_{nn} - S_{nn}E \end{vmatrix} = 0. \quad (13.5)$$

Это уравнение имеет в общем случае n различных корней. Каждому корню принадлежит определенная система коэффициентов c_k и, следовательно, определенная собственная функция Φ .

В общем случае при решении уравнения (13.5) возможно большое упрощение. Вследствие ортогональности сферических функций и ортогональности собственных спиновых функций исчезают матричные элементы S_{ik} и, как легко убедиться с помощью выражения для \mathbf{H} , матричные элементы H_{ik} для комбинаций таких состояний, для которых или $\sum m_l$, или $\sum m_s$ различны (суммирование должно быть распространено на все электроны атома). Это имеет место в вышеприведенном примере для состояния Φ_1 и Φ_2 или Φ_1 и Φ_3 . Итак, можно сделать вывод, что в характеристическом уравнении (13.5) число членов уменьшается, и после соответствующих группировок членов определитель представляется в следующем виде:

$$\begin{vmatrix} \boxed{} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \boxed{} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{} \end{vmatrix} = 0,$$

¹⁾ Под интегрированием здесь нужно понимать, кроме интегрирования по координатам электрона, также суммирование по спиновым переменным.

где только в областях, обведенных квадратной рамкой, стоят члены, отличные от нуля, а на всех остальных местах стоят нули. Такой определитель равен произведению определителей, стоящих вдоль диагонали. Поэтому корни характеристического уравнения получаются приравниванием нулю отдельных определителей, благодаря чему определение E в общем случае сводится к нескольким уравнениям более низких степеней, чем первоначальное.

В самом простом случае это можно пояснить на примере. Мы выберем по возможности простейший случай, а именно конфигурацию $(1s)(2s)$ атома гелия. Для этой электронной конфигурации $L=0$, $S=0, 1$; следовательно, существуют два состояния — возбужденное синглетное *para*-состояние 2^1S_0 и триплетное *ortho*-состояние 2^3S_1 . Состояния отдельных электронов будут следующими:

$$\psi_1\eta_+, \psi_1\eta_-, \psi_2\eta_+, \psi_2\eta_-,$$

где ψ_1 и ψ_2 — сокращенная запись вышеопределенных обозначений ψ_{100} и ψ_{200} . Мы предполагаем, что ψ_1, ψ_2, η_+ и η_- нормированы к единице. Тогда из этих состояний отдельных электронов могут быть построены следующие четыре линейно независимые и нормированные к единице собственные функции атома гелия:

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_+(1) & \psi_1(2)\eta_+(2) \\ \psi_2(1)\eta_+(1) & \psi_2(2)\eta_+(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] \eta_+(1)\eta_+(2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_+(1) & \psi_1(2)\eta_+(2) \\ \psi_2(1)\eta_-(1) & \psi_2(2)\eta_-(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\eta_+(1)\eta_-(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\eta_-(1)\eta_+(2)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_-(1) & \psi_1(2)\eta_-(2) \\ \psi_2(1)\eta_+(1) & \psi_2(2)\eta_+(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2)\eta_-(1)\eta_+(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)\eta_+(1)\eta_-(2)], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\eta_-(1) & \psi_1(2)\eta_-(2) \\ \psi_2(1)\eta_-(1) & \psi_2(2)\eta_-(2) \end{vmatrix} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)] \eta_-(1)\eta_-(2). \end{aligned}$$

Так как орбитальное квантовое число для обоих состояний ($1s$ и $2s$) отдельного электрона имеет значение 0, то для всех четырех

функций Φ сумма $\sum m_l = 0$. Результирующее спиновое квантовое число $S = \sum m_s$. Для этих четырех функций Φ оно равно соответственно 1, 0, 0, -1.

Теперь перейдем к вычислению энергии возмущения в первом приближении. Оператор Гамильтона атома гелия имеет следующий вид:

$$H = H_1 + H_2 + \frac{e_0^2}{r_{12}},$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze_0^2}{r_i} \quad (i = 1, 2),$$

где ради общности для заряда ядра мы написали Z вместо 2. Оператор H_i представляет собой оператор Гамильтона атома водорода. Если в первом приближении ψ_1 и ψ_2 заменить собственными функциями, принадлежащими собственным значениям $E_1 = -R_\infty 2\pi\hbar c Z^2$ и $E_2 = -R_\infty \pi\hbar c Z^2/2$ этих операторов, то обе собственные функции будут ортогональны между собой. Споровые собственные функции, принадлежащие различным спиновым ориентациям, также будут ортогональны. Отсюда и из вышесделанного предположения относительно нормировки собственных функций отдельных электронов следует

$$S_{ii} = 1, \quad S_{ik} = 0.$$

Характеристическое уравнение для определения энергии имеет вид

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (13.6)$$

Из ортогональности спиновых собственных функций η_+ и η_- следует

$$H_{12} = H_{13} = H_{14} = H_{24} = H_{34} = 0.$$

Учитывая этот результат и второе уравнение (13.3), получаем следующее выражение для определителя:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & H_{22} - E & H_{23} & 0 \\ 0 & H_{32} & H_{33} - E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0. \quad (13.7)$$

Это характеристическое уравнение распадается на следующие три уравнения:

$$H_{11} - E = 0, \quad (13.8)$$

$$\begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{vmatrix} = 0, \quad (13.9)$$

$$H_{44} - E = 0. \quad (13.10)$$

Поэтому для вычисления энергии нужно вычислить только несколько диагональных матричных элементов H_{ii} и элемент H_{23} .

$$H_{11} = H_{44} = E_1 + E_2 + e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 - \\ - e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \psi_2(1) \psi_1(2) dv_1 dv_2,$$

$$H_{22} = H_{33} = E_1 + E_2 + e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 dv_1 dv_2,$$

$$H_{23} = H_{32} = -e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \psi_2(1) \psi_1(2) dv_1 dv_2.$$

Отсюда следует, что корни трех уравнений (13.8), (13.9) и (13.10), т. е. корни первоначального уравнения (13.7), равны

$$E^{(1)} = H_{23} - H_{32} = E_1 + E_2 + e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 + \\ + e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \psi_2(1) \psi_1(2) dv_1 dv_2,$$

$$E^{(3)} = H_{11} = E_1 + E_2 + e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} |\psi_1(1)|^2 |\psi_2(2)|^2 dv_1 dv_2 - \\ - e_0^2 \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_1^*(1) \psi_2^*(2) \psi_2(1) \psi_1(2) dv_1 dv_2.$$

$E^{(1)}$ является корнем уравнения (13.9), $E^{(3)}$ — общим корнем всех трех уравнений (13.8) — (13.10), т. е. тройным корнем уравнения (13.7), $E^{(1)}$ соответствует энергии синглетного 2^1S_0 -состояния, а $E^{(3)}$ — энергии триплетного 2^3S_1 -состояния.

Коэффициенты c_k , с помощью которых определяются собственные функции, получаются из системы уравнений (13.4) подстановкой $E^{(1)}$ и $E^{(3)}$. Подставляя эти коэффициенты в (13.1), можно вычислить собственные функции. Этим способом получается нормированная к единице собственная функция, принадлежащая $E^{(1)}$,

$$\Phi_0^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2 - \Phi_3) = \frac{1}{2} \left[\psi_1(1) \psi_2(2) + \psi_2(1) \psi_1(2) \right] \begin{vmatrix} \eta_+(1) \eta_+(2) \\ \eta_-(1) \eta_-(2) \end{vmatrix}$$

и три нормированные собственные функции, принадлежащие $E^{(3)}$.

$$\Phi_1^{(3)} = \Phi_1,$$

$$\Phi_0^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_2 + \Phi_3) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} [\eta_+(1) \eta_-(2) + \eta_-(1) \eta_+(2)],$$

$$\Phi_{-1}^{(3)} = \Phi_4.$$

Верхние индексы при Φ указывают мультиплетность состояния, а нижние индексы — значение суммарного спинового квантового числа. Как можно видеть, S в синглетном состоянии имеет значение $S = 0$, а в триплетном состоянии имеет три значения: $S = 1, 0, -1$. Однако расщепление в триплетном S -терме не происходит из-за того, что $L = 0$. Собственная функция синглетного состояния симметрична, а триплетного состояния антисимметрична по отношению к координатам электрона, как мы уже видели это в предыдущих параграфах. Для других электронных конфигураций атома гелия или для атома со многими электронами эти вычисления проводятся совершенно аналогично, с тем лишь отличием, что первоначальное характеристическое уравнение для определения энергии в общем случае будет более высокой степени, чем в нашем примере, но оно всегда будет распадаться на уравнения низших степеней.

§ 14. Выражение энергии для атома по Хартри и Фоку

В рамках нашего обзора мы должны еще рассмотреть выражение энергии для атома с любым числом электронов, которое часто будет требоваться в дальнейших исследованиях. Мы снова построим собственную функцию атома из собственных функций отдельных электронов и предположим, что N электронов атома занимают состояния

$$\varphi_1(q), \varphi_2(q), \dots, \varphi_N(q), \quad (14.1)$$

где q — сокращенное обозначение трех пространственных координат x, y, z и спиновой переменной σ . Каждый из индексов $1, 2, \dots, N$ стоит вместо четырех квантовых чисел n, l, m_l, m_s рассматриваемого квантового состояния.

В приближении, в котором мы составляем собственную функцию атома из собственных функций отдельных электронов, необходимо различать два способа вычисления энергии атома. Если для вычисления энергии использовать собственную функцию атома, построенную в виде полной антисимметричной комбинации собственных функций (14.1), т. е. в виде определителя, то получается выражение энергии по Фоку [9]. Если же использовать соответствующую функцию атома, представленную в виде простого произведения собственных функций (14.1), то получится

выражение энергии по Хартри [10]. Так как представление собственной функции атома в виде простого произведения собственных функций, в котором не принимается в расчет обмен электронов, по сравнению с полной антисимметричной формой определителя из собственных функций является грубым приближением, то выражение энергии по Хартри является частным случаем выражения по Фоку. Поэтому сначала займемся определением выражения энергии по Фоку; из этого выражения как частный случай очень просто можно получить выражение энергии по Хартри.

Выражение энергии по Фоку. Выражение энергии по Фоку получится, если энергию вычислять, исходя из полной антисимметричной собственной функции

$$\Phi = A \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}, \quad (14.2)$$

где A — нормировочный множитель, который можно определить из условия нормировки

$$\iint \dots \int \Phi^* \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1. \quad (14.3)$$

Интегрирование по q_i означает интегрирование по координатам и суммирование по спиновой переменной электрона.

Пусть собственные функции φ_i будут ортогональны и нормированы. В этой связи уместно упомянуть следующее. Если функции φ_i не ортогональны, то с помощью образования линейных комбинаций

$$\varphi'_i = \sum_{k=1}^N a_{ik} \varphi_k \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

и соответствующим выбором коэффициентов a_{ik} они могут быть преобразованы к ортогональной форме. Согласно известной теореме об определителях, имеем

$$\begin{aligned} \Phi' &= \begin{vmatrix} \varphi'_1(q_1) & \varphi'_1(q_2) & \dots & \varphi'_1(q_N) \\ \varphi'_2(q_1) & \varphi'_2(q_2) & \dots & \varphi'_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi'_N(q_1) & \varphi'_N(q_2) & \dots & \varphi'_N(q_N) \end{vmatrix} = \\ &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{N1} & a_{N2} & \dots & a_{NN} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Это означает, что определитель, образованный из функции φ'_i , отличается от определителя, построенного из функции φ , только численным множителем, который может быть включен в нормировочный множитель. Поэтому Φ' и Φ совершенно равнозначны, и по отношению к Φ безразлично, ортогональны ли собственные функции отдельных электронов или нет. Предположение, что φ_i ортогональны, не означает поэтому какого-либо ограничения для Φ .

Из вида определителя для Φ следует, что Φ , так же как и Φ^* , представляет собой сумму $N!$ членов, каждый из которых является произведением N различных собственных функций отдельных электронов $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$. Эти члены отличаются поэтому тем, что по крайней мере в двух множителях $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ переставлены аргументы. Для определения нормировочного множителя из (14.3) произведение Φ^* и Φ нужно проинтегрировать по q_1, q_2, \dots, q_N . Для вычисления этого интеграла рассмотрим член, который содержит множитель $\varphi_i^*(q_k)$ в Φ^* . Если этот член умножить на $N!$ членов Φ и затем проинтегрировать по q_k , то вследствие ортогональности интегралы всех произведений обратятся в нуль, исключая произведения, содержащие в качестве множителя $\varphi_i(q_k)$. Если эти произведения теперь проинтегрировать по $q_1, q_2, \dots, q_{k-1}, q_{k+1}, \dots, q_N$, то из-за ортогональности собственных функций исчезнут все члены, кроме одного. При интегрировании этого последнего мы, учитывая нормировку собственной функции отдельного электрона, получим 1. Отсюда следует, что интегрирование $\Phi^*\Phi$ по q_1, q_2, \dots, q_N дает $N!A^2$. Подставляя это выражение в (14.3), определяем значение нормировочного множителя

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}}. \quad (14.4)$$

Совершенно аналогичным способом можно убедиться в справедливости следующей теоремы, которая в дальнейшем будет играть важную роль. Если образовать минор k -го порядка из (14.2), умножить его на сопряженный с ним минор и проинтегрировать по координатам q , от которых он зависит, то в результате получается $k!$. Если же минор умножить на минор, сопряженный с другим минором, который образуется из тех же самых столбцов (14.2), и интегрировать, то в результате получается 0.

Из-за слабого взаимодействия между электронной орбитой и спином собственную функцию φ_i в первом приближении можно представить, согласно (8.2), как произведение собственной функции ψ_i , зависящей только от координат электрона, и спиновой функции η_i , т. е.

$$\varphi_i(q) = \psi_i(\mathbf{r}) \eta_i(\sigma), \quad (14.5)$$

где $\mathbf{r}(x, y, z)$ — радиус-вектор электрона и σ — спиновая переменная. Индекс i около функции ψ_i означает тройку квантовых

чисел n_i , l_i , m_{li} , а спиновая собственная функция идентична функциям η_+ или η_- , определенным ранее. Мы предполагаем, что ψ_i и η_i нормированы, т. е. что выполнены следующие соотношения:

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = 1, \quad (14.6)$$

$$\int \eta_i^*(\sigma) \eta_i(\sigma) d\sigma = 1, \quad (14.7)$$

где, как всегда, под интегрированием по σ нужно понимать суммирование по двум возможным значениям спиновой переменной.

Оператор Гамильтона атома с порядковым числом Z и числом электронов N записывается в форме

$$\mathbf{H}_A = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{j, k=1}^{N'} \frac{e_i^2}{r_{jk}}, \quad (14.8)$$

где

$$\mathbf{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta_i - \frac{Ze_0^2}{r_i}. \quad (14.9)$$

\mathbf{H}_i означает, следовательно, ту часть оператора Гамильтона, которая соответствует кинетической энергии i -го электрона и взаимодействию i -го электрона с ядром и зависит теперь только от координат i -го электрона. Во второй сумме штрих около знака суммы означает, что член с $j=k$ опускается. В этом приближении \mathbf{H}_A не зависит от спинового состояния. Наша задача состоит в том, чтобы выражение энергии

$$E = \iiint \dots \int \Phi^* \mathbf{H}_A \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N \quad (14.10)$$

привести к более удобному виду. Если ввести обозначения

$$W_i = \iiint \dots \int \Phi^* \mathbf{H}_i \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N, \quad (14.11)$$

$$U_{jl} = \iiint \dots \int \Phi^* \frac{e_0^2}{r_{jl}} \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N, \quad (14.12)$$

то E можно написать в следующем виде:

$$E = W + U = \sum_{i=1}^N W_i + \frac{1}{2} \sum_{j, l=1}^{N'} U_{jl}. \quad (14.13)$$

Сначала займемся первой частью интеграла энергии, а именно членом W_i . Для упрощения этого интеграла мысленно представим себе определитель (14.2), разложенным по элементам i -й строки. Соответствующие этим элементам миноры $(N-1)$ -й степени не зависят от координат i -го электрона; на них, следовательно, не

действует оператор H_i . Поэтому если (14.11) интегрировать по $q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_N$, то, согласно выведенной выше теореме относительно миноров в (14.2), в результате получится $(N-1)!$ и выражение энергии (14.11) примет вид

$$\begin{aligned} W_i &= \iint \dots \int \Phi^* H_i \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N = \\ &= \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{k=1}^N \int \varphi_k^*(q_i) H_i \varphi_k(q_i) dq_i = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \iint \psi_k^*(\mathbf{r}_i) H_i \psi_k(\mathbf{r}_i) \eta_k^*(\sigma_i) \eta_k(\sigma_i) dv_i d\sigma_i = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}_i) H_i \psi_k(\mathbf{r}_i) dv_i. \end{aligned}$$

Так как зависимость оператора H_i от координат $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ для всех индексов i остается той же самой, то первую часть интеграла энергии (14.13) можно записать так:

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i=1}^N W_i = \sum_{i=1}^N \iint \dots \int \Phi^* H_i \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}_i) H_i \psi_k(\mathbf{r}_i) dv_i = \\ &= \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}_i) H_i \psi_k(\mathbf{r}_i) dv_i = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) H \psi_k(\mathbf{r}) dv. \end{aligned}$$

Индекс i в последнем выражении может быть отнесен к любому из электронов, так что он может быть опущен.

Теперь займемся второй частью интеграла энергии (14.13), которая представляет собой энергию взаимного отталкивания электронов. Для вычисления этой части энергии вначале мы должны вычислить общий член U_{jl} в форме (14.12). Величина r_{jl} , т. е. расстояние между j -м и l -м электронами, зависит только от координат этих двух электронов. Теперь разложим в выражении для U_{jl} определители Φ и Φ^* по минорам второй степени для j -й и l -й строки. Разложение представляет собой сочетание миноров с их дополнениями, которые не зависят от координат j -го и l -го электронов. Если мы проинтегрируем по всем координатам, за исключением координат j -го и l -го электронов, то, согласно теореме,

выведенной вначале в отношении миноров (14.2), в результате интегрирования получается величина $(N-2)!$. Итак,

$$\begin{aligned}
 U_{jl} &= \iint \dots \int \frac{e_0^2}{r_{jl}} \Phi^* \Phi dq_1 dq_2 \dots dq_N = \\
 &= \frac{(N-2)!}{N!} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \sum_{i < k=2}^N \left| \begin{array}{cc} \varphi_i^*(q_j) & \varphi_i^*(q_l) \\ \varphi_k^*(q_j) & \varphi_k^*(q_l) \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{cc} \varphi_i(q_j) & \varphi_i(q_l) \\ \varphi_k(q_j) & \varphi_k(q_l) \end{array} \right| dq_j dq_l = \\
 &= \frac{1}{N(N-1)} \iint dq_j dq_l \frac{e_0^2}{r_{jl}} \times \\
 &\times \sum_{i < k=2}^N \left| \begin{array}{cc} \varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_j) + \varphi_k^*(q_j) \varphi_k(q_j) & \varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_l) + \varphi_k^*(q_j) \varphi_k(q_l) \\ \varphi_i^*(q_l) \varphi_i(q_j) + \varphi_k^*(q_l) \varphi_k(q_j) & \varphi_i^*(q_l) \varphi_i(q_l) + \varphi_k^*(q_l) \varphi_k(q_l) \end{array} \right| = \\
 &= \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \sum_{i < k=2}^N \{ [|\varphi_i(q_j)|^2 + |\varphi_k(q_j)|^2] [|\varphi_i(q_l)|^2 + \\
 &+ |\varphi_k(q_l)|^2] - |\varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_l) + \varphi_k^*(q_j) \varphi_k(q_l)|^2 \} dq_j dq_l = \\
 &= \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \sum_{i < k=2}^N [|\varphi_i(q_j)|^2 |\varphi_i(q_l)|^2 + |\varphi_k(q_j)|^2 |\varphi_k(q_l)|^2 + \\
 &+ |\varphi_i(q_j)|^2 |\varphi_k(q_l)|^2 + |\varphi_k(q_j)|^2 |\varphi_i(q_l)|^2 - |\varphi_i(q_j)|^2 |\varphi_i(q_l)|^2 - \\
 &- |\varphi_k(q_j)|^2 |\varphi_k(q_l)|^2 - \varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_l) \varphi_k(q_j) \varphi_k^*(q_l) - \\
 &- \varphi_i(q_j) \varphi_i^*(q_l) \varphi_k^*(q_j) \varphi_k(q_l)] dq_j dq_l = \\
 &= \frac{2}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \sum_{i < k=2}^N [|\varphi_i(q_j)|^2 |\varphi_k(q_l)|^2 - \\
 &- \varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_l) \varphi_k(q_j) \varphi_k^*(q_l)] dq_j dq_l.
 \end{aligned}$$

В последнем преобразовании мы пользовались тем, что q_j и q_l как переменные интегрирования перестановочны между собой. Если к подынтегральному выражению прибавить и вычесть член

$$\frac{1}{N(N-1)} \frac{e_0^2}{r_{jl}} \sum_{i=1}^N |\varphi_i(q_j)|^2 |\varphi_i(q_l)|^2,$$

то после соответствующей группировки членов для U_{jl} получается следующее выражение:

$$\begin{aligned}
 U_{jl} &= \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left\{ \left[\sum_{i=1}^N |\varphi_i(q_j)|^2 \right] \left[\sum_{i=1}^N |\varphi_i(q_l)|^2 \right] - \right. \\
 &\quad \left. - \left[\sum_{i=1}^N \varphi_i^*(q_j) \varphi_i(q_l) \right]^2 \right\} dq_j dq_l,
 \end{aligned}$$

а учитывая (14.5) и (14.7), имеем

$$U_{jl} = \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_l)|^2 \right] dv_j dv_l - \\ - \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left| \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \gamma_{i+}^*(\sigma_j) \gamma_{i+}(\sigma_l) \right|^2 dq_j dq_l. \quad (14.14)$$

Предположим теперь, что из N состояний (14.1) p имеют положительную и $N-p$ отрицательную ориентацию спина. Все электроны распадаются, следовательно, по отношению к ориентации их спина на две группы, и мы без ограничения общности можем предположить, что первые p состояний $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p$ имеют положительный спин, а последующие $N-p$ состояния $\varphi_{p+1}, \varphi_{p+2}, \dots, \varphi_N$ — отрицательный спин. Следовательно, имеем

$$\varphi_i(q) = \psi_i(\mathbf{r}) \eta_+(\sigma) \quad \text{для } i \leq p,$$

$$\varphi_i(q) = \psi_i(\mathbf{r}) \eta_-(\sigma) \quad \text{для } i > p.$$

С помощью этого предположения выражение суммы во втором интеграле (14.14) можно преобразовать:

$$\left| \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \gamma_{i+}^*(\sigma_j) \gamma_{i+}(\sigma_l) \right|^2 = \\ = \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \gamma_{i+}^*(\sigma_j) \gamma_{i+}(\sigma_l) + \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \gamma_{i-}^*(\sigma_j) \gamma_{i-}(\sigma_l) \right|^2 = \\ = \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right|^2 |\gamma_{i+}(\sigma_j)|^2 |\gamma_{i+}(\sigma_l)|^2 + \\ + \left| \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right|^2 |\gamma_{i-}(\sigma_j)|^2 |\gamma_{i-}(\sigma_l)|^2 + \\ + \left[\sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right] \left[\sum_{i=p+1}^N \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_i^*(\mathbf{r}_l) \right] \gamma_{i+}^*(\sigma_j) \gamma_{i-}(\sigma_j) \gamma_{i+}(\sigma_l) \gamma_{i-}^*(\sigma_l) + \\ + \left[\sum_{i=1}^p \psi_i(\mathbf{r}_j) \psi_i^*(\mathbf{r}_l) \right] \left[\sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right] \gamma_{i+}(\sigma_j) \gamma_{i-}^*(\sigma_j) \gamma_{i+}^*(\sigma_l) \gamma_{i-}(\sigma_l).$$

Если это выражение подставить в (14.14) и интегрировать по спиновым переменным σ_j и σ_l , то, учитывая условия нормировки и ортогональность спиновых собственных функций, получим

$$\begin{aligned}
 U_{jl} = & \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}_l)|^2 \right] dv_j dv_l - \\
 & - \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right|^2 dv_j dv_l - \\
 & - \frac{1}{N(N-1)} \iint \frac{e_0^2}{r_{jl}} \left| \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_l) \right|^2 dv_j dv_l.
 \end{aligned}$$

В этом выражении индексы j и l встречаются только около переменных интегрирования, от которых интеграл не зависит. Вследствие этого интеграл не зависит от отмеченных пар электронов j и l , т. е. для каждой пары электронов энергия взаимоотталки-

вания одна и та же. Поэтому для вычисления $U = \frac{1}{2} \sum'_{j, l=1}^N U_{jl}$ результат, выведенный для U_{jl} , нужно умножить на $N(N-1)/2$. Итак, если вместо \mathbf{r}_j , \mathbf{r}_l и r_{jl} написать соответственно \mathbf{r} , \mathbf{r}' и $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, то

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{1}{2} \sum'_{j, l=1}^N U_{jl} = \\
 = & \frac{1}{2} \iint \frac{e_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \right] \left[\sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r}')|^2 \right] dv dv' - \\
 & - \frac{1}{2} \iint \frac{e_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left| \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \right|^2 dv dv' - \\
 & - \frac{1}{2} \iint \frac{e_0^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left| \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \right|^2 dv dv'.
 \end{aligned}$$

Введем теперь следующие обозначения:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (14.15)$$

$$\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}'), \quad (14.16)$$

$$\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}'). \quad (14.17)$$

$\rho(\mathbf{r})$ есть полная плотность электронов атома в квантовомеханическом смысле. $\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — так называемые обменные плотности для обеих групп электронов. Как можно видеть из определения, $\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ и $\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ являются обычными квантовомеханическими плотностями электронов обеих групп:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r}).$$

Введем обозначения (14.15) — (14.17) в выражение энергии (14.13):

$$E = W + U = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) H \psi_k(\mathbf{r}) dv + \\ + \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') - |\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 - |\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'. \quad (14.18)$$

Учитывая, что $\rho(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) + \rho_-(\mathbf{r})$, это выражение можно также записать в следующем виде:

$$E = W + U = \sum_{k=1}^p \int \psi_k^*(\mathbf{r}) H \psi_k(\mathbf{r}) dv + \\ + \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho_+(\mathbf{r}) \rho_+(\mathbf{r}') - |\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' + \sum_{k=p+1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) H \psi_k(\mathbf{r}) dv + \\ + \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho_-(\mathbf{r}) \rho_-(\mathbf{r}') - |\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' + e_0^2 \iint \frac{\rho_+(\mathbf{r}) \rho_-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'.$$

Последняя форма позволяет дать очень простое толкование отдельным членам в выражении энергии. Первый член с правой стороны представляет собой сумму кинетической энергии электронов группы с положительным спином и энергию взаимодействия электронов этой группы с ядром. Второй член является энергией, которая образуется из электростатического взаимоотталкивания и обменного взаимодействия электронов той же группы. Третьи и четвертые члены относятся к электронам группы с отрицательным спином и имеют поэтому тот же смысл, что первый

и второй члены для электронов с положительным спином. Последний член означает энергию электрического взаимодействия электронов обеих групп. Энергия, которая образуется из взаимоотталкивания электронов одной и той же группы, состоит из двух частей, а именно из энергии электростатического взаимодействия и обменной энергии. Последняя часть для обеих групп выражается с помощью членов с обменной плотностью. Характерным для членов взаимодействия отдельной группы является то, что подынтегральное выражение обращается в 0 при $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$. Как можно видеть, обмен электронов имеет место только между электронами одной и той же группы, т. е. только между электронами с параллельными спинами; между электронами обеих групп нет обменного взаимодействия. Энергия, отвечающая электростатическому взаимодействию электрона самого с собой, как раз компенсируется соответствующей обменной энергией электрона и выпадает. Это сразу можно видеть, если в числитель подынтегрального члена взаимодействия для обеих групп, например в $\rho_+(\mathbf{r})\rho_+(\mathbf{r}') - |\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2$, подставить выражения (14.16) и (14.17):

$$\begin{aligned} & \rho_+(\mathbf{r})\rho_+(\mathbf{r}') - |\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 = \\ & = \sum_{i, k=1}^p [\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}')\psi_k(\mathbf{r}') - \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_k(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')\psi_k^*(\mathbf{r}')]. \end{aligned}$$

Отсюда можно видеть, что те члены суммы, для которых $i = k$, равны 0, т. е. в выражении энергии фактически имеет место указанная компенсация.

Выражение энергии по Хартри. Если вместо полной антисимметричной формы собственных функций (14.2) для вычисления энергии использовать простое произведение собственных функций

$$\Phi = A\varphi_1(q_1)\varphi_2(q_2)\dots\varphi_N(q_N), \quad (14.19)$$

то получается выражение энергии по Хартри. Эта постановка задачи равносильна предположению, что электроны в атоме движутся независимо друг от друга, т. е. между электронами не существует обмена и нет взаимодействия, что, как мы уже видели, далеко от действительности. Несмотря на это, сильное упрощение, которое положено в основу выражения энергии по Хартри, играет важную роль для теории атома в нулевом приближении. Следуя предположению (14.5), можно представить собственную функцию атома ψ , зависящую от пространственных координат в виде

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\dots\psi_N(\mathbf{r}_N),$$

причем теперь мы считаем, что собственные функции, соответствующие различным квантовым орбитам, более не ортогональны между собой. Если предположить, что собственные функции ψ_i и спиновые собственные функции нормированы к единице, то и функция (14.19) также нормирована к единице при $A=1$.

Так как собственная функция (14.19) получается из (14.2) в пренебрежении обменом электронов, т. е. с учетом только произведения диагональных членов определителя, то выражение энергии по Хартри можно получить из аналогичного выражения по Фоку в том случае, если в последнем вычеркнуть обменные члены. Кроме этого, мы должны вычесть еще энергию взаимодействия электрона самого с собой, которую мы выше прибавляли для упрощения выражения энергии как к электростатическому члену взаимодействия, так и к обменному члену (к последнему с отрицательным знаком). Поэтому выражение энергии по Хартри имеет следующий вид:

$$E = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{v} + \frac{1}{2} e_0^2 \sum'_{i, k=1}^N \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (14.20)$$

где штрих около знака суммы означает, что член с $i=k$ должен быть исключен (для исключения электростатического взаимодействия электрона самого с собой). Это выражение энергии можно очень просто получить непосредственно, если (14.19) подставить в выражение (14.13), откуда прямо можно вычислить E .

МОЛЕКУЛЫ

§ 15. Введение

Изучение молекулы приводит к задаче многих центров, которая имеет меньшую симметрию, чем соответствующая задача одного центра для атома, и поэтому решение первой задачи гораздо сложнее. За исключением отдельных состояний ионизованной молекулы водорода, уравнение Шредингера для молекулы до сих пор точно не решено. В общем случае из-за математических трудностей употребляются приближенные методы, которые для обычной ионизованной молекулы водорода приводят к очень хорошим результатам. В первом приближении вычисления проводятся совершенно аналогично вычислениям для атома; собственная функция молекулы строится из собственных функций отдельных электронов. При этом нужно различать два метода исследования: метод Гайтлера — Лондона [11] и метод Гунда — Милликена [12 — 15]. При исследовании методом Гайтлера — Лондона предполагается, что электроны молекулы принадлежат отдельным свободным атомам или ионам, из которых построена молекула. Соответственно с этим собственные функции молекулы строятся из собственных функций атомных или ионных электронов, существенно отличных от нуля только в некоторой окрестности ядра атома или иона. Этот метод дает хорошее приближение только в тех случаях, когда атомы или ионы в молекуле удалены друг от друга на очень большие расстояния. Метод Гунда — Милликена исходит из предположения, что в молекуле электрон принадлежит не отдельным атомам, а всей молекуле в целом. Соответственно с этим собственная функция молекулы строится из собственных функций молекулярных электронов. Эти собственные функции, в противоположность одноэлектронным собственным функциям электрона свободного атома, распространяются на всю молекулу. Оба метода играют важную роль при исследовании молекулы.

Так же как при исследовании атома, оба метода позволяют проводить вычисления двумя путями. В первом случае сначала не рассматриваются спиновые состояния отдельного электрона; собственные значения и собственные функции вычисляются на основе теории возмущений (§ 4), и только после этого собственные функции дополняются спиновыми собственными функциями. Во втором случае исходят из полной собственной функции элект-

трона, т. е. с учетом спинового состояния, и затем строят методом Слэтера общую антисимметричную собственную функцию молекулы в виде определителя, откуда энергия и собственная функция молекулы вычисляются также на основании теории возмущений. В дальнейшем для решения поставленных задач мы будем использовать оба пути; в частности, мы будем выбирать тот путь, который, по нашему мнению, позволяет обнаружить особенно важные черты задачи.

Рассмотрим символы термов двухатомной молекулы с одинаковыми ядрами. Мы введем величину $\Lambda = \sum_i \lambda_i$, где λ_i означает

квантовое число, определенное в § 3, а суммирование проводится по всем электронам молекулы. Таким образом, Λ является компонентой результирующего орбитального момента количества движения электронов по направлению линии, соединяющей ядра. Состояния с $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$ обозначаются соответственно символами $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$; смотря по тому, будет ли собственная функция состояния четной или нечетной по отношению к зеркальному отражению в средней плоскости между ядрами, различают четные и нечетные состояния, которые обозначаются с помощью индекса «ч» или «н», например $\Sigma_{\text{ч}}, \Pi_{\text{н}}$. Мультиплетность состояния равна $2S + 1$, где $S = \sum_i m_{s_i}$ — результирующее спино-

вое квантовое число. Мультиплетность записывается так же, как и для атомов, с помощью значка около символа терма слева сверху. Для Σ -состояния нужно различать симметричное или антисимметричное поведение собственной функции при зеркальном отражении в плоскости, в которой лежит ось симметрии молекулы, что указывается значком + или —, записанным справа сверху. Символы молекулярных состояний представляются, таким образом, в следующем виде: $^1\Sigma_{\text{ч}}^+, ^3\Sigma_{\text{ч}}^-, ^2\Pi_{\text{н}}, ^1\Delta_{\text{ч}}$.

В дальнейшем рассмотрим несколько важных примеров, используя при этом почти всегда метод Гайтлера — Лондона; метод Гунда — Милликена находит применение главным образом в связи с вариационным методом, который излагается во второй части книги. Здесь же мы начнем исследование с простейшей молекулы, ионизованной молекулы водорода, которая для теории молекул имеет такое же значение, как теория атома водорода для сложных атомов. Затем мы займемся изучением молекулы водорода, ионизованной молекулы гелия и, наконец, взаимодействием между атомами гелия. Эти задачи отличаются от случая ионизованной молекулы водорода количеством электронов, находящихся в поле двух одинаковых ядер; перечисленные примеры позволяют хорошо изучить некоторые характерные черты квантовомеханического метода исследования. Исследование сложных молекул проходит

в принципе совершенно аналогично, однако вычисление значительно сложнее.

Нашей целью здесь будет главным образом разъяснение общих положений для определения собственных значений энергии и собственных функций молекулы, а не выполнение возможно более точных вычислений собственных значений и собственных функций, что будет сделано во второй части книги.

§ 16. Ионизованная молекула водорода

Основные положения общей теории ионизованной молекулы водорода были рассмотрены нами в § 3. Здесь мы вычислим собственные функции в нулевом приближении и энергию в первом приближении для основного состояния, а также покажем, как осуществляется стабильное состояние. Теория возмущений дает здесь лишь сравнительно грубое приближение; существуют более точные вычисления энергии и собственных функций будут приведены нами в § 39.

В первом приближении, так же как и в § 3, можно рассматривать ядра водорода неподвижными, так что оператор Гамильтона не зависит от координат ядер, а зависит только от расстояния между обоими ядрами как от параметра. Соотношения § 3 для оператора Гамильтона и уравнение Шредингера для ионизованной молекулы водорода запишем в следующем виде:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta - \frac{e_0^2}{r_a} - \frac{e_0^2}{r_b} + \frac{e_0^2}{R}, \quad (16.1)$$

$$\Delta \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e_0^2}{r_a} - \frac{e_0^2}{r_b} - \frac{e_0^2}{R} \right) \psi = 0. \quad (16.2)$$

Волновая функция ψ зависит только от координат электрона. Вначале мы не будем рассматривать спин электрона.

Мы ограничимся исследованием основного состояния и будем проводить вычисление на основании теории возмущений, изложенной в § 4. В нулевом приближении примем, что электрон находится или под действием только ядра a , или под действием только ядра b . Собственные функции, описывающие эти два состояния, будут ψ_a и ψ_b . Обе собственные функции идентичны собственным функциям основного состояния $1s$ атома водорода и отличаются только тем, что одна из них относится к атому водорода с ядром a , а другая — к атому водорода с ядром b . Если энергию атома водорода в основном состоянии обозначить через E_1 , то получим

$$\Delta_a \psi_a + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{e_0^2}{r_a} \right) \psi_a = 0, \quad (16.3)$$

$$\Delta_b \psi_b + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E_1 + \frac{e_0^2}{r_b} \right) \psi_b = 0. \quad (16.4)$$

Эти уравнения совпадают с уравнением Шредингера для атома водорода в основном состоянии и отличаются между собой только наименованием переменной.

Наглядное физическое толкование нулевого приближения заключается в том, что при описании состояния ψ_a пренебрегается действием на электрон ядра b , а при описании состояния ψ_b — действием ядра a . Это предположение и использование его на основе теории возмущений даст хорошее приближение лишь в том случае, если расстояние между обоими ядрами велико. Но так как мы будем применять результаты также и в случае малых расстояний между ядрами, то здесь нельзя ожидать большой точности. Все же некоторые свойства, характеризующие квантовомеханический метод расчета, проявляются и в этом простом методе приближенного вычисления.

Теория возмущений используется следующим образом. Из сравнения уравнений (16.3) и (16.4) с уравнением (16.2) можно видеть, что соответственно двум состояниям ψ_a или ψ_b возмущение потенциальной энергии имеет вид

$$u_b = -\frac{e_0^2}{r_b} + \frac{e_0^2}{R}, \quad u_a = -\frac{e_0^2}{r_a} + \frac{e_0^2}{R}.$$

Собственному значению E_1 невозмущенной задачи принадлежат две линейно независимые собственные функции ψ_a и ψ_b : невозмущенное состояние, следовательно, вырождено. Поэтому нужно применять теорию возмущений, разработанную в § 4 для вырожденного случая, только с тем отличием, что здесь обе собственные функции ψ_a и ψ_b не ортогональны между собой. ψ_a и ψ_b являются собственными функциями атома водорода в основном состоянии. Если ψ_a и ψ_b нормировать к единице, то

$$\psi_a = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_a/a_0}, \quad \psi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r_b/a_0}. \quad (16.5)$$

Так как обе собственные функции действительны, то $\psi_a^* = \psi_a$ и $\psi_b^* = \psi_b$.

Для собственной функции ψ сделаем подстановку

$$\psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b, \quad (16.6)$$

где c_a и c_b — постоянные. С учетом того, что ψ_a и ψ_b не ортогональны между собой, для определения c_a и c_b вместо уравнения (4.10) получается система уравнений

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{aa} - \varepsilon) c_a + (\varepsilon_{ab} - S\varepsilon) c_b &= 0, \\ (\varepsilon_{ab} - S\varepsilon) c_a + (\varepsilon_{bb} - \varepsilon) c_b &= 0, \end{aligned} \quad (16.7)$$

в которой ε обозначает энергию возмущения, а остальные величины даются следующими выражениями:

$$\varepsilon_{aa} = \int u_b \psi_a^2 dv,$$

$$\varepsilon_{bb} = \int u_a \psi_b^2 dv,$$

$$\varepsilon_{ab} = \varepsilon_{ba} = \int u_a \psi_a \psi_b dv = \int u_b \psi_a \psi_b dv,$$

$$S = \int \psi_a \psi_b dv.$$

Из формы выражений для u_a и u_b , приведенных выше, можно видеть, что интегралы ε_{aa} и ε_{bb} отличаются только обозначением переменных интегрирования. Поэтому

$$\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb}.$$

Если для сокращения ввести обозначения

$$\varepsilon_{aa} = \varepsilon_{bb} = C, \quad \varepsilon_{ab} = \varepsilon_{ba} = A,$$

то для определения ε получается характеристическое уравнение

$$\begin{vmatrix} C - \varepsilon & A - S\varepsilon \\ A - S\varepsilon & C - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Отсюда находим два значения ε :

$$\varepsilon_s = \frac{C + A}{1 + S}, \quad (16.8)$$

$$\varepsilon_a = \frac{C - A}{1 - S}. \quad (16.9)$$

Итак, в первом приближении собственное значение энергии E_1 распадается на два собственных значения:

$$E_S = E_1 + \varepsilon_s = E_1 + \frac{C + A}{1 + S}, \quad (16.10)$$

$$E_A = E_1 + \varepsilon_a = E_1 + \frac{C - A}{1 - S}. \quad (16.11)$$

Если выражения (16.8) и (16.9) подставить в (16.7), то в случае ε_s получаем $c_a = c_b$, а в случае ε_a величины c_a и c_b имеют разные знаки, т. е. $c_a = -c_b$. Поэтому после нормировки к единице собственные функции, принадлежащие E_S и E_A , примут вид

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_a + \psi_b), \quad (16.12)$$

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\psi_a - \psi_b). \quad (16.13)$$

Отметим существенное различие между ψ_S и ψ_A . По отношению к перестановке обоих ядер ψ_S — симметрична, а ψ_A — антисимметрична.

Энергия $C/(1 \pm S)$ равна кулоновской электростатической энергии взаимодействия ядра водорода с атомом водорода. Если вместо квантовой плотности распределения ψ_a^2 и ψ_b^2 ввести обозначения ρ_a и ρ_b , то

$$C = \frac{e_0^2}{R} - \int \frac{e_0^2}{r_b} \rho_a dv = \frac{e_0^2}{R} - \int \frac{e_0^2}{r_a} \rho_b dv.$$

Кулоновская электростатическая энергия взаимодействия состоит из двух частей: из энергии взаимодействия обоих ядер и из энергии взаимодействия ядра b с электроном в состоянии ψ_a или из энергии взаимодействия ядра a с электроном в состоянии ψ_b . Энергия $A/(1 \pm S)$, где

$$A = \int \left(\frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_b} \right) \psi_a \psi_b dv = \int \left(\frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_a} \right) \psi_a \psi_b dv,$$

называется обменной энергией и не имеет никакой классической аналогии. Здесь эта энергия возникает благодаря тому, что электрон наряду с состоянием ψ_a также может находиться в состоянии ψ_b ; можно сказать, что между состояниями ψ_a и ψ_b имеет место обмен.

Формально наличие обменной энергии приводит к тому, что в выражение для ψ , кроме ψ_a , входит также и ψ_b .

Если бы ψ содержала только одно состояние ψ_a или ψ_b , то $A = 0$, $S = 0$ и $\varepsilon_s = \varepsilon_a = 0$. Как легко убедиться, в этом случае, в противоречие с экспериментальными результатами, не существовало бы стабильного состояния ионизованной молекулы водорода.

Определим теперь собственное значение и энергию возмущения как функцию R . Для этого нужно вычислить C , A и S как функции R . Сделаем преобразования:

$$C = \int u_b \psi_a^2 dv = \int \left(\frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_b} \right) \psi_a^2 dv = \frac{e_0^2}{R} - e_0^2 K, \quad (16.14)$$

$$A = \int u_b \psi_a \psi_b dv = \int \left(\frac{e_0^2}{R} - \frac{e_0^2}{r_b} \right) \psi_a \psi_b dv = \frac{e_0^2}{R} S - e_0^2 L, \quad (16.15)$$

где

$$K = \int \frac{dv}{r_b^2}, \quad L = \int \frac{\psi_a \psi_b}{r_b} dv. \quad (16.16)$$

Вместо ψ_a и ψ_b сюда нужно подставить функцию (16.5), а интегрирование провести по всему пространству.

Вычисление интегралов K , L и S можно легко провести, вводя эллиптические координаты

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \varphi;$$

здесь φ — угол поворота вокруг прямой, соединяющей ядра. Элемент объема в этих координатах имеет вид

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\varphi,$$

а пределы интегрирования следующие:

$$1 \leq \mu \leq \infty, \quad -1 \leq \nu \leq 1, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi.$$

Вычисление S проводится следующим образом. Если для упрощения положить $\zeta = R/a_0$, то

$$\begin{aligned} S &= \int \psi_a' \psi_b' d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} \int e^{-(r_a + r_b)/a_0} d\tau = \frac{\zeta^3}{8\pi} \int_1^\infty e^{-\zeta\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu^2 - \nu^2) d\nu \int_0^{2\pi} d\varphi = \\ &= \frac{\zeta^3}{2} \int_1^\infty \mu^2 e^{-\zeta\mu} d\mu - \frac{\zeta^3}{6} \int_1^\infty e^{-\zeta\mu} d\mu = \left(1 + \zeta + \frac{1}{3}\zeta^2\right) e^{-\zeta}. \end{aligned} \quad (16.17)$$

Совершенно аналогично получаем

$$K = \frac{1}{R} [1 - (1 + \zeta) e^{-2\zeta}], \quad (16.18)$$

$$L = \frac{1}{a_0} (1 + \zeta) e^{-\zeta}. \quad (16.19)$$

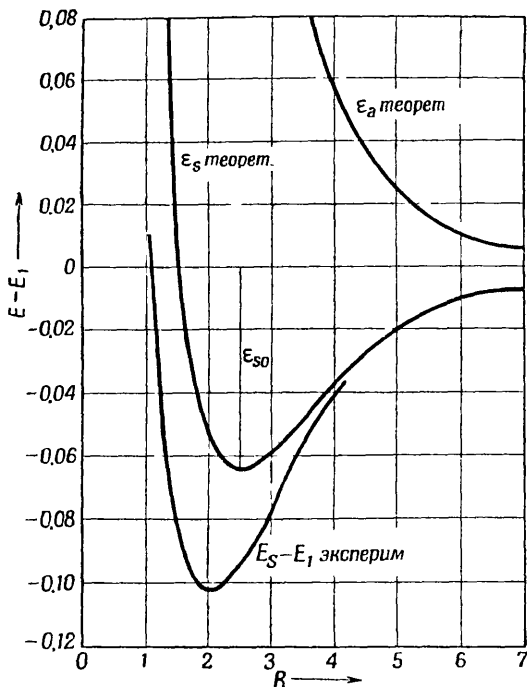
Из формул (16.10) и (16.11) и с учетом полученных результатов можно определить энергию возмущения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s(\zeta) &= E_S(\zeta) - E_1 = \frac{e_0^2}{R} - e_0^2 \frac{K+L}{1+S} = \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{e_0^2}{a_0} - \frac{1}{\zeta} \cdot \frac{1 - (1 + \zeta) e^{-2\zeta} + (\zeta + \zeta^2) e^{-\zeta}}{1 + [1 + \zeta + (1/3)\zeta^2] e^{-\zeta}} \cdot \frac{e_0^2}{a_0}, \end{aligned} \quad (16.20)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_a(\zeta) &= E_A(\zeta) - E_1 = \frac{e_0^2}{R} - e_0^2 \frac{K-L}{1-S} = \\ &= \frac{1}{\zeta} \frac{e_0^2}{a_0} - \frac{1}{\zeta} \frac{1 - (1 + \zeta) e^{-2\zeta} - (\zeta + \zeta^2) e^{-\zeta}}{1 - [1 + \zeta + (1/3)\zeta^2] e^{-\zeta}} \cdot \frac{e_0^2}{a_0}. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Для больших значений $\zeta = R/a_0$ отсюда следует $\varepsilon_s = \varepsilon_a = 0$, как это и должно быть. Энергии возмущения ε_s и ε_a , т. е. энергии взаимодействия в первом приближении между атомом водорода и ионом водорода, представлены на фиг. 7 как функции от R .

На фиг. 7 ясно видно существенное различие кривых. Если исходить из состояния для очень удаленных ядер, а затем сближать их, то ϵ_s будет сначала отрицательна, затем достигнет минимума, после чего резко возрастет при дальнейшем уменьшении значения ζ ; при $\zeta \rightarrow 0$ вследствие взаимного отталкивания ядер она стремится к бесконечности как $1/\zeta$.



Фиг. 7. Кривые зависимости ϵ_x и ϵ_a от R .
Экспериментальная кривая для $E_S - E_1$ вычислена по спектроскопическим данным.

Характер изменения ϵ_a существенно другой: ϵ_a остается положительной при сближении ядер, монотонно возрастая (не проходя через минимум): при $\zeta \rightarrow 0$ она также стремится к бесконечности как $1/\zeta$. На фиг. 7 для сравнения представлено также экспериментальное изменение энергии связи, вычисленное из спектроскопических данных.

В первом случае, который соответствует состоянию ψ_S , энергия системы уменьшается до минимума, если ядра сближать из бесконечности друг к другу, т. е. энергия освобождается при сближении и образуется соединение. Стабильное равновесное состояние соответствует минимуму энергии ϵ_s , или E_S . Если

значение R , отвечающее минимуму, обозначить через R_0 , а соответствующий минимум энергии — через $\varepsilon_{s,0}$, то R_0 является расстоянием между ядрами пониженой молекулы водорода, а значение $\varepsilon_{s,0}$ — энергией диссоциации. Энергия диссоциации равна той энергии, которую нужно затратить, чтобы пониженой молекулу водорода разделить на атом водорода и ядро водорода, удаленные на бесконечное расстояние друг от друга. Из выражения (16.20) получается

$$R_0 = 2,50a_0 = 1,32\text{Å}; \quad D = |\varepsilon_{s,0}| = 0,0646 \frac{e_0^2}{a_0} = 1,76 \text{ эв},$$

в то время как соответствующие экспериментальные значения следующие ¹⁾:

$$R_0 = 1,06\text{Å} \quad \text{и} \quad D = 2,791 \text{ эв}.$$

Совпадение теоретических и экспериментальных результатов довольно плохое, но ничего другого и нельзя было ожидать от применяемой здесь теории возмущений. Как мы увидим в § 39, результат, полученный вариационным методом, практически полностью совпадает с экспериментальным.

Во втором случае, который соответствует состоянию ψ_A , энергия возрастает монотонно, если ядра сближать из бесконечности, так что для этого нужно затратить работу, т. е. в этом случае не возникает соединения, поскольку существуют только силы отталкивания, и энергия имеет наименьшее значение только при $R = \infty$. Поэтому в этом случае оба ядра будут удаляться друг от друга возможно дальше; в идеальном случае — до бесконечности.

Исследуем теперь энергию электронов

$$W_S = E_S - \frac{e_0^2}{R} \quad \text{и} \quad W_A = E_A - \frac{e_0^2}{R},$$

т. е. энергию ионизованной молекулы водорода при $R = 0$, уменьшенную на энергию отталкивания ядра e_0^2/R . Учитывая, что $E_1 = -(e_0^2/a_0)/2$, из (16.20) и (16.21) следует

$$W_S(0) = \left[E_S(R) - \frac{e_0^2}{R} \right]_{R=0} = 3E_1,$$

$$W_A(0) = \left[E_A(R) - \frac{e_0^2}{R} \right]_{R=0} = -E_1.$$

Нас интересует здесь величина $W_S(0)$, т. е. энергия связанного состояния при $R = 0$. Так как при $R = 0$ пониженой молекула водорода превращается в ион гелия (с массовым числом 2), то $W_S(0)$ должно быть равно $4E_1$. Результат, полученный здесь,

¹⁾ Энергия нулевых колебаний ядра не входит ни в теоретические, ни в экспериментальные значения энергии диссоциации.

отличается от этого значения E_1 на 25%. В то время как при очень больших значениях R для энергии получается правильное значение, для малых расстояний R энергия оказывается примерно на 25% завышенной. Это сразу становится понятно, если принять во внимание, что использованный метод был приближенным. При больших значениях R собственная функция ионизованной молекулы водорода, построенная из собственных функций $1s$ -состояния двух свободных атомов водорода, полностью соответствует фактическому положению, в то время как для малых расстояний это не так. Собственная функция ионизованной молекулы водорода переходит в собственную функцию $1s$ -состояния атома водорода и не переходит, как это должно быть, в собственную функцию иона гелия.

Вероятность пребывания электрона в обоих состояниях следующая:

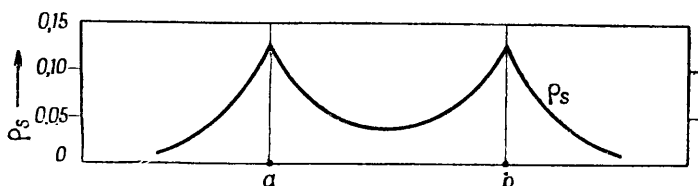
$$\rho_S = \psi_S^2 = \frac{1}{2(1+S)}(\psi_a^2 + \psi_b^2 + 2\psi_a\psi_b),$$

$$\rho_A = \psi_A^2 = \frac{1}{2(1-S)}(\psi_a^2 + \psi_b^2 - 2\psi_a\psi_b).$$

В средней точке между ядрами $\psi_a = \psi_b$, поэтому в этой точке

$$\rho_S = \frac{1}{2(1+S)} 4\psi_a^2 \quad \text{и} \quad \rho_A = 0.$$

Следовательно, в средней точке вероятность пребывания электрона в симметричном состоянии имеет конечную величину, в то

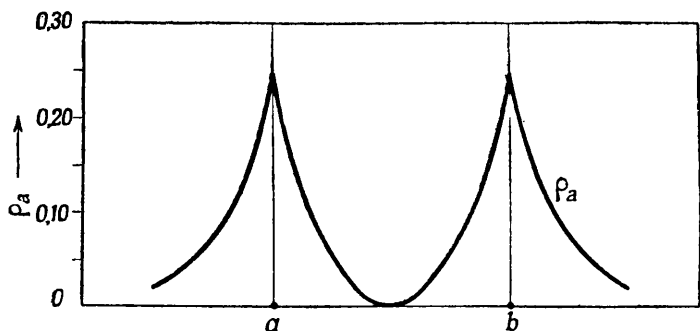


Фиг. 8. Распределение вероятности положения электрона в основном состоянии ψ_S в ионизованной молекуле водорода вдоль линии, соединяющей ядра.

время как для антисимметричного состояния она равна 0. Это означает, что в квантовом смысле электронная плотность между ядрами в симметричном состоянии больше, чем в антисимметричном. Это видно и из вычисленных значений ρ_S и ρ_A , которые представлены на фиг. 8 и 9. Стабильность ионизованной молекулы водорода в симметричном состоянии может быть наглядно объяснена притяжением, которое создается между относительно большим отрицательным электронным зарядом, сконцентрированным внутри молекулы, и обоими протонами. Сравним нулевое

приближение для вероятности положения электрона, представленной на фиг. 8, с вероятностью, вычисленной Буррау более точным методом, приведенной на фиг. 6. Можно видеть, что, согласно более точным вычислениям, распределению плотности электронов вне ядер соответствует значительно меньшее значение, чем это получится при проведенных здесь приближенных вычислениях.

До сих пор мы совершенно не рассматривали спина электрона. Спин электрона здесь выполняет только ту роль, что он удваивает оба энергетических уровня. Следовательно, эти оба



Фиг. 9. Распределение вероятности положения электрона в состоянии ψ_A в ионизованной молекуле водорода вдоль линии, соединяющей ядра.

состояния являются дублетными. Дублетное состояние, симметричное по отношению к перестановке обоих ядер, является состоянием ${}^2\Sigma_u^+$, а антисимметричное дублетное состояние является состоянием ${}^2\Sigma_g^+$. Покажем теперь кратко, как с помощью метода Слэтера получается тот же самый результат. Согласно Слэтеру, нужно исходить из следующих четырех электронных состояний:

$$\Phi_1 = \psi_a \gamma_+, \quad \Phi_2 = \psi_a \gamma_-, \quad \Phi_3 = \psi_b \gamma_+, \quad \Phi_4 = \psi_b \gamma_-,$$

из которых необходимо образовать линейную комбинацию

$$\Phi = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\Phi_3 + c_4\Phi_4.$$

Характеристическое уравнение для определения энергии будет уравнением четвертой степени; однако вследствие ортогональности спинных собственных функций оно распадается на два уравнения второй степени, которые идентичны между собой из-за независимости оператора Гамильтона от спинового состояния. В связи с этим для значения энергии и собственной функции получаются результаты (16.10), (16.11) и (16.12), (16.13).

§ 17. Молекула водорода

В поле двух ядер молекулы водорода движутся два электрона. Задача, следовательно, является задачей двух электронов и отличается от задачи атома гелия тем, что оба электрона движутся не в центрально-симметричном поле одного ядра, а в аксиально-симметричном поле двух ядер. В дальнейшем мы будем пользоваться методом Гайтлера—Лондона и на основе теории возмущений, разработанной в § 4, вычислим собственные функции в нулевом приближении, а энергию для основного состояния молекулы водорода — в первом приближении; кроме того, покажем, что существует стабильное состояние. Этот важный результат образует основу квантовой теории гомеополярных химических соединений, простейшим примером которых является молекула водорода. Количественные результаты, полученные здесь с помощью теории возмущений для энергии и собственных функций, довольно неточны; с существенно более точными вычислениями мы познакомимся во второй части книги при рассмотрении вариационного метода.

Для старой квантовой теории Бора задача образования молекулы водорода приводила к непреодолимым трудностям. До квантовой механики существовала только единственная возможность объяснения соединения — в предположении, что силы имеют электростатическое происхождение. На основе этого предположения пытались представить такую подвижную конфигурацию обоих атомов водорода, в которой механические и электростатические силы находились бы в равновесии. Но эти теоретические попытки не имели успеха, так как они опирались на классические представления. Пока использовались силы соединения, зависящие от соответствующей конфигурации и соотношения фаз между обоими атомами водорода, было совершенно безнадежно найти объяснение стабильности молекулы. Задача образования молекулы водорода получила удовлетворительное решение только в квантовой механике. Эта задача в квантовой механике была впервые решена Гайтлером и Лондоном [11, 16]. В дальнейшем мы приведем их выводы в несколько упрощенном виде. Наш метод изложения аналогичен методу изложения, проведенному в предыдущем параграфе для ионизованной молекулы водорода. И здесь мы сначала определим собственную функцию, зависящую от координат электрона, а затем дополним ее собственными функциями спина.

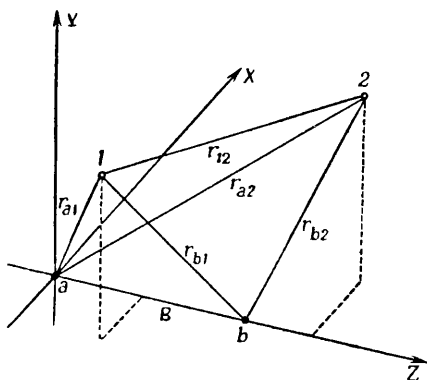
В первом приближении оба ядра можно рассматривать неподвижными, вследствие чего координаты ядер явно не входят в уравнение Шредингера. Уравнение Шредингера поэтому зависит только от расстояния между ядрами R как от параметра.

Потенциальная энергия U и оператор Гамильтона H системы имеют вид

$$U = -\frac{e_0^2}{r_{a1}} - \frac{e_0^2}{r_{b2}} - \frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R}, \quad (17.1)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e_0^2}{r_{a1}} - \frac{e_0^2}{r_{b2}} - \frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R}, \quad (17.2)$$

где индексы a и b относятся к ядрам, а индексы 1 и 2 — к электронам; например, r_{a2} означает расстояние электрона 2 от ядра a , r_{12} — расстояние между обоими электронами. Обозначения этих величин наглядно представлены на фиг. 10.



Фиг. 10.

Используя эти обозначения, запишем уравнение Шредингера для молекулы водорода:

$$\Delta_1 \psi + \Delta_2 \psi + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(E + \frac{e_0^2}{r_{a1}} + \frac{e_0^2}{r_{b2}} + \frac{e_0^2}{r_{a2}} + \frac{e_0^2}{r_{b1}} - \frac{e_0^2}{r_{12}} - \frac{e_0^2}{R} \right) \psi = 0. \quad (17.3)$$

Для решения задачи используем квантовую теорию возмущений. В нулевом приближении примем, что один электрон, например электрон 1, находится только под действием ядра a , а электрон 2 — под действием только ядра b . Тогда собственная функция системы двух электронов имеет вид

$$\psi_{ab} = \psi_a(1) \psi_b(2),$$

где ψ_a и ψ_b — собственные функции для основного состояния 1s атома водорода, а ψ_a относятся к атому с ядром a и ψ_b — к атому с ядром b . С помощью перестановки обоих электронов из ψ_{ab} получается собственная функция

$$\psi_{ba} = \psi_b(1) \psi_a(2),$$

которая линейно независима от ψ_{ab} .

Если энергию основного состояния атома водорода обозначить E_1 , то ψ_{ab} является точным решением уравнения Шредингера в нулевом приближении, соответствующем собственному значению $2E_1$, т. е. уравнения

$$\Delta_1 \psi_{ab} + \Delta_2 \psi_{ab} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(2E_1 + \frac{e_0^2}{r_{a1}} + \frac{e_0^2}{r_{b2}} \right) \psi_{ab} = 0. \quad (17.4)$$

Уравнение (17.4) распадается на два уравнения Шредингера для атома водорода, каждое из которых содержит только координаты электронов как независимые переменные.

Функция ψ_{ba} является решением уравнения Шредингера, аналогичного (17.4); оно получается из последнего перестановкой электронов, т. е.

$$\Delta_1 \psi_{ba} + \Delta_2 \psi_{ba} + \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(2E_1 + \frac{e_0^2}{r_{a2}} + \frac{e_0^2}{r_{b1}} \right) \psi_{ba} = 0. \quad (17.5)$$

Если отвлечься от обозначения электронов, то оба уравнения (17.4) и (17.5) идентичны между собой. Эти два идентичных уравнения дают для собственного значения $2E_1$ два линейно независимых решения ψ_{ab} и ψ_{ba} . Таким образом, состояние с энергией $2E_1$ двухкратно вырождено.

Нулевое приближение пригодно только при больших расстояниях между ядрами. Для состояния ψ_{ab} в основе лежит предположение, что электрон 1 находится исключительно под действием ядра a , а электрон 2 — исключительно под действием ядра b . При нулевом приближении в состоянии ψ_{ab} можно пренебречь взаимоотталкиванием ядер и взаимоотталкиванием электронов, а также действием ядра b на электрон 1 и действием ядра a на электрон 2. Состояние ψ_{ba} в нулевом приближении получается из ψ_{ab} с помощью перестановки обоих электронов или обоих ядер.

Теперь перейдем к вычислению собственной функции в нулевом приближении и возмущенной энергии в первом приближении. Применяемая здесь теория возмущений по форме несколько отличается от той, которая применялась нами для атома гелия. Различие состоит в том, что задача молекулы водорода является задачей двух центров в противоположность задаче гелия, которая является задачей для случая одного центра.

Из сравнения уравнений (17.4) и (17.5) с (17.3) можно видеть, что, смотря по тому, из какого состояния ψ_{ab} или ψ_{ba} исходить в нулевом приближении, возмущенный член потенциальной энергии имеет следующие выражения:

$$u_{ab} = -\frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R}, \quad u_{ba} = -\frac{e_0^2}{r_{a1}} - \frac{e_0^2}{r_{b2}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R}.$$

Это различие как для ψ_{ab} , так и для ψ_{ba} состоит только в том, что переставлены электроны или ядра. Для больших расстояний между ядрами возмущенный член мал по сравнению с потенциальной энергией в нулевом приближении, для малых же расстояний между ядрами, т. е. для значений R , равных по порядку величины a_0 , это уже несправедливо. Так как в дальнейшем мы не ограничимся только большими значениями R , но также будем рассматривать и малые значения R , то от теории возмущений

нельзя ожидать слишком большой точности. Все же характер решения проявляется весьма ясно.

Мы предположим, что ψ_a и ψ_b нормированы к единице; тогда ψ_{ab} и ψ_{ba} также будут нормированы к единице; ψ_a и ψ_b являются действительными функциями, как и собственные функции атома водорода в основном состоянии. Следовательно, $\psi_a^* = \psi_a$ и $\psi_b^* = \psi_b$.

Совершенно так же, как для ионизованной молекулы водорода, рассмотренной в предыдущем параграфе, двукратно вырожденное собственное значение распадается при возмущении на два значения, одно из которых соответствует состоянию, симметричному относительно координат обоих электронов.

$$\psi_S = c_s (\psi_{ab} + \psi_{ba}),$$

а другое — состоянию, антисимметричному относительно этих координат,

$$\psi_A = c_a (\psi_{ab} - \psi_{ba}),$$

где c_s и c_a — нормировочные множители,

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}, \quad c_a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}},$$

$$S = \int \psi_{ab} \psi_{ba} d\tau.$$

Интегрирование в выражении для S нужно проводить по всему конфигурационному пространству. В противоположность атому гелия функция ψ_A для этого состояния обоих электронов не равна тождественно нулю: собственные функции ψ_a и ψ_b не идентичны между собой, так как они относятся к различным ядрам.

Энергии возмущения в первом приближении для симметричного и антисимметричного состояний определяются совершенно так же, как и в предыдущем параграфе для ионизованной молекулы водорода H_2^+ :

$$\epsilon_s = \frac{C+A}{1+S}, \quad \epsilon_a = \frac{C-A}{1-S},$$

где

$$C = \int u_{ab} \psi_{ab}^2 d\tau = \int u_{ba} \psi_{ba}^2 d\tau,$$

$$A = \int u_{ab} \psi_{ab} \psi_{ba} d\tau = \int u_{ba} \psi_{ba} \psi_{ab} d\tau.$$

Итак, собственные значения энергии для симметричного и антисимметричного состояний с точностью до членов первого по-

рядка малости даются выражениями

$$E_S = 2E_1 + \frac{C+A}{1+S}, \quad E_A = 2E_1 + \frac{C-A}{1-S}.$$

Величина $C/(1 \pm S)$ представляет собой энергию кулоновского взаимодействия обоих атомов водорода. Чтобы это показать, из собственных функций ψ_a и ψ_b , нормированных к единице, образуем квантовые плотности распределения для обоих электронов

$$\rho_a(1) = \psi_a^2(1), \quad \rho_b(2) = \psi_b^2(2).$$

Из выражения для C , данного выше, и учитывая предыдущие формулы, получаем

$$\begin{aligned} C &= \int u_{ab} \psi_{ab}^2 d\tau = \int \left(-\frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} \right) \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) d\tau = \\ &= -e_0^2 \int \frac{\rho_b(2)}{r_{a2}} dv_2 - e_0^2 \int \frac{\rho_a(1)}{r_{b1}} dv_1 + e_0^2 \iint \frac{\rho_a(1) \rho_b(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \frac{e_0^2}{R} \end{aligned}$$

Следовательно, выражение для C состоит из четырех членов, физическое значение которых следующее. Первый член представляет собой электростатическое кулоновское взаимодействие ядра a с электроном 2, а второй — ядра b с электроном 1; третий член отвечает электростатическому кулоновскому взаимодействию обоих электронов, а четвертый член — взаимодействию обоих ядер.

Величина $A/(1 \pm S)$ является обменной энергией обоих электронов. Если исходить из выражения для A , данного выше, то

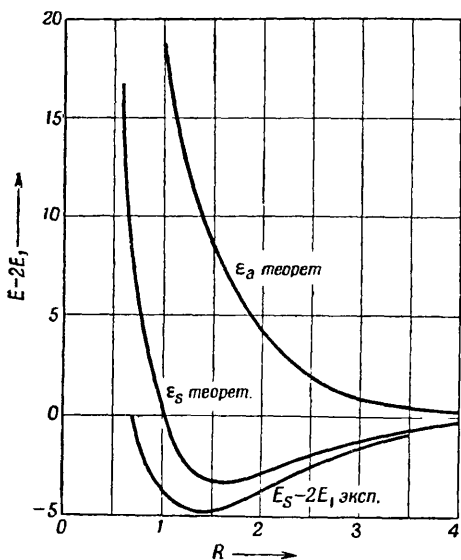
$$A = \int \left(-\frac{e_0^2}{r_{a2}} - \frac{e_0^2}{r_{b1}} + \frac{e_0^2}{r_{12}} + \frac{e_0^2}{R} \right) \psi_a(1) \psi_b(2) \psi_b(1) \psi_a(2) d\tau.$$

Если принять во внимание только решение ψ_{ab} или только решение ψ_{ba} , то было бы $A=0$ и $S=0$. Следовательно, тогда поправка к энергии в первом приближении определялась бы кулоновской энергией взаимодействия C . Появление обменной энергии, которая представляет собой существенную часть энергии для образования соединения, является следствием того, что, кроме решения ψ_{ab} , учитывается также решение ψ_{ba} , т. е. считается, что ψ есть линейная комбинация обоих решений.

Величины C и A зависят от R . Численные результаты показывают, что A отрицательна, а C положительна или невелика и отрицательна (в зависимости от значения R). Из этих вычислений следует, что разность $C-A$ положительна, а сумма $C+A$ отрицательна (за исключением очень малых значений R). Величина S также является функцией от R и S всегда меньше единицы. Из всего этого следует, что для интересующих нас значений R имеем

$$\begin{aligned} \epsilon_s &< \epsilon_a, \\ E_S &< E_A. \end{aligned}$$

Энергии взаимодействия в первом приближении между атомами водорода в симметричном и антисимметричном состоянии, т. е. ϵ_s и ϵ_a как функции от R , показаны на фиг. 11. Как можно видеть, ϵ_s и ϵ_a имеют существенно отличное поведение. ϵ_s при очень малых значениях R положительно, но затем резко падает



Фиг. 11. Зависимость ϵ_s и ϵ_a от R .

Теоретическая кривая дана по Сугиура, экспериментальная кривая вычислена по спектроскопическим данным. R выражено в единицах a_0 , $E - 2E_1$ — в эв.

при увеличении R и переходит приблизительно при $R = 1a_0$ в отрицательную область, имеет минимум, а затем возрастает. ϵ_a всюду положительно и при возрастании R монотонно уменьшается. Для $R = \infty$ как ϵ_s , так и ϵ_a обращаются в нуль, т. е. в этом случае между обоими атомами водорода нет никакого взаимодействия. Для сравнения на фиг. 11 представлено также экспериментальное изменение энергии связи, вычисленное из спектроскопических данных.

Электронная плотность $\rho = |\psi|^2$ как для симметричных, так и для антисимметричных состояний по отношению к координатам обоих электронов представлена на фиг. 12 и 13. Распределение плотности в обоих состояниях существенно различно.

Эти рассуждения показывают, что два атома водорода могут взаимодействовать между собой двумя существенно различными способами в зависимости от того, в каком состоянии они находятся.

Если в состоянии ψ_s оба атома водорода сближать из бесконечности, то освобождается энергия, так как энергия взаимодействия ϵ_s при сближении обоих электронов уменьшается. Следовательно, в этом случае осуществляется взаимное притяжение. Вследствие минимума ϵ_s при $R = R_0$, значение которого мы обозначим через ϵ_{s0} , наступает стабильное состояние равновесия.

В состоянии ψ_a энергия взаимодействия ϵ_a положительна и повышается при сближении обоих ядер, оставаясь без минимума. Если в этом случае два атома водорода сближать из бесконечности, то нужно затратить работу; оба атома водорода отталки-

ваются, и соединение не наступает. Так как система стремится перейти в состояние с наименьшей возможной энергией, то оба атома водорода в этом случае стараются разойтись друг от друга возможно дальше; в идеальном случае — в бесконечность.

Итак, между двумя атомами водорода связь осуществляется только тогда, когда их состояние симметрично по отношению к координатам обоих электронов. Образование молекулы является следствием обменной энергии A ; если в выражении энергии опустить величину A , т. е. учитывать только электростатическое кулоновское взаимодействие, то стабильное соединение не осуществляется.

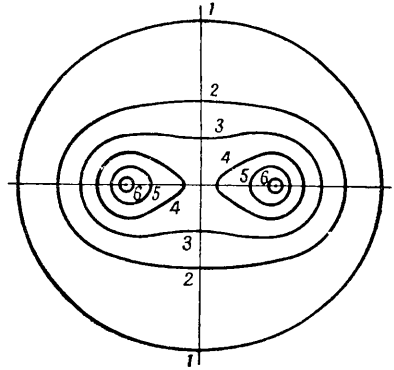
До сих пор мы пренебрегали спином электронов. Учет спина электрона обеспечивается тем, что собственные функции ψ_S и ψ_A дополняются спиновыми собственными функциями, подобно тому как это делалось для атома гелия,

$$\alpha = \eta_+(1) \eta_+(2), \quad \beta + \gamma = \eta_+(1) \eta_-(2) + \eta_-(1) \eta_+(2), \quad \beta - \gamma = \eta_+(1) \eta_-(2) - \eta_-(1) \eta_+(2) \quad \text{и} \quad \delta = \eta_-(1) \eta_-(2).$$

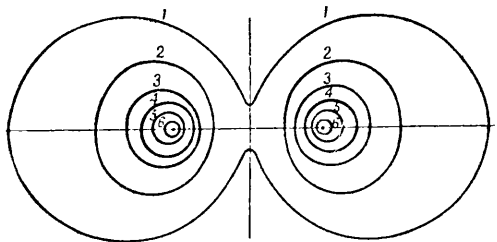
С помощью этих спиновых собственных функций можно построить следующие собственные функции, антисимметричные по отношению к перестановке электронов:

$$\psi_S(\beta - \gamma), \quad \psi_A \alpha, \\ \psi_A(\beta + \gamma), \quad \psi_A \delta.$$

В связанном состоянии $\psi_S(\beta - \gamma)$ спины обоих электронов ориентированы антипараллельно; это состояние является основным синглетным состоянием $1 \sum_{\uparrow\downarrow}^+$. Состоянию отталкивания соответствуют собственные функции $\psi_A \alpha$, $\psi_A(\beta + \gamma)$ и $\psi_A \delta$; спины электронов в этом состоянии ориентированы параллельно друг другу, следовательно, речь идет о триплетном состоянии $3 \sum_{\uparrow\uparrow}^+$, которому при-



Фиг. 12. Кривые равной плотности электронов в состоянии ψ_S молекулы водорода в плоскости, содержащей оба ядра.



Фиг. 13. Кривые равной плотности электронов в состоянии отталкивания ψ_A двух атомов водорода в плоскости, проходящей через оба ядра.

надлежат три компоненты полного спинового квантового числа со значениями $+1, 0, -1$. Здесь, следовательно, в противоположность атому гелия, существует также триплетное состояние, так как ψ_A для этого состояния не равна тождественно нулю.

Молекуле водорода в основном состоянии, т. е. в стабильном равновесном состоянии двух связанных атомов водорода, соответствует минимум энергии. Расстояние между ядрами для этого минимума равно расстоянию между ядрами молекулы в основном состоянии. Значение минимума энергии ϵ_{s_0} равно энергии диссоциации D молекулы в основном состоянии, т. е. работе, которую нужно затратить, чтобы развести оба атома водорода друг от друга из стабильного равновесного положения на бесконечное расстояние (практически на величину, много большую R_0). На основе теории возмущений Гайтлер и Лондон получили

$$R_0 = 1.51 a_0 = 0,80 \text{ \AA}, \quad D = |\epsilon_{s_0}| = 0,115 \frac{e_0^2}{a_0} = 3,2 \text{ эв.}$$

в то время как соответствующие экспериментальные постоянные следующие¹⁾:

$$R_0 = 0,7395 \text{ \AA}, \quad D = (4,73 \pm 0,04) \text{ эв.}$$

Согласие между теоретическими значениями и экспериментальными, особенно для энергии диссоциации, довольно плохое и объясняется тем, что при подсчете пренебрегались высшие приближения теории возмущений. Проведение этих вычислений в высших приближениях очень утомительно и нецелесообразно, так как другие методы (в первую очередь вариационные методы, которые мы подробно разберем во второй части книги) ведут к цели более простым путем. Как мы увидим, согласие результатов, полученных с помощью вариационного метода, с экспериментальными значениями исключительно хорошее, так что квантовая механика приводит к вполне удовлетворительному объяснению соединения молекулы водорода.

Рассмотрим теперь вкратце решение задачи молекулы водорода методом Слэтера. С помощью этого метода можно написать следующие четыре собственные функции:

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) \\ \psi_b(1) \eta_+(1) & \psi_b(2) \eta_+(2) \end{vmatrix},$$

$$\Phi_2 = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) \\ \psi_b(1) \eta_-(1) & \psi_b(2) \eta_-(2) \end{vmatrix},$$

¹⁾ Энергия нулевых колебаний, равная $0,27 \text{ эв}$, не включена ни в теоретические, ни в экспериментальные приведенные значения энергии диссоциации. Экспериментальные значения энергии диссоциации заимствованы из работы Ричардсона и Дэвидсона [17].

$$\Phi_3 = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_-(1) & \psi_a(2) \eta_-(2) \\ \psi_b(1) \eta_+(2) & \psi_b(2) \eta_+(2) \end{vmatrix},$$

$$\Phi_4 = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_-(1) & \psi_a(2) \eta_-(2) \\ \psi_b(1) \eta_-(1) & \psi_b(2) \eta_-(2) \end{vmatrix}.$$

Из них нужно образовать линейную комбинацию

$$\Psi = c_1 \Phi_1 + c_2 \Phi_2 + c_3 \Phi_3 + c_4 \Phi_4.$$

Характеристическое уравнение для определения энергии является уравнением четвертой степени и имеет один простой корень E_S , отвечающий собственной функции $\Phi_2 + \Phi_3$, и один тройной корень E_A , отвечающий собственным функциям $\Phi_1, \Phi_2 - \Phi_3, \Phi_4$. С помощью элементарных преобразований и нормировки собственных функций можно показать, что результат, полученный этим методом, совпадает с ранее полученными результатами.

До сих пор мы занимались изучением молекулы водорода на основе метода Гайтлера — Лондона. Получим теперь основные результаты, используя метод Гунда — Милликена. Мы исходим из предположения, что энергия взаимодействия обоих электронов мала по сравнению с остальными членами потенциальной энергии, и поэтому в выражении (17.1) для U в нулевом приближении этим членом можно пренебречь. Уравнение Шредингера (17.3) для молекулы водорода распадается на два уравнения для двух электронов; при этом для каждого электрона получится уравнение ионизованной молекулы водорода в основном состоянии. Каждый из обоих электронов в нулевом приближении находится в основном состоянии ионизованной молекулы водорода с приближенной собственной функцией $[1/\sqrt{2(1+s)}] (\psi_a + \psi_b)$. Невозмущенная собственная функция ψ для основного состояния ионизованной молекулы водорода имеет вид

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{2(1+s)} [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)] = \\ &= \frac{1}{2(1+s)} [\psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_b(1)\psi_b(2) + \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)], \end{aligned} \quad (17.6)$$

где ψ , кроме собственной функции Гайтлера — Лондона, содержит еще два других члена: $\psi_a(1)\psi_a(2)$ и $\psi_b(1)\psi_b(2)$, которые не играют существенной роли в настоящем изложении. Первый из этих членов описывает состояние, в котором оба электрона находятся около ядра a ; второй — состояние, в котором оба электрона

находятся около ядра b . Эти функции являются собственными функциями понижованного состояния и соответствуют ионной молекуле $H^+ - H^-$.

Энергия, соответствующая собственной функции гетерополярного состояния $\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)$, в такой типичной гомеополярной молекуле, как H_2 , при $R = \infty$, очевидно, значительно больше, чем энергия гомеополярного состояния. Разность энергий равна энергии ионизации атома водорода, уменьшенной на величину электронного сродства, т. е. равна $13,54 \text{ эв} - 0,71 \text{ эв} = 12,83 \text{ эв}$. При сближении обоих ядер из-за сильного притяжения положительного и отрицательного полюсов водорода получается выигрыш энергии. Однако этот выигрыш энергии не компенсирует энергию, необходимую для восстановления иона, так что энергия гетерополярного состояния в равновесном состоянии молекулы ($R_0 = 0,7395 \text{ \AA}$) все же еще приблизительно на 2 эв больше энергии гомеополярного состояния.

Собственные функции (17.6) гомеополярного и гетерополярного состояний входят с одним и тем же весом, так что электрон одинаково часто находится при различных ядрах, как и при одном и том же ядре. Энергия, соответствующая собственной функции (17.6), принимает соответственно среднее значение между значениями энергии гомеополярного и гетерополярного состояний и приблизительно на 1 эв выше, чем энергия гомеополярного состояния. Следовательно, метод Гунда — Милликена при использовании (17.6) дает для энергии сравнительно плохое значение. Конечно, собственную функцию Гунда — Милликена (17.6) можно дополнить, рассматривая, например, более общие состояния понижованной молекулы водорода или выбирая совершенно другую форму для собственной функции. Этим мы займемся в § 40 в связи с исследованиями с помощью вариационного метода. Здесь же мы только ясно показали принципиальное отличие между методами Гунда—Милликена и Гайтлера—Лондона в случае молекулы водорода и указали на возможность гетерополярного состояния, к которому мы также еще вернемся в § 40.

§ 18. Ионизованная молекула гелия

В понижованной молекуле гелия имеются три электрона, которые движутся в поле обоих ядер. Здесь мы кратко опишем способ получения решения задачи на основе исследований Гайтлера — Лондона с помощью метода Слэтера.

Если собственную функцию электрона в состоянии $1s$ свободного атома, зависящую только от пространственных координат, обозначим через ψ , а принадлежность ее ядрам a и b , как и раньше, обозначим соответствующими индексами, то, согласно

методу Слэтера, можно построить четыре собственные функции, а именно:

$$\Phi_1 = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) & \psi_a(3) \eta_+(3) \\ \psi_a(1) \eta_-(1) & \psi_a(2) \eta_-(2) & \psi_a(3) \eta_-(3) \\ \psi_b(1) \eta_+(1) & \psi_b(2) \eta_+(2) & \psi_b(3) \eta_+(3) \end{vmatrix},$$

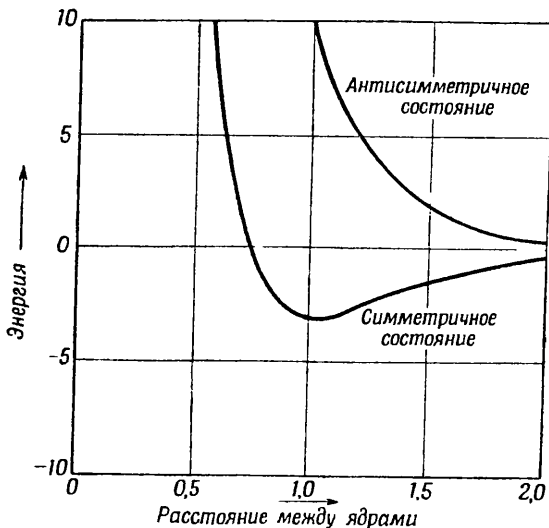
$$\Phi_2 = \begin{vmatrix} \psi_b(1) \eta_+(1) & \psi_b(2) \eta_+(2) & \psi_b(3) \eta_+(3) \\ \psi_b(1) \eta_-(1) & \psi_b(2) \eta_-(2) & \psi_b(3) \eta_-(3) \\ \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) & \psi_a(3) \eta_+(3) \end{vmatrix}$$

и еще две собственные функции Φ_3 и Φ_4 , которые отличаются от Φ_1 и Φ_2 только тем, что у них в последней строке вместо η_+ стоит η_- . Мы видим, что функция Φ_1 описывает состояние, в котором два электрона с противоположно ориентированными спинами находятся около ядра a и третий электрон с положительным спином удерживается ядром b . Функция Φ_2 описывает состояние, в котором оба ядра поменялись местами. Если в состоянии Φ_1 изменить ориентацию спина электрона при ядре b , а в состоянии Φ_2 — ориентацию спина электрона при ядре a , то получаются состояния Φ_3 и Φ_4 .

Из этих четырех собственных функций можно снова образовать линейную комбинацию, и для определения энергии мы опять приходим к характеристическому уравнению четвертой степени. Это уравнение имеет два отличных друг от друга двойных корня, которые мы снова обозначим через E_S и E_A . Корню E_S отвечают две собственные функции $\Phi_1 + \Phi_2$ и $\Phi_3 + \Phi_4$, симметричные относительно ядер, а корню E_A — две собственные функции $\Phi_1 - \Phi_2$ и $\Phi_3 - \Phi_4$, антисимметричные относительно ядер. Симметричное состояние снова ведет к соединению, а антисимметричное состояние — к отталкиванию. Оба состояния являются дублетными. Так же как для ионизованной молекулы водорода, имеются симметричное состояние ${}^2\Sigma_n^+$ и антисимметричное состояние ${}^2\Sigma_n^-$.

Вычисление энергии было выполнено Паулингом [18]. Если для ψ_a и ψ_b выбрать водородную собственную функцию состояния $1s$ с квантовым числом 2, то, согласно Паулингу, получается результат, представленный на фиг. 14. При этом нужно заметить, что за нулевую энергию на фиг. 14 выбрана энергия ионизованной молекулы гелия при бесконечно большом расстоянии между ядрами. Симметричное состояние имеет минимум энергии, т. е. стабильное равновесное положение при расстоянии между ядрами $R_0 = 1,01 \text{ \AA}$ и с энергией диссоциации $D = 2,9 \text{ эв}$. Экспериментальные значения, основанные на спектроскопических данных, дают $R_0 = 1,090 \text{ \AA}$ и $D = 2,5 \text{ эв}$, что довольно хорошо согла-

соединяется с теоретическими данными, принимая во внимание грубую подстановку для ψ . С помощью вариационного метода можно получить более точные результаты, которые мы приведем в § 41.



Фиг. 14. Энергия ионизованной молекулы гелия в симметричном и антисимметричном состояниях. Расстояние между ядрами выражено в Å, энергия — в эв.

§ 19. Взаимодействие двух атомов гелия в основном состоянии

В качестве последнего примера применения метода Гайтлера — Лондона рассмотрим взаимодействие двух атомов гелия в основном состоянии. Из четырех электронов в поле двух ядер гелия два электрона находятся около одного ядра и два — около другого; электроны в каждой паре имеют противоположные ориентации спина. В этом случае с помощью метода Слэтера получается единственная собственная функция, которая, по аналогии с обозначениями предыдущего параграфа, может быть записана в следующем виде:

$$\Phi = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) & \psi_a(3) \eta_+(3) & \psi_a(4) \eta_+(4) \\ \psi_a(1) \eta_-(1) & \psi_a(2) \eta_-(2) & \psi_a(3) \eta_-(3) & \psi_a(4) \eta_-(4) \\ \psi_b(1) \eta_+(1) & \psi_b(2) \eta_+(2) & \psi_b(3) \eta_+(3) & \psi_b(4) \eta_+(4) \\ \psi_b(1) \eta_-(1) & \psi_b(2) \eta_-(2) & \psi_b(3) \eta_-(3) & \psi_b(4) \eta_-(4) \end{vmatrix}.$$

Решение задачи не вырождено: как показывают вычисления Джентилиа [19] и Слэтера [20], при сближении обоих атомов

гелия энергия увеличивается монотонно. Это находится в хорошем согласии с исследованиями, которые указывают, что в рассматриваемом приближении, т. е. без учета сил Ван дер Ваальса, два атома гелия в основном состоянии отталкиваются. Взаимодействие двух атомов гелия, из которых один находится в возбужденном состоянии, проходит по-иному и может привести к соединению обоих атомов гелия.

§ 20. Некоторые следствия и замечания общего характера

Если мы сопоставим разобранные здесь все четыре примера молекул с двумя одинаковыми ядрами, в поле которых движутся от одного до четырех электронов, то можно видеть, что соединения имеют место только в первых трех случаях, когда существует вырождение. В последнем случае, когда не существует вырождения, соединение не возникает. В первом и третьем случаях, когда один или три электрона находятся в поле двух одинаковых ядер, возникает соединение из-за существования двух состояний Φ_1 и Φ_2 (соответственно Φ_3 и Φ_4), обусловленных перестановкой двух одинаковых ядер между собой. В случае, когда оба ядра различны, вырождение устраняется и связь уменьшается тем сильнее, чем больше разница в энергии между состояниями Φ_1 и Φ_2 (соответственно Φ_3 и Φ_4). Поэтому, например, в третьем случае, если заменить одно ядро гелия ядром водорода, т. е. исследовать взаимодействие между ядрами гелия и водорода, то вместо притяжения возникает отталкивание [11]. Во втором случае, когда в поле двух одинаковых ядер находятся два электрона, обстоятельства изменяются. В этом случае вырождение возникает по другой причине, чем в первом и третьем случаях, а именно потому, что собственные функции $\psi_{ab} = \psi_a(1)\psi_b(2)$ и $\psi_{ba} = \psi_b(1)\psi_a(2)$ соответствуют одинаковым собственным значениям, даже когда ядра различны. Поэтому здесь из-за различия ядер вырождение не устраняется и для различных ядер возможны соединения, энергия которых по порядку величины такая же, как и для одинаковых ядер.

До сих пор во всех случаях мы принимали во внимание только энергию возмущения в первом приближении. При учете энергии возмущения во втором приближении получаются так называемые силы Ван дер Ваальса, которые по сравнению с валентными силами вызывают меньшее притяжение между ядрами; однако они проявляются в некоторых молекулярных соединениях.

При выборе примеров из неограниченного числа молекулярных задач мы ограничились простейшим случаем двух одинаковых ядер. Для молекул с большим числом ядер, чем два, вычисления в принципе совершенно аналогичны, но становятся существенно сложнее.

БОЛЬШОЕ ЧИСЛО ОДИНАКОВЫХ ЧАСТИЦ. СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 21. Вероятность газового состояния в квантовой механике

Рассмотрим системы, состоящие из большого числа одинаковых частиц, как это имеет место, например, в случае однородного газа. Мы используем сначала общую квантовомеханическую теорию, изложенную в гл. II. В дальнейшем предположим, что частицы совершенно одинаковы, т. е. неразличимы между собой, и что взаимодействие между частицами мало, так что им можно пренебречь. Состояние полной системы может быть описано состояниями отдельных частиц. Собственные функции с учетом спина и соответствующие собственные значения состояний отдельных частиц мы обозначим через $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots$ и E_{k_1}, E_{k_2}, \dots ; общее число частиц пусть будет N . Как мы уже видели в § 9, собственным значениям полной системы

$$E_k = E_{k_1} + E_{k_2} + \dots + E_{k_N}$$

соответствуют собственные функции

$$\chi_k(i) = \varphi_{k_1}(i_1) \varphi_{k_2}(i_2) \dots \varphi_{k_N}(i_N),$$

где совокупность i_1, i_2, \dots, i_N означает любую перестановку чисел $1, 2, 3, \dots, N$. Количество линейно независимых собственных функций $\chi_k(i)$ в случае, когда все собственные функции φ_{k_i} различны между собой, равно $N!$; если же среди φ_{k_i} имеются одинаковые функции, то количество $\chi_k(i)$ сокращается, так как в этом случае те перестановки, в которых переставлены только аргументы одинаковых φ_{k_i} , не дают ничего нового и поэтому должны быть исключены. Симметричное состояние, принадлежащее собственному значению E_k , может быть описано с помощью симметричной собственной функции

$$\Phi_S^{(k)} = \sum_i \chi_k(i) = \sum_i \varphi_{k_1}(i_1) \varphi_{k_2}(i_2) \dots \varphi_{k_N}(i_N),$$

а антисимметричное состояние — с помощью собственной функции

$$\Phi_A^{(k)} = \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(1) & \varphi_{k_1}(2) & \dots & \varphi_{k_1}(N) \\ \varphi_{k_2}(1) & \varphi_{k_2}(2) & \dots & \varphi_{k_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{k_N}(1) & \varphi_{k_N}(2) & \dots & \varphi_{k_N}(N) \end{vmatrix};$$

суммирование в выражении для $\Phi_S^{(h)}$ должно быть распространено на все возможные перестановки чисел $1, 2, 3, \dots, N$. В симметричном состоянии среди собственных функций φ_{k_i} некоторые могут быть одинаковыми между собой; в антисимметричном состоянии все собственные функции φ_{k_i} должны быть различны между собой.

Как мы видели уже в § 9, системы в зависимости от вида частиц могут находиться или только в симметричном, или только в антисимметричном состоянии, причем характер симметрии остается неизменным в течение всех дальнейших изменений системы. Поэтому система, состоящая из одинаковых частиц, в течение всего времени может находиться или только в симметричном состоянии типа $\Phi_S^{(h)}$, или только в антисимметричном состоянии типа $\Phi_A^{(h)}$, так что в любой момент времени t ее состояние может быть описано в зависимости от вида частиц или с помощью симметричных собственных функций

$$\Psi_S = \sum_k c'_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_S^{(k)},$$

или с помощью антисимметричных собственных функций

$$\Psi_A = \sum_k c''_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_A^{(k)},$$

где c'_k и c''_k — постоянные.

Рассмотрим теперь газ, находящийся в симметричном состоянии. Среди собственных функций отдельных частиц φ_{k_i} две или более могут быть одинаковыми. Если сделать попытку определить состояния системы, то получим, что система находится в симметричном стационарном состоянии $\Phi_S^{(h)}$. При этом нельзя получить никаких сведений о том, какие частицы находятся в определенных квантовых состояниях, например в φ_{k_i} . Это принципиально нельзя выполнить из-за полной тождественности частиц. Пока частицы мыслятся перенумерованными, состояния полной системы, в которой отдельные частицы занимают состояния с собственными функциями $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N}$, могут реализовываться столькими способами, сколькими способами можно распределить частицы $1, 2, 3, \dots, N$ по отдельным состояниям; такое распределение называется комплексом. Так, например, состояние $\Phi_S^{(k)}$ полной системы с различными собственными функциями $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \dots, \varphi_{k_N}$ может реализовываться $N!$ способами, но состояние полной системы, в котором все φ_{k_i} одинаковы, реализуется только одним способом. Классическая статистика рассматривает количество возможных реализаций, т. е. число компле-

ксов, как вес состояния. В первом примере вес равен $N!$, а во втором—равен единице. Напротив, квантовая механика утверждает, что количество различных возможных индивидуальных распределений частиц не может быть исходным положением для определения веса состояния $\Phi_S^{(k)}$, так как различные индивидуальные распределения частиц дают комплексы, которые никаким способом нельзя отличить один от другого. Квантовая механика исходит из основной теоремы, что все состояния $\Phi_S^{(k)}$, поскольку они физически равнозначны¹⁾, имеют априори равную вероятность, так что каждое состояние $\Phi_S^{(k)}$ входит с одинаковым весом.

Состояние газа в квантовой механике можно определить, указав, сколько частиц занимают определенные состояния φ_{k_i} . Эти числа называются числами заполнений. Если одинаковые собственные функции частиц обозначить одинаковыми символами, то состояние газа можно определить, например, следующей схемой:

$$\begin{array}{cccccc} \varphi_{k_1} & \varphi_{k_2} & \varphi_{k_3} & \varphi_{k_4} & \varphi_{k_5} & \varphi_{k_6} & \dots \\ 7 & 0 & 1 & 3 & 0 & 5 & \dots \end{array}$$

где во второй строке стоят числа заполнений. Здесь в состояниях $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \varphi_{k_3}, \varphi_{k_4}, \varphi_{k_5}, \varphi_{k_6}, \dots$ находятся соответственно 7, 0, 1, 3, 0, 5, ... частиц. О нумерации или индивидуальной принадлежности частиц к тому или другому состоянию не может быть и речи. Для чисел заполнений вводится условие, что их сумма должна быть равна N . Различные состояния газа характеризуются различными перестановками чисел заполнений или заменой их другими числами. Основная теорема квантовой статистики может быть сформулирована в следующем виде. При заданном N каждое возможное заполнение по состояниям φ_{k_i} , поскольку оно физически равноправно или, как в предыдущем случае, имеет одинаковую энергию, априори равновероятно.

В классической статистике существует совершенно другое положение вещей. Под вероятностью заполнения по состояниям $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}, \varphi_{k_3}, \dots$ там понимается количество всех возможных комплексов, т. е. количество всех возможных заполнений с учетом индивидуальных принадлежностей частиц к тому или другому состоянию. Если бы в каждом состоянии φ_{k_i} находилась только одна частица, т. е. если бы все числа заполнений равнялись единице, то количество всех возможных комплексов составля-

¹⁾ Физически равнозначными состояниями являются, например, Z состояний с одинаковой энергией, отвечающие Z -кратно вырожденному собственному значению энергии. Такие примеры рассмотрены нами в двух последующих параграфах при определении энергетического распределения частиц.

ло бы $N!$. Если же числа заполнений не все равны единице, а имеются любые значения N_1, N_2, N_3, \dots , то $N!$ нужно еще разделить на количество всех возможных перестановок в каждом состоянии, которое получается из перестановки частиц, находящихся в одном и том же состоянии, поскольку эти перестановки не приводят к новым комплексам. Следовательно, классическая вероятность какого-либо заполнения по состояниям с числами заполнений N_1, N_2, N_3, \dots равна

$$W_{kl} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

Классическая вероятность всех возможных заполнений по состояниям может иметь любое значение между 1 и $N!$, в то время как в квантовой статистике эти заполнения считаются равновесными.

Теперь вычислим квантовую вероятность макросостояний газа, который находится в симметричном состоянии. Для этого сначала определим, что мы понимаем под макросостоянием. Мы рассмотрим газ, состоящий из N частиц, и обозначим энергии отдельных состояний частиц через $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$. Предположим теперь, что эти состояния в общем случае вырождены; обозначим собственные функции, принадлежащие собственному значению E_i , через $\varphi_i^{(1)}, \varphi_i^{(2)}, \dots, \varphi_i^{(z_i)}$. Число заполнения в состоянии $\varphi_i^{(k)}$ обозначим через N_{ik} , через N_i обозначим общее число частиц с энергией E_i , так что

$$\sum_{k=1}^{z_i} N_{ik} = N_i.$$

Макросостояние газов определяется последовательностью чисел $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$. Для пояснения дальнейшего построим следующую схему. В первой строке запишем собственные значения энергии, во второй — собственные функции, в третьей — числа заполнений, в четвертой — суммы чисел заполнений по состояниям с одинаковой энергией. Эта схема имеет следующий вид:

E_1	E_2	\dots	E_i	\dots
$\varphi_1^{(1)}, \varphi_1^{(2)}, \dots, \varphi_1^{(z_1)}$	$\varphi_2^{(1)}, \varphi_2^{(2)}, \dots, \varphi_2^{(z_2)}$	\dots	$\varphi_i^{(1)}, \varphi_i^{(2)}, \dots, \varphi_i^{(z_i)}$	\dots
$N_{11}, N_{12}, \dots, N_{1z_1}$	$N_{21}, N_{22}, \dots, N_{2z_2}$	\dots	$N_{i1}, N_{i2}, \dots, N_{iz_i}$	\dots
N_1	N_2	\dots	N_i	\dots

Числовой последовательностью $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ описывается макросостояние газа, но еще не определяется собственная функция состояния Φ_S , т. е. микросостояние газа; это осуществляется только заданием числовой последовательности третьего ряда схемы.

Поэтому, при заданных $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ возможны столько различных микросостояний Φ_S , сколько имеется возможностей разложения чисел четвертой строки по числовой последовательности третьей строки, причем эти все состояния нужно рассматривать в квантовой механике равновероятными. Количество всех этих равновероятных состояний, реализующих данное макросостояние, рассматривается в квантовой механике как вероятность макросостояния.

Для вычисления такой вероятности нужно определить количество возможностей W_i распределения N_i частиц по Z_i физически равнозначным квантовым состояниям; при этом числа заполнения N_{ik} ограничены только тем условием, что должно быть $N_{ik} \leq N_i$. Возможные распределения идентичны тем, которые получаются при обратном распределении Z_i ячеек по возможным значениям N_i частиц; при этом, конечно, одной частице соответствует только одна ячейка, но каждой ячейке может соответствовать любое количество частиц. Эти распределения представляют собой сочетания N_i -го порядка с повторениями, которые могут образоваться из Z_i элементов. Следовательно, W_i идентично количеству этих сочетаний и, как дает элементарная комбинаторика, равно

$$W_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{(Z_i - 1)! N_i!}.$$

Согласно основным правилам теории вероятности, вероятность макросостояния W равна произведению $W_1, W_2, \dots, W_i, \dots$, т. е.

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{(Z_i - 1)! N_i!}. \quad (21.1)$$

Все это справедливо только для газа в симметричном состоянии. Исследуем теперь случай газа в антисимметричном состоянии. Все принципиальные положения относительно квантовой вероятности симметричного состояния газа остаются справедливыми также и здесь. Отличие состоит в том, что состояния с антисимметричными собственными функциями $\Phi_A^{(k)}$ нужно рассматривать как равновероятные состояния, а числа заполнения состояния φ_{k_i} могут быть теперь равны только 0 или 1. В связи с этим для вероятности макросостояния, определенного выше с помощью числовой последовательности $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$, получается другое выражение, так как теперь числа N_{ik} могут принимать только значения 0 или 1. Как и раньше, для определения вероятности W нужно сначала определить количество возможностей W_i распределения N_i частиц по Z_i равнозначным квантовым состояниям. Так как в каждом квантовом состоянии может находиться не больше одной частицы, то N_i равно числу занятых,

а $Z_i - N_i$ — числа свободных квантовых состояний. Согласно элементарным теоремам комбинаторики, количество возможных распределений равно $\binom{Z_i}{N_i}$, или

$$W_i = \frac{Z_i!}{(Z_i - N_i)! N_i!},$$

поэтому

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{Z_i!}{(Z_i - N_i)! N_i!}. \quad (21.2)$$

§ 22. Статистика Бозе—Эйнштейна

Применим теперь результаты предыдущего параграфа к газу в симметричном состоянии и исследуем распределение частиц по различным энергетическим состояниям. Эта задача приводит к так называемой статистике Бозе—Эйнштейна, которую Бозе [21] вывел для световых квантов, а Эйнштейн [22] обобщил на случай газа из частиц. Статистика Бозе—Эйнштейна справедлива для частиц с целочисленным спином.

Рассмотрим газ, состоящий из N одинаковых точечных частиц с массой m и находящийся в объеме Ω , свободном от сил; пусть полная энергия газа равна E . Состояние частиц теперь целесообразно описывать с помощью точек в пространстве координат и импульсов, в так называемом фазовом пространстве. Пока спин частицы не рассматривается, определение различных квантовых состояний частиц осуществляется с помощью разделения фазового пространства на ячейки с объемом $(2\pi\hbar)^3$. Из соотношения неопределенности следует, что состояние отдельных частиц принципиально можно установить только с точностью, ограниченной неравенством

$$\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z \geq (2\pi\hbar)^3,$$

где x, y, z — три координаты, а p_x, p_y, p_z — соответствующие им компоненты импульсов частицы. Так как объем Ω предполагается свободным от сил, т. е. энергия частиц не зависит от координат x, y, z , то при определении распределения энергии частиц можно ограничиться пространством импульсов. Относительно положения частиц нам известно только то, что они находятся в объеме Ω , поэтому для максимальной точности определения импульса существует условие

$$\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{(2\pi\hbar)^3}{\Omega}.$$

Следовательно, принципиально невозможно отличить два импульса, которые лежат внутри ячейки в пространстве импульсов объемом

$(2\pi\hbar)^3/\Omega$; соответственно с этим пространство импульсов разделяется на ячейки с объемом $(2\pi\hbar)^3/\Omega$.

С помощью такого разделения импульсного пространства на ячейки можно только определить орбитальные квантовые состояния частиц без учета спиновых состояний. Так как, согласно § 8, количество спиновых ориентаций равно $\gamma = 2s + 1$, то различные спиновые состояния можно учесть, приписывая каждой ячейке квантовый вес γ . Наглядно это можно выразить тем, что при учете спинового состояния фазовое пространство разбивается на ячейки с объемом $(2\pi\hbar)^3/\gamma$, а импульсное пространство—на ячейки с объемом $(2\pi\hbar)^3/(\gamma\Omega)$, каждая из которых соответствует нескольким квантовым состояниям с учетом спина.

После этих предварительных замечаний перейдем к вычислению распределения частиц по энергии. Так как объем Ω свободен от сил, то потенциальную энергию частицы можно положить равной нулю. Тогда для энергии частицы получим

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m}. \quad (22.1)$$

Следовательно, энергия в импульсном пространстве постоянна на поверхности шара с центром в начале координат. Если импульсное пространство разбить на шаровые слои толщиной Δp , которые содержат большое число ячеек, то эти ячейки, т. е. соответствующие квантовые состояния, будут энергетически равнозначны. Обозначим количество ячеек в i -м шаровом слое через Z_i , а количество частиц, импульсы которых отвечают ячейкам i -го шарового слоя, — через N_i . В этом случае мы будем иметь дело с макросостоянием газа, определенным числовой последовательностью $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$, к которому можно применить результат предыдущего параграфа. Вероятность макросостояния будет равна

$$W = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{(Z_i - 1)! N_i!}. \quad (22.2)$$

Нашей целью является определение числовой последовательности $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ при равновесном состоянии газа, что соответствует отысканию максимума функции W . Так как полное число частиц N и полная энергия E этих частиц заданы, то N_i должны удовлетворять дополнительным условиям

$$\sum_i N_i = N \quad \text{и} \quad \sum_i N_i \varepsilon_i = E, \quad (22.3)$$

где ε_i — энергия отдельной частицы, величина импульса которой принадлежит i -му шаровому слою импульсного пространства. Вместо этого N_i можно определять не из условия максимума W , а из условия максимума функции $\ln W$. Дополнительные усло-

вия (22.3), как известно, можно принять во внимание, если записать вариационное уравнение в следующем виде:

$$\delta (\ln W - \alpha N - \beta E) = 0, \quad (22.4)$$

где α и β — множители Лагранжа. Нужно проварьировать N_i при постоянном объеме Ω ; Z_i постоянны, так как число ячеек в шаровом слое определяется чисто геометрически. После подстановки выражений для W вариационное уравнение преобразуется к виду

$$\delta \sum [\ln (Z_i + N_i - 1)! - \ln N_i! - \alpha N_i - \beta N_i \varepsilon_i] = 0.$$

Здесь учитывается, что в выражении для $\ln W$ член $\ln (Z_i - 1)!$ постоянен и, следовательно, вариация этого члена равна нулю. Так как Z_i и N_i велики, то члены $\ln (Z_i + N_i - 1)!$ и $\ln N_i!$ можно преобразовать с помощью формулы Стирлинга, которая дает для больших n

$$n! \approx \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

Используя эту формулу и принимая во внимание, что $\delta Z_i = 0$, получим

$$\delta \sum_i [(Z_i + N_i - 1) \ln (Z_i + N_i - 1) - N_i \ln N_i - \alpha N_i - \beta N_i \varepsilon_i] = 0.$$

После варьирования получаем уравнение

$$\ln (Z_i + N_i - 1) - \ln N_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots).$$

Так как Z_i и N_i очень велики, то в первом члене пренебрегаем единицей по сравнению с $Z_i + N_i$ и окончательно получаем

$$N_i = \frac{Z_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \quad (22.5)$$

Если перейти к непрерывному распределению, то

$$dN = \frac{dZ}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1} = f dZ, \quad (22.6)$$

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} - 1}, \quad (22.7)$$

где dN — число частиц в квантовом состоянии dZ . Множитель f называется функцией распределения Бозе — Эйнштейна.

Теперь нужно определить множители Лагранжа α и β ; это проводится на основе термодинамических соображений следующим образом. Связь между статистической теорией и термодинамикой дается основным уравнением Больцмана

$$S = k \ln W,$$

где S — энтропия, а k — постоянная Больцмана. Поэтому вариационное уравнение (22.4) можно записать в следующей форме:

$$\delta \left(\frac{1}{k} S - \alpha N - \beta E \right) = 0.$$

Отсюда получаем

$$\alpha = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\Omega, E}, \quad \beta = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\Omega, E}, \quad (22.8)$$

где индексы около частных производных показывают, что при дифференцировании в первом случае Ω и E , а во втором — Ω и N считаются постоянными.

Для вычисления этих частных производных используем термодинамическое уравнение

$$Tds = d\varepsilon + Pd\omega, \quad (22.9)$$

где T — абсолютная температура, P — давление, а s , ε и ω — энтропия, энергия и объем, отнесенные к единице массы, в качестве которой мы выбираем массу частицы, так что

$$\begin{aligned} Ns &= S, & N\varepsilon &= E, & N\omega &= \Omega, \\ Nds &= dS - s dN, & Nd\varepsilon &= dE - \varepsilon dN, & Nd\omega &= d\Omega - \omega dN. \end{aligned}$$

Если (22.9) умножить на N , то из этих соотношений находим

$$TdS = dE + Pd\Omega - (\varepsilon - Ts + P\omega) dN,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{\Omega, E} = - \frac{\varepsilon - Ts + P\omega}{T} = - \frac{\zeta}{T}, \quad (22.10)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\Omega, N} = \frac{1}{T}. \quad (22.11)$$

Здесь $\zeta = \varepsilon - Ts + P\omega$ означает термодинамический потенциал, отнесенный к единице массы, которая в нашем случае есть масса частицы. Из (22.8), используя (22.10) и (22.11), находим множители Лагранжа

$$\alpha = - \frac{\zeta}{kT}, \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Таким образом, получаем выражение для функции распределения

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \zeta)/kT} - 1} = \frac{1}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} - 1}, \quad (22.12)$$

где для сокращения введено обозначение

$$A = e^{\zeta/kT}.$$

С помощью соотношения (22.4) найдем количество ячеек, т. е. квантовых состояний, энергия которых лежит между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$dZ = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (22.13)$$

Отсюда можно определить количество частиц с энергией между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$:

$$dN = f dZ = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \frac{\varepsilon^{1/2}}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon. \quad (22.14)$$

Используя это выражение и (22.3), получаем значения полного числа и полной энергии частиц:

$$N = \int_0^{\infty} dN = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon, \quad (22.15)$$

$$E = \int_0^{\infty} \varepsilon dN = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} - 1} d\varepsilon. \quad (22.16)$$

Причем A определяется из уравнения (22.15).

Если A очень мало, то в знаменателе (22.15) можно пренебречь единицей по сравнению с $e^{\varepsilon/kT}/A$, и тогда

$$f = A e^{-\varepsilon/kT}.$$

Поэтому при очень малых A функция f переходит в классическое выражение распределения энергии Максвелла—Больцмана. При возрастании A первый член в знаменателе выражения (22.12) становится не таким большим и возникает отклонение от классического случая, которое характеризуют как вырождение.

Если ограничиться очень малыми A и функцию распределения $f = A e^{-\varepsilon/kT}$, справедливую для этого случая, подставить в (22.15), то для A получается выражение

$$A = \left(\frac{2\pi}{mkT} \right)^{3/2} \frac{N h^3}{\gamma \Omega}.$$

Отсюда можно видеть, что чем больше плотность частиц N/Ω и чем меньше температура T , тем больше A , т. е. тем больше вырожден газ. Вырождение заметно только для таких плотностей и температур, при которых газ перестает быть идеальным. Однако не существует способа отделить эффект вырождения от эффектов, связанных с отклонением от идеальности. Поэтому нельзя с уверенностью установить, подчиняется ли газ статистике Бозе—Эйнштейна или классической статистике. Эта неуверенность относится только для газа, состоящего из частиц. Фотоны с достоверностью подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна, что будет показано в одном из следующих параграфов.

§ 23. Статистика Ферми—Дирака

К статистике Ферми [23] и Дирака [24] приходят при определенных распределения энергии в газе с антисимметричным состоянием. Следовательно, статистика Ферми—Дирака справедлива только для частиц с полуцелым спином. Отличие от случая Бозе—Эйнштейна, разобранный в предыдущем параграфе, состоит в том, что теперь в выражение (22.14) для W вместо выражения (21.1) нужно подставить (21.2). Точно таким же способом, как и раньше, получаем функцию распределения

$$f = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \zeta)/kT} + 1} = \frac{1}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} + 1}, \quad (23.1)$$

которая называется функцией распределения Ферми—Дирака. Как можно видеть, эта функция имеет замечательное сходство с функцией распределения Бозе—Эйнштейна; единственное различие состоит в изменении знака перед единицей в знаменателе. Для очень малых значений A распределение Ферми—Дирака также переходит в классическое распределение Максвелла—Больцмана.

Для полного числа частиц и полной энергии получаем формулы

$$N = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} + 1} d\varepsilon, \quad (23.2)$$

$$E = \frac{(2m)^{3/2} \gamma \Omega}{(2\pi)^2 h^3} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}}{(1/A) e^{\varepsilon/kT} + 1} d\varepsilon. \quad (23.3)$$

A (и соответственно ζ) можно определить из первой формулы. Интеграл в этом уравнении нельзя вычислить в общем виде, но с помощью приближения, примененного Зоммерфельдом [25], его можно вычислить с точностью, достаточной для нашей цели.

Подинтегральное выражение может быть записано в виде $f\varepsilon^{1/2}$. Для очень малых ε подинтегральное выражение приблизительно равно $\varepsilon^{1/2}$. С возрастанием ε вследствие быстрого увеличения экспоненциальной функции в знаменателе величина f быстро уменьшается. Соответственно с этим подинтегральная функция, которая для малых ε хорошо аппроксимировалась функцией $\varepsilon^{1/2}$, при возрастании ε резко уменьшается, асимптотически стремясь к нулю. Это поведение f представлено графически на фиг. 45. Для вычисления интегралов определим значение энергии ε_{μ} , при которой f принимает значение $1/2$. Значение ε_{μ} , следовательно, можно определить из уравнения

$$f(\varepsilon_{\mu}) = \frac{1}{2},$$

которое можно записать в виде

$$\frac{1}{A} e^{\varepsilon_{\mu}/kT} = 1.$$

Из этого уравнения следует

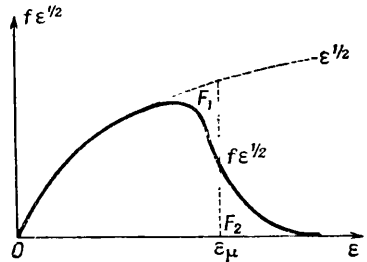
$$\varepsilon_{\mu} = kT \ln A = \zeta. \quad (23.4)$$

Если через точку, абсцисса которой $\varepsilon = \varepsilon_{\mu}$, провести прямую, параллельную оси ординат, то, как показали исследования Зоммерфельда, области F_1 и F_2 на фиг. 15 имеют почти одинаковую площадь и отличаются друг от друга только членами высших порядков малости. Поэтому в первом приближении интеграл в (23.2) можно положить равным

$$\int_0^{\varepsilon_{\mu}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} (kT \ln A)^{3/2} = \frac{2}{3} \zeta^{3/2}.$$

Для этого значения интеграла из (23.2) получается

$$\zeta = \varepsilon_{\mu} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m} \left(\frac{3N}{4\pi\gamma\Omega} \right)^{2/3}. \quad (23.5)$$



Фиг. 15.

Это значение ζ тем точнее, чем меньше температура T , так как с уменьшением температуры интервал ε , в котором происходит резкое изменение подинтегральной функции, уменьшается; для $T = 0$ выражение (23.5) совершенно точно. В первом приближении оказывается, что ζ не зависит от температуры. Во втором приближении Зоммерфельд нашел

$$\zeta = \varepsilon_{\mu} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_{\mu}} \right)^2 \right].$$

Величина ε_{μ} имеет очень наглядное и простое значение. Чтобы установить это, исследуем распределение фазовых точек в пространстве импульсов при $\zeta = \varepsilon_{\mu}$,

$$\frac{dN}{dZ} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_{\mu})/kT} + 1}.$$

При температуре абсолютного нуля плотность фазовых точек как функция энергии представляется следующим образом:

$$\frac{dN}{dZ} = 1 \quad (c < \varepsilon_{\mu}),$$

$$\frac{dN}{dZ} = 0 \quad (\varepsilon > \varepsilon_{\mu}).$$

При $T = 0$ импульсные ячейки с объемом $(2\pi\hbar)^3/\gamma\Omega$, в интервале от $\varepsilon = 0$ до $\varepsilon = \varepsilon_{\mu}$, все заняты фазовыми точками и в каждой

ячейке находится одна частица, а для $\varepsilon > \varepsilon_\mu$ все импульсные ячейки свободны. Следовательно, плотность фазовых точек при $\varepsilon = \varepsilon_\mu$ скачком падает от 1 до 0.

Этот важный результат можно получить простым рассуждением. При температуре абсолютного нуля все частицы занимают импульсные ячейки с возможно меньшей энергией, т. е. с возможно меньшим импульсом. Но так как в каждой импульсной ячейке может находиться фазовая точка только одной частицы, то все импульсные ячейки с импульсом от 0 до максимального импульса со значением p_μ заняты фазовыми точками. Эти импульсные ячейки в импульсном пространстве образуют шар с радиусом p_μ и центром в начале координат. Поэтому существует соотношение $(4\pi p_\mu^3)/3 = N(2\pi\hbar)^3/\gamma\Omega$, откуда можно определить p_μ . Для этого p_μ можно определить максимальную энергию ε_μ частиц при температуре абсолютного нуля из соотношения $\varepsilon_\mu = p_\mu^2/2m$ и снова получить выражение (23.5).

Из всего этого следует, что газ, подчиняющийся статистике Ферми — Дирака, при температуре абсолютного нуля обладает конечной энергией, так называемой нулевой энергией, а ε_μ является максимальной энергией частиц при температуре абсолютного нуля.

Полную энергию газа можно вычислить из (23.3), что и сделал Зоммерфельд с помощью разложения в ряд интеграла во втором приближении.

$$E = \frac{3}{5} N \varepsilon_\mu \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_\mu} \right)^2 \right]. \quad (23.6)$$

Из этого выражения при $T=0$ получается нулевая энергия газа

$$E_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_\mu = \frac{6\pi^2 \hbar^2 N}{5m} \left(\frac{3N}{4\pi\gamma\Omega} \right)^{2/3}. \quad (23.7)$$

Это выражение можно получить и другим способом из (23.3), используя для определения значения интеграла аналогичное приближение, как и при вычислении ζ , т. е.

$$E_0 = \frac{(2m)^{3/2} \gamma\Omega}{4\pi^2 \hbar^3} \int_0^{\varepsilon_\mu} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{(2m)^{3/2} \gamma\Omega}{2\pi^2 \hbar^3} \varepsilon_\mu^{5/2}.$$

Если подставить сюда значения ε_μ из (23.5), то для E_0 также получается выражение (23.7).

Из (23.7) можно определить среднюю энергию частицы ε_m при температуре абсолютного нуля:

$$\varepsilon_m = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \varepsilon_\mu.$$

§ 24. Фотонный газ. Вычисления энергетического распределения излучения в пустоте

После того как мы подробно обсудили основы двух квантовых статистик и вывели функции распределения в обоих случаях, рассмотрим важнейшие применения их. В этом параграфе применим статистику Бозе—Эйнштейна к световым квантам в пустом пространстве и определим распределение энергии фотонов, т. е. выведем закон излучения Планка, как это сделал Бозе в своей первой работе [21].

Фотон с частотой ω имеет энергию

$$\epsilon = \hbar\omega,$$

а между энергией и значением импульса p фотона существует соотношение

$$p = \frac{\epsilon}{c} = \frac{\hbar\omega}{c},$$

где c — скорость света.

При применении статистики Бозе—Эйнштейна к световым квантам нужно заметить, что число световых квантов не фиксировано из-за излучения и поглощения квантов. Поэтому первое дополнительное условие (22.3) теперь не выполняется; следовательно, $\alpha = 0$ и $A = 1$. Второе дополнительное условие (22.3), согласно которому задается полная энергия E фотонов, остается справедливым. Следовательно, для функции распределения получаем

$$f = \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}.$$

Количество ячеек в импульсном пространстве со значениями импульса между p и $p + dp$, т. е. с частотами в интервале между ω и $\omega + d\omega$, равно

$$dZ = \frac{\gamma^3}{2\pi^2 \hbar^3} p^2 dp = \frac{\gamma^3}{2\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega.$$

Как как спинового вырождения здесь нет, то нужно положить $\gamma = 1$. Чтобы принять в расчет поляризацию излучения, полученный результат нужно умножить на 2, так что окончательно получаем формулу (отнесенную к единице объема)

$$dZ = \frac{1}{c^3 \pi^2} \omega^2 d\omega.$$

Для энергии фотонов в единице объема с частотой между ω и $\omega + d\omega$, т. е. для плотности энергии излучения, которая приходится на интервал частот между ω и $\omega + d\omega$, находим

$$J_\omega d\omega = f \hbar\omega dZ = \frac{h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} d\omega.$$

Это есть известный закон излучения Планка. Из вывода можно видеть, что эта формула получается очень простым путем из основных положений Бозе, что служит хорошим подтверждением правильности статистики Бозе — Эйнштейна для фотонов.

§ 25. Электронный газ

Важнейшее применение статистика Ферми — Дирака имеет для свободного электронного газа. В качестве такого электронного газа в металле можно рассматривать валентные электроны атомов металла; современная теория металла развилась именно в результате применения статистики Ферми — Дирака к такому электронному газу. Так как электроны имеют спин $s = 1/2$, то множитель $\gamma = 2s + 1$ здесь равен 2.

Сначала мы займемся критерием вырождения, согласно которому газ вырожден при

$$A \gg 1,$$

а при

$$A \ll 1$$

вырождения нет. Так как, согласно (23.4) и (23.5),

$$\ln A = \frac{\varepsilon_{\mu}}{kT} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_0} \left(\frac{3N}{8\pi\Omega} \right)^{2/3} \frac{1}{kT},$$

то с помощью соотношения

$$kT_g = \varepsilon_{\mu}$$

можно определить предельную температуру

$$T_g = \frac{\varepsilon_{\mu}}{k} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m_0 k} \left(\frac{3N}{8\pi\Omega} \right)^{2/3},$$

которая позволяет записать критерий вырождения в виде условия

$$T \ll T_g,$$

при котором существует полное вырождение. Из выражения для T_g можно видеть, что T_g тем больше, чем больше плотность частиц N/Ω и чем меньше масса m отдельной частицы. Из-за больших электронных плотностей и очень малой массы электронов для электронного газа в металле T_g велико по сравнению с комнатной температурой; так, например, для серебра в предположении, что электронный газ серебра содержит один электрон на атом серебра, $N/\Omega = 5,9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $\varepsilon_{\mu} = 8,9 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 5,5 \text{ эв}$. Поэтому предельная температура для серебра равна $T_g = 60000^\circ$. Следовательно, электронный газ в металлическом серебре при комнатной температуре вырожден в большой степени. Для других металлов справедливы подобные же соотношения.

Так как при комнатной температуре для электронного газа металла kT/ε_μ по порядку величины равно $1/100$, то в этом случае член в (23.6), стоящий в круглых скобках, очень мал по сравнению с первым членом. Это означает, что теплоемкость электронного газа в металле при комнатной температуре практически равна нулю. Этот результат представляет большое препятствие для развития классической теории металла. По классической теории, согласно теореме о равном распределении энергии по степеням свободы, теплоемкость в металле на граммоматом при комнатной температуре должна составлять $(9/2) Ak = (9/2) R$, где A — число Авогадро и R — универсальная газовая постоянная. При этом $(6/2) R$ приходится на металлические ионы и $(3/2) R$ на электронный газ металла. Однако экспериментальные результаты дают для теплоемкости только $(6/2) R$, следовательно, электронный газ не влияет на теплоемкость. Классическая теория не находит этому никакого объяснения. Трудность может быть преодолена только на основе статистики Ферми — Дирака.

Здесь мы еще выведем выражение для максимальной кинетической энергии электрона при температуре абсолютного нуля, а также нулевую кинетическую энергию электронов для любого свободного электронного газа. Оба выражения играют для статистической теории атома, которую мы рассмотрим в гл. IX, важную роль. Если плотность электронного газа обозначить через ρ и положить

$$\rho = \frac{N}{\Omega},$$

то из (23.5) для максимальной кинетической энергии электрона при температуре абсолютного нуля получаем

$$\varepsilon_\mu = \frac{2\pi^2\hbar}{m_0} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \rho^{2/3} = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e_0^2 a_0 \rho^{2/3}, \quad (25.1)$$

а из (23.7) для кинетической энергии электронов при абсолютном нуле имеем

$$E_0 = \frac{3}{5} N\varepsilon_\mu = \frac{3}{5} \rho\Omega\varepsilon_\mu = \alpha_k \rho^{5/3} \Omega, \quad (25.2)$$

$$\alpha_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} e_0^2 a_0. \quad (25.3)$$

Чтобы дополнить выводы относительно свободного электронного газа, мы вычислим еще энергию, обусловленную взаимодействием свободных электронов. Мы предположим, что N электронов попарно заполняют n электронных состояний. Тогда спины электронов каждой пары имеют противоположную ориентацию, N электронов образуют две группы по $N/2$ электронов с противоположными ориентациями спина; электроны одной группы имеют положительный, а электроны другой группы — отрицательный спин.

Для вычисления энергии взаимодействия электронов нужно исходить из выражения энергии по Фоку, приведенного в § 14 для атома. Нас интересует в этом выражении энергии член, образованный за счет взаимодействия электронов, выражение для которого, как это следует из вывода, справедливо не только для атома, но и в общем случае.

Для кулоновской энергии взаимодействия электронов имеем

$$U_C = \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \bar{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'.$$

Так как в нашем случае электроны обеих групп занимают одни и те же $n = N/2$ состояний, то для электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ получаем

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Обменная энергия электронов дается выражением

$$U_A = -\frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{|\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 + |\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'.$$

Из формул (14.16) и (14.17), определяющих обменную плотность $\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, следует, что в рассматриваемых случаях эти плотности идентичны, так как электроны обеих групп занимают одни и те же состояния. Таким образом,

$$\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^n \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}').$$

Отсюда получаем

$$U_A = -e_0^2 \sum_{j,k=1}^n \iint \frac{\psi_j(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_k^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'$$

Энергия взаимодействия U_C и U_A вычисляется только для N свободных электронов, которые находятся в объеме Ω . Собственная функция свободных электронов представляется в виде плоской волны:

$$\psi_l(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\mathbf{k}_l \mathbf{r},)},$$

где \mathbf{k}_l — волновой вектор, связанный с вектором импульса \mathbf{p}_l соотношением

$$\mathbf{k}_l = \hbar \mathbf{p}_l.$$

Собственная функция ψ_l не удовлетворяет условию, согласно которому она должна исчезать на поверхности объема Ω . Однако

это условие можно выполнить, интегрируя по бесконечно малой области k_1 . Поскольку при этом ψ_1 изменяется лишь не намного, можно предположить, что собственная функция ψ_1 в большей части объема Ω представляет хорошее приближение для собственной функции с точными краевыми условиями. Собственная функция ψ_1 нормирована. Требование ортогональности собственной функции равнозначно требованию того, что концы векторов импульса $p_1 = k_1/\hbar$ находятся в различных ячейках импульсного пространства.

Вычисление U_C с собственной функцией ψ_1 очень просто. Так как, согласно нашим предположениям, средняя электронная плотность ρ не зависит от r ,

$$\rho = \frac{2n}{\Omega} = \frac{N}{\Omega},$$

то для U_C имеем классическое выражение кулоновской энергии взаимодействия

$$U_C = \frac{1}{2} e_0^2 \left(\frac{N}{\Omega} \right)^2 \iint \frac{dv dv'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Вычисление U_A с собственной функцией ψ_1 было проведено Блохом [26] (см. также [27]). Здесь мы не будем приводить подробных вычислений и только укажем конечный результат:

$$U_A = -\alpha_a \rho^{4/3} \Omega, \quad (25.4)$$

$$\alpha_a = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} e_0^2. \quad (25.5)$$

Это выражение обменной энергии можно также получить совершенно другим путем. Из представления собственной функции электрона в форме определителя следует, что электроны с одинаково ориентированными спинами движутся не независимо друг от друга, а испытывают взаимное отталкивание; вероятность того, что два электрона с одинаково ориентированными спинами находятся в одном и том же месте, равна нулю. Только при возрастании расстояния между обоими электронами вероятность постепенно увеличивается до единицы. Соответственно с этим электростатическая кулоновская энергия взаимодействия электронов меньше энергии, вычисленной для случая равномерного распределения электронов. Обменная энергия U_A в точности равна этому уменьшению электрической энергии.

Кроме U_C и U_A , для электронов существует еще другая энергия взаимодействия, так называемая корреляционная энергия U_K , которая была вычислена для свободных электронов Вигнером [28]. В приближении, которым мы пользовались до сих пор и которое основано на выражении (14.2) для собственной функции, взаимодействие существует только между электронами

с одинаково ориентированными спинами. В высших приближениях, однако, можно также получить взаимодействие между электронами с антипараллельными спинами. Чтобы это показать, нужно приять, что собственные функции электронов одной группы зависят также от координат электронов другой группы. Тогда получим, что электроны с антипараллельными спинами также отталкиваются друг от друга, благодаря чему и возникает корреляционная энергия, приводящая к уменьшению полной энергии. Для свободных электронов, согласно Вигнеру, справедливо приближенное выражение

$$U_K = -g(\rho^{1/3})\rho\Omega, \quad (25.6)$$

где

$$g(\rho^{1/3}) = \frac{\alpha_1}{\rho^{1/3} + \alpha_2} \rho^{1/3}, \quad (25.7)$$

$$\alpha_1 = 0,05647 \frac{c_0^3}{a_0} \text{ и } \alpha_2 = 0,1216 \frac{1}{a_0}.$$

Ошибка, получаемая при использовании этого выражения, не превышает 20%. Так как $|U_K|$ мало по сравнению с U_C и $|U_A|$, то такие результаты достаточно точны.

ВТОРИЧНОЕ КВАНТОВАНИЕ

§ 26. Введение и постановка задачи

Известно, что, исходя из развитой Максвеллом электромагнитной теории света, можно прийти к представлению о существовании световых квантов, для чего следует выполнить квантование электромагнитного поля, выразив напряженности \mathbf{E} и \mathbf{H} электрического и магнитного полей в виде соответствующих матриц. Отсюда естественно возникает вопрос, нельзя ли создать теорию, связывающую проблему многих частиц с трехмерными волновыми процессами, считая, что частицы можно представлять как результат квантования трехмерных волн, подобно тому как фотоны можно рассматривать как результат квантования электромагнитного поля. Действительно, исходя из подобных соображений, Иордан, Паули, Клейн, Вигнер, Дирак и Гейзенберг смогли развить последовательную теорию системы многих частиц [29—34]. Основная мысль заключалась в том, что волновая функция Ψ , удовлетворяющая временному уравнению Шредингера, была представлена в виде матрицы, точно так же как напряженности полей в электромагнитной волновой теории. Таким образом, выполняются последовательно два квантования: первое из них имеет место при переходе от классического уравнения Гамильтона — Якоби к уравнению Шредингера (для случая задачи одной частицы); затем, рассматривая уравнение Шредингера как классическое, путем дальнейшего квантования, т. е. введения соответствующих матриц, можно получить теорию многих частиц в ее окончательном виде. Это последнее квантование называется квантованием волн или вторичным квантованием. Заметим, что вначале мы ничего не говорим о каких-либо частицах, которые должны получаться только как следствие квантования волн. Абстрактные многомерные пространства, в которых протекают относящиеся к системе многих частиц волновые процессы, описываемые уравнением Шредингера, устраняются в случае применения метода вторичного квантования, в котором описание процессов остается связанным с трехмерным пространством. Несмотря на глубокое различие, которое существует между исходными положениями метода вторичного квантования и координатного метода, первый из них (в том случае, если были верны соответствующие основные предпосылки) должен, конечно,

приводить к результатам, аналогичным тем, которые дает координатный метод, что и имеет место в действительности. В дальнейшем мы сделаем, согласно Фоку [35], некоторые обобщения квантовой механики, что приведет нас к вторичному квантованию. Эти обобщения мы выполним как для случая Бозе—Эйнштейна, так и для случая Ферми—Дирака; в заключение будет показано, что метод вторичного квантования дает для электронного газа то же выражение для энергии, что и координатный метод.¹⁾

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц. Если мы опишем состояние спина i -й частицы при помощи спиновой переменной σ_i , то для этой частицы, вместе с тремя пространственными координатами x_i , y_i , z_i , мы получим четыре координаты, которые обозначим для краткости через q_i . Состояние системы из N частиц можно описать посредством волновой функции

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t), \quad (26.1)$$

которая предполагается нормированной к единице.

В нулевом приближении мы не будем учитывать взаимодействие между частицами, рассматривая, таким образом, совокупность из N независимых частиц. Каждая из этих N одинаковых частиц обладает следующими собственными значениями энергии:

$$\varepsilon^{(1)}, \varepsilon^{(2)}, \dots, \varepsilon^{(j)}, \dots, \quad (26.2)$$

которым должны соответствовать собственные функции

$$\varphi(\varepsilon^{(1)}, q), \varphi(\varepsilon^{(2)}, q), \dots, \varphi(\varepsilon^{(j)}, q), \dots \quad (26.3)$$

Собственные функции отдельных частиц образуют в пространстве q полную ортогональную систему, которую мы будем предполагать нормированной.

Совершенно аналогично составленные из этих функций произведения

$$\begin{aligned} & \varphi(\varepsilon^{(i_1)}, q_1) \varphi(\varepsilon^{(i_2)}, q_2) \dots \varphi(\varepsilon^{(i_N)}, q_N), \\ & (i_k = 1, 2, \dots, j, \dots), \quad (k = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (26.4)$$

образуют в пространстве (q_1, q_2, \dots, q_N) полную ортогональную и нормированную систему, которая может служить базисом для разложения функций $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t)$. Таким образом, получим

$$\begin{aligned} & \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t) = \\ & = \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N} c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t) \varphi(\varepsilon_1, q_1) \varphi(\varepsilon_2, q_2) \dots \varphi(\varepsilon_N, q_N), \end{aligned} \quad (26.5)$$

1) В последнее время метод вторичного квантования получил новое плодотворное развитие в работах Н. Н. Боголюбова (см., например, его книгу «Лекції з квантової статистики», Киев, 1949). (Прим. ред.)

где переменные суммирования $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ независимо одна от другой пробегают все значения (26.2). Так как собственные функции $\varphi(\varepsilon^{(k)}, q_i)$ можно считать известными, то задача сводится, таким образом, к определению величин $c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t)$, которые являются функциями времени и переменных $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$, имеющих дискретные значения (26.2). В дальнейшем необходимо прежде всего выполнить переход от переменных $q_1, q_2, \dots, q_N; t$ к переменным $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t$, причем c следует рассматривать как новую волновую функцию.

Уравнение Шредингера в переменных $q_1, q_2, \dots, q_N; t$, представляющее задачу многих частиц, т. е. задачу, в которой учитывается также и взаимодействие частиц, будет иметь такой вид:

$$H\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t). \quad (26.6)$$

Если рассматривать только парное взаимодействие между частицами, то оператор Гамильтона всей системы складывается из операторов Гамильтона $H(q_k)$ отдельных частиц и операторов, характеризующих взаимодействие между ними:

$$H = \sum_{k=1}^N H(q_k) + \sum_{k<l=1}^N G(q_k, q_l). \quad (26.7)$$

Здесь через $G(q_k, q_l)$ обозначена энергия взаимодействия между k -й и l -й частицами; например, для случая кулоновского взаимодействия

$$G(q_k, q_l) = \frac{e_0^2}{|r_k - r_l|}. \quad (26.8)$$

Уравнение Шредингера в переменных $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t$ получается, если подставить (26.5) в (26.6), затем разложить найденное таким образом выражение по произведениям (26.4) и положить равными нулю коэффициенты у отдельных членов ряда. Тогда для собственных функций c получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_{j=1}^N \varepsilon_j \right) c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t) + \\ & + \sum_{k<l=1}^N \sum_{\varepsilon_p, \varepsilon_s} c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{k-1}, \varepsilon_p, \varepsilon_{k+1}, \dots, \varepsilon_{l-1}, \varepsilon_s, \varepsilon_{l+1}, \dots, \varepsilon_N; t) \times \\ & \times (\varepsilon_k, \varepsilon_l | G | \varepsilon_p, \varepsilon_s) + \frac{\hbar}{2i} \frac{\partial}{\partial t} c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t) = 0, \quad (26.9) \\ & (\varepsilon_i = \varepsilon^{(1)}, \varepsilon^{(2)}, \dots), \quad (i = 1, 2, \dots, N). \end{aligned}$$

При этом необходимо также учесть уравнение

$$H(q_k) \varphi(\varepsilon_l, q_k) = \varepsilon_l \varphi(\varepsilon_l, q_k). \quad (26.10)$$

В выражении (26.9) введено следующее обозначение:

$$(\varepsilon_k, \varepsilon_l | G | \varepsilon_p, \varepsilon_s) = \\ = \iint \varphi^*(\varepsilon_k, q) \varphi^*(\varepsilon_l, q') G(q, q') \varphi(\varepsilon_p, q) \varphi(\varepsilon_s, q') dq dq'; \quad (26.11)$$

интегрирование в правой части (26.11) должно быть распространено по восьмимерному пространству (q, q') .

Наше дальнейшее рассмотрение связано с системой уравнений Шредингера (26.9), причем здесь следует различать два случая, а именно: случай Бозе — Эйнштейна с симметричными собственными функциями и случай Ферми — Дирака с антисимметричными собственными функциями.

§ 27. Квантование симметричных волновых функций

Сначала мы займемся случаем Бозе — Эйнштейна, т. е. предположим, что волновая функция Ψ для N частиц будет симметрична в отношении перестановки двух из них. Из выражения (26.5) непосредственно следует, что c вместе с Ψ будет симметричной в отношении перестановки двух частиц, вследствие чего функция c оказывается независимой от последовательности аргументов $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$. В случае Бозе — Эйнштейна в одном квантовом состоянии может находиться любое число частиц и, следовательно, может оказаться, что несколько значений ε_i совпадают между собой. Предположим далее, что n_1 частиц находятся в состоянии с энергией $\varepsilon^{(1)}$, n_2 частиц — в состоянии $\varepsilon^{(2)}$ и т. д. Таким образом, оказывается возможным ввести некоторую функцию C , зависящую только от n_1, n_2, n_3, \dots и t , положив

$$C(n_1, n_2, \dots; t) = c(\overbrace{\varepsilon^{(1)}, \varepsilon^{(1)}, \dots, \varepsilon^{(1)}}^{n_1}, \overbrace{\varepsilon^{(2)}, \varepsilon^{(2)}, \dots, \varepsilon^{(2)}}^{n_2}, \dots; t), \quad (27.1)$$

причем собранные здесь в группы аргументы c (что сделано для пояснения определения C) могут быть написаны в произвольной последовательности. Поскольку число частиц равно N , то

$$N = n_1 + n_2 + \dots, \quad (27.2)$$

причем следует заметить, что хотя C является функцией бесконечно большого числа аргументов n_1, n_2, \dots , но, согласно (27.2), не более N из них могут быть отличны от нуля.

Волновая функция $C(n_1, n_2, \dots; t)$ соответствует стольким функциям $c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots; t)$, сколько существует различных перестановок N аргументов функции c . Число таких перестановок равно

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$$

Введем теперь вместо C собственную функцию

$$j(n_1, n_2, \dots; t) = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}} C(n_1, n_2, \dots; t) \quad (27.3)$$

и затем с помощью этой зависимости, а также учитывая (27.1), преобразуем систему уравнений Шредингера (26.9) от c к f . Согласно (27.1) из (26.9) следует, что

$$\left(\sum_r n_r \varepsilon^{(r)} \right) C(n_1, n_2, \dots; t) + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \sum_{p,s} n_k (n_l - \delta_{kl}) \times \\ \times C(n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_l - 1, \dots, n_p + 1, \dots \\ \dots, n_s + 1, \dots; t) (k, l | G | p, s) + \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dt} C(n_1, n_2, \dots; t) = 0, \quad (27.4)$$

где для сокращения введено обозначение

$$(\varepsilon^{(k)}, \varepsilon^{(l)} | G | \varepsilon^{(p)}, \varepsilon^{(s)}) = (k, l | G | p, s), \quad (27.5)$$

а δ_{kl} представляет собой символ Кронекера.

Для дальнейшего оказывается целесообразным ввести оператор β_r , который превращает некоторую произвольную функцию $g(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots; t)$ в $g(n_1, n_2, \dots, n_r + 1, \dots; t)$ и для которого, таким образом, справедливо соотношение

$$\beta_r g(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots; t) = g(n_1, n_2, \dots, n_r + 1, \dots; t). \quad (27.6)$$

Это означает, что в представлении, в котором n_r диагонально, β_r может быть определено следующей матрицей:

$$\beta_r = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (27.7)$$

Для транспонированной матрицы β_r^+ получаем соответственно

$$\beta_r^+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (27.8)$$

причем будет иметь место соотношение

$$\beta_r^+ g(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots; t) = \begin{cases} g(n_1, n_2, \dots, n_r - 1, \dots; t) & \text{для } n_r \neq 0, \\ 0 & \text{для } n_r = 0. \end{cases} \quad (27.9)$$

Из (27.7) и (27.8) получаем

$$\beta_r \beta_r^+ = 1, \quad (27.10)$$

или

$$\beta_r^+ \beta_r = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}. \quad (27.11)$$

С помощью этого оператора сумму, стоящую во втором члене выражения (27.4), можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & n_k (n_l - \delta_{kl}) \times \\ & \times C(n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_l - 1, \dots, n_p + 1, \dots, n_s + 1, \dots; t) \times \\ & \times (k, l | G | p, s) = n_k (n_l - \delta_{kl}) \beta_k^+ \beta_l^+ \beta_s \beta_p \times \\ & \times C(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_p, \dots, n_s, \dots; t) (k, l | G | p, s). \end{aligned} \quad (27.12)$$

Далее, имеют место соотношения

$$\frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} \beta_k \sqrt{n_1! n_2! \dots} = \beta_k \sqrt{n_k} = \sqrt{n_k + 1} \beta_k, \quad (27.13)$$

$$\frac{1}{\sqrt{n_1! n_2! \dots}} \beta_k^+ \sqrt{n_1! n_2! \dots} = \frac{1}{\sqrt{n_k}} \beta_k^+, \quad (27.14)$$

$$\beta_k^+ n_l = (n_l - \delta_{kl}) \beta_k^+, \quad (27.15)$$

а учитывая (27.2),

$$\beta_k^+ \beta_l N = N \beta_k^+ \beta_l, \quad (27.16)$$

кроме случая $k=l$ и одновременно $n_k \neq 0$.

С помощью этих соотношений и формулы (27.3) для f , уравнения (27.12) можно преобразовать:

$$\begin{aligned} & n_k (n_l - \delta_{kl}) \times \\ & \times C(n_1, n_2, \dots, n_k - 1, \dots, n_l - 1, \dots, n_p + 1, \dots, n_s + 1, \dots; t) \times \\ & \times (k, l | G | p, s) = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= n_k \cdot (n_l - \delta_{kl}) \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}} \beta_k^+ \beta_l^+ \beta_s \beta_p \times \\
&\times \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \dots}} C(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_p, \dots, n_s, \dots; t) \times \\
&\times (k, l | G | p, s) = \sqrt{\frac{n_1! n_2! \dots}{N!}} \sqrt{\overline{n_k} \beta_k^+} \sqrt{\overline{n_l} \beta_l^+} \sqrt{\overline{n_s} \beta_s} \sqrt{\overline{n_p}} \times \\
&\times f(n_1, n_2, \dots; t) (k, l | G | p, s). \tag{27.17}
\end{aligned}$$

Таким образом, во втором члене (27.4) мы произвели преобразование от C к f . Если теперь, воспользовавшись соотношением (27.3), ввести в первом и последнем членах выражения (27.4) вместо C функцию f и разделить на $\sqrt{n_1! n_2! \dots / N!}$, то система уравнений Шредингера примет следующий вид:

$$\begin{aligned}
&\left(\sum_r n_r \varepsilon^{(r)} \right) f(n_1, n_2, \dots; t) + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{k, l} \sum_{p, s} (k, l | G | p, s) \sqrt{\overline{n_k} \beta_k^+} \sqrt{\overline{n_l} \beta_l^+} \sqrt{\overline{n_s} \beta_s} \sqrt{\overline{n_p}} \times \\
&\times f(n_1, n_2, \dots; t) + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} f(n_1, n_2, \dots; t) = 0. \tag{27.18}
\end{aligned}$$

Поскольку операторы β_p , β_s , β_k^+ и β_l^+ встречаются здесь только в комбинациях $\beta_p \sqrt{\overline{n_p}}$, $\beta_s \sqrt{\overline{n_s}}$, $\sqrt{\overline{n_k} \beta_k^+}$ и $\sqrt{\overline{n_l} \beta_l^+}$, то целесообразно ввести вместо операторов β операторы

$$b_k = \beta_k \sqrt{\overline{n_k}} \tag{27.19}$$

и соответственно

$$b_k^+ = \sqrt{\overline{n_k}} \beta_k^+. \tag{27.20}$$

Из (27.10) и (27.11) следует, что

$$b_k^+ b_k = n_k \tag{27.21}$$

и

$$b_k b_k^+ = n_k + 1. \tag{27.22}$$

Таким образом, для b получаем перестановочное соотношение

$$b_k b_k^+ - b_k^+ b_k = 1. \tag{27.23}$$

Поскольку оператор b коммутирует с оператором b^+ при различных индексах i , и, далее, поскольку этим же свойством обладают два оператора b при любых индексах (причем то же самое относится и к операторам b^+), то имеют место следующие перестановочные соотношения:

$$b_k b_l^+ - b_l^+ b_k = \delta_{kl}, \tag{27.24}$$

$$b_k b_l - b_l b_k = 0, \tag{27.25}$$

$$b_k^+ b_l^+ - b_l^+ b_k^+ = 0. \tag{27.26}$$

С помощью операторов \mathbf{b} систему уравнений (27.18) можно записать в виде

$$\mathcal{H}f(n_1, n_2, \dots; t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} f(n_1, n_2, \dots; t). \quad (27.27)$$

где оператор \mathcal{H} имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_r n_r \varepsilon^{(r)} + \frac{1}{2} \sum_{k, l, p, s} \mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_l^+ (k, l | G | p, s) \mathbf{b}_s \mathbf{b}_p. \quad (27.28)$$

Из этой записи системы уравнений Шредингера видно, что здесь проведено двухкратное квантование. Первое квантование состоит в применении обычного уравнения Шредингера и дает собственные значения энергии $\varepsilon^{(r)}$ и собственные функции $\varphi(\varepsilon^{(r)}, q)$. Второе квантование выполняется путем введения операторов \mathbf{b} , удовлетворяющих перестановочным соотношениям (27.24)—(27.26). Последнее на основании уравнений (26.10) и (26.11) можно также трактовать как квантование волновой функции Ψ , рассматривая при этом Ψ как оператор, который определяется следующим образом:

$$\Psi(q) = \sum_r \mathbf{b}_r \varphi(\varepsilon^{(r)}, q), \quad (27.29)$$

а сопряженный с ним оператор

$$\Psi^+(q) = \sum_r \mathbf{b}_r^+ \varphi^*(\varepsilon^{(r)}, q). \quad (27.30)$$

Из перестановочных соотношений для операторов \mathbf{b} , учитывая условие

$$\sum_r \varphi^*(\varepsilon^{(r)}, q') \varphi(\varepsilon^{(r)}, q) = \delta(q - q'), \quad (27.31)$$

получим перестановочные соотношения для операторов Ψ :

$$\Psi(q) \Psi^+(q') - \Psi^+(q') \Psi(q) = \delta(q - q'), \quad (27.32)$$

$$\Psi(q) \Psi(q') - \Psi(q') \Psi(q) = 0, \quad (27.33)$$

$$\Psi^+(q) \Psi^+(q') - \Psi^+(q') \Psi^+(q) = 0, \quad (27.34)$$

где через $\delta(q - q')$ обозначена δ -функция Дирака¹⁾.

Выразим теперь оператор \mathcal{H} через операторы Ψ . С помощью (27.29), (27.30), (26.10), (26.11), (27.21) и с учетом того, что

¹⁾ Относительно определения δ см., например, [36].

система функций $\varphi(\varepsilon^{(r)}, q)$ является ортогональной, найдем

$$\begin{aligned} \int \Psi(q) H(q) \Psi(q) dq &= \sum_{r, s} b_r^+ \int \varphi^*(\varepsilon^{(r)}, q) H(q) \varphi(\varepsilon^{(s)}, q) dq b_s = \\ &= \sum_r b_r^+ \varepsilon^{(r)} b_r = \sum_r b_r^+ b_r \varepsilon^{(r)} = \sum_r n_r \varepsilon^{(r)}, \end{aligned} \quad (27.35)$$

$$\begin{aligned} \int \int \Psi(q) \Psi(q') G(q, q') \Psi(q') \Psi(q) dq dq' &= \\ &= \sum_{k, l, p, s} b_k^+ b_l^+ \int \varphi^*(\varepsilon^{(k)}, q) \varphi^*(\varepsilon^{(l)}, q') G(q, q') \times \\ &\times \varphi(\varepsilon^{(s)}, q') \varphi(\varepsilon^{(p)}, q) dq dq' b_s b_p = \sum_{k, l, p, s} b_k b_l^+ (k, l | G | p, s) b_s b_p. \end{aligned} \quad (27.36)$$

Отсюда для \mathcal{H} получим

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int \Psi^+(q) H(q) \Psi(q) dq + \\ &+ \frac{1}{2} \int \int \Psi^+(q) \Psi(q') G(q, q') \Psi(q') \Psi(q) dq dq'. \end{aligned} \quad (27.37)$$

Это выражение для оператора \mathcal{H} содержит уже в себе основные черты проблемы N частиц, причем в основу теории можно теперь положить выражение (27.37) вместе с перестановочными соотношениями (27.32) — (27.34).

Как мы увидим дальше, из перестановочных соотношений (27.32) — (27.34) следует, что матрица

$$N = \int \Psi(q) \Psi(q) dq \quad (27.38)$$

имеет собственные значения, равные 0, 1, 2, ... Эти собственные значения матрицы N можно рассматривать как число частиц, благодаря чему и вводится в теорию само понятие частиц, причем следует помнить, что такой результат получается исключительно как следствие квантования Ψ .

С помощью оператора (27.37) можно найти функцию $f(n_1, n_2, \dots, \dots; t)$ из выражения (27.27). Поскольку функция $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t)$ предполагается нормированной к единице, то, учитывая (26.5), (27.1) и (27.3), найдем

$$\begin{aligned} \sum_{n_1, n_2, \dots} |f(n_1, n_2, \dots; t)|^2 &= \sum_{n_1, n_2, \dots} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} |C(n_1, n_2, \dots; t)|^2 = \\ &= \sum_{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N} |c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t)|^2 = \\ &= \int \dots \int \Psi^*(q_1, q_2, \dots, q_N; t) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t) dq_1 dq_2 \dots dq_N = 1. \end{aligned} \quad (27.39)$$

Собственные функции $f(n_1, n_2, \dots; t)$ также нормированы на единицу, причем $|f(n_1, n_2, \dots; t)|^2$, так же как $|\Psi|^2$ в обычной теории Шредингера, имеет смысл вероятности. Именно, $|f(n_1, n_2, \dots; t)|^2$ представляет вероятность того, что в момент времени t из N частиц системы n_1 частиц находится в состоянии с энергией $\varepsilon^{(1)}$, n_2 — в состоянии с энергией $\varepsilon^{(2)}$ и т. д., причем каждое n_i может принимать все значения от 0 до N .

§ 28. Квантование антисимметричных волновых функций

Предположим теперь, что N одинаковых частиц подчиняются статистике Ферми—Дирака. В этом случае собственная функция $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N; t)$ системы антисимметрична по отношению к перестановке двух частиц, причем из уравнения (26.5) следует, что то же самое будет справедливо и по отношению к функции $c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t)$. Изменение знака функции, обусловленное перестановкой двух частиц, представляет некоторое усложнение по сравнению со статистикой Бозе—Эйнштейна.

В рассматриваемом случае необходимо сначала установить каким-нибудь образом знак c . При этом существенно, что в статистике Ферми—Дирака некоторое квантовое состояние может быть занято самое большее одной частицей, вследствие чего числа заполнения n_r могут иметь значения, равные только 0 или 1. Отсюда следует, что все собственные значения в $c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t)$ должны быть различными, т. е. какое-либо собственное значение в ряду $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ аргумента c может встретиться самое большее один раз. Знак c можно определить следующим способом. Мы приписываем функции $c(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N; t)$ положительный знак, если в последовательности аргументов

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon_2 = \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon_N = \varepsilon^{(r_N)} \quad (28.1)$$

последовательность индексов r_1, r_2, \dots, r_N соответствует возрастающей натуральной числовой последовательности, т. е. когда

$$r_1 < r_2 < r_3 < \dots < r_N. \quad (28.2)$$

Если последовательность индексов в системе $\varepsilon^{(i)}$ отличается от натуральной и если натуральная последовательность может быть получена путем четного числа перестановок аргументов, то знак при c также берется положительным, а в том случае, когда упомянутое число перестановок оказывается нечетным, знак при c берется отрицательным.

Предположим, что имеющаяся последовательность собственных значений $\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_N)}$ будет натуральной и, согласно (27.1),

$$c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots; t) = C(n_1, n_2, \dots; t). \quad (28.3)$$

Выясним теперь, как изменится знак при c и соответственно при C , если в аргументе c переставить $\varepsilon^{(rk)}$ и $\varepsilon^{(rp)}$. В аргументе функции c в случае натуральной последовательности собственных значений $\varepsilon^{(rk)}$ стоит на месте c номером

$$\lambda = n_1 + n_2 + \dots + n_{rk}.$$

Заменим теперь $\varepsilon^{(rk)}$ через $\varepsilon^{(rp)}$. В натуральной последовательности собственных значений аргумент $\varepsilon^{(rp)}$ стоял бы на месте, определяемом номером

$$\lambda' = n'_1 + n'_2 + \dots + n'_{rp},$$

причем $n'_1, n'_2, \dots, n'_{rp}$ отличается от n_1, n_2, \dots, n_{rp} только тем, что здесь $n_{rp} = 0$ заменяется через $n'_{rp} = 1$, а $n_{rk} = 1$ — через $n'_{rk} = 0$. При замене $\varepsilon^{(rk)}$ на $\varepsilon^{(rp)}$ аргумент $\varepsilon^{(rp)}$ попадает на место c номером λ , и поэтому знак при c после замены будет $(-1)^{\lambda+\lambda'}$. Итак, получим

$$c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_{k-1})}, \varepsilon^{(rp)}, \varepsilon^{(rk+1)}, \dots, \varepsilon^{(r_N)}; t) = \\ = (-1)^{\lambda+\lambda'} C(n_1, n_2, \dots, n_{rk} - 1, \dots, n_{rp} + 1, \dots; t). \quad (28.4)$$

Введем теперь оператор α_r , который определяется следующим образом:

$$\alpha_r g(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots; t) = \begin{cases} g(n_1, n_2, \dots, n_r + 1, \dots; t) & \text{для } n_r = 0, \\ 0 & \text{для } n_r = 1. \end{cases} \quad (28.5)$$

В представлении, в котором n_r диагонально, оператор α_r может быть задан матрицей

$$\alpha_r = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (28.6)$$

и соответственно

$$\alpha_r^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \quad (28.7)$$

Отсюда следует, что для α_r^+ справедливы соотношения

$$\alpha_r^+ g(n_1, n_2, \dots, n_r, \dots; t) = \begin{cases} 0 & \text{для } n_r = 0, \\ g(n_1, n_2, \dots, n_r - 1, \dots; t) & \text{для } n_r = 1. \end{cases} \quad (28.8)$$

Легко также убедиться, что имеют место следующие операторные соотношения:

$$\alpha_r^+ \alpha_r = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = n_r, \quad (28.9)$$

$$\alpha_r \alpha_r^+ = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} = 1 - n_r, \quad (28.10)$$

с помощью которых получаем:

$$\alpha_r (1 - 2n_r) = -(1 - 2n_r) \alpha_r, \quad (28.11)$$

$$\alpha_r^+ (1 - 2n_r) = -(1 - 2n_r) \alpha_r^+. \quad (28.12)$$

Введем далее знаковую функцию Вигнера. Если учесть, что $1 - 2n$ для $n=0$ и $n=1$ совпадает с $(-1)^n$, то можно записать

$$(-1)^z = (-1)^{n_1 + n_2 + \dots + n_{r_k}} = \prod_{i=1}^{r_k} (1 - 2n_i) = \nu_{r_k}, \quad (28.13)$$

где

$$\nu_g = \prod_{i=1}^g (1 - 2n_i) \quad (28.14)$$

называется знаковой функцией Вигнера. Аналогично

$$(-1)^{z'} = (-1)^{n'_1 + n'_2 + \dots + n'_{r_p}} = \nu'_{r_p}. \quad (28.15)$$

С помощью операторов α и функции Вигнера уравнение (28.4) можно написать в следующем виде:

$$c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_{k-1})}, \varepsilon^{(r_p)}, \varepsilon^{(r_{k+1})}, \dots, \varepsilon^{(r_N)}; t) = \\ = \nu_{r_k} \nu'_{r_p} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_p} C(n_1, n_2, \dots; t), \quad (28.16)$$

причем здесь последовательность операторов $\alpha_{r_k}^+$ и α_{r_p} является существенной.

Перейдем теперь к выводу системы уравнений для случая Ферми — Дирака, соответствующей системе уравнений (26.9) и (27.4). При этом некоторые затруднения могут возникнуть лишь при вычислении двойной суммы. Рассмотрим член этой суммы:

$$c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_{k-1})}, \varepsilon^{(r_p)}, \varepsilon^{(r_{k+1})}, \dots, \varepsilon^{(r_{l-1})}, \varepsilon^{(r_s)}, \varepsilon^{(r_{l+1})}, \dots, \\ \dots, \varepsilon^{(r_N)}; t) (\varepsilon^{(r_k)}, \varepsilon^{(r_l)} | G | \varepsilon^{(r_p)}, \varepsilon^{(r_s)}). \quad (28.17)$$

В аргументе c каждое собственное значение может встретиться только один раз, а для r_1, r_2, \dots, r_N справедливо условие (28.2).

С помощью операторов α и функций Вигнера получим

$$c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_{k-1})}, \varepsilon^{(r_p)}, \varepsilon^{(r_{k+1})}, \dots, \varepsilon^{(r_{l-1})}, \varepsilon^{(r_s)}, \varepsilon^{(r_{l+1})}, \dots, \varepsilon^{(r_N)}; t) = \pm v_{r_k} v_{r_l} v'_{r_p} v'_{r_s} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_{r_p} \alpha_{r_s} C(n_1, n_2, \dots; t), \quad (28.18)$$

где v'_{r_p} и v'_{r_s} должны быть составлены из чисел n'_i , вследствие чего $n_{r_k} = 1$ следует заменить на $n_{r_k} = 0$, $n_{r_l} = 1$ — на $n_{r_l} = 0$, $n_{r_p} = 0$ — на $n_{r_p} = 1$ и, наконец, $n_{r_s} = 0$ — на $n_{r_s} = 1$. Относительно последовательности операторов α следует заметить, что α_i^+ и α_j , так же как α_i и α_j или α_i^+ и α_j^+ , всегда коммутируют при различных i и j и что

$$\alpha_r \alpha_r = 0, \quad (28.19)$$

а также

$$\alpha_r^+ \alpha_r^+ = 0. \quad (28.20)$$

Поэтому в правой части уравнения (28.18) последовательность двух первых операторов и последних двух операторов не играет роли; существенна лишь последовательность операторов α^+ и α .

В уравнении (28.18) берется знак $+$, когда

$$r_k < r_l \text{ и одновременно } r_p < r_s$$

или когда

$$r_k > r_l \text{ и одновременно } r_p > r_s,$$

и знак $-$, если

$$r_k < r_l \text{ и одновременно } r_p > r_s$$

или

$$r_k > r_l \text{ и одновременно } r_p < r_s.$$

(28.22)

Для операторов α и функций Вигнера имеют место следующие соотношения:

$$v_{r_k} v_{r_l} v'_{r_p} v'_{r_s} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_{r_p} \alpha_{r_s} = v_{r_k} v_{r_l} \alpha_{r_k}^+ \alpha_{r_l}^+ \alpha_{r_p} \alpha_{r_s} v_{r_p} v_{r_s}, \quad (28.23)$$

$$v_{r_l} \alpha_{r_k}^+ = \begin{cases} + \alpha_{r_k}^+ v_{r_l} & \text{для } r_k > r_l, \\ - \alpha_{r_k}^+ v_{r_l} & \text{для } r_k \leq r_l, \end{cases} \quad (28.24)$$

$$\alpha_{r_p} v_{r_s} = \begin{cases} + v_{r_s} \alpha_{r_p} & \text{для } r_p > r_s, \\ - v_{r_s} \alpha_{r_p} & \text{для } r_p \leq r_s. \end{cases} \quad (28.25)$$

Если в (28.23) провести преобразования (28.24) и (28.25), то в случае (28.21) получится положительный, а в случае (28.22) — отрицательный знак. Поскольку равенство (28.18) для случая (28.21) справедливо с положительным, а для случая (28.22)

с отрицательным знаком, то оказывается, что в уравнении (28.18) после преобразований (28.23), (28.24) и (28.25) неопределенность в знаке исчезает и это уравнение можно записать в виде

$$\begin{aligned} & c(\varepsilon^{(r_1)}, \varepsilon^{(r_2)}, \dots, \varepsilon^{(r_{k-1})}, \varepsilon^{(r_p)}, \varepsilon^{(r_{k+1})}, \dots \\ & \dots, \varepsilon^{(r_{l-1})}, \varepsilon^{(r_s)}, \varepsilon^{(r_{l+1})}, \dots, \varepsilon^{(r_N)}; t) = \\ & = \nu_{r_k} \alpha_{r_k}^+ \nu_{r_l} \alpha_{r_l}^+ \alpha_{r_s} \nu_{r_s} \alpha_{r_p} \nu_{r_p} C(n_1, n_2, \dots; t). \end{aligned} \quad (28.26)$$

Если в системе уравнений (26.9) отбросить ограничение $k < l$ в двойной сумме, то, поскольку, согласно (28.20), члены с $k = l$ исчезнут, получится удвоенное значение этой суммы. Таким образом, система уравнений (26.9) может быть написана в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \left(\sum_r n_r \varepsilon^{(r)} \right) C(n_1, n_2, \dots, t) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k, l, p, s} \nu_k \alpha_k^+ \nu_l \alpha_l^+ \alpha_s \nu_s \alpha_p \nu_p (k, l | G | p, s) C(n_1, n_2, \dots; t) + \\ & + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} C(n_1, n_2, \dots; t) = 0, \end{aligned} \quad (28.27)$$

где у знаков суммирования вместо r_k, r_l и т. д. поставлено для сокращения k, l и т. д.

Операторы $\alpha_k^+, \alpha_l^+, \alpha_p$ и α_s встречаются здесь всегда только в комбинациях $\nu_k \alpha_k^+, \nu_l \alpha_l^+, \alpha_p \nu_p, \alpha_s \nu_s$. Вследствие этого оказывается целесообразным ввести операторы

$$a_k = \alpha_k \nu_k, \quad (28.28)$$

$$a_k^+ = \nu_k \alpha_k^+. \quad (28.29)$$

Принимая во внимание (28.9), (28.10) и (28.14), получим

$$a_k^+ a_k = n_k, \quad (28.30)$$

$$a_k a_k^+ = 1 - n_k, \quad (28.31)$$

из которых найдем соотношение

$$a_k^+ a_k + a_k a_k^+ = 1. \quad (28.32)$$

Поскольку операторы a с различными индексами коммутируют между собой, то, учитывая (28.24), (28.25), а также (28.19) и (28.20), перестановочные соотношения для операторов a можно написать в такой форме:

$$a_k^+ a_l + a_l a_k^+ = \delta_{kl}, \quad (28.33)$$

$$a_k a_l + a_l a_k = 0, \quad (28.34)$$

$$a_k^+ a_l^+ + a_l^+ a_k^+ = 0. \quad (28.35)$$

Введем в уравнение (28.27) вместо C функцию f , определяемую выражением (27.3). Учтывая, что в данном случае значения чисел заполнения n_r могут быть только 0 или 1, из уравнения (27.3) получим, что $f = \sqrt{N!} C$. Теперь преобразование системы уравнений (27.4) от C к f может быть вполне непосредственно путем простой подстановки f вместо C . Таким образом, для f снова получается система уравнений (27.27), в которой, однако, \mathcal{H} имеет теперь следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum_r n_r \varepsilon^{(r)} + \frac{1}{2} \sum_{k, l, p, s} a_k^+ a_l^+ (k, l | G | p, s) a_s a_p. \quad (28.36)$$

Мы также введем здесь совершенно аналогично случаю Бозе — Эйнштейна квантованные волновые функции Ψ и Ψ^+ , воспользовавшись для этого выражениями

$$\Psi(q) = \sum_r a_r \varphi(\varepsilon^{(r)}, q), \quad (28.37)$$

$$\Psi^+(q) = \sum_r a_r^+ \varphi^*(\varepsilon^{(r)}, q). \quad (28.38)$$

Из перестановочных соотношений для операторов a и a^+ получаются перестановочные соотношения для Ψ и Ψ^+ :

$$\Psi(q) \Psi^+(q') + \Psi^+(q') \Psi(q) = \delta(q - q'), \quad (28.39)$$

$$\Psi(q) \Psi(q') + \Psi(q') \Psi(q) = 0, \quad (28.40)$$

$$\Psi^+(q) \Psi^+(q') + \Psi^+(q') \Psi^+(q) = 0. \quad (28.41)$$

С помощью квантованных волновых функций, принимая во внимание (28.30), найдем

$$\begin{aligned} \int \Psi^+(q) H(q) \Psi(q) dq &= \sum_{r, s} a_r^+ \int \varphi^*(\varepsilon^{(r)} q,) H(q) \varphi(\varepsilon^{(s)}, q) dq a_s = \\ &= \sum_r a_r^+ \varepsilon^{(r)} a_r = \sum_r n_r \varepsilon^{(r)} \end{aligned} \quad (28.42)$$

и далее

$$\begin{aligned} &\iint \Psi^+(q) \Psi^+(q') G(q, q') \Psi(q') \Psi(q) dq dq' = \\ &= \sum_{k, l, p, s} a_k^+ a_l^+ \iint \varphi^*(\varepsilon^{(k)} q,) \varphi^*(\varepsilon^{(l)}, q') G(q, q') \varphi(\varepsilon^{(p)}, q) \times \\ &\times \varphi(\varepsilon^{(s)} q, ') dq dq' a_s a_p = \sum_{k, l, p, s} a_k^+ a_l^+ (k, l | G | p, s) a_s a_p. \end{aligned} \quad (28.43)$$

Отсюда можно видеть, что при помощи квантованных волновых функций, определяемых (28.37) и (28.38), в случае Ферми — Дирака для оператора \mathcal{H} также получается выражение (27.37).

Ниже будет показано, что матрица N , определяемая равенством (27.38), в рассматриваемом случае также имеет собственные значения, равные 0, 1, 2 ...; полное число частиц N получается здесь точно так же, как и в случае Бозе — Эйнштейна.

Для функции $f(n_1, n_2, \dots; t)$, которая может быть найдена из системы уравнений (27.27) при помощи оператора (27.37), справедливо аналогичное условие нормировки (27.39), вследствие чего эта функция имеет здесь тот же физический смысл, что и в случае Бозе — Эйнштейна.

§ 29. Определение собственных значений матрицы N и полной энергии

В дополнение к полученным выше результатам рассмотрим вопрос об определении собственных значений матрицы N и дадим вывод выражения для энергии системы, состоящей из N одинаковых частиц, энергия взаимодействия которых дается формулой (26.8).

Определение собственных значений матрицы N может быть сделано следующим образом. Из перестановочных соотношений для квантованных волновых функций находим

$$N\Psi = \Psi(N - 1) \quad (29.1)$$

и

$$N\Psi^+ = \Psi^+(N + 1). \quad (29.2)$$

Для представления, в котором матрица N диагональна, из (29.1) следует, что

$$N(N|\Psi|N') = (N|\Psi|N')(N' - 1) \quad (29.3)$$

и, таким образом, $(N|\Psi|N')$ обращается в нуль за исключением того случая, когда

$$N = N' - 1 \quad (29.4)$$

является собственным значением.

Это обстоятельство позволяет непосредственно найти собственные значения N , если предположить, что среди этих собственных значений имеется некоторое наименьшее. Если мы обозначим это наименьшее собственное значение через N' , то, очевидно, $N = N' - 1$ уже не может быть больше собственным значением, и поэтому для всех N будет иметь место соотношение

$$(N|\Psi|N') = 0. \quad (29.5)$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned} N' (N' | N | N') &= (N' | \int \Psi^+ \Psi dq | N') = \\ &= \sum_{N''} \int (N' | \Psi^+ | N'') (N'' | \Psi | N') dq = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, наименьшее собственное значение N равно 0. Поэтому из (29.4) для собственных значений N получаем 0, 1, 2, 3, ...

В качестве примера применения метода вторичного квантования рассмотрим вопрос об определении полной энергии \mathcal{H} системы, состоящей из одинаковых частиц, энергия взаимодействия которых определяется формулой (26.8). Задача состоит в том, чтобы найти выражение для \mathcal{H} при некотором определенном значении N . Для этого мы снова воспользуемся таким представлением, в котором матрица N диагональна. Тогда с помощью выражений для \mathcal{H} и N , а также перестановочных соотношений для Ψ получим

$$\mathcal{H}N = N\mathcal{H},$$

откуда видно, что \mathcal{H} и N коммутируют между собой. Отсюда следует, что матрицу энергии, так же как и матрицу, дающую число частиц, можно представить в диагональной форме. Задача сводится теперь к вычислению диагональных матричных элементов

$$E = (E, N | \mathcal{H} | E, N).$$

Поскольку $(N | \Psi | N')$, согласно (29.2), не обращается в нуль только при $N' = N + 1$, то для $\Psi(q)$ и $\Psi^+(q)$ получим следующие матричные представления:

$$\Psi(q) = \begin{vmatrix} 0 & (0 | \Psi(q) | 1) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & (1 | \Psi(q) | 2) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & (2 | \Psi(q) | 3) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \quad (29.6)$$

$$\Psi^+(q) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ (1 | \Psi^+(q) | 0) & 0 & 0 & \dots \\ 0 & (2 | \Psi^+(q) | 1) & 0 & \dots \\ 0 & 0 & (3 | \Psi^+(q) | 2) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (29.7)$$

Элементы этих матриц также являются операторами, причем $(N-1 | \Psi(q) | N)$ представляет собой оператор, который переводит собственную функцию от N переменных q_1, q_2, \dots, q_N в

собственную функцию от $N-1$ переменных q_1, q_2, \dots, q_{N-1} и параметра q , а $(N | \Psi^+(q) | N-1)$ является оператором, который превращает функцию от $N-1$ переменных q_1, q_2, \dots, q_{N-1} в функцию от N переменных q_1, q_2, \dots, q_N и параметра q .

Можно показать, что посредством выражений

$$(N-1 | \Psi(q) | N) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \sqrt{N} \Psi(q, q_1, q_2, \dots, q_{N-1}), \quad (29.8)$$

$$\begin{aligned} (N | \Psi^+(q) | N-1) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{N-1}) = \\ = \frac{1}{\sqrt{N}} [\delta(q_1 - q) \Psi(q_2, q_3, \dots, q_N) + x \delta(q_2 - q) \Psi(q_1, q_3, \dots, q_N) + \\ + x^2 \delta(q_3 - q) \Psi(q_1, q_2, q_4, \dots, q_N) + \dots \\ \dots + x^{N-1} \delta(q_N - q) \Psi(q_1, q_2, \dots, q_{N-1})], \quad (29.9) \end{aligned}$$

где x для случая Бозе—Эйнштейна равно $+1$, а для случая Ферми—Дирака равно -1 , можно удовлетворить как перестановочным соотношениям, так и условиям симметрии.

Если вместо $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ взять собственную функцию $\Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N)$, соответствующую энергии E , и предположить, что между частицами существует кулоновское взаимодействие, т. е.

$$G(q_j, q_k) = \frac{e_0^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|},$$

то получим, что

$$\begin{aligned} E = N \int \int \dots \int \Psi_E^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \mathbf{H}(q_i) \times \\ \times \Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N) dq_1 dq_2 \dots dq_N + \\ + \frac{1}{2} N(N-1) e_0^2 \int \int \dots \int \frac{|\Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N)|^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} dq_1 dq_2 \dots dq_N, \\ (j \neq k), \quad (29.10) \end{aligned}$$

где в первом члене в $\mathbf{H}(q_i)$ можно взять для q_i любое значение q , например q_1 , а во втором члене для \mathbf{r}_j и \mathbf{r}_k — координаты двух любых частиц, например \mathbf{r}_1 для \mathbf{r}_j и \mathbf{r}_2 для \mathbf{r}_k . Интегрирование в обоих членах должно распространяться по $4N$ -мерному конфигурационному пространству (q_1, q_2, \dots, q_N) .

Результаты, полученные нами в предыдущих параграфах, справедливы как для случая Бозе—Эйнштейна, так и для случая Ферми—Дирака. Мы ограничимся теперь только случаем Ферми—Дирака и возьмем для собственной функции $\Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N)$ приближенное выражение, составив $\Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N)$ из соб-

ственных функций $\varphi_i(q)$ для отдельных частиц. Из вполне антисимметричного выражения

$$\Psi_E(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (29.11)$$

получим

$$E = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(q) \mathbf{H}(q) \varphi_i(q) dq + \\ + \frac{1}{2} e_0^2 \int \frac{\rho(q, q) \rho(q', q') - |\rho(q, q')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dq dq', \quad (29.12)$$

где

$$\rho(q, q') = (E, N | \Psi^+(q) \Psi(q') | E, N).$$

Из (29.8) и (29.9) следует, что $\rho(q, q)$ представляет собой плотность частиц в области q и, следовательно, является обычной функцией, а не матрицей; причем под координатой q попрежнему следует понимать точку пространства, определяемую вектором \mathbf{r} , для которой задано направление спина. Следовательно, находим

$$\rho(q, q) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(q)|^2.$$

Для плотности перехода, которая также является обычной функцией, получим

$$\rho(q, q') = \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(q) \varphi_i(q').$$

Если $\mathbf{H}(q)$ отождествить с оператором Гамильтона, который описывает поведение электронов в поле ядра, то выражение для энергии (29.12) совпадает с полученным выше выражением (14.18) для энергии электронов атома. Чисто формальное различие получается при этом вследствие того, что в выражении (29.12), в противоположность выражению (14.18), не делалось различия между двумя группами электронов с различными ориентациями спинов.

§ 30. Обсуждение полученных результатов

Перейдем теперь к обсуждению метода вторичного квантования. Квантование волновых функций вводится с помощью уравнений (27.29), (27.30) и соответственно (28.37), (28.38) и приводит

к перестановочным соотношениям (27.24) — (27.26) и (28.33) — (28.35), существующим между операторами \mathbf{b} и соответственно между операторами \mathbf{a} . Эти перестановочные соотношения аналогичны перестановочным соотношениям (27.32) — (27.34) или (28.39) — (28.41) для квантованных волновых функций. Смысл перестановочных соотношений для операторов \mathbf{b} в случае Бозе—Эйнштейна состоит, очевидно, в том, что собственные колебания волнового поля рассматриваются как собственные колебания квантованных гармонических осцилляторов. Однако если в случае Бозе—Эйнштейна можно дать наглядную интерпретацию вторичного квантования, то для частиц, подчиняющихся статистике Ферми—Дирака, это оказывается невозможным, поскольку перестановочные соотношения, существующие здесь между операторами \mathbf{a} , не имеют аналогов в обычной квантовой механике.

Сущность метода вторичного квантования можно очень хорошо вскрыть путем сопоставления полученных результатов с теми результатами, которые дает обычная квантовая механика. В обычной квантовой механике для собственных функций Ψ имеет место разложение

$$\Psi = \sum_k c_k e^{-iE_k t/\hbar} \Phi_k,$$

где квадраты коэффициентов c_k , т. е. $|c_k|^2$, определяют вероятность того, что система в состоянии Φ_k будет обладать энергией E_k . Этот ряд для Ψ соответствует в случае метода вторичного квантования ряду (27.29) или (28.37), где коэффициентами разложения являются операторы \mathbf{b} и соответственно операторы \mathbf{a} . Согласно (27.21) и (28.30), выражения $\mathbf{b}_k^+ \mathbf{b}_k$ и соответственно $\mathbf{a}_k^+ \mathbf{a}_k$ дают число частиц в k -м состоянии, которое мы представили посредством матрицы n_k . Эта матрица в случае Бозе—Эйнштейна имеет собственные значения, равные 0, 1, 2, ..., а в случае Ферми—Дирака—только два значения, равные соответственно 0 и 1.

В обыкновенной квантовой механике $|\varphi(q)|^2$ представляет собой вероятность того, что данная частица находится в точке q , понимая под q точку пространства $\mathbf{r}(x, y, z)$ с заданным направлением спина. В методе вторичного квантования—в чем легко убедиться—матрица $\mathbf{n}(q) = \Psi^+(q) \Psi(q)$ имеет значение матрицы плотности частиц в точке q . Если выполнить интегрирование по объему v , то получится новая матрица

$$N_v = \int_v \mathbf{n}(q) dq$$

с собственными значениями 0, 1, 2, ... Эти собственные значения представляют собой число частиц в объеме v .

В обычной квантовой механике вероятность нахождения частицы в произвольной точке пространства равна единице, т. е.

$$\int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) dq = \sum_k |c_k|^2 = 1,$$

причем интегрирование должно распространяться по всему пространству.

Метод вторичного квантования дает несколько иной результат: в том случае, когда интегрирование также распространяется по всему пространству, получим

$$\int \Psi^+(q) \Psi(q) dq \left\{ \begin{array}{l} \sum_k b_k^+ b_k = N, \\ \sum_k a_k^+ a_k = N, \end{array} \right.$$

где матрица N представляет полное число частиц.

Для того случая, когда частицы не взаимодействуют друг с другом, в обычной квантовой механике для среднего значения энергии \bar{E} получается следующее выражение:

$$\bar{E} = \int \Psi^*(q, t) H(q) \Psi(q, t) dq = \sum_k |c_k|^2 E_k.$$

В том же самом случае (т. е. для $G \equiv 0$) метод вторичного квантования дает

$$E = \int \Psi^+(q) H(q) \Psi(q) dq = \sum_k n_k \varepsilon^{(k)},$$

где E представляет собой полную энергию частиц. В отличие от квантованного электромагнитного поля излучения здесь нет нулевой энергии, что, очевидно, объясняется тем, что уравнение Шредингера является комплексным в противоположность уравнениям Максвелла для электромагнитного поля.

Вследствие перестановочных соотношений собственные значения матриц n_k , N_b и N оказываются целыми числами. Таким образом, теория приводит к представлению о неделимых частицах, которые могут участвовать в явлениях только в целочисленных количествах. Следует, однако, заметить, что n_k , N_b и N как матрицы отнюдь не всегда могут иметь определенные собственные значения. Если, например, измерять N_b , то в результате всегда получится целое число, но если измерить некоторую величину, которая не коммутирует с N_b , то корпускулярная природа системы может быть совершенно утрачена. Поскольку в методе вторичного квантования N является не числом, а представляет

собой матрицу с любыми целыми собственными значениями $0, 1, 2, 3, \dots$, то при известных условиях матрица N также может стать неопределенной; поэтому имеется возможность рассматривать процессы возникновения и уничтожения частиц. В этом смысле метод вторичного квантования представляет дальнейшее развитие обычной квантовой механики.

Возникает также вопрос, может ли быть непосредственно измерено волновое поле Ψ подобно электромагнитному полю E, H . Для случая Бозе—Эйнштейна, согласно Пайерлсу, это оказывается принципиально возможным. Однако вследствие того, что Ψ и N не коммутируют между собой, это измерение может быть выполнено только в том случае, когда N становится неопределенной вследствие измерения Ψ . В случае Ферми—Дирака из перестановочных соотношений следует, что измерение поля Ψ оказывается принципиально невозможным¹⁾.

¹⁾ Это связано с тем, что число N принимает здесь только два значения, а поэтому ему может отвечать лишь неопределенность $\Delta N \sim 1$. (Прим. ред.)

ЧАСТЬ II

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ

Глава VII

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 31. Вариационное уравнение

Совершенно аналогично тому, как уравнения движения классической механики являются дифференциальными уравнениями Эйлера – Лагранжа для вариационного уравнения Гамильтона, так и основное уравнение квантовой механики (уравнение Шредингера) является дифференциальным уравнением Эйлера – Лагранжа для некоторого вариационного уравнения. Это уравнение для системы, состоящей из N частиц, можно написать, согласно Шредингеру, в следующем виде:

$$\delta \int L d\tau = 0, \quad (31.1)$$

где

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial y_i} \frac{\partial \psi}{\partial y_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial z_i} \frac{\partial \psi}{\partial z_i} \right) + U \psi^* \psi, \quad (31.2)$$

а волновая функция ψ должна удовлетворять следующему дополнительному условию:

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1. \quad (31.3)$$

Здесь через m_i обозначена масса i -й частицы, а через U — потенциальная энергия системы.

С помощью множителя Лагранжа — E можно учесть дополнительное условие для ψ , написав вариационное уравнение в следующей форме:

$$\delta \int (L - E \psi^* \psi) d\tau = 0, \quad (31.4)$$

откуда после выполнения вариации и последующего интегрирования по частям получается уравнение Шредингера

$$\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \psi + (E - U) \psi = 0, \quad (31.5)$$

где Δ_i — оператор Лапласа для i -й частицы. Отсюда сразу же можно видеть, что E , т. е. множитель Лагранжа, взятый с обратным знаком, есть энергия системы.

Если обозначить через H оператор Гамильтона системы, то уравнение Шредингера (31.5) можно написать в форме

$$H\psi = E\psi, \quad (31.6)$$

откуда получается следующее выражение для энергии:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (31.7)$$

Так как, далее, с помощью интегрирования по частям можно легко показать, что

$$\int L d\tau = \int \psi^* H \psi d\tau, \quad (31.8)$$

то для E получим

$$E = \frac{\int L d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (31.9)$$

Если учесть вариационное уравнение, то отсюда следует, что собственные значения энергии уравнения (36.1) отвечают экстремумам, причем, можно показать, что эти экстремумы являются минимумами (31.9). Таким образом, энергии системы в основном состоянии соответствует наименьшее значение энергии из всех ее минимальных значений, т. е. абсолютный минимум. Отсюда следует, что в основном состоянии система обладает наименьшей возможной энергией¹⁾.

Из соотношения (31.8) следует далее, что вариационному принципу можно придать еще и такой вид:

$$\delta \int \psi^* (H - E) \psi d\tau = 0. \quad (31.10)$$

¹⁾ Для возбужденных состояний, кроме условия нормировки (31.3), необходимо еще накладывать условие ортогональности к волновым функциям основного и более низких состояний. Поэтому основному состоянию отвечает наименьшее число условий, наложенных на ψ . Это и приводит к утверждению автора. (Прим. ред.)

Таким образом, минимум выражения (31.7) также соответствует собственным значениям энергии уравнения (31.6).

Если ψ нормировано к единице, то знаменатель в выражениях (31.7) и (31.9) оказывается равным единице и может быть поэтому опущен.

§ 32. Общие соображения для выбора вариационного уравнения и несколько простых примеров

С помощью вариационного уравнения можно найти собственное значение и собственную функцию системы, находящейся в заданном квантовом состоянии, для чего следует определить ту волновую функцию, которая удовлетворяет граничным условиям, условию ортогональности и дает минимум энергии

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \frac{\int L d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}. \quad (32.1)$$

Из существования минимума энергии следует, что имеются последовательности допустимых функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ (т. е. функций, удовлетворяющих граничным условиям и условиям ортогональности), для которых предел соответствующих значений энергий $E_1, E_2, \dots, E_n, \dots$, найденных из (32.1), совпадает с минимальным значением энергии. Такая последовательность функций называется минимизирующей. Сущность применяемых в дальнейшем методов решения вариационной задачи состоит в том, что решение получается с помощью подобной минимизирующей последовательности путем предельного перехода.

Таким образом, наша задача состоит прежде всего в нахождении минимизирующей последовательности, что можно сделать, выбрав для ψ последовательность функций, которая содержит некоторое число неизвестных вначале параметров $\alpha, \beta, \gamma, \dots$. Эти параметры определяются на основании того требования, что энергия как функция этих параметров должна быть минимальной. Тем самым рассматриваемая проблема сводится к обычной задаче на отыскание минимума, а определение параметров может быть сделано при помощи системы уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \beta} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial \gamma} = 0, \quad \dots \quad (32.2)$$

Число параметров определяется степенью приближения.

Для того чтобы получить наиболее быструю сходимость, необходимо выбрать последовательность функций таким образом, чтобы отдельные функции при обращении энергии в минимум как можно лучше соответствовали точному решению. Хотя это решение вначале и неизвестно, тем не менее общий ход точной собственной функции по большей части может быть задан,

что в большинстве случаев позволяет сделать соответствующий выбор. При удачном выборе функций можно получить уже при помощи первых функций последовательности с незначительным числом вариационных параметров достаточно хорошее приближение для собственного значения и собственной функции.

При этом необходимо упомянуть, что значения энергии, соответствующие некоторой минимизирующей последовательности, приближаются к точному значению энергии значительно быстрее, чем минимизирующая последовательность приближается к точной собственной функции. Более подробное исследование показывает, что эта последовательность не обязательно должна быть сходящейся относительно точных собственных функций даже в том случае, когда существование решения является несомненным. Мы, однако, можем избежать подобных трудностей, поскольку, как это уже было упомянуто, общий ход искомой собственной функции почти всегда довольно хорошо известен, что позволяет составить такую минимизирующую последовательность, при которой была бы обеспечена сходимости относительно точной собственной функции.

В заключение следует также заметить, что успех метода зависит в конечном счете от того, насколько удачно выбрана минимизирующая последовательность, которая должна соответствовать данной конкретной задаче. В случае удачного выбора основного выражения мы часто можем удовлетвориться первым членом последовательности. Поэтому в дальнейшем мы будем по большей части брать для собственной функции не минимизирующую последовательность, а отдельную функцию, рассматривая ее как первый член такой последовательности. Путем соответствующего дополнения этого основного выражения можно получить следующие члены минимизирующей последовательности. При определении энергии и собственной функции электронов свободных атомов оказывается целесообразным составить выражение для собственной функции из собственных водородных функций с несколькими неизвестными вначале параметрами. При этом следует обратить внимание на то, что собственные функции должны удовлетворять условиям ортогональности (1.6), вследствие чего собственная функция некоторого возбужденного термина должна быть ортогональна собственной функции нижележащих термов. Это обстоятельство следует учесть в выражении для собственной функции возбужденного термина. Часто случается, что упомянутые условия ортогональности выполняются автоматически, вследствие свойства симметрии собственных функций или ортогональности зависимых от угла частей собственных функций.

Сказанное проще всего можно пояснить на нескольких примерах. В качестве первого примера мы рассмотрим основное

состояние атома водорода. В этом случае мы будем иметь дело с задачей, точное решение которой было уже найдено методами квантовой механики, причем оказывается, что с помощью вариационного метода при соответствующем выборе основного выражения для известной теперь заранее собственной функции также весьма просто получается точное решение.

Собственную функцию, которая в рассматриваемом случае не зависит от угла, можно задать в следующем виде:

$$\psi_1 = A e^{-\alpha r/a_0},$$

где A — нормировочный множитель, α — вариационный параметр а r — расстояние от ядра. Из условия нормировки

$$\int \psi_1^* \psi_1 dv = 4\pi A^2 \int_0^\infty e^{-2\alpha r/a_0} r^2 dr = 1$$

находим

$$A = \left(\frac{\alpha^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}.$$

Поскольку ψ_1 нормировано, то знаменатель в (32.1) оказывается равным единице, и тогда на основании первого равенства (32.1) получается следующее выражение для энергии:

$$E = \int \psi_1^* \mathbf{H} \psi_1 dv, \quad (32.3)$$

где

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U.$$

Здесь через Δ обозначен оператор Лапласа, а через U — потенциальная энергия электрона. После подстановки этого выражения для \mathbf{H} в (32.3) выражение для E распадается на две части. Часть, которая содержит $-(\hbar^2/2m_0)\Delta$, соответствует кинетической энергии $E_{\text{кин.}}$, а та часть, которая содержит U — потенциальной энергии $E_{\text{пот.}}$ электрона.

Так как $U = -e_0^2/r$, то для $E_{\text{пот.}}$ после несложных вычислений получим

$$E_{\text{пот.}} = \int \psi_1^* U \psi_1 dv = -\frac{4e_0^2 a^3}{a_0^3} \int_0^\infty e^{-2\alpha r/a_0} r dr = -\alpha \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Определение $E_{\text{кин.}}$ производится следующим образом. В сферических координатах

$$\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}. \quad (32.4)$$

Так как ψ_1 зависит только от r , то

$$\begin{aligned} E_{\text{кин.}} &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \int \psi_1^* \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_1}{dr} \right) dv = \\ &= -2\pi e_0^2 a_0 \int_0^\infty \psi_1^* \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi_1}{dr} \right) dr. \end{aligned} \quad (32.5)$$

Отсюда после интегрирования по частям находим

$$E_{\text{кин.}} = 2\pi e_0^2 a_0 \int_0^\infty \left(\frac{d\psi_1}{dr} \right)^2 r^2 dr = \frac{2e_0^2 a_0^5}{a_0^4} \int_0^\infty e^{-2\alpha r/a_0} r^2 dr = \frac{1}{2} \alpha^2 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (32.6)$$

Тогда для полной энергии как функции α получим

$$E = E_{\text{кин.}} + E_{\text{пот.}} = \left(\frac{1}{2} \alpha^2 - \alpha \right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (32.7)$$

Вариационный параметр α определяется из условия минимума

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = (\alpha - 1) \frac{e_0^2}{a_0} = 0,$$

откуда для α получается значение

$$\alpha_0 = 1.$$

Следовательно,

$$E = -\frac{1}{2} \frac{e_0^2}{a_0} \quad \text{и} \quad \psi_1 = \left(\frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-r/a_0},$$

что находится в хорошем согласии с результатами, полученными в § 2 с помощью квантовой теории водородного атома для состояния $n=1$, $l=0$.

В качестве следующего примера мы рассмотрим возбужденное состояние $2s$ водородного атома, для которого собственная функция также не зависит от угловых переменных. При составлении выражения для собственной функции этого состояния следует позаботиться о том, чтобы она была ортогональна собственной функции основного состояния. Это может быть достигнуто с помощью выражения

$$\psi_2 = B \left(1 - x \frac{r}{a_0} \right) e^{-\beta r/a_0},$$

из которого вместе с условием ортогональности

$$\int \psi_1^* \psi_2 dv = \int_0^\infty A e^{-\alpha_0 r/a_0} B \left(1 - x \frac{r}{a_0} \right) e^{-\beta r/a_0} 4\pi r^2 dr = 0$$

получается значение для x ¹⁾

$$x = \frac{1}{3} (\alpha_0 + \beta). \quad (32.8)$$

¹⁾ Мы не положили здесь сразу же $\alpha_0 = 1$ для того, чтобы подчеркнуть аналогию с подобным же расчетом, выполненным в § 36 для лития.

Через B здесь попрежнему обозначен нормировочный множитель, для которого из условия нормировки получается следующее выражение:

$$B = \left[\frac{3^{3/5}}{\pi a_0^3 (a_0^2 - a_0 \beta + \beta^2)} \right]^{1/2}.$$

β представляет собой вариационный параметр.

Теперь так же, как и в первом примере, найдем

$$E_{\text{пот.}} = \left(-\frac{1}{2} \beta + \frac{1}{2} \beta^2 \frac{a_0 - 2\beta}{a_0^2 - a_0 \beta + \beta^2} \right) \frac{e_0^2}{a_0},$$

$$E_{\text{кин.}} = \left(\frac{1}{6} \beta^2 + \frac{\beta^4}{a_0^2 - a_0 \beta + \beta^2} \right) \frac{e_0^2}{a_0},$$

а после подстановки значения $a_0 = 1$ имеем

$$E = E_{\text{пот.}} + E_{\text{кин.}} = \left(-\frac{1}{2} \beta + \frac{7}{6} \beta^2 - \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{\beta^2 - \beta + 1} \right) \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Из условия минимума E следует, что $\beta = 1/2$, и окончательное выражение для E принимает, таким образом, следующий вид:

$$E = -\frac{1}{8} \frac{e_0^2}{a_0} = -\frac{1}{2} \frac{1}{2^2} \frac{e_0^2}{a_0} \quad \text{и} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} \right) e^{-r/(2a_0)}.$$

Это выражение также находится в хорошем согласии с полученным в § 2 результатом для квантового состояния с $n=2$, $l=0$. Хорошее совпадение в обоих рассмотренных здесь случаях объясняется тем, что мы каждый раз выбирали выражение для ψ в такой форме, которая позволяет легко найти точную собственную функцию путем соответствующего выбора вариационного параметра.

Относительно выбора приближенных функций следует также заметить, что, например, при рассмотрении состояния $2p$ водородного атома собственную функцию необходимо было бы задать в форме

$$\psi = C e^{-\gamma r/a_0} Y_{10},$$

где Y_{10} обозначает упомянутую в § 2 сферическую функцию. Эта собственная функция должна быть также ортогональна собственной функции основного состояния $1s$, что автоматически выполняется вследствие соотношений ортогональности, существующих между сферическими функциями.

В заключение сделанного нами общего рассмотрения следует заметить, что энергия, найденная с помощью вариационного уравнения для основного состояния системы, никогда не может быть меньше точного значения. Для возбужденных состояний это также справедливо, поскольку собственная функция возбужденного состояния ортогональна собственной функции состояния

с меньшей энергией. Если же, однако, указанное здесь условие ортогональности не выполняется, то энергия возбужденного состояния может оказаться меньше соответствующего точного значения. Последнее в конечном счете объясняется тем, что при невыполнении условий ортогональности электрон не обязательно должен оставаться в предписанном ему квантовом состоянии, а получает возможность перейти в более низкое состояние.

§ 33. Важнейшие методы решения квантовых вариационных задач

В дальнейшем мы займемся важнейшими общими методами, предназначенными для решения квантовомеханических вариационных задач. Сначала будет рассмотрен метод Ритца, который во многих случаях дает весьма хорошие результаты, затем — метод растяжения координат, основанный на вариации масштаба координат, и, наконец, метод Хиллерааса (специально предназначенный для исследования проблемы гелия), который по существу представляет комбинацию двух первых методов.

Метод Ритца. Метод Ритца [37] исходит из полной системы допустимых функций $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$, которая построена таким образом, что для каждой функции ψ может быть образована линейная комбинация $\psi^{(k)} = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_k f_k$, для которой значение E сколь угодно мало отличается от значения, вычисленного с помощью ψ . Определяя параметры c_j из условия минимума энергии, можно составить из $\psi^{(k)}$ минимизирующую последовательность, а затем путем предельного перехода получить решение задачи. Таким образом, метод Ритца заключается в определении бесконечно большого числа коэффициентов бесконечного ряда $c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_k f_k + \dots$. При этом для сходимости решающим является выбор системы функций.

Для того чтобы получить наиболее быструю сходимость, в квантовой механике поступают следующим образом. Берется некоторая, не обязательно полная, система функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, удовлетворяющих граничным условиям и по возможности наилучшим образом соответствующих сущности задачи. Из них составляется для собственной функции линейная комбинация

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i, \quad (33.1)$$

в которой вариационные параметры c_i определяются из условий минимума энергии. При соответствующем выборе основных функций ψ_i в большинстве случаев уже при помощи подобной исходной формулы получается достаточно хорошее приближение.

Покажем теперь, каким образом производится определение вариационных параметров и энергии. При помощи (33.1) из первой формы выражения (32.1) получим

$$E = \frac{\sum_{i,k} c_i^* c_k H_{ik}}{\sum_{i,k} c_i^* c_k S_{ik}}, \quad (33.2)$$

где

$$H_{ik} = \int \psi_i^* H \psi_k d\tau \quad \text{и} \quad S_{ik} = \int \psi_i^* \psi_k d\tau. \quad (33.3)$$

Величина S_{ik} в общем случае отлична от 0, поскольку собственные функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, как правило, не ортогональны. Из определений следует, что

$$H_{ik} = H_{ki}^* \quad \text{и} \quad S_{ik} = S_{ki}^*. \quad (33.4)$$

Если мы напишем (33.2) в форме

$$E \sum_{i,k} c_i^* c_k S_{ik} = \sum_{i,k} c_i^* c_k H_{ik}, \quad (33.5)$$

то получим путем дифференцирования по c_i^* систему уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} \sum_{i,k} c_i^* c_k S_{ik} + E \sum_k c_k S_{ik} = \sum_k c_k H_{ik} \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (33.6)$$

Условие минимума энергии равнозначно уравнениям

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad (33.7)$$

$$(i=1, 2, \dots, n).$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_i^*} = 0. \quad (33.8)$$

Из равенства (33.6) с учетом (33.8) получается следующая система уравнений:

$$E \sum_k c_k S_{ik} = \sum_k c_k H_{ik} \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (33.9)$$

из которой определяются коэффициенты c_k . Путем дифференцирования (33.5) по c_i с учетом (33.7) получим для c_k^* систему уравнений

$$E \sum_k c_k^* S_{ki} = \sum_k c_k^* H_{ki} \quad (i=1, 2, \dots, n), \quad (33.10)$$

которая в силу (33.4) оказывается комплексно-сопряженной системе (33.9). При этом обе системы уравнений можно написать в следующей форме:

$$\sum_k c_k (H_{ik} - S_{ik} E) = 0 \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (33.11)$$

Для того чтобы эта система имела нетривиальное решение, необходимо, чтобы определитель системы был равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11} E & H_{12} - S_{12} E & \dots & H_{1n} - S_{1n} E \\ H_{21} - S_{21} E & H_{22} - S_{22} E & \dots & H_{2n} - S_{2n} E \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} - S_{n1} E & H_{n2} - S_{n2} E & \dots & H_{nn} - S_{nn} E \end{vmatrix} = 0. \quad (33.12)$$

Уравнение (33.12) представляет собой уравнение n -й степени относительно E и имеет поэтому n корней. Наименьший корень приближенно равен энергии наиболее низкого состояния, тогда как остальные корни соответствуют приближенно энергиям более высоких состояний, причем приближение для последних оказывается, вообще говоря, худшим, чем для наименьшего корня. После подстановки собственного значения энергии в систему уравнений (33.11) могут быть найдены коэффициенты c_i , посредством которых определяется собственная функция рассматриваемого состояния.

Мы видим, что описанный метод практически соответствует теории возмущений для случая вырожденных состояний (см. § 4). Следует, однако, указать на имеющееся здесь некоторое различие в основных предпосылках. Именно, в то время как в случае применения теории возмущений к вырожденной системе собственные функции ψ_i , из которых составлено ψ , принадлежали одному и тому же собственному значению, в рассмотренном нами случае подобное предположение относительно ψ_i не делается.

Метод растяжения координат. При рассмотрении задачи об атоме взаимодействие электронов можно в большинстве случаев трактовать как относительно малое возмущение, что позволяет найти хорошее приближенное решение, если использовать для этого в высшей степени простой метод, который исходит из невозмущенной собственной функции и заключается в растяжении масштаба координат [38]¹⁾. Для обоснования этого метода применительно к случаю основного состояния (которым мы здесь исключительно и ограничимся) разложим оператор Гамильтона атома следующим образом:

$$H(\mathbf{r}) = T(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}). \quad (33.13)$$

Отдельные слагаемые имеют здесь следующее значение: T — кинетическая энергия, U — потенциальная энергия, обусловленная взаимодействием ядра с электронами, u — потенциальная энер-

¹⁾ Аналогичный метод был значительно раньше использован Хилле-раасом для решения проблемы гелия [39, 40].

гия, возникающая вследствие взаимодействия электронов. Таким образом,

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right),$$

$$U(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze_i^2}{|\mathbf{r}_i|},$$

$$u(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N \frac{e_j^2 e_k^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|},$$

где Z —атомный номер, N —число электронов, а через \mathbf{r}_i (x_i, y_i, z_i) обозначен радиус-вектор i -го электрона; штрих около знака суммы обозначает, что члены $j=k$ должны быть исключены. Сокращенное обозначение $\mathbf{T}(\mathbf{r})$ введено здесь вместо $\mathbf{T}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. Из определения этих выражений можно непосредственно видеть, что справедливы следующие соотношения:

$$\mathbf{T}\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) = \lambda^2 \mathbf{T}(\mathbf{r}), \quad (33.14)$$

$$U\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) = \lambda U(\mathbf{r}), \quad (33.15)$$

$$u\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) = \lambda u(\mathbf{r}). \quad (33.16)$$

Предположим теперь, что невозмущенная задача, которой соответствует оператор Гамильтона $\mathbf{H}_0 = \mathbf{T} + U$, решена для основного состояния. Пусть энергия и нормированная к единице собственная функция основного состояния будут E_0 и $\psi_0(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} попрежнему стоит вместо $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$. Для определения энергии E в основном состоянии возмущенной системы зададим нормированную к единице собственную функцию ψ для этого состояния в следующей форме:

$$\psi = \lambda^{3N/2} \psi_0(\lambda \mathbf{r}), \quad (33.17)$$

где мы рассматриваем коэффициент растяжения λ как вариационный параметр; множитель $\lambda^{3N/2}$ перед ψ_0 появляется вследствие нормировки ψ к единице в $3N$ -мерном конфигурационном пространстве. λ определяется из условия минимума

$$\begin{aligned} E &= \int \psi^* [\mathbf{T}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r})] \psi d\tau = \\ &= \int \psi_0^*(\lambda \mathbf{r}) [\mathbf{T}(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r})] \psi_0(\lambda \mathbf{r}) d(\lambda \tau) = \\ &= \int \psi_0^*(\mathbf{r}) \left[\mathbf{T}\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) + U\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) + u\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) \right] \psi_0(\mathbf{r}) d\tau, \end{aligned}$$

где интегрирование должно быть распространено на $3N$ -мерное конфигурационное пространство. С помощью соотношений (33.14) — (33.16) можно написать E в следующей форме:

$$E = \lambda^2 \int \psi_0^*(\mathbf{r}) \mathbf{T}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau + \lambda \int \psi_0^*(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau + \lambda \int \psi_0^*(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\tau.$$

Здесь первый интеграл в правой части представляет кинетическую энергию $E_0^{\text{кин.}}$, второй интеграл — потенциальную энергию $E_0^{\text{пот.}}$ невозмущенной системы, а третий интеграл — энергию возмущения ε в первом приближении. Таким образом,

$$E = \lambda^2 E_0^{\text{кин.}} + \lambda E_0^{\text{пот.}} + \lambda \varepsilon.$$

Так как, далее, согласно теореме вириала, $E_0^{\text{кин.}} = -E_0$ и $E_0^{\text{пот.}} = 2E_0$, то E можно представить в следующем виде:

$$E = -\lambda^2 E_0 + \lambda (2E_0 + \varepsilon).$$

С помощью этого выражения получим из условия минимума для E

$$\lambda_0 = \frac{2E_0 + \varepsilon}{2E_0} = 1 + \frac{\varepsilon}{2E_0}. \quad (33.18)$$

Воспользовавшись этим значением λ , найдем для минимума E

$$E = \lambda_0^2 E_0 = E_0 + \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{4E_0}. \quad (33.19)$$

Таким образом, выражение для энергии содержит вместе с невозмущенной энергией и энергией возмущения в первом приближении также поправку $\varepsilon^2/4E_0$ второго порядка малости. Собственная функция получается путем подстановки λ_0 в выражение (33.17).

Применение этого метода не ограничивается одним только случаем атома и может быть распространено на все системы, для которых оператор Гамильтона распадается на составляющие \mathbf{T} , U и u , удовлетворяющие условиям (33.14) — (33.16).

Метод Хиллерааса. Для решения задачи гелия Хиллераас [39, 40] разработал в высшей степени удобный метод, который представляет комбинацию двух рассмотренных выше методов. Выбрав соответствующим образом функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i \dots$, Хиллераас составил для собственной функции атома гелия следующее исходное выражение:

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i(kr_1, kr_2, kr_{12}),$$

где через r_1 и r_2 обозначены расстояния обоих электронов от ядра, а через r_{12} — расстояние между электронами; коэффициент

растяжения k и коэффициенты c_i являются вариационными параметрами, которые определяются из условия минимума энергии. При этом оказывается целесообразным ввести координаты $s=r_1+r_2$, $t=r_1-r_2$ и $u=r_{12}$; тогда, учитывая, что в рассматриваемом случае функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i \dots$ содержат один и тот же множитель, можно написать собственную функцию в форме

$$\psi = e^{-ks/2} F(ks, kt, ku); \quad (33.20)$$

здесь через $F(s, t, u)$ обозначен полином от s, t, u . Мы ограничимся приведенными здесь общими положениями. Весьма подробное изложение метода Хиллерааса будет сделано нами в следующем параграфе при рассмотрении задачи о гелии.

2. АТОМ

§ 34. Основное состояние атома гелия и подобных гелию ионов

Одним из наиболее изящных и успешных применений вариационного метода является принадлежащее Хиллераасу [39—44]¹⁾ рассмотрение атома гелия и подобных гелию ионов. Метод Хиллерааса, будучи развит в дальнейшем применительно к основному состоянию, дает такое решение проблемы гелия, которое находится в полном согласии с экспериментальными данными. Первое приближение, развитое Хиллераасом для основного состояния, является специальным случаем общего метода растяжения координат, изложенного в предыдущем параграфе. Однако, для того чтобы составить себе общее представление о методе Хиллерааса в целом, мы не будем пользоваться полученными выше результатами, а рассмотрим также и первое приближение в первоначальной форме, данной Хиллераасом.

Основное состояние атома гелия является состоянием 1^1S , в котором оба электрона находятся в состоянии $1s$ с антипараллельными спинами. Собственная функция этого состояния не зависит от углов и в первом приближении (т. е. при учете только одного вариационного параметра) может быть написана в виде простого произведения

$$\psi = \psi_1(r_1) \psi_1(r_2), \quad (34.1)$$

где ψ_1 представляет собой собственную функцию состояния $1s$, зависящую только от координат, а через r_1 и r_2 обозначены расстояния обоих электронов от ядра. Хиллераас, по аналогии с соответствующей собственной водородной функцией, представляет ψ_1 в виде

$$\psi_1(r) = Ae^{-\lambda r/a_0}. \quad (34.2)$$

¹⁾ См. также [45].

Здесь через λ обозначен вариационный параметр, а через A — нормировочный множитель, для которого из условия нормировки получается следующее выражение:

$$A = \left(\frac{\lambda^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2}.$$

Оператор Гамильтона H системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze_0^2}{r_1} - \frac{Ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}} = \\ &= -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze_0^2}{r_1} - \frac{Ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}}, \end{aligned}$$

где Δ_1 и Δ_2 — операторы Лапласа, относящиеся соответственно к первому и ко второму электронам, Z — порядковое число, а r_{12} — расстояние между обоими электронами.

Для энергии системы с учетом нормировки ψ получим

$$E = \int \psi^* H \psi \, d\tau;$$

интегрирование здесь должно быть распространено по шестимерному конфигурационному пространству. При этом E распадается на три части, а именно: кинетическую энергию E_K электронов, электростатическую энергию E_C взаимодействия ядра, имеющего заряд Ze_0 , с электронами и, наконец, электростатическую энергию E_W взаимодействия электронов. Для указанных составляющих энергии с помощью упомянутой выше собственной функции ψ и после несложных вычислений находим

$$E_K = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \iint \psi_1^*(r_1) \psi_1^*(r_2) (\Delta_1 + \Delta_2) \psi_1(r_1) \psi_1(r_2) \, dv_1 \, dv_2 = \lambda^2 \frac{e_0^2}{a_0},$$

$$E_C = -\iint \left(\frac{Ze_0^2}{r_1} + \frac{Ze_0^2}{r_2} \right) \psi_1^2(r_1) \psi_1^2(r_2) \, dv_1 \, dv_2 = -2Z\lambda \frac{e_0^2}{a_0},$$

$$E_W = \iint \frac{e_0^2}{r_{12}} \psi_1^2(r_1) \psi_1^2(r_2) \, dv_1 \, dv_2 = \frac{5}{8} \lambda \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Определение E_W может быть сделано совершенно так же, как и определение ϵ_{11} (см. § 12).

Выражение для полной энергии как функции λ будет, таким образом, иметь следующий вид:

$$E = E_K + E_C + E_W = \left[\lambda^2 - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) \lambda \right] \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Тогда из условий минимума E получим уравнение для определения λ :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left[2\lambda - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) \right] \frac{e_0^2}{a_0} = 0,$$

откуда

$$\lambda_0 = Z - \frac{5}{16}. \quad (34.3)$$

С помощью найденного значения λ_0 получим

$$E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \frac{e_0^2}{a_0} = -\left(Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}\right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.4)$$

После подстановки λ_0 в выражение (34.1) находят собственную функцию. Таким образом, мы определили в первом приближении энергию и собственную функцию для основного состояния. Если положить, что $Z = 2, 3, 4, 5, 6, \dots$, то E дает энергию, а ψ — собственную функцию для атома гелия и соответственно для ионов $\text{Li}^+, \text{Be}^{++}, \text{V}^{+++}, \text{C}^{++++}, \dots$

Для сравнения с опытными данными мы определим с помощью E (совершенно так же, как и в § 12) энергию ионизации J

$$J = \left(\frac{1}{2}Z^2 - \frac{5}{8}Z + \frac{25}{256}\right) \frac{e_0^2}{a_0} = \frac{1}{2} \left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0,1953125\right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.5)$$

Значения J , вычисленные по формуле (34.5), вместе со значениями, найденными экспериментальным путем, приведены в табл. 4. Для сравнения в этой таблице вместе с экспериментальными величинами даны также значения, рассчитанные с помощью теории возмущений, и значения, полученные ниже с помощью более высокого приближения вариационного метода. Как видно из сравнения, полученное здесь значение J на $25/256 = 0,09765625$ атомной единицы больше значения, полученного в § 12 с помощью теории возмущений, вследствие чего отклонение от экспериментальной величины, например энергии ионизации атома гелия, снижается примерно до одной трети первоначального расхождения. Таким образом, уже с помощью простых вариационных формул (34.1) и (34.2) достигается хорошее приближение.

В показателе собственной функции стоит коэффициент $Z - (5/16)$. Если бы мы не учитывали взаимодействие электронов, то коэффициент был бы равен Z . Отсюда можно видеть, что взаимодействие электронов обнаруживается в том, что заряд ядра понижается на $5/16$, вследствие чего на каждый из электронов вместо ядра с зарядом Ze_0 действует ядро с зарядом $[Z - (5/16)]e_0$. Такое уменьшение заряда ядра является следствием экранировки отрицательным зарядом электрона.

Как уже было упомянуто вначале, первое приближение Хиллерааса представляет собой частный случай рассмотренного в предыдущих параграфах общего метода растяжения координат, который легко позволяет получить найденные здесь результаты. Для того чтобы показать это, необходимо знать собственную

функцию ψ_0 и энергию E_0 для случая невозмущенной задачи (т. е. для атома с исчезающе малым взаимодействием электронов) и, кроме того, энергию возмущения ϵ , возникающую вследствие взаимодействия электронов. Если отвлечься от взаимодействия электронов, то ψ_0 будет произведением двух собственных водородных функций $1s$ для ядра с зарядом Z , а E будет представлять удвоенную энергию основного водородного состояния так же, как и для ядра с зарядом Z . Таким образом, с помощью результатов, полученных в § 2, найдем

$$\psi_0 = \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_1/a_0} \left(\frac{Z^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Zr_2/a_0}, \quad E_0 = -Z^2 \frac{e_0^2}{a_0},$$

где ψ_0 нормировано к единице. Для энергии возмущения ϵ согласно § 12, получим

$$\epsilon = \frac{5}{8} Z \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Если теперь ввести коэффициент растяжения μ , то собственная функция

$$\psi = \left(\frac{Z^3 \mu^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z\mu r_1/a_0} \left(\frac{Z^3 \mu^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z\mu r_2/a_0}$$

также будет нормирована на единицу. Для коэффициента μ , определяемого из условия минимума, на основании результатов, полученных в предыдущих параграфах, найдем

$$\mu_0 = \frac{2E_0 + \epsilon}{2E_0} = 1 - \frac{5}{16} \cdot \frac{1}{Z}.$$

С помощью этого значения получим следующее выражение для энергии:

$$E = E_0 \mu_0^2 = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e_0^2}{a_0},$$

которое соответствует найденному выше. Собственная функция также соответствует приведенной выше собственной функции Хиллерааса.

Следует кратко отметить, что теорема вириала, которую мы применяли в предыдущем параграфе в методе растяжения координат, непосредственно получается из метода Хиллерааса. Действительно, кинетическая энергия выражается следующим образом:

$$E_{\text{кин.}} = \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e_0^2}{a_0},$$

а полная потенциальная энергия имеет вид

$$E_{\text{пот.}} = E_C + E_W = -2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e_0^2}{a_0},$$

откуда и следует теорема вириала

$$E_{\text{пот.}} = -2E_{\text{кин.}}$$

Перейдем теперь к следующим приближениям метода Хиллерааса, с помощью которых можно рассчитать со спектроскопической точностью термы атома гелия или подобных гелию понов, причем как в этом параграфе, так и в последующих мы ограничимся только основным термом.

Высшие приближения можно получить, если для собственной функции вместо простого произведения взять некоторое общее выражение с несколькими вариационными параметрами, которое соответствовало бы сущности данной проблемы. При этом задача состоит в том, чтобы выбрать исходное выражение в наиболее подходящей форме и ввести такую систему координат, которая позволила бы вычислить интеграл энергии. Исходя из этих соображений, Хиллераас вводит координаты r_1 , r_2 и r_{12} и составленные из них комбинации

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_2 - r_1, \quad u = r_{12},$$

где через r_{12} обозначено расстояние между электронами.

Мы будем, согласно Хиллераасу, исходить из второй формы выражения для энергии (32.1). В этом случае следует прежде всего выполнить преобразование L к координатам Хиллерааса. Так как ψ в основном состоянии является действительным, то выражение для L можно написать в виде

$$\begin{aligned} L &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z_i} \right)^2 \right] + U\psi^2 = \\ &= \frac{1}{2} e_0^2 a_0 \sum_{i=1}^2 (\text{grad}_i \psi)^2 + U\psi^2. \end{aligned}$$

Потенциальная энергия U обоих электронов может быть представлена с помощью s , t и u следующим образом:

$$U = -\frac{Ze_0^2}{r_1} - \frac{Ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}} = -4Ze_0^2 \frac{s}{s^2 - t^2} + \frac{e_0^2}{u}. \quad (34.6)$$

Для преобразования кинетической составляющей L выразим ее сначала в координатах r_1 , r_2 , r_{12} . Для этого необходимо определить компоненты $\text{grad}_1 \psi$, для которых получим

$$\frac{\partial \psi}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} = \frac{\partial \psi}{\partial r_1} \frac{x_1}{r_1} + \frac{\partial \psi}{\partial r_{12}} \frac{x_1 - x_2}{r_{12}}$$

и два подобных же выражения для $\partial\psi/\partial y_1$ и $\partial\psi/\partial z_1$. Таким образом,

$$\begin{aligned} (\text{grad}_1 \psi)^2 &= \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + 2 \frac{r_1^2 - [(r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2)/2]}{r_1 r_{12}} \frac{\partial\psi}{\partial r_1} \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}} = \\ &= \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + \frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial\psi}{\partial r_1} \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}; \end{aligned}$$

совершенно аналогично

$$(\text{grad}_2 \psi)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + \frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial\psi}{\partial r_2} \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\text{grad}_i \psi)^2 &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_1}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}\right)^2 + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial\psi}{\partial r_1} \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}} + \frac{1}{2} \frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial\psi}{\partial r_2} \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}}. \end{aligned} \quad (34.7)$$

Если учесть определения s , t и u , то получим

$$\frac{\partial\psi}{\partial r_1} = \frac{\partial\psi}{\partial s} - \frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad \frac{\partial\psi}{\partial r_2} = \frac{\partial\psi}{\partial s} + \frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad \frac{\partial\psi}{\partial r_{12}} = \frac{\partial\psi}{\partial u}.$$

С помощью этих соотношений найдем из (34.7)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 (\text{grad}_i \psi)^2 &= \left(\frac{\partial\psi}{\partial s}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial u}\right)^2 + \\ &+ \frac{2}{u(s^2 - t^2)} \frac{\partial\psi}{\partial u} \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial\psi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial\psi}{\partial t} \right]. \end{aligned} \quad (34.8)$$

Таким образом, мы представили L в системе координат r_1 , r_2 , r_{12} и соответственно s , t , u . Оператор Гамильтона может быть преобразован совершенно аналогичным путем.

Мы должны выразить еще элемент объема $d\tau = dv_1 dv_2$ в координатах r_1 , r_2 , r_{12} или s , t , u . Если ввести для обоих электронов сферические координаты r_1 , ϑ_1 , φ_1 и соответственно r_2 , ϑ_2 , φ_2 , взяв за центр ядро, то

$$d\tau = r_1^2 dr_1 \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 r_2^2 dr_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 d\varphi_2. \quad (34.9)$$

Полярные углы ϑ_1 , φ_1 определяются относительно неподвижной оси Z , а полярные углы ϑ_2 , φ_2 — относительно подвижного радиус-вектора \mathbf{r}_1 первого электрона (см. фиг. 16). Радиус-векторы обоих электронов образуют угол ϑ_2 . Учитывая это обстоятельство,

получим

$$r_1 r_2 \cos \vartheta_2 = \frac{1}{2} (r_1^2 + r_2^2 - r_{12}^2).$$

(Отсюда, дифференцируя по ϑ_2 и полагая при этом r_1 и r_2 постоянными, найдем

$$r_1 r_2 \sin \vartheta_2 d\vartheta_2 = r_{12} dr_{12}.$$

После подстановки этого выражения в (34.9) получим

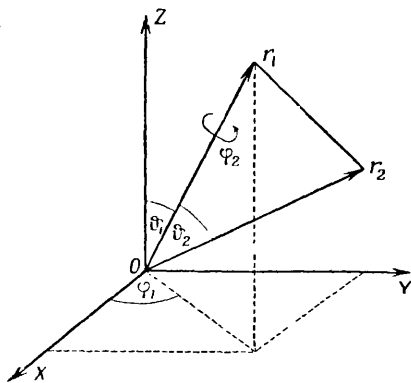
$$d\tau = r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 dr_{12} \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 d\varphi_2.$$

Здесь r_1 , r_2 и r_{12} определяют форму треугольника, заданного сторонами r_1 , r_2 и r_{12} , а ϑ_1 , φ_1 и φ_2 — положение этого треугольника в пространстве. Так как в основном состоянии ψ не зависит от угла, то можно выполнить интегрирование по углу. в результате чего получим

$$d\tau = 8\pi^2 r_1 r_2 r_{12} dr_1 dr_2 r_{12}.$$

Отсюда с учетом определений s , t и u найдем

$$\begin{aligned} d\tau &= 2\pi^2 (s^2 - t^2) u \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial r_1}{\partial s} & \frac{\partial r_2}{\partial s} \\ \frac{\partial r_1}{\partial t} & \frac{\partial r_2}{\partial t} \end{array} \right| ds dt du = \\ &= \pi^2 (s^2 - t^2) u ds dt du. \end{aligned}$$



Фиг. 16.

Таким образом, распространенный на конфигурационное пространство интеграл от функции f будет иметь следующий вид:

$$\int f(r_1, r_2, r_{12}) d\tau = 8\pi^2 \int_0^\infty dr_1 r_1 \int_0^\infty dr_2 r_2 \int_{|r_1 - r_2|}^{r_1 + r_2} dr_{12} r_{12} f(r_1, r_2, r_{12}),$$

или

$$\int f(s, t, u) d\tau = \pi^2 \int_0^\infty ds \int_0^s du u \int_{-u}^{+u} dt (s^2 - t^2) f(s, t, u).$$

Теперь в нашем распоряжении оказываются все формулы, необходимые для вычислений в системе координат r_1 , r_2 , r_{12} или s , t , u .

Если мы предположим функцию ψ ненормированной и сократим стоящий в числителе и знаменателе множитель π^2 , то вариационное уравнение в системе координат s , t , u может быть

написано в следующем виде:

$$\delta E = \delta \left[\frac{1}{M} \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ e_0^2 a_0 u (s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial u} \right)^2 \right] + \right. \right. \\ \left. \left. + 2e_0^2 a_0 \frac{\partial \psi}{\partial u} \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi}{\partial s} + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] - e_0^2 (4Zsu - s^2 + t^2) \psi^2 \right\} \right] = 0$$

где

$$M = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \psi^2.$$

Таким образом, интегрирование по t выполняется теперь не в интервале от $-u$ до u , а в интервале от 0 до u . Вследствие симметрии L и собственной функции в основном состоянии это означает, что интегралы, стоящие в числителе и знаменателе, уменьшаются вдвое, так что величина E остается неизменной.

Для собственной функции Хиллераас берет следующее выражение:

$$\psi(ks, kt, ku) = e^{-ks/(2a_0)} F(ks, kt, ku),$$

где $F(s, t, u)$ представляет полином от s, t, u , который может содержать любые степени s и u и только четные степени t (вследствие симметрии собственной функции по отношению к перестановке обоих электронов). Согласно Хиллераасу, целесообразно взять следующее исходное выражение для F :

$$F(s, t, u) = 1 + c_1 \frac{u}{a_0} + c_2 \left(\frac{t}{a_0} \right)^2 + c_3 \frac{s}{a_0} + c_4 \left(\frac{s}{a_0} \right)^2 + c_5 \left(\frac{u}{a_0} \right)^2 + \\ + c_6 \frac{su}{a_0^2} + c_7 \frac{t^2 u}{a_0^3} + c_8 \left(\frac{u}{a_0} \right)^3 + \dots,$$

в котором последовательность членов соответствует их важности. Параметры k, c_1, c_2, c_3, \dots являются вначале неизвестными и определяются затем из условия минимума энергии. Вариационный параметр k , от которого $F(s, t, u)$ должно быть независимо, играет роль коэффициента растяжения. Это выражение для собственной функции переходит при $c_1 = c_2 = c_3 = \dots = 0$ и $k = 2\lambda$ в ненормированную исходную формулу первого приближения.

После подстановки ψ в выражение для энергии получим

$$E = \frac{K}{M} k^2 - \frac{P}{M} k,$$

где

$$K = e_0^2 a_0 \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt \left\{ u(s^2 - t^2) \left[\left(\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \right)^2 \right] + 2 \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial u} \left[s(u^2 - t^2) \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial s} + \right. \right. \\ \left. \left. + t(s^2 - u^2) \frac{\partial \psi(s, t, u)}{\partial t} \right] \right\},$$

$$P = e_0^2 \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt (4Zsu - s^2 + t^2) \psi^2(s, t, u),$$

$$M = \int_0^\infty ds \int_0^s du \int_0^u dt u (s^2 - t^2) \psi^2(s, t, u).$$

В выражении для E величина Kk^2/M представляет собой кинетическую, а $-Pk/M$ — потенциальную энергии. Величины K , P и M являются независимыми от k квадратичными функциями вариационного параметра c_i . Из условия минимума энергии получится следующая система уравнений для определения k и c_i :

$$\frac{\partial E}{\partial k} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots).$$

Так как K , P и M не зависят от k , то из первого уравнения находим

$$k = \frac{1}{2} \frac{P}{K},$$

и, следовательно,

$$E = \frac{1}{4} \frac{P^2}{MK} - \frac{1}{2} \frac{P^2}{MK} = -\frac{P^2}{4MK}.$$

Отсюда видно, что в этом случае выполняется теорема вириала. Полученное таким путем выражение для энергии оказывается независимым от k и является функцией только c_i , которая может быть найдена из условия минимума этого выражения.

В третьем приближении, т. е. при трех вариационных параметрах, Хиллераас, воспользовавшись выражением

$$\psi(s, t, u) = e^{-s/(2a_0)} \left[1 + c_1 \frac{u}{a_0} + c_2 \left(\frac{t}{a_0} \right)^2 \right],$$

получил указанным путем следующие значения вариационных параметров:

$$k = 3,63, \quad c_1 = 0,08, \quad c_2 = 0,01.$$

Для минимума энергии он получил

$$E = -2,90244 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.10)$$

В шестом приближении, согласно Хиллераасу, получается

$$E = -2,90324 \frac{e_0^2}{a_0}, \quad (34.11)$$

а в восьмом приближении —

$$E = -2,903745 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.12)$$

Для энергии ионизации в этом же приближении получается следующее значение:

$$J = 0,903745 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.13)$$

Сравнение этого значения с экспериментальной величиной, приведенной в табл. 4, показывает, что теоретическое значение лежит ниже экспериментального. Отсюда возникает кажущееся противоречие, поскольку вариационный метод, как это подчеркивалось в § 32, по самой своей сути не может дать преуменьшенное по сравнению с экспериментальными данными значение для основного термина системы и, следовательно, увеличенное значение для энергии ионизации. Противоречие, однако, тотчас же устраняется, если заметить, что в теоретическое значение должны быть введены две поправки: во-первых, поправка, обусловленная совместным с электронами движением ядра, и, во-вторых, релятивистская поправка [46]. Заметим, что первая из этих поправок распадается на две части. Одна из них сводится к полученному в § 2 множителю $1/[1 + (m_0/M_{\text{He}})]$ в собственном значении энергии, благодаря чему величина J уменьшается на $0,000122 \frac{e_0^2}{a_0}$. Другая, не элементарная часть этой поправки должна быть связана с корреляцией, т. е. с тем обстоятельством, что электроны движутся не независимо друг от друга¹⁾. Отсюда появляется дальнейшее, однако значительно менее существенное уменьшение, равное $0,000023 \frac{e_0^2}{a_0}$. Релятивистская поправка также уменьшает J на величину $0,000045 \frac{e_0^2}{a_0}$. Таким образом, с учетом всех этих поправок для энергии ионизации получается следующее значение:

$$J = 0,903555 \frac{e_0^2}{a_0}, \quad (34.14)$$

которое превосходно совпадает с приведенным в табл. 4 экспериментальным значением и точность, которая достигает точности спектроскопических измерений, а может быть, даже превосходит ее.

Подобные же вычисления были выполнены Хиллераасом для $Z=1$, т. е. для отрицательного водородного иона [40, 42, 43, 47—49]. Энергия отрицательного водородного иона приблизительно на 5% меньше энергии водородного атома. Вследствие этого вычисление разницы в энергиях, которая оказывается существенной для стабильности отрицательного иона водорода, не может быть произведено в первом приближении, как недо-

¹⁾ Для возбужденных термов вследствие электронного обмена имеет место дальнейшее увеличение поправки, связанной с движением ядра [46].

статочного точном; именно в случае применения первого приближения отрицательный водородный ион оказался бы не стабильным. Если, однако, перейти к более высокому приближению вариационного метода, то отрицательный водородный ион получится стабильным. Подобным же путем, как и в случае атома гелия, Хиллераас получил для отрицательного водородного иона следующее значение энергии:

$$E = -0,52641 \frac{e_0^2}{a_0}, \quad (34.15)$$

которое оказывается на $0,02641 e_0^2/a_0$ меньше, чем энергия водородного атома, равная $-0,5 e_0^2/a_0$. Таким образом, для сродства электрона водородного атома, т. е. для энергии ионизации отрицательного иона водорода, получается значение

$$J = 0,02641 \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.16)$$

Данные, полученные для отрицательного водородного иона, являются особенно важными, поскольку для этого случая не имеется надежных экспериментальных данных.

Как можно видеть из приведенных здесь примеров, с помощью высших приближений вариационного метода можно с весьма большой точностью рассчитать основной терм атома или иона с двумя электронами; при этом, однако, соответствующие вычисления должны быть выполнены для каждого значения Z . Для того чтобы получить формулу для E или соответственно J , которая выражала бы эти величины как функции Z , Хиллераасом [40] был разработан специальный метод, который мы рассмотрим ниже.

Уравнение Шредингера для случая задачи гелия имеет следующий вид:

$$\left[\frac{1}{2} e_0^2 a_0 (\Delta_1 + \Delta_2) + E + \frac{Z e_0^2}{r_1} + \frac{Z e_0^2}{r_2} - \frac{e_0^2}{r_{12}} \right] \psi = 0.$$

Если вместо координат r_1, r_2, r_{12} ввести новые безразмерные координаты

$$\rho_1 = 2Z \frac{r_1}{a_0}, \quad \rho_2 = 2Z \frac{r_2}{a_0}, \quad \rho_{12} = 2Z \frac{r_{12}}{a_0}$$

и новый безразмерный параметр

$$\varepsilon = \frac{E}{2Z^2} \frac{a_0}{e_0^2},$$

то после деления на $4Z^2$ снова получим уравнение Шредингера в форме

$$H\psi = E\psi,$$

где через H обозначен оператор Гамильтона

$$H = -\Delta_{\rho_1 \rho_2 \rho_{12}} - \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{Z\rho_{12}};$$

$\Delta_{\rho_1 \rho_2 \rho_{12}}$ представляет собой соответствующий дифференциальный оператор, преобразованный к $\rho_1, \rho_2, \rho_{12}$. Будем рассматривать член $1/(Z\rho_{12})$, появляющийся в результате взаимодействия обонх электронов, как возмущение, а параметр $\lambda = 1/Z$ как параметр возмущения, считая при этом, что

$$H = H_0 + \lambda H_s,$$

где

$$H_0 = -\Delta_{\rho_1 \rho_2 \rho_{12}} - \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}$$

обозначает оператор H для невозмущенной задачи, а

$$H_s = \frac{1}{\rho_{12}}$$

— независимую от λ составляющую возмущения. Таким образом, задача о собственном значении задается следующим уравнением:

$$(H_0 + \lambda H_s)\psi = \varepsilon\psi, \quad (34.17)$$

откуда при $\lambda = 0$ получается невозмущенная задача

$$H_0\psi = \varepsilon_0\psi.$$

Для решения уравнения (34.17) разложим ε и ψ в ряд по параметру возмущения λ :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \lambda^3\varepsilon_3 + \dots,$$

$$\psi = \psi_0 + \lambda\psi_1 + \lambda^2\psi_2 + \lambda^3\psi_3 + \dots$$

Подставив эти выражения в (34.17) и положив коэффициенты при различных степенях λ равными нулю, получим следующие дифференциальные уравнения для определения отдельных приближений:

$$H_0\psi_0 - \varepsilon_0\psi_0 = 0,$$

$$H_0\psi_1 - \varepsilon_0\psi_1 + H_s\psi_0 - \varepsilon_1\psi_0 = 0,$$

$$H_0\psi_2 - \varepsilon_0\psi_2 + H_s\psi_1 - \varepsilon_1\psi_1 - \varepsilon_2\psi_0 = 0,$$

$$H_0\psi_3 - \varepsilon_0\psi_3 + H_s\psi_2 - \varepsilon_1\psi_2 - \varepsilon_2\psi_1 - \varepsilon_3\psi_0 = 0,$$

.....

Из первого уравнения можно найти ψ_0 и ε_0 , т. е. собственную функцию и собственное значение для случая невозмущенной задачи. Если подставить ψ_0 и ε_0 во второе уравнение, то из него можно определить ψ_1 и ε_1 и т. д.

Предположим теперь, что ψ_0 и ε_0 известны, и определим энергии возмущения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ в различных приближениях. Если учесть, что H_0 является самосопряженным оператором, то для него будет иметь место следующее соотношение:

$$\int g H_0 f d\tau = \int f H_0 g d\tau,$$

причем то же самое, в чем легко убедиться, справедливо и для H_s , вследствие чего при определении энергий возмущения допускают значительные упрощения. Для вычисления ε_1 умножим левую часть первого уравнения на $-\psi_1$, а второго — на ψ_0 , и затем сложим полученные таким образом уравнения и проинтегрируем их. В результате получим

$$\varepsilon_1 = \int \psi_0 H_s \psi_0 d\tau.$$

Здесь интегрирование распространено на все конфигурационное пространство. Умножая левую часть первого уравнения на $-\psi_2$, второго — на ψ_1 , а третьего — на ψ_0 , а затем складывая и интегрируя, получим

$$\varepsilon_2 = \int (2\psi_1 H_s \psi_0 + \psi_1 H_0 \psi_1 - \varepsilon_0 \psi_1^2 - 2\varepsilon_1 \psi_0 \psi_1) d\tau.$$

ε_3 найдем, умножая левую часть первого уравнения на $-\psi_3$, второго — на $-\psi_2$, третьего — на ψ_1 и четвертого — на ψ_0 , а затем складывая и интегрируя, как это делалось раньше. В результате получим

$$\varepsilon_3 = \int (\psi_1 H_s \psi_1 - \varepsilon_1 \psi_1^2 - 2\varepsilon_2 \psi_0 \psi_1) d\tau.$$

Дальнейшее приближение собственных значений можно найти аналогичным путем; ε_1 определяется посредством ψ_0 точно так же, как это делается в теории возмущений Шредингера. Однако для нахождения высших приближений собственных значений необходимы не полные невозмущенные собственные функции и невозмущенные собственные значения (которые требовались в теории возмущений Шредингера), а только высшие приближения подлежащих определению собственных значений и соответствующих собственных функций. Так, например, для определения собственных значений ε_0 и ε_1 во втором приближении необходимы ψ_0 и ψ_1 , а для определения собственных значений ε_1 и ε_2 в третьем приближении также необходимы только ψ_0 и ψ_1 .

То, что мы рассматриваем применения теории возмущений не в рамках общей теории, а в связи с вариационным методом, объясняется тем, что решение этой проблемы было получено Хиллераасом не путем последовательных решений дифференциальных уравнений, а путем решения соответствующей вариаци-

ционной задачи. Последнее было выполнено следующим образом. Согласно предположению, решение невозмущенной задачи считается известным. Таким образом, оказываются известными ψ_0 и ε_0 , а ε_1 может быть найдено путем простого интегрирования. В выражении для ε_2 функция ψ_1 является неизвестной функцией, которую можно найти с помощью вариационного метода из условия минимума для ε_2 ; найденная из ε_2 функция даст минимум ε_2 . Затем с помощью ψ_0 , ψ_1 , ε_1 и ε_2 можно найти ε_3 и т. д.

Для атома гелия и подобных гелию ионов решение невозмущенной задачи следующее:

$$\psi_0 = Ae^{-r_1/2} e^{-r_2/2},$$

$$\varepsilon_0 = -\frac{1}{2},$$

где через A обозначен нормировочный множитель. С помощью ψ_0 найдем

$$\varepsilon_1 = \frac{5}{16},$$

что согласуется с полученными ранее результатами. Таким образом, в нашем распоряжении оказываются оба первых члена ряда. Вычисление следующего члена (ε_2) довольно утомительно. С помощью вариационного метода Хиллераас нашел, что в двенадцатом приближении

$$\varepsilon_2 = 0,07872.$$

Для определения члена ε_3 рассматриваемый метод неприменим, поскольку в этом случае сходимость оказывается плохой. В силу этого Хиллераас использовал специальный прием, состоящий в том, что при описанном здесь способе определения ε он ограничивается членом ε_2 , а для определения ε_3 , а также ε_4 берет весьма точные собственные значения (34.12) и (33.15), непосредственно рассчитанные с помощью вариационного метода для $Z=1$ и $Z=2$. Таким путем было найдено

$$\varepsilon_3 = 0,00438, \quad \varepsilon_4 = -0,00137.$$

На основании указанной выше зависимости между E и ε и с учетом поправочного множителя $1/[1+(m_0/M)]$, появляющегося вследствие совместного движения ядра, получим с помощью известных теперь коэффициентов разложения следующее выражение для энергии основного состояния атома гелия и подобных гелию ионов:

$$E = -\frac{1}{2[1+(m_0/M)]} \left(2Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0,31488 - 0,01752\frac{1}{Z} + \right. \\ \left. + 0,00548\frac{1}{Z^2} \right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.18)$$

Отсюда найдем выражение для энергии ионизации:

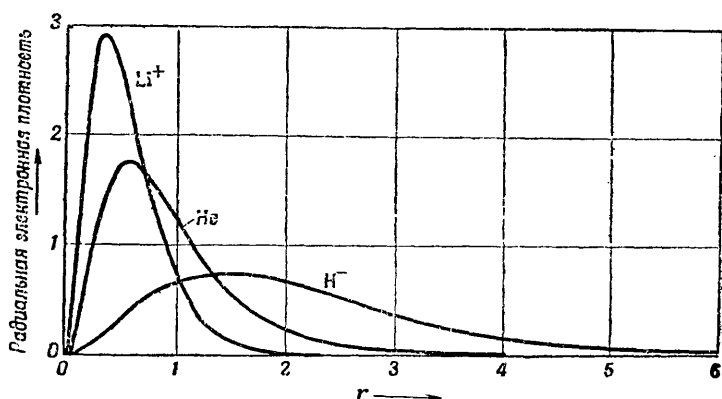
$$J = \frac{1}{2[1 + (m_0/M)]} \left(Z^2 - \frac{5}{4} Z + 0,31488 - 0,01752 \frac{1}{Z} + 0,00548 \frac{1}{Z^2} \right) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (34.19)$$

Теоретические значения J , полученные с помощью этой формулы, а также и с помощью менее точных формул (12.2) и (34.15), приведены вместе с экспериментальными значениями [79,80] в табл. 4. На фиг. 17 показана радиальная электронная плотность как функция от r для H^- , He и Li^+ .

Таблица 4

Теоретические и экспериментальные значения J (в единицах e^2/a_0)

Ион	J			
	вычисленное по (12.2)	вычисленное по (34.5)	вычисленное по (34.19)	экспериментальное значение
H^-	—	—	0,02641	—
He	0,750	0,848	0,90362	$0,90351 \pm 0,00004$
Li^+	2,625	2,723	2,77961	$2,77980 \pm 0,00050$
Be^{++}	5,500	5,598	5,65508	$5,65600 \pm 0,00100$
B^{+++}	9,375	9,473	9,53032	$9,53200 \pm 0,00150$
C^{++++}	14,250	14,348	14,40540	$14,40700 \pm 0,00400$



Фиг. 17. Радиальная электронная плотность как функция от r в атоме гелия He и ионах Li^+ и H^- .

Плотность выражена в единицах $1/a_0$, r — в единицах a_0

Как можно видеть из табл. 4, значения энергии ионизации, рассчитанные с помощью формулы (34.19), практически совершенно точно совпадают с экспериментальными значениями, причем точность теоретических данных, по всей вероятности, превышает точность экспериментальных. Для гелия теоретическое значение энергии ионизации оказывается больше, чем измеренное на опыте, что объясняется тем, что, как это уже было упомянуто, формула (34.19) не содержит поправки на массу, а также и релятивистской поправки. Выше для случая гелия было показано, что при учете этих поправок совпадение теоретической и экспериментальной величин энергии ионизации практически оказывается полным.

§ 35. Возбужденные состояния атома гелия и подобных гелию ионов

Вычисления, относящиеся к возбужденным состояниям атома, затрудняются тем обстоятельством, что вследствие соотношений (1.6) собственная функция какого-либо возбужденного состояния должна быть ортогональна собственным функциям остальных состояний с меньшими энергиями. Этим самым сильно ограничивается область допустимых собственных функций, входящих в основное выражение, и ухудшается сходимость. Однако имеются случаи, когда это дополнительное условие выполняется автоматически, если только собственная функция возбужденного состояния задана в некоторой определенной форме. Последнее, например, имеет место при расчетах, относящихся к наиболее низкому *орто*-состоянию гелия (состоянию 2^3S). Как было показано в § 32, собственная функция этого состояния должна быть антисимметричной в пространственных координатах обоих электронов. Если выражение для собственной функции удовлетворяет такому условию, то будет также выполнено условие ортогональности в отношении собственных функций низших состояний. Последнее объясняется тем, что единственное нижележащее состояние атома гелия — наиболее низкое *пара*-состояние (которое является основным состоянием атома гелия) — имеет в пространственных координатах электронов симметричную собственную функцию, по отношению к которой будет, таким образом, ортогональна собственная функция состояния 2^3S . Для собственной функции наиболее низких *P*-состояний (2^1P и 2^3P) ортогональность собственной функции по отношению к собственным функциям более низких состояний, т. е. состояний 1^1S , 2^1S и 2^3S , также выполняется автоматически. Собственная функция *P*-состояний содержит зависящий от углов множитель — сферическую функцию $Y_{1m}(\theta, \varphi)$, благодаря чему она будет ортогональна к независимым от угла собственным функциям *S*-состояний. Кроме того, собственные функции состояний 2^1P и 2^3P

будут взаимно ортогональны, поскольку собственная функция первого состояния будет симметричной в пространственных координатах двух электронов, а собственная функция второго состояния — антисимметричной. В общем случае собственные функции двух состояний любого атома будут всегда взаимно ортогональны, если либо полный момент количества движения, либо полный спин имеют различные значения для обоих состояний. Для пара-состояния 2^1S атома гелия как полный момент количества движения, так и полный спин имеют те же значения, что и для основного состояния 1^1S . Таким образом, собственная функция состояния 2^1S уже с самого начала не будет ортогональна собственной функции лежащего ниже состояния 1^1S . Поэтому в расчетах, относящихся к состоянию 2^1S атома гелия, при выборе собственной функции следует позаботиться о том, чтобы она была ортогональна собственной функции основного состояния, или же необходимо применить такой метод (как это сделали Хиллераас и Ундгейм), который обеспечивал бы каким-либо другим путем ортогональность собственной функции по отношению к собственной функции основного состояния. В дальнейшем мы рассмотрим вопрос об определении энергии и собственной функции для состояний 2^3S , 2^1S , 2^3P и 2^1P атома гелия и для состояний 2^3S , 2^3P и 2^1P однократно заряженного положительного иона лития.

Состояние 2^3S атома гелия. В этом состоянии, энергия и собственная функция которого были найдены Хиллераасом и Ундгеймом [50] с помощью вариационного метода, один из электронов атома гелия находится в состоянии $1s$, а другой — в состоянии $2s$, причем спины обоих электронов ориентированы одинаково. Собственная функция должна быть антисимметрична в пространственных координатах обоих электронов; в остальном она не должна подчиняться каким-либо дополнительным условиям. Чтобы иметь возможность судить об общем виде собственной функции, мы будем исходить для отдельных электронных состояний из собственных водородных функций с соответствующим образом выбранными зарядами ядра. Допустим, что на электрон, находящийся в состоянии $1s$, действует полный заряд ядра $Z_1e_0 = 2e_0$, а на электрон, находящийся в состоянии $2s$, действует заряд ядра, уменьшенный на единицу, т. е. $Z_2e_0 = 1e_0$. Таким образом, предположим, что поле ядра в месте нахождения $2s$ -электрона экранируется полным зарядом $1s$ -электрона. Отсюда получается следующая собственная функция состояния 2^3S :

$$\psi = A \left[e^{-Z_1 r_1 / a_0} e^{-Z_2 r_2 / 2a_0} \left(\frac{1}{2} Z_2 \frac{r_2^2}{a_0} - 1 \right) - e^{-Z_1 r_2 / a_0} e^{-Z_2 r_1 / 2a_0} \left(\frac{1}{2} Z_2 \frac{r_1}{a_0} - 1 \right) \right], \quad (35.1)$$

где через A обозначен нормировочный множитель. После подстановки значений Z_i и Z_a найдем:

$$\psi = Ae^{-5s/4a_0} \left[\left(\frac{1}{2} \frac{s}{a_0} - 2 \right) \sin \left(\frac{3}{4} \frac{t}{a_0} \right) + \frac{1}{2} \frac{t}{a_0} \cos \left(\frac{3}{4} \frac{t}{a_0} \right) \right].$$

Отсюда можно видеть, что для ψ получается следующее выражение:

$$\psi = e^{-ks/a_0} \left[\left(1 + c_1 \frac{s}{a_0} + c_2 \frac{u}{a_0} + c_3 \frac{su}{a_0^2} \right) \sin \left(\gamma \frac{t}{a_0} \right) + \frac{t}{a_0} \left(c_4 + c_5 \frac{u}{a_0} \right) \cos \left(\gamma \frac{t}{a_0} \right) \right],$$

где k , γ и c_i являются вариационными параметрами. Для вариационных параметров k и γ Хиллераас и Ундгейм получили следующие значения:

$$k = 1,32, \quad \gamma = 0,73.$$

Сравнение с собственной функцией, составленной из собственных водородных функций для Z_i и Z_a , дает

$$Z_i = 1,32 + 0,73 = 2,05,$$

$$Z_a = 2(1,32 - 0,73) = 1,18.$$

Таким образом, во-первых, поле ядра экранируется внутренним электроном не на величину целого элементарного заряда, а лишь примерно на 82% этого заряда, что объясняется проникновением внешнего электрона в облака заряда внутреннего электрона; во-вторых, можно видеть, что число, определяющее заряд ядра для внутреннего электрона, оказывается на 0,05 больше 2; это происходит вследствие того, что внутренний электрон приближается к ядру под действием внешнего электрона. Для энергии состояния 2^3S получается значение

$$E = -2,17522 \frac{e_0^2}{a_0},$$

которое превосходно совпадает с экспериментальным значением

$$E = -2,17524 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Состояние 2^1S атома гелия. В этом состоянии атома гелия один из электронов попрежнему находится в состоянии $1s$, а другой — в состоянии $2s$. Однако полная собственная функция оказывается теперь симметричной в пространственных координатах обоих электронов, спины которых ориентированы антипараллельно. Собственная функция должна быть ортогональна собственной функции основного состояния. Хиллераас и Ундгейм [50] показали, что собственная функция не обязательно должна быть

задана в такой форме, чтобы она была ортогопальна собственной функции основного состояния, если в дальнейшем поступить следующим образом. С помощью нескольких вариационных параметров собственная функция задается в такой форме, чтобы она была симметричной в координатах обоих электронов; при этом она не должна подчиняться никаким дополнительным условиям. Для определения вариационных параметров можно получить из условия минимума энергии линейную систему уравнений, условие разрешимости которой относительно E приводит к характеристическому уравнению, аналогичному (33.12). Наименьший корень этого уравнения дает приближенное значение энергии основного термина, а следующий по величине корень — энергию состояния 2^1S . Можно показать, что собственные функции, принадлежащие обоим корням, взаимно ортогональны, вследствие чего дополнительное условие, существующее для собственной функции состояния 2^1S , оказывается выполненным. Если задать собственную функцию в виде

$$\psi = e^{-ks/a_0} \left[\left(1 + c_1 \frac{s}{a_0} + c_2 \frac{u}{a_0} + c_3 \frac{su}{a_0^2} \right) \cos \left(\gamma \frac{t}{a_0} \right) + \frac{t}{a_0} \left(c_4 + c_5 \frac{u}{a_0} \right) \sin \left(\gamma \frac{t}{a_0} \right) \right],$$

где k , γ и c_i попрежнему представляют собой вариационные параметры, то для энергии состояния 2^1S получается следующее значение:

$$E = -2,14490 \frac{e_0^2}{a_0},$$

тогда как экспериментальное значение оказывается равным

$$E = -2,14598 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Таким образом, совпадение здесь хуже, чем в предыдущем случае. Более медленная сходимость связана с условием ортогональности.

Для вариационных параметров k и γ находим

$$k = 1,34, \quad \gamma = 0,74.$$

Сравнивая собственную функцию с собственной функцией, составленной подобно (35.1) из водородных собственных функций, для зарядов ядра получим

$$Z_i = 2,08, \quad Z_a = 1,20.$$

Состояния 2^1P и 2^3P атома гелия. Оба эти состояния атома гелия были рассмотрены Брейтом и Эккартом [51, 52]. В этих состояниях один из электронов находится на квантовой орбите $1s$,

а другой — на орбите $2p$, т. е. в *пара*-состоянии 2^1P с антипараллельной ориентацией спинов и в *орто*-состоянии 2^3P с параллельной ориентацией спинов. Как мы уже видели, собственные функции этих состояний, вследствие наличия зависимых от угла составляющих, уже с самого начала будут ортогональны собственным функциям нижележащих состояний (которыми являются все *S*-состояния). Далее, вследствие различных свойств симметрии собственные функции состояний 2^1P и 2^3P оказываются взаимно ортогональными. Таким образом, собственные функции состояний 2^1P и 2^3P , кроме общих условий симметрии, не должны удовлетворять никаким дополнительным условиям. Собственная функция состояния 2^1P должна быть симметричной в координатах обоих электронов, а собственная функция состояния 2^3P — антисимметричной. Выражение для собственной функции для обоих состояний можно представить в следующей общей форме:

$$\psi = A_m [FY_{1m}(\vartheta_1, \varphi_1) \pm \tilde{F}Y_{1m}(\vartheta_2, \varphi_2)].$$

Здесь знак $+$ относится к *пара*-состоянию 2^1P , а знак $-$ к *орто*-состоянию 2^3P . Множитель A_m — нормировочный множитель, Y_{1m} — сферическая функция для $l=1$ (см. § 2), а F — функция от r_1 , r_2 и r_{12} или от r_1 , r_2 и Θ , где через Θ обозначен угол между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 обоих электронов. Функция \tilde{F} получается из F путем перестановки обоих электронов, т. е.

$$\tilde{F}(r_1, r_2, \Theta) = F(r_2, r_1, \Theta).$$

Если в качестве координат взять r_1 , r_2 и Θ , то энергия состояния 2^3P может быть представлена следующим образом:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_0} \int \left\{ \left[\left(\frac{\partial F}{\partial r_1} \right)^2 - 2 \cos \Theta \frac{\partial F}{\partial r_1} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial r_1} + \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial r_1} \right)^2 \right] + 2 \frac{F^2}{r_1^2} + \right. \\ \left. + 2 \frac{F}{r^2} \sin \Theta \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Theta} + \frac{1}{r_1^2} \left[\left(\frac{\partial F}{\partial \Theta} \right)^2 - 2 \cos \Theta \frac{\partial F}{\partial \Theta} \frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Theta} + \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Theta} \right)^2 \right] - \right. \\ \left. - \frac{2m_0 e_0^2}{\hbar^2} \left(\frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} - \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \Theta}} \right) (F^2 - 2F\tilde{F} \cos \Theta + \tilde{F}^2) \right\} d\tau,$$

где

$$d\tau = 8\pi^2 r_1^2 r_2^2 \sin \Theta dr_1 dr_2 d\theta.$$

Выражение $1/\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \Theta}$ можно разложить по сферическим функциям (см. § 36), так что интеграл от этого члена также берется сравнительно просто.

Для состояния 2^3P Брейт выбрал следующее выражение для F :

$$F = r_1 e^{-Za r_1 / 2a_0} e^{-Zi r_2 / a_0} (1 + c \cos \Theta),$$

где Z_i , Z_a и c являются вариационными параметрами, которые определяются из условия минимума энергии. Таким образом, получается:

$$Z_i = 2, \quad Z_a = 1,09, \quad c = -0,0089,$$

а минимум энергии равен

$$E = -2,1308 \frac{e_0^2}{a_0},$$

что хорошо совпадает с экспериментальной величиной

$$E = -2,1332 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Как можно видеть из значений Z_i и Z_a , на внутренний электрон действует поле ядра с зарядом, равным 2, в то время как поле ядра в точке нахождения внешнего электрона экранируется внутренним электроном на величину, равную 0,91 заряда электрона, т. е. почти на целый элементарный заряд. Если составить собственную функцию состояния 2^3P из собственных водородных функций, т. е. положить $Z_i = 2$, $Z_a = 1$, а $c = 0$, то, согласно Бете [46], с помощью этой наперед заданной собственной функции для энергии получим

$$E = -2,1298 \frac{e_0^2}{a_0},$$

что уже довольно хорошо совпадает с экспериментальной величиной.

Для состояния 2^1P Эккарт выбрал следующее выражение для F :

$$F = r_1 e^{-Z_a r_1 / 2a_0} e^{Z_i r_2 / a_0},$$

где Z_i и Z_a попрежнему являются вариационными параметрами, для которых обычным путем получается

$$Z_i = 2,003 \quad \text{и} \quad Z_a = 0,965.$$

Для энергии находим

$$E = -2,1225 \frac{e_0^2}{a_0},$$

что оказывается в хорошем согласии с экспериментальным значением

$$E = -2,1238 \frac{e_0^2}{a_0}.$$

Состояния 2^3S , 2^3P и 2^1P однократно заряженного положительного иона лития. Вычисления, относящиеся к этим состоя-

ниям, были выполнены Экартом [52], использовавшим выражение для ψ , составленное из собственных водородных функций, в котором числа Z_i и Z_a , определяющие заряд ядра, играли роль вариационных параметров. Результаты этих вычислений приведены в табл. 5 вместе с экспериментальными значениями энергий. Как можно видеть, совпадение расчетных значений с эмпирическими и в этом случае является удовлетворительным.

Таблица 5

Энергии некоторых возбужденных состояний иона Li^+ в единицах e^2/a_0 и эффективные заряды ядра Z_i и Z_a

Состояние	Результаты вычислений Экарта [52]			Экспериментальное значение E
	Z_i	Z_a	E	
$2^3 S$	3,03	2,56	-5,105	-5,110
$2^3 P$	2,98	2,16	-5,022	-5,026
$2^1 P$	3,01	1,94	-4,990	-5,000

Подобные же вычисления могут быть выполнены в такой же форме для состояний $2S$ и $2P$ также и для других, подобных гелию ионов.

§ 36. Атомы более чем с двумя электронами

После проведенного выше подробного рассмотрения задачи гелия перейдем теперь к атомам, содержащим более двух электронов. Обозначим атомный номер через Z , а число электронов — через N . Задавая для Z и N неравные значения, мы введем в рассмотрение, помимо нейтральных атомов, также и ионы.

Если обозначить расстояние i -го электрона от ядра через r_i , а расстояние между i -м и l -м электронами — через r_{il} , то выражение для потенциальной энергии электронов может быть записано в форме

$$U = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze_0^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum'_{i, l=1}^N \frac{e_0^2}{r_{il}}, \quad (36.1)$$

где первый член правой части представляет электростатическое взаимодействие между ядром и электронами, а второй член — электростатическое взаимодействие между электронами. Штрих,

поставленный у знака второй суммы, означает, что все члены с $i = l$ должны быть исключены.

Поскольку в операторе Гамильтона операторы Лапласа Δ для отдельных электронов складываются, то для оператора Гамильтона системы получим следующее выражение:

$$H_A = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \sum_{i=1}^N \Delta_i + U. \quad (36.2)$$

Соответственно симметрии задачи мы введем сферические координаты с началом координат в ядре. Тогда можно представить Δ_i в координатах r_i, θ_i, φ_i i -го электрона в форме (32.4).

В нулевом приближении мы будем считать электроны независимыми друг от друга, исключив, таким образом, из рассмотрения электронный обмен. В этом случае мы можем представить собственную функцию ψ электронов в виде простого произведения

$$\psi = \psi_1(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N); \quad (36.3)$$

здесь через ψ_i обозначены собственные функции отдельных состояний электронов; знак i относится к трем квантовым числам n_i, l_i, m_i рассматриваемого состояния электрона, а \mathbf{r}_i представляет собой радиус-вектор i -го электрона. Поскольку собственные функции ψ_i нумерованы и так как одно состояние может быть занято не более чем двумя электронами, среди собственных функций ψ_i могут находиться и попарно одинаковые функции. Два электрона, находящиеся в таких состояниях, отличаются ориентацией спинов. Мы предположим, что собственные функции ψ_i нормированы, вследствие чего будет выполнена нормировка и для ψ . Собственные функции ψ_i , относящиеся к различным состояниям электронов, должны быть взаимно ортогональны, так как в противном случае при применении вариационного метода электроны, находящиеся в состояниях с большей кинетической энергией, должны были бы перейти в состояние с меньшей энергией. Таким образом, для ψ_i имеют место следующие условия:

$$\int \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{v} = \begin{cases} 1, & \text{если квантовые орбиты } j \text{ и } k \text{ одинаковы,} \\ 0, & \text{если квантовые орбиты } j \text{ и } k \text{ различны.} \end{cases} \quad (36.4)$$

С помощью выражения (36.3) можно получить для энергии атома выражение (14.20), найденное Хартри, которое мы напишем теперь в такой форме:

$$E = E_K + E_C + E_W. \quad (36.5)$$

где

$$E_K = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_i(\mathbf{r}) dv, \quad (36.6)$$

$$E_C = -\sum_{i=1}^N \int \frac{Z e_0^2}{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 dv, \quad (36.7)$$

$$E_W = \frac{1}{2} e_0^2 \sum'_{j,k=1}^N \iint \frac{|\psi_j(\mathbf{r})|^2 |\psi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv d\mathbf{r}'. \quad (36.8)$$

Здесь E_K представляет кинетическую энергию электронов, E_C — энергию, появляющуюся вследствие электростатического взаимодействия ядра с электронами, а E_W — энергию, обусловленную электростатическим взаимодействием электронов.

Наша задача состоит в том, чтобы найти те собственные функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_i, \dots, \psi_N$, при которых с учетом дополнительных условий (36.4) энергия (36.5) имеет минимум.

В § 14 при выводе выражения для энергии по Хартри функции не считались взаимно ортогональными. Однако теперь, для того чтобы избежать разрушения атома, необходимо, чтобы в выражении (36.3) собственные функции ψ_i были взаимно ортогональны или чтобы соотношения ортогональности были «почти» выполнены, т. е. чтобы интегралы в условиях ортогональности были бы малы по сравнению с 1.

По аналогии с собственными водородными функциями мы предположим, что собственные функции ψ_i отдельных состояний представляют собой произведения радиальной составляющей $R_i(r)$ и составляющей, зависящей от углов. Последняя идентична со сферической функцией $Y_{l_i m_i}$ (см. § 2), где через l_i обозначено орбитальное квантовое число, а через m_i — магнитное квантовое число i -го состояния. Таким образом,

$$\psi_i = R_i(r) Y_{l_i m_i}(\vartheta, \varphi). \quad (36.9)$$

Учитывая упомянутую в § 2 нормировку сферических функций, оказывается целесообразным нормировать R_i следующим образом:

$$\int_0^\infty R_i^2 r^2 dr = 1. \quad (36.10)$$

Собственные функции тех состояний электронов, для которых или квантовые числа l , или квантовые числа m различны, являются взаимно ортогональными вследствие ортогональности сферических функций. Для электронных состояний с одинаковыми орбитальными квантовыми числами l и одинаковыми магнитными

квантовыми числами m ортогональность собственных функций должна быть обеспечена радиальными составляющими; в рассматриваемом случае радиальные составляющие собственных функций этих состояний следует задать так, чтобы были выполнены условия ортогональности. Как мы уже видели в § 32, это может быть сделано посредством того, что один из имеющихся в распоряжении свободных параметров в радиальной составляющей R_i определяется из соотношения ортогональности (36.4). Последнее означает, что не все из введенных в выражение для ψ_i параметров являются независимыми друг от друга. Независимые параметры определяются из условия минимума энергии.

Результаты, относящиеся к собственной функции и энергии электронов атома, которые могут быть получены указанным путем с помощью выражения (36.3), следует, конечно, рассматривать только как нулевое приближение, поскольку мы считаем электроны независимыми друг от друга, пренебрегая, таким образом, обменным взаимодействием. Помимо этого, выражение (36.3), за исключением нескольких специальных случаев, не обладает симметрией, требуемой принципом Паули.

Плато, используя выражение (36.3), нашел собственные функции и энергии атомов от лития до аргона [53]¹⁾. При этом он выбрал радиальную собственную функцию отдельных состояний электронов в форме (2.19) и рассматривал Z_i/n_i как вариационный параметр, причем для электронных состояний, относящихся к одним и тем же главным квантовым числам, был взят один и тот же вариационный параметр; например, в случае аргона он брал три независимых вариационных параметра. Плато не ортогонализует радиальные собственные функции электронных состояний, относящихся к одинаковым орбитальным квантовым числам и к одинаковым магнитным квантовым числам; он пользуется, таким образом, весьма грубым приближением, которое, однако, как показывают некоторые полученные им данные, уже достаточно хорошо аппроксимирует точную собственную функцию. Собственные функции ψ_i можно, согласно Плато, легко представить при помощи выражений (2.29), (2.20) и (2.7). Если не учитывать нормировочный множитель, то эти функции для электронных состояний первых электронных оболочек (s и p) будут иметь следующий вид:

$$\text{для состояния } 1s \quad \psi_{100} = Ae^{-ar/a_0},$$

$$\text{для состояния } 2s \quad \psi_{200} = B \left(1 - \beta \frac{r}{a_0} \right) e^{-\beta r/a_0},$$

¹⁾ В третьей части своей работы Плато вводит в рассмотрение также и электронный обмен.

$$\begin{aligned} & \text{для состояния } 2p \left\{ \begin{aligned} \psi_{211} &= C \frac{r}{a_0} e^{-\beta r/a_0} \sin \vartheta e^{i\varphi}, \\ \psi_{210} &= C \frac{r}{a_0} e^{-\beta r/a_0} \cos \vartheta, \\ \psi_{21-1} &= C \frac{r}{a_0} e^{-\beta r/a_0} \sin \vartheta e^{-i\varphi}, \end{aligned} \right. \\ & \text{для состояния } 3s \quad \psi_{300} = D \left[3 - 6\gamma \frac{r}{a_0} + 2\gamma^2 \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \right] e^{-\gamma r/a_0}, \\ & \text{для состояния } 3p \left\{ \begin{aligned} \psi_{311} &= G \frac{r}{a_0} \left(2 - \gamma \frac{r}{a_0} \right) e^{-\gamma r/a_0} \sin \vartheta e^{i\varphi}, \\ \psi_{310} &= G \frac{r}{a_0} \left(2 - \gamma \frac{r}{a_0} \right) e^{-\gamma r/a_0} \cos \vartheta, \\ \psi_{31-1} &= G \frac{r}{a_0} \left(2 - \gamma \frac{r}{a_0} \right) e^{-\gamma r/a_0} \sin \vartheta e^{-i\varphi}, \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

где α , β и γ рассматриваются как независимые вариационные параметры, а A , B , C , D и G представляют собой нормировочные множители. 18 электронов атома аргона распределяются по этим девяти состояниям таким образом, что каждое состояние оказывается занятым двумя электронами.

Энергия атома как функция вариационных параметров должна определяться при помощи выражений (36.5) — (36.8), что оказывается особенно простым для составляющих энергии E_C и E_K . После интегрирования для атома аргона или для иона атома с номером Z , у которого строение электронных оболочек подобно строению оболочек у аргона, получим

$$E_K = (\alpha^2 + 4\beta^2 + 4\gamma^2) \frac{e_0^2}{a_0}, \quad (36.11)$$

$$E_C = -\frac{2}{3} Z (3\alpha + 6\beta + 4\gamma) \frac{e_0^2}{a_0}. \quad (36.12)$$

Определение E_W как функции α , β и γ оказывается более сложным и может быть сделано путем разложения $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ в ряд по сферическим функциям:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \sum_{n=0}^{\infty} K_n(r, r') P_n(\cos \omega) \quad (36.13)$$

где

$$\begin{aligned} K_n(r, r') &= \frac{r^n}{r'^{n+1}} \text{ для } r < r', \\ K_n(r, r') &= \frac{r'^n}{r^{n+1}} \text{ для } r' < r. \end{aligned} \quad (36.14)$$

Здесь через ω обозначен угол между радиус-векторами $\mathbf{r}(r, \vartheta, \varphi)$ и $\mathbf{r}(r', \vartheta', \varphi')$, причем имеет место следующая зависимость:

$$\cos \omega = \cos \vartheta \cos \vartheta' + \sin \vartheta \sin \vartheta' \cos(\varphi - \varphi'). \quad (36.15)$$

Согласно теореме сложения сферических функций, имеем

$$P_n(\cos \omega) = \sqrt{\frac{4\pi}{2n+1}} Y_{n0}(\omega) = \\ = \frac{4\pi}{2n+1} \sum_m Y_{nm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{nm}(\vartheta', \varphi'). \quad (36.16)$$

Если это выражение для P_n подставить в (36.13), а затем полученное выражение подставить в (36.8), то интегрирование может быть выполнено без особых затруднений, причем вследствие ортогональности сферических функций задача значительно упрощается [54, 55]. После выполнения довольно громоздких, но элементарных вычислений получим

$$E_W = [0,6250\alpha + 9,5985\beta + 2,9420\gamma + \\ + \frac{8}{(\alpha+\beta)^5} (\alpha^5\beta + 5\alpha^4\beta^2 + 9\alpha^3\beta^3 + 10\alpha^2\beta^4 + 2\alpha\beta^5) + \\ + \frac{4}{3(\alpha+\beta)^7} (4\alpha^7\gamma + 28\alpha^6\gamma^2 + 78\alpha^5\gamma^3 + 143\alpha^4\gamma^4 + 86\alpha^3\gamma^5 + \\ + 84\alpha^2\gamma^6 + 12\alpha\gamma^7) + \frac{8}{3(\beta+\gamma)^9} (8\beta^9\gamma + 72\beta^8\gamma^2 + 255\beta^7\gamma^3 + 735\beta^6\gamma^4 + \\ + 387\beta^5\gamma^5 + 1146\beta^4\gamma^6 + 319\beta^3\gamma^7 + 108\beta^2\gamma^8 + 12\beta\gamma^9)] \frac{e_0^2}{a_v}.$$

При $\gamma=0$ формулы для E_K , E_C и E_W соответствуют атому неона или иону, строение электронных оболочек которого подобно строению электронных оболочек атома неона. В случае $\beta=0$ и $\gamma=0$ эти формулы соответствуют атому гелия или подобному гелию иону.

Плато определил для нейтральных атомов неона и аргона, а также и для положительных ионов неона и аргона те значения параметров, которые дают минимум энергии, определяемой выражением (36.5), и нашел энергию для этих атомов и ионов. При этом было сделано предположение, что заряд электронов наружных электронных оболочек однократно заряженных положительных ионов неона и аргона составляет $7/8$ электронного заряда наружных оболочек соответствующих нейтральных атомов. Результаты вычислений Плато приведены в табл. 6.

Разница в энергиях ионизованного и нейтрального атомов дает величину энергии ионизации J , которую можно сравнить с экспериментальным значением. Из данных табл. 6 следует, что

$$J_{Ne} = 24,3 \text{ эв} \quad \text{и} \quad J_{Ar} = 17,3 \text{ эв}. \quad (36.17)$$

Если учесть, что эти значения получены как разность между относительно большими числами, то следует считать, что совпадение их с экспериментальными данными (21,5 эв и соответственно 15,3 эв) оказывается достаточно хорошим. Помимо этих вычислений,

Таблица 6

Значения вариационных параметров и энергии атомов неона и аргона и ионов Ne^+ и Ar^+

Атом или ион	α	β	γ	E , эв
Ne	9,64	2,87	—	-3407,4
Ne^+	9,64	3,06	—	-3383,1
Ar	17,59	6,82	2,52	-14191,6
Ar^+	17,59	6,81	2,66	-14174,3

Плато определил также некоторые величины, относящиеся к основному состоянию нейтрального атома лития. Он получил

$$\alpha = 2,67, \quad \beta = 0,68; \quad (36.18)$$

$$E = -200,01 \text{ эв}; \quad (36.19)$$

экспериментальное значение энергии составляет

$$E = -202,54 \text{ эв}. \quad (36.20)$$

Как видим, полученные Плато значения энергии достаточно хорошо совпадают с экспериментальными, хотя собственные функции состояний $1s$, $2s$ и $3s$, так же как и собственные функции состояний $2p$ и $3p$, относящихся к одному и тому же значению m , выбраны таким образом, что они не являются взаимно ортогональными. Последнее, очевидно, объясняется тем, что собственные функции оказываются «почти» ортогональными, так что интеграл от их произведения, взятый по всему пространству, оказывается малым по сравнению с 1.

Значительно лучшее приближение получается, если придать собственной функции полностью антисимметричную форму

$$\Phi = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \varphi_1(q_2) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \varphi_2(q_1) & \varphi_2(q_2) & \dots & \varphi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(q_1) & \varphi_N(q_2) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}, \quad (36.21)$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ — одноэлектронные собственные функции, зависящие также от спиновых переменных, а через q обозначены три пространственные координаты вместе со спиновой переменной. Предположим, что p электронов имеют положительный спин, а $N - p$ электронов — отрицательный, причем, не ограничивая общности рассуждений, мы можем считать, что p состояниями с положительным спином являются $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_p$, а $N - p$ состояниями с отрицательными спинами являются $\varphi_{p+1}, \varphi_{p+2}, \dots, \varphi_N$.

Тогда с помощью приближения, рассмотренного в § 8 и 14, получим

$$\varphi_i(q) = \psi_i(\mathbf{r}) \eta_+(\sigma) \quad \text{для } i \leq p$$

и

$$\varphi_i(q) = \psi_i(\mathbf{r}) \eta_-(\sigma) \quad \text{для } i > p.$$

Будем попрежнему считать, что одноэлектронные собственные функции нормированы и ортогональны, вследствие чего снова будут справедливы уравнения (36.1). На основании этих допущений получится выведенное в § 14 выражение для энергии по Фоку, которое мы теперь напомним в форме

$$E = E_K + E_C + E_W + E_A, \quad (36.22)$$

где E_K , E_C и E_W попрежнему представляют соответственно выражения (36.6), (36.7) и (36.8), а обменная энергия E_A дается выражением

$$E_A = -\frac{1}{2} e_0^2 \sum'_{j, k=1}^p \int \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_k^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv' - \\ - \frac{1}{2} e_0^2 \sum'_{j, k=p+1}^N \int \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}') \psi_k^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv'. \quad (36.23)$$

Штрих, стоящий около знаков суммы, означает, что должны быть исключены члены с $j=k$, т. е. энергия, возникающая вследствие «самообмена» электронов¹⁾.

Таким образом, задача состоит теперь в определении тех собственных функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$, которые удовлетворяют дополнительным условиям (36.4) и отвечают минимуму энергии (36.22). Вопрос о том, как должно производиться это определение, был подробно рассмотрен выше в связи с выводом выражения для энергии по Хартри; кроме того, он будет пояснен в дальнейшем на нескольких примерах.

Следует также заметить, что выражение (36.21), в котором учитывается и электронный обмен, тоже представляет, конечно, лишь некоторое приближенное выражение для точной собственной функции. В основе этого выражения лежит допущение, что собственная функция может быть составлена из собственных функций отдельных электронов, что (как мы это видели на примере задачи гелия) справедливо лишь до некоторого известного приближения. Выражение (36.21) все же является наилучшим из тех, которые можно получить на основе этого допущения.

¹⁾ Относительно компенсации этой энергии энергией, возникающей в результате «самовзаимодействия» электронов, которая также не включена в выражение (36.8) для E_W , сказано в конце § 14.

Фок и Петрашень [56], исходя из указанных основных положений, нашли собственные функции и энергии некоторых атомов. При выполнении соответствующих вычислений целесообразно ввести вместо радиальной собственной функции R функцию $P_i(r) = rR_i(r)$, с помощью которой для ψ_i получается следующее выражение:

$$\psi_i = \frac{1}{r} P_i(r) Y_{l_i m_i}(\vartheta, \varphi). \quad (36.24)$$

Для P_i справедливы следующие соотношения:

$$\int_0^{\infty} P_j(r) P_k(r) dr = \begin{cases} 1, & \text{если } n_j = n_k \text{ и } l_j = l_k, \\ 0, & \text{если } n_j \neq n_k \text{ и } l_j = l_k, \end{cases} \quad (36.25)$$

где через n_j , l_j и n_k , l_k обозначены главное и орбитальное квантовые числа рассматриваемых состояний. В случае s -состояний $Y_{l_i m_i}$ становится просто постоянной, равной $1/\sqrt{4\pi}$.

Неизвестной функцией является здесь P_i ; мы ее выберем в форме с несколькими свободными параметрами, которая подходила бы для соответствующей водородной собственной функции.

Простейшим атомом, рассмотренным Фоком и Петрашень, является атом лития, находящийся в основном состоянии. Если мы обозначим собственные функции состояний $1s$ и $2s$ электронов атома лития через $\psi_1 = (1/r) P_1(r)$ и соответственно через $\psi_2 = (1/r) P_2(r)$, то с учетом нормировки получим

$$E_K = e_0^2 a_0 \int_0^{\infty} \left[\left(\frac{dP_1}{dr} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{dP_2}{dr} \right)^2 \right] dr,$$

$$E_C = - \int_0^{\infty} \frac{3e_0^2}{r} (2P_1^2 + P_2^2) dr,$$

$$E_W = e_0^2 \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} (2F_0^{11} + F_0^{22}) (2P_1^2 + P_2^2) - F_0^{11} P_1^2 - \frac{1}{2} F_0^{22} P_2^2 \right] dr,$$

$$E_A = - e_0^2 \int_0^{\infty} F_0^{12} P_1 P_2 dr,$$

где

$$F_l^{ik}(r) = \frac{1}{2l+1} \left[\frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r r'^l P_i(r') P_k(r') dr' + r^l \int_r^{\infty} \frac{1}{r'^{l+1}} P_i(r') P_k(r') dr' \right]. \quad (36.26)$$

Фок и Петрашень задают P_1 и P_2 в следующей форме:

$$P_1(r) = A r e^{-\alpha r/a_0}, \quad P_2(r) = B r \left(1 - \chi \frac{r}{a_0}\right) e^{-\beta r/a_0},$$

где A и B — нормировочные множители, а через α , β и χ обозначены свободные параметры. Из условия ортогональности (36.25), которому должны удовлетворять P_1 и P_2 , получим, совершенно аналогично выражению (32.8),

$$\chi = \frac{1}{3}(\alpha + \beta).$$

Таким образом, остаются свободными только два параметра, α и β , которые следует рассматривать как вариационные параметры. Из условия нормировки (36.25) находим

$$A = \left(\frac{4\alpha^3}{a_0^3}\right)^{1/2} \quad \text{и} \quad B = \left[\frac{12\beta^5}{(\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)a_0^3}\right]^{1/2}. \quad (36.27)$$

С помощью этих выражений получим следующие формулы для отдельных составляющих энергии:

$$\begin{aligned} E_K &= \left[\alpha^2 + \frac{1}{6}\beta^2 + \frac{\beta^4}{\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2} \right] \frac{e_0^2}{a_0}, \\ E_C &= - \left[6\alpha + \frac{3}{2}\beta - \frac{3}{2}\beta^2 \frac{\alpha - 2\beta}{\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2} \right] \frac{e_0^2}{a_0}, \\ E_W + E_A &= \left[\frac{21\alpha}{8} - \frac{2\alpha^2}{(\alpha + \beta)^2} - \frac{\alpha^4 \beta (3\alpha + \beta)}{(\alpha + \beta)^3 (\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)^2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{4\alpha^3 \beta^5}{(\alpha + \beta)^3 (\alpha^2 - \alpha\beta + \beta^2)} \right] \frac{e_0^2}{a_0}. \end{aligned}$$

Путем суммирования составляющих найдем полную энергию E как функцию вариационных параметров α и β , значения которых могут быть определены обычным путем. Фок и Петрашень получили следующие значения:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2,694, & \beta &= 0,767, \\ E &= -200,8 \text{ эв.} \end{aligned}$$

Как можно видеть из сравнения с экспериментальной величиной (36.20) и с величиной, найденной Плато, приближение Фока и Петрашень приводит к результату, значительно лучше совпадающему с данными эксперимента, чем это имеет место в случае сильно упрощенного метода Плато.

В дальнейшем Фок и Петрашень рассмотрели также положительный ион натрия. Здесь следует различать (в отношении радиальной составляющей собственной функции) квантовые состояния $1s$, $2s$ и $2p$, для которых мы обозначим произведения этой радиальной составляющей на r через P_1 , P_2 и P_3 . Функция P_2 должна быть попрежнему ортогональна P_1 , в то время как

для P_3 не требуется никаких дополнительных условий, поскольку в случае состояния $2p$ зависящая от угла часть собственной функции обеспечивает ортогональность по отношению к состояниям $1s$ и $2s$. Функции P_1 , P_2 и P_3 задаются в следующей форме:

$$\begin{aligned} P_1(r) &= A r e^{-\alpha r/a_0}, \\ P_2(r) &= B r \left[1 - \frac{1}{3} (\alpha + \beta) \frac{r}{a_0} \right] e^{-\beta r/a_0}, \\ P_3(r) &= C \frac{r^2}{a_0} e^{-\gamma r/a_0}. \end{aligned} \quad (36.28)$$

Отсюда, используя результаты, полученные для лития, можно легко выбрать выражение для P_2 , которое было бы ортогонально P_1 . Множители A , B и C представляют собой нормировочные множители, а через α , β и γ обозначены независимые друг от друга вариационные параметры. Для A и B попрежнему получают выражения (36.27), а C определяется формулой

$$C = 2 \left(\frac{\gamma^5}{3a_0^3} \right)^{1/2}. \quad (36.29)$$

Для отдельных составляющих энергии получим

$$\begin{aligned} E_K &= e_0^2 a_0 \int_0^\infty \left[\left(\frac{dP_1}{dr} \right)^2 + \left(\frac{dP_2}{dr} \right)^2 + 3 \left(\frac{dP_3}{dr} \right)^2 + \frac{6}{r^2} P_3^2 \right] dr, \\ E_C &= - \int_0^\infty \frac{11e_0^2}{r} (2P_1^2 + 2P_2^2 + 6P_3^2) dr, \\ E_W &= e_0^2 \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} (2F_0^{11} + 2F_0^{22} + 6F_0^{33}) (2P_1^2 + 2P_2^2 + 6P_3^2) - \right. \\ &\quad \left. - F_0^{11} P_1^2 - F_0^{22} P_2^2 - 3(F_0^{33} + 2F_2^{33}) P_3^2 \right] dr, \\ E_A &= -e_0^2 \int_0^\infty (2F_0^{21} P_1 P_2 + 6F_1^{31} P_1 P_3 + 6F_1^{32} P_2 P_3) dr. \end{aligned} \quad (36.30)$$

Функции F_i^{jk} , стоящие в выражении для E_W , определяются, как и раньше, из уравнения (36.26).

С помощью выражения (36.28) из формулы (36.30) после интегрирования и суммирования составляющих энергии найдем E как функцию вариационных параметров, которые определяются обычным путем. При этом, согласно Фоку и Петрашень, получаются следующие величины:

$$\begin{aligned} \alpha &= 10,68, & \beta &= 4,22, & \gamma &= 3,49, \\ E &= -4358,8 \text{ эв.} \end{aligned}$$

Это значение энергии весьма хорошо совпадает со значением $E = -4383,2$ эв, найденным Фоком с помощью другого, более точного метода, который будет рассмотрен в следующей главе. Экспериментальные значения для этого случая отсутствуют.

С помощью совершенно аналогичных вычислений Фок и Петрашень нашли в случае атома бериллия

$$E = -394,7 \text{ эв,}$$

что достаточно хорошо совпадает с экспериментальным значением

$$E = -397,1 \text{ эв.}$$

Другие авторы также выполнили ряд аналогичных расчетов. Так, например, Гиллемин и Ценер [57] (см. также [58]) рассмотрели литий и некоторые подобные литию ионы; Ценер [59] рассмотрел атомы от бериллия до неона; Морзе, Юнг и Горвитц [60] — легкие атомы до неона и соответственно ионы до Na^+ и Mg^{++} , строение электронных оболочек которых подобно строению оболочек атома неона. Плато [53] (уже не с помощью своего упрощенного метода, а с помощью метода, учитывающего электронный обмен) нашел распределение электронов для неона и аргона.

Для атомов с большим порядковым числом применение вариационного метода не дает, к сожалению, хороших результатов, поскольку в этом случае расчеты сильно усложняются вследствие большого числа соотношений ортогональности и большого числа вариационных параметров.

§ 37. Метод Слэтера для определения приближенных собственных функций любых атомов

В связи с работами Гиллемина и Ценера [57, 59] Слэтер [61] дал метод для определения приближенных собственных функций любых атомов и ионов, который может рассматриваться как некоторое полуэмпирическое обобщение результатов, полученных Ценером для некоторых легких атомов на случай любых атомов.

Слэтер задает собственную функцию атома как простое произведение собственных функций отдельных электронных состояний. Зависимой от угла частью электронных собственных функций является Y_{lm} , которая не будет интересовать нас в дальнейшем. Для радиальной составляющей электронных собственных функций Слэтер берет следующее выражение:

$$R = Ar^{n^*-1}e^{-(Z-\gamma)r/(n^*a_0)}, \quad (37.1)$$

где через A обозначен нормировочный множитель, а параметры n^* и γ определяются указанным ниже способом. Эти собственные функции являются решениями задачи атома с одним электроном,

который обладает потенциальной энергией вида

$$U = -\frac{(Z-\gamma)e_0^2}{r} + \frac{1}{2}e_0^2a_0\frac{n^*(n^*-1)}{r^2}. \quad (37.2)$$

Выражение (37.2) при больших значениях r переходит в выражение следующего вида:

$$U \approx -\frac{(Z-\gamma)e_0^2}{r}.$$

Таким образом, $Z-\gamma$ представляет собой эффективный заряд ядра и, следовательно, γ играет здесь роль коэффициента экранировки.

Для энергии электрона на основании (37.1) и (37.2) получим

$$E_{n^*\gamma} = -\frac{1}{2}\frac{(Z-\gamma)^2e_0^2}{n^{*2}a_0}. \quad (37.3)$$

Из сравнения этого выражения с выражением для энергии атома водорода можно видеть, что n^* следует рассматривать как эффективное главное квантовое число.

Слэтер определяет параметры n^* и γ следующим образом. Для атомов от гелия до неона выбирают значения, при которых радиальная собственная функция (37.1) по возможности наилучшим образом совпадала бы с собственной функцией Хиллерааса для гелия и соответственно с собственной функцией Ценера для атомов от лития до неона. Для остальных атомов выбираются те значения параметров, для которых некоторые характеристики атомов, найденные с помощью собственной функции (37.1) (например, рентгеновские термы, энергии ионизации, диамагнитные восприимчивости и т. д.), по возможности лучше совпадали бы с экспериментальными значениями. На основании сказанного Слэтер приходит к следующим правилам.

Для эффективного квантового числа n^* рекомендуется брать следующие значения:

истинное главное квантовое число $n =$	1	2	3	4	5	6
эффективное квантовое число $n^* =$	1	2	3	3,7	4,0	4,2.

Для определения коэффициента экранировки γ необходимо разделить электроны на следующие группы: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d, 4f), (5s, 5p), ... Таким образом, s- и p-электроны, относящиеся к некоторому главному квантовому числу, будут каждый раз объединяться в одну группу, в то время как d-, f-, ... электроны, относящиеся к тому же квантовому числу, образуют другую группу. При этом предполагается, что расположение электронных групп в направлении от внутренних областей атома к наружным подчиняется указанной последовательности. Для выбора коэффициента экранировки γ некоторого электронного состояния Слэтер указал три следующих правила.

1. Все электронные группы, находящиеся снаружи рассматриваемой группы, не влияют на коэффициент экранировки.

2. Каждый электрон какой-либо группы, к которой принадлежит рассматриваемый электрон, увеличивает коэффициент экранировки на 0,35, за исключением группы $1s$, для которой эта величина составляет 0,30.

3. В том случае, когда рассматриваемый электрон относится к группе (s, p) , каждый электрон внутренней группы с главным квантовым числом, меньшим на 1, увеличивает коэффициент экранировки на 0,85, а каждый электрон, принадлежащий к еще более далекой внутренней группе, — на 1,00. Если рассматриваемый электрон относится к группе (d, f) , то все электроны всех находящихся внутри групп дают добавку к коэффициенту экранировки, равную 1,00.

Мы поясним эти правила на нескольких примерах. Для атома углерода с $Z = 6$ и электронными оболочками $(1s)^2 (2s)^2 (1p)^2$ для отдельных электронных групп получаются следующие эффективные заряды ядра:

$$1s: Z - \gamma = 6 - 0,30 = 5,70,$$

$$2s, 2p: Z - \gamma = 6 - 3 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 6 - 2,75 = 3,25.$$

Для атома железа с $Z = 26$ и с электронными оболочками $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2$ получаются следующие эффективные заряды ядра:

$$1s: Z - \gamma = 26 - 0,30 = 25,70,$$

$$2s, 2p: Z - \gamma = 26 - 7 \cdot 0,35 - 2 \cdot 0,85 = 26 - 4,15 = 21,85,$$

$$3s, 3p: Z - \gamma = 26 - 7 \cdot 0,35 - 8 \cdot 0,85 - 2 \cdot 1,00 = 26 - 11,25 = 14,75,$$

$$3d: Z - \gamma = 26 - 5 \cdot 0,35 - 18 \cdot 1,00 = 26 - 19,75 = 6,25,$$

$$4s: Z - \gamma = 26 - 1 \cdot 0,35 - 14 \cdot 0,85 - 10 \cdot 1,00 = 26 - 22,25 = 3,75.$$

Для определения энергии E атома следует сложить одни только энергии отдельных электронов, определяемые выражением (37.3). Величина E представляет собой энергию, которую необходимо затратить для удаления из атома всех электронов. Для атома углерода получим

$$E = -\frac{1}{2} \left[2(5,70)^2 + 4 \left(\frac{3,25}{2} \right)^2 \right] \frac{e_0^2}{a_0} = -37,77 \frac{e_0^2}{a_0} = -1028,48 \text{ эв.}$$

Это значение находится в хорошем согласии с экспериментальной величиной, равной -1025 эв. Для энергии атома железа находим

$$E = -\frac{1}{2} \left[2(25,70)^2 + 8 \left(\frac{21,85}{2} \right)^2 + 8 \left(\frac{14,75}{3} \right)^2 + 6 \left(\frac{6,25}{3} \right)^2 + 2 \left(\frac{3,75}{3,7} \right)^2 \right] \frac{e_0^2}{a_0} = -1248,7 \frac{e_0^2}{a_0} = -34002 \text{ эв.}$$

Первая энергия ионизации получается как разность между энергиями однократно ионизованного и нейтрального атомов. Энергия однократно ионизованного атома углерода равна

$$E = -\frac{1}{2} \left[2(5,70)^2 + 3 \left(\frac{3,60}{2} \right)^2 \right] \frac{e_0^2}{a_3} = -1017,04 \text{ эв.}$$

С помощью найденного выше значения энергии нейтрального атома углерода получим следующее значение энергии ионизации атома углерода:

$$J = (1028,48 - 1017,04) \text{ эв} = 11,44 \text{ эв,}$$

в то время как экспериментальное значение составляет 11,22 эв. Как видим, и в этом случае совпадение получается достаточно хорошее.

Из сказанного следует, что вычисления с помощью собственных функций Слэтера оказываются чрезвычайно простыми, причем результаты, полученные Слэтером с помощью этих собственных функций, можно считать достаточно хорошими, принимая во внимание значительное упрощение вычислений. Наиболее существенное упрощение радиальных собственных функций состоит при этом в том, что они не обращаются в нуль в интервале от $r=0$ до $r=\infty$, в то время как точные функции имеют здесь число нулей, равное $n-l-1$.

Согласно Ангусу [62], еще лучшее совпадение с экспериментальными данными можно получить, если, начиная с главного квантового числа, равного 3 и выше, разделить электронные группы (s , p) на группы s и p и предположить, что s -электроны не экранируются более p -электронами, но что, напротив, p -электроны попрежнему экранируются s -электронами. При этом получаются, например в случае атома с номером Z и целиком заполненными ($3s$, $3p$) электронными группами, следующие значения эффективного заряда ядра для $3s$ - и $3p$ -электронов:

$$3s: Z - \gamma = Z - 1 \cdot 0,35 - 8 \cdot 0,85 - 2 \cdot 1,00 = Z - 9,15,$$

$$3p: Z - \gamma = Z - 7 \cdot 0,35 - 8 \cdot 0,85 - 2 \cdot 1,00 = Z - 11,25,$$

в то время как, согласно Слэтеру, в обоих случаях получилось бы значение $Z - \gamma = Z - 11,25$. Другие значения коэффициента экранировки были даны Паулингом и Шерманом [63].

3. МОЛЕКУЛА

§ 38. Общие положения

Мы перейдем теперь к проблеме молекулы, которая представляется гораздо более сложной, чем проблема атома. Возникающие здесь трудности объясняются тем, что электроны

в молекулах движутся не в поле одного ядра, а в поле нескольких ядер. Такое ядерное поле в противоположность атому не обладает сферической симметрией, что сильно затрудняет выполнение необходимых расчетов. Вследствие этого соответствующие вычисления могут быть выполнены с той же точностью, как в случае легких атомов, лишь для простейших молекул. Однако вариационный метод имеет большое значение и при рассмотрении сложных молекул, поскольку на основании этого метода можно развить полумпирическую теорию для некоторых молекул, с помощью которой можно объяснить многие важные их свойства.

Поскольку собственная функция состояния молекулы складывается из одноэлектронных собственных функций, т. е. не учитывается корреляция, следует отличать метод Гайтлера — Лондона от метода Гунда — Милликена, основные положения которых были нами рассмотрены в § 15. Общность приближенных выражений по Гайтлеру — Лондону и Гунду — Милликену состоит в том, что в обоих случаях не учитывается корреляция, вследствие чего эти методы позволяют достичь лишь некоторой степени приближения. Для получения высших приближений, учитывающих также и корреляцию, нужно, чтобы собственная функция была составлена не из одноэлектронных собственных функций, а задана в неразложимой общей форме, соответствующей данной задаче. Мы рассмотрим здесь, каким образом составляется в отдельных случаях выражение для собственной функции и как применяется вариационный метод.

Выражение типа Гайтлера — Лондона. В рассматриваемом случае собственная функция состояния молекулы составляется из одноэлектронных собственных функций свободных атомов, из которых построена молекула. Различные относящиеся сюда случаи были рассмотрены в § 16—19. Вариационное выражение для собственной функции типа Гайтлера — Лондона можно получить, задавая в соответствующей форме одноэлектронные собственные функции свободных атомов с несколькими вариационными параметрами, взяв, например, для этого водородные собственные функции с эффективным зарядом ядра в качестве вариационного параметра. Из этих собственных функций составляется затем собственная функция состояния молекулы и вычисляется энергия как функция вариационных параметров, которые определяются из условия минимума энергии.

Выражение типа Гунда — Милликена. Мы займемся несколько более подробно этим методом, поскольку исследование Гунда и Милликена основывается главным образом на вариационном методе. В методе Гунда — Милликена предполагается, что элек-

троны в молекуле принадлежат не отдельным атомам, а всей молекуле в целом, т. е. что собственная функция одного электрона распространяется на всю молекулу. Соответственно этому собственная функция электрона задается по большей части в форме

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (38.1)$$

где c_i обозначает вариационный параметр, а функции ψ_i , по которым производится разложение, выбраны соответствующим образом, т. е. относятся именно к данной задаче.

Вариационный метод для исходного выражения (38.1) изложен совершенно в общем виде в § 33, где было показано, что собственные значения энергии получаются, как корни характеристического уравнения (33.12), а относящиеся к некоторому определенному значению энергии коэффициенты c_i определяются посредством системы уравнений (33.11) путем подстановки в нее рассматриваемых собственных значений.

Рассмотрим теперь, каким образом должны быть выбраны функции $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$, которые мы кратко назовем функциями разложения. В случае атома можно было бы выбрать в качестве таких функций собственные функции рассматриваемого атома или же модифицированные водородные собственные функции. Однако в случае молекулы положение оказывается не столь благоприятным. В принципе было бы, конечно, возможно взять в качестве функций разложения одноэлектронные собственные функции молекулы. Однако, поскольку эти функции, вообще говоря, неизвестны (даже для наиболее простой молекулы — молекулярного иона водорода — лишь некоторые из них протабулированы), то практически таким приемом ничего нельзя было бы достигнуть, ввиду чего следует исходить из других функций разложения. Согласно Гунду и Милликену, можно получить быструю сходимость, если собственную функцию состояния электрона, находящегося в молекуле, разложить по собственным функциям атомов, из которых построена молекула. Для основного состояния молекулы (которое является наиболее важным) в качестве первого приближения оказывается достаточным учитывать только собственные функции основных состояний атомов, из которых построена молекула. Однако для достижения более точных результатов следует также ввести в разложение ψ собственные функции возбужденных состояний атомов или же варьировать одновременно и функции разложения.

В том случае, когда атомы находятся на очень больших расстояниях один от другого, все недиагональные члены в выражении (33.12) обращаются в нуль. Именно, исчезают те члены, в которых следует выполнить интегрирование по собственным

функциям различных атомов, поскольку на большом удалении от ядра вследствие экспоненциального спада собственные функции, относящиеся к некоторому атому, а также и их производные практически обращаются в нуль во всех точках пространства, в которых собственные функции другого атома вместе с их производными существенно отличаются от нуля. В то же время те недиагональные члены, в которых необходимо выполнить интегрирование по радиальным собственным функциям одного и того же атома, также исчезают, поскольку при больших расстояниях между атомами оператор Гамильтона молекулы в области, окружающей данный атом, может быть приравнен оператору Гамильтона рассматриваемого атома, а собственные функции одного и того же атома взаимно ортогональны. Таким образом, если предположить, что собственные функции нормированы, то при больших расстояниях между атомами получим из выражения (33.12)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H_{22} - E & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

Корнями этого уравнения являются $E = H_{11}, H_{22}, \dots, H_{nn}$, т. е. собственные значения отдельных атомов. Этот результат является естественным следствием приближения, положенного в основу нашего исследования. Если, далее, атомы сближаются и, наконец, приходят в состояние устойчивого равновесия, то из указанных собственных значений получается непрерывным образом собственное значение молекулы, вследствие чего собственное значение энергии этой молекулы, совершенно так же, как и в случае молекулярного иона водорода, рассмотренного в § 16, может быть связано с собственными значениями энергии свободных атомов. Однако мы тем самым не хотим сказать, что каждая электронная орбита в молекуле при большом расстоянии между атомами переходит в электронные орбиты свободных атомов; так, например, если две атомные электронные орбиты соответствуют одной и той же энергии электрона, то траектория электрона в молекуле, как в этом легко убедиться, переходит в линейную комбинацию двух упомянутых орбит.

Рассмотрим также другой предельный случай, когда ядра молекулы объединяются в одно целое. В этом случае оператор Гамильтона молекулы переходит в оператор для атома, который возникает в результате слияния ядер, а из орбит электронов и собственных значений энергии молекулы образуются электронные орбиты и собственные значения энергии нового атома. Поэтому можно также связать собственные значения энергии

молекулы с собственными значениями энергии атома, образовавшегося указанным путем, как это было показано на примере молекулярного иона водорода в § 16.

Следует также упомянуть, что уравнение (38.1) не является, конечно, единственным возможным выражением, пригодным для метода Гунда — Милликена. Каждое выражение для собственной функции может быть использовано в рамках этого метода, если оно удовлетворяет основным положениям. Так, можно было бы взять для основного состояния молекулы водорода, симметричного в координатах электронов, вместо выражения типа (38.1) выражение следующего вида:

$$\psi = A e^{-\lambda(r_{a1}+r_{b1})/R} e^{-\lambda(r_{a2}+r_{b2})/R},$$

где через A обозначен нормировочный множитель, а через λ — вариационный параметр. С помощью этого выражения следует определить энергию как функцию R непосредственно из уравнения (32.1) и найти λ из условия минимума энергии.

Выражение общего типа, которое не может быть разложено по собственным функциям отдельных электронов. Высказывания, содержащиеся в двух предыдущих разделах и относящиеся к методу Гайтлера — Лондона и Гунда — Милликена, справедливы для случая, когда собственная функция рассматриваемого состояния молекулы составлена из одноэлектронных собственных функций. Более высокое приближение можно получить, если исходить не из одноэлектронных собственных функций, а, выбрав соответствующие переменные, задать собственную функцию в некоторой совершенно общей неразложимой форме, соответствующей существу данной задачи. Это сходно с методом Хиллсрааса для случая проблемы гелия, где собственная функция была взята в форме (33.20) с переменными $s=r_1+r_2$, $t=r_1-r_2$ и $u=r_{12}$. Такую собственную функцию нельзя было разложить по одноэлектронным собственным функциям. Приближение, основанное на этом исходном выражении, учитывает также и корреляцию, вследствие чего оно дает лучшие результаты, чем приближение Гайтлера — Лондона и Гунда — Милликена, и может рассматриваться как более высокое приближение общего типа.

В дальнейшем мы покажем на нескольких примерах, каким образом применяются в отдельных конкретных случаях различные исходные выражения. Для этого мы рассмотрим молекулярный ион водорода, молекулу водорода, молекулярный ион гелия и молекулу лития.

§ 39. Молекулярный ион водорода

В § 16 было показано, что на основании теории возмущений получится следующее выражение для собственной функции

состояния ${}^2\Sigma_g^+$ молекулярного иона водорода:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\psi_a + \psi_b).$$

Для молекулярного иона водорода, который представляет одноэлектронную задачу, первое приближение метода Гунда – Милликена совпадает с методом теории возмущений, развитым в § 16, поскольку в первом приближении этого метода также необходимо исходить из выражения (16.6).

В § 16 мы определили расстояние между ядрами и энергию диссоциации молекулярного иона водорода, находящегося в основном состоянии, взяв для ψ_a и ψ_b собственные функции состояния $1s$ свободного атома водорода. Найденные таким образом результаты могут быть улучшены, если взять ψ_a и ψ_b в следующей форме:

$$\psi_a = \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Z'r_a/a_0}, \quad \psi_b = \left(\frac{Z'^3}{\pi a_0^3}\right)^{1/2} e^{-Z'r_b/a_0},$$

где эффективный заряд ядра Z' рассматривается как вариационный параметр [64]. Если с помощью этого выражения и оператора Гамильтона (16.1) рассчитать энергию E молекулярного иона водорода по формуле (32.1), то энергия окажется функцией вариационного параметра Z и расстояния между ядрами R , которые вначале будут неизвестными. Параметры Z' и R определяются из условия минимума энергии. Минимум E соответствует устойчивому положению равновесия в основном состоянии. Значение R , получаемое из условия минимума энергии, представляет собой расстояние R_0 между ядрами молекулярного иона водорода, находящегося в основном состоянии. Энергия диссоциации D определяется из соотношения

$$D = |E_{\min} - E_1|,$$

где E_1 — энергия атома водорода в основном состоянии. Таким образом, получают следующие результаты:

$$R_0 = 1,06 \text{ \AA}, \quad D = 2,25 \text{ эв},$$

которые значительно лучше совпадают с экспериментальными значениями

$$R_0 = 1,06 \text{ \AA}, \quad D = 2,791 \text{ эв},$$

чем значения, полученные в § 16.

Если исходить из основного положения метода Гунда – Милликена, то можно развить выражение (16.6), дополнив выражение для ψ последующими членами и определив при этом коэффициенты по способу, описанному в первом разделе § 33. Если

учесть указанным путем водородные собственные функции состояния $2p$, то получим следующие значения [65]:

$$R_0 = 1,06 \text{ \AA}, \quad D = 2,71 \text{ эв},$$

которые могут быть еще более улучшены путем введения последующих водородных собственных функций.

Наилучшие результаты получил Джемс [66], который воспользовался вариационным выражением, составленным не из водородных собственных функций, а следующим выражением в эллиптических координатах:

$$\psi = Ae^{-\alpha r} (1 + \beta v^2);$$

здесь через α и β обозначены вариационные параметры, а через A — нормировочный множитель. Для $\alpha = 1,35$ и $\beta = 0,4475$ с помощью этого выражения получаем

$$R_0 = 1,06 \text{ \AA} \text{ и } D = 2,772 \text{ эв},$$

что превосходно совпадает с экспериментальными значениями.

§ 40. Молекула водорода

В качестве следующего примера рассмотрим молекулу водорода, которой мы уже занимались в рамках общей теории в § 17. Мы обсудим здесь результаты, получаемые с помощью вариационного метода для трех типов основных выражений, указанных в § 33, причем подробно будет исследовано только основное состояние, для которого собственная функция оказывается симметричной в пространственных координатах обоих электронов. Оператор Гамильтона системы, с помощью которого мы определяли энергию молекулы по формуле (32.1), дается выражением (17.2).

Мы воспользуемся сначала исходным выражением типа Гайтлера — Лондона, которое было применено Вангом [67] и имеет следующий вид:

$$\psi = A [\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)]. \quad (40.1)$$

Здесь, а также в дальнейшем индексы a и b попрежнему относятся к ядрам, а индексы 1 и 2 — к электронам; через A обозначен нормировочный множитель. В то время как Гайтлер и Лондон взяли для ψ_a и ψ_b собственную функцию основного состояния свободного атома водорода с заданным зарядом ядра, равным 1, Ванг рассматривает заряд ядра как вариационный параметр, который определяется из условия минимума энергии. Согласно Вангу,

$$\psi_a(i) = e^{-Z' r_{ai}/a_0}, \quad \psi_b(i) = e^{-Z' r_{bi}/a_0}, \quad (40.2)$$

где эффективный заряд ядра Z' рассматривается как вариационный параметр. После подстановки этих выражений в (40.1) ψ принимает следующую форму:

$$\psi = A [e^{-Z'(r_{a1}+r_{b2})/a_0} + e^{-Z'(r_{b1}+r_{a2})/a_0}]. \quad (40.3)$$

С помощью этой собственной функции можно найти энергию E молекулы по формуле (32.1) как функцию Z' и R , а затем определить Z' и R из условия минимума энергии. Энергия диссоциации D получается из соотношения $D = |E_{\min} - 2E_1|$, где через E_1 обозначена энергия атома водорода в основном состоянии.

Ванг получил указанным здесь путем для случая устойчивого состояния

$$R_0 = 0,76 \text{ \AA}, \quad D = 3,76 \text{ эв},$$

в то время как экспериментальные значения

$$R_0 = 0,7395 \text{ \AA}, \quad D = (4,73 \pm 0,04) \text{ эв}.$$

Таким образом, совпадение для R_0 оказывается уже весьма хорошим, однако энергия диссоциации получается примерно на 1 эв меньше. Совпадение с экспериментальными данными, во всяком случае, значительно лучше, чем для первоначальных результатов Гайтлера и Лондона (см. § 17).

Для вариационного параметра в случае устойчивого равновесного состояния получается следующее значение:

$$Z' = 1,166,$$

откуда видно, что вероятность нахождения электрона в молекуле H_2 при удалении от одного из ядер наружу спадает до нуля быстрее, чем в случае атома водорода.

Выражение Гайтлера — Лондона (40.1) для ψ можно развить, если, помимо гомеоплярного состояния, учесть также и гетерополярное состояние (см. § 17), т. е. собственную функцию представить в виде

$$\psi = A \{ \psi_a(1) \psi_b(2) + \psi_b(1) \psi_a(2) + \kappa [\psi_a(1) \psi_a(2) + \psi_b(1) \psi_b(2)] \}. \quad (40.4)$$

При $\kappa = 0$ это выражение переходит в (40.1), а при $\kappa = 1$ получается выражение (17.6), в которое гомеоплярное и гетерополярное состояния входят с одинаковым весом. В § 17 было показано, что для собственного значения при $\kappa = 1$ не только не получается никакого улучшения, но, наоборот, собственное значение ухудшается и оказывается примерно на 2 эв выше, чем то же значение по Гайтлеру — Лондону для $\kappa = 0$. Однако, как показал Вейнбаум [68], можно достичь некоторого улучшения, рассматривая κ как вариационный параметр и, кроме того, снова взяв для ψ_a и ψ_b функции (40.2), в которых Z' также подлежит

варьированию. Согласно Вейнбауму, указанным путем для случая устойчивого состояния равновесия получается

$$R_0 = 0,77 \text{ \AA}, \quad D = 4,00 \text{ эв.}$$

Значения параметров оказываются при этом следующими:

$$Z' = 1,193, \quad \alpha = 0,256.$$

До сих пор мы полагали одноэлектронные собственные функции, из которых составлено ψ , сферически симметричными по отношению к ядрам водорода, т. е. мы не рассматривали взаимную поляризацию обоих водородных атомов. Учет поляризации приводит, как показал Розен [69], к дальнейшему улучшению результатов. Последнее достигается тем, что в выражении (40.1) для ψ_a и ψ_b берется не собственная функция ψ_{1s} свободного атома водорода, а ψ_a и ψ_b задаются в форме $\psi_{1s} - \gamma\psi_{2p}$, где через ψ_{2p} обозначена собственная функция состояния $2p$ свободного атома водорода, а через γ — вариационный параметр. В качестве оси Z координатной системы выбирается линия, соединяющая оба ядра; помимо этого, эффективный заряд ядра Z' в ψ_{1s} связывается с эффективным зарядом ядра Z'' в ψ_{2p} соотношением $Z'' = 2Z'$. Выражение для собственной функции принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \psi = A & \left[\left(1 + \gamma \frac{r_{a1}}{a_0} \cos \vartheta_{a1} \right) \left(1 + \gamma \frac{r_{b2}}{a_0} \cos \vartheta_{b2} \right) e^{-Z'(r_{a1} + r_{b2})/a_0} + \right. \\ & \left. + \left(1 + \gamma \frac{r_{b1}}{a_0} \cos \vartheta_{b1} \right) \left(1 + \gamma \frac{r_{a2}}{a_0} \cos \vartheta_{a2} \right) e^{-Z'(r_{b1} + r_{a2})/a_0} \right]. \end{aligned} \quad (40.5)$$

Если варьировать Z' и γ , то с помощью этого выражения получим, согласно Розену,

$$R_0 = 0,75 \text{ \AA}, \quad D = 4,02 \text{ эв}$$

и следующие значения вариационных параметров

$$Z' = 1,19, \quad \gamma = 0,10.$$

Вейнбаум [68] дополнил выражение Розена собственной функцией гетерополярного состояния, улучшив достигнутый ранее результат. Полагая в собственной функции гетерополярного состояния (которое имеет меньшее значение по сравнению с гомополярным состоянием) вариационный параметр γ равным нулю, т. е. не учитывая поляризацию, получим, согласно Вейнбауму, следующее значение для энергии диссоциации и для вариационных параметров:

$$D = 4,10 \text{ эв};$$

$$Z' = 1,190, \quad \gamma = 0,07, \quad \alpha = 0,176.$$

Те из рассмотренных до сих пор выражений для собственной функции, которые не содержат гетерополярного состояния,

являются выражениями типа Гайтлера—Лондона. Однако те выражения, в которых учитывается также и гетерополярное состояние, не могут более рассматриваться как выражения типа Гайтлера—Лондона. Эти выражения являются промежуточными между выражениями типа Гайтлера—Лондона и выражениями типа Гунда—Милликена. Как можно видеть из сравнения (40.4) с (17.6), последнее из них получается при полном учете гетерополярного состояния, т. е. при $\kappa=1$. Выясним теперь, какие результаты дает вариационный метод для случая выражений типа Гунда—Милликена. С помощью формулы

$$\psi = A [\psi_a(1) + \psi_b(1)] [\psi_a(2) + \psi_b(2)], \quad (40.6)$$

где для ψ_a и ψ_b снова следует подставить водородоподобные собственные функции состояния $1s$ (40.2), найдем [70]

$$Z' = 1,193, \quad R_0 = 0,73\text{Å}; \quad D = 3,47 \text{ эв.}$$

Таким образом, для расстояния между ядрами получается несколько лучшее значение, а для энергии диссоциации — несколько худшее значение по сравнению с результатами, полученными Вангом, чей метод расчета для аналогичного приближения может быть представлен с помощью выражения типа Гайтлера—Лондона.

Значительно лучшие результаты при вычислении энергии получил Хиллераас [71] с помощью метода Гунда—Милликена, составив собственную функцию молекулы водорода из точных собственных функций той же молекулы с уменьшенным зарядом ядра. Для энергии диссоциации при экспериментальном расстоянии между ядрами он получил

$$D = 3,6 \text{ эв.}$$

Если учесть поляризацию, то выражение Гунда—Милликена можно было бы еще более улучшить и достигнуть приближения, примерно соответствующего приближению Розена, полученному с помощью выражения типа Гайтлера—Лондона.

Все использованные здесь исходные выражения составлены из одноэлектронных собственных функций. Наилучшее приближение, которое было получено в этом случае, все еще дает для энергии диссоциации величину, уменьшенную примерно на $0,6$ эв; последнее объясняется тем, что в этих выражениях не учитывается взаимосвязь между электронами, т. е. корреляция. Весьма общее выражение, которое дает лучшие результаты, чем приближения Гайтлера—Лондона и Гунда—Милликена, и которое учитывает также и корреляцию, было предложено Джемсом и Кулиджем [72]. С помощью этого выражения, соответствующего вариационному выражению Хиллерааса для атома гелия,

получаются результаты, полностью совпадающие с экспериментальными значениями.

Наиболее существенным оказывается здесь введение координат, которые возможно лучше соответствовали бы сущности задачи. Согласно Джемсу и Кулиджу, такими координатами являются эллиптические координаты

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \frac{r_{a1} + r_{b1}}{R}, & \nu_1 &= \frac{r_{a1} - r_{b1}}{R}, \\ \mu_2 &= \frac{r_{a2} + r_{b2}}{R}, & \nu_2 &= \frac{r_{a2} - r_{b2}}{R} \end{aligned}$$

и, далее,

$$\Theta = \varphi_1 + \varphi_2 \quad \text{и} \quad \rho = 2 \frac{r_{12}}{R},$$

где через φ_1 и φ_2 обозначены углы поворота вокруг линии, соединяющей ядра, а индексы 1 и 2 относятся к электронам, r_{12} представляет расстояние между электронами. В эти выражения явным образом входит r_{12} , что отражает то обстоятельство, что электроны не движутся независимо один от другого (точно так же, как это имело место в аналогичных вычислениях Хиллерааса, относящихся к He).

Не зависящая от Θ часть собственной функции основного состояния была взята Джемсом и Кулиджем в следующем весьма общем виде:

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{-\lambda(\mu_1 + \mu_2)} \sum_{m, n, j, k, p} c_{mnjkr} (\mu_1^m \mu_2^n \nu_1^j \nu_2^k \rho^p + \mu_1^n \mu_2^m \nu_1^k \nu_2^j \rho^p), \quad (40.7)$$

где суммирование должно распространяться на положительные значения (включая нуль) показателей степени для такого числа членов, которое определяется степенью приближения. Поскольку собственная функция основного состояния должна быть симметричной относительно индексов a и b , суммирование должно производиться с тем ограничением, что сумма $j + k$ должна быть четным числом; λ и коэффициенты c_{mnjkr} являются вариационными параметрами.

Вычисления выполнялись Джемсом и Кулиджем следующим образом. Если взять для R и λ некоторые определенные значения, то из однородной линейной системы уравнений можно найти значение параметров c_{mnjkr} , которым соответствует минимум энергии. Эта система уравнений может быть решена при условии, что ее определитель обращается в нуль, откуда получается уравнение для определения минимума энергии, относящегося к заданным значениям R и λ . Указанным способом можно найти минимум энергии для различных значений R и λ и определить те пары значений R и λ , для которых получается наи-

меньшее из минимальных значений энергии. Такой абсолютный минимум соответствует устойчивому состоянию молекулы. После подстановки этого наименьшего значения E в систему уравнений для параметров c_{mnjkr} можно найти их значения для устойчивого состояния.

Результаты вычислений Джемса и Кулиджа сводятся к следующему:

1. Наиболее простое выражение для собственной функции получается, если все коэффициенты c_{mnjkr} , за исключением c_{00000} , положить равными нулю, так что

$$\psi = \frac{1}{\pi} c_{00000} e^{-\lambda(\mu_1 + \mu_2)} = \frac{1}{\pi} c_{00000} e^{-\lambda(r_{a1} + r_{b1})/R} e^{-\lambda(r_{a2} + r_{b2})/R}.$$

Эта собственная функция относится к типу Гунда — Милликена, поскольку обе одноэлектронные собственные функции $e^{-\lambda\mu_1}$ и $e^{-\lambda\mu_2}$, из произведений которых составлено ψ , распространяются на всю молекулу, причем каждый из обоих сомножителей обнаруживает один и тот же ход вблизи обоих эквивалентных ядер. Воспользовавшись этим выражением, Джемс и Кулидж, взяв экспериментальное значение для R_0 , нашли

$$D = 2,56 \text{ эв},$$

что еще довольно плохо совпадает с экспериментальным значением.

2. Дальнейшее приближение достигается, если учитывать только такие члены, которые не зависят от ρ . Если взять экспериментальную величину для расстояния между ядрами, то наилучшее значение, получаемое с помощью выражения (40.7), оказывается равным

$$D = 4,27 \text{ эв}.$$

Если учитывать только члены, не содержащие ρ (последние главным образом и связаны с корреляцией электронов), то в лучшем случае можно получить для энергии диссоциации значение, примерно на 0,5 эв меньшее экспериментального значения.

3. Джемс и Кулидж использовали в качестве наиболее простого выражения, содержащего ρ , следующее:

$$\psi = \frac{1}{2\pi} e^{-\lambda(\mu_1 + \mu_2)} [2c_{00000} + c_{00020}(\nu_1^2 + \nu_2^2) + 2c_{00110} \nu_1 \nu_2 + c_{10000}(\mu_1 + \mu_2) + 2c_{00001} \rho],$$

с помощью которого при R_0 , равном экспериментально найденному значению, получается

$$D = 4,507 \text{ эв},$$

что намного лучше по сравнению с результатами, полученными в предыдущих приближениях.

4. В качестве следующего приближения берется 11 членов суммы в выражении (40.7) со следующими индексами у коэффициентов c_{mnjkr} : 00000, 00020, 00110, 10000, 00001, 10200, 10110, 10020, 20000, 00002, 00111. В этом приближении при R_0 , равном экспериментально найденному значению, получается

$$D = 4,685 \text{ эв.}$$

5. В качестве наиболее высокого приближения Джемс и Кулидж взяли 13 членов суммы в (40.7), дополнив, таким образом, предыдущее выражение двумя членами с индексами 00021, 10001. В этом случае для расстояния между ядрами получаем $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$; соответствующая ему энергия диссоциации $D = 4,698 \text{ эв}$ превосходно совпадает с экспериментальным значением.

Оценка весьма малых поправок (в особенности величины, соответствующей остальным членам в выражении для собственной функции) приводит, по данным Джемса и Кулиджа, к следующему значению энергии диссоциации:

$$D = 4,722 \pm 0,013 \text{ эв.}$$

Среднее экспериментальное значение, равное $4,73 \text{ эв}$, находится, таким образом, между верхней и нижней границами теоретического значения, определяемыми точностью вычислений.

Для большей наглядности значения R_0 и D для молекулы водорода, полученные расчетным путем, приведены в табл. 7 вместе с экспериментальными значениями и значениями эффективного заряда ядра.

Можно заключить, что методы Гайтлера — Лондона и Гунда — Милликена дают одинаковые результаты при вычислении энергии связи молекулы водорода, причем величина этой энергии получается для обоих методов примерно на $0,6 \text{ эв}$ меньше точного значения. Для достижения лучших результатов следует улучшить основное выражение для собственной функции, взяв его в неразложимой общей форме (а не составляя его, как раньше, из одноэлектронных собственных функций).

Помимо основного состояния, можно также исследовать и возбужденные состояния молекулы водорода. Соответствующие расчеты во многом аналогичны подобным же расчетам для возбужденных состояний атома гелия. Один из электронов по-прежнему находится в основном состоянии, а другой — в состоянии с большей энергией. При этом на внутренний электрон действует практически полный заряд обоих ядер, вследствие чего собственная функция такого электрона будет мало отличаться от собственной функции молекулярного иона водорода. В то же время внешний электрон будет находиться под действием ядра, экранированного внутренним электроном, т. е. на этот электрон будут практически действовать два ядра с заря-

Таблица 7

Метод	$R_0, \text{Å}$	$D, \text{эв}$	Z'
Гайтлера-Ловдона (§ 17)	0,80	3,2	
Простое выражение типа Гунда-Милликена	0,73	3,47	1,193
Хиллерааса		3,6	
Ванга	0,76	3,76	1,166
Вейнбаума (с учетом гетерополярных состояний)	0,77	4,00	1,193
Розена (с учетом поляризации)	0,75	4,02	1,19
Вейнбаума (с учетом гетерополярных состояний и поляризации)		4,10	1,190
Джемса и Кулиджа:			
с учетом только c_{00000} (все $c_{mnjkr} = 0$)		2,56	
без учета членов, содержащих p		4,27	
с учетом 5 членов		4,507	
с учетом 11 членов		4,685	
с учетом 13 членов	0,74	4,698	
с учетом поправок	0,74	4,722 ± 0,013	
Экспериментальное значение	0,7395	4,73 ± 0,04	

дом $e_0/2$. Таким образом, в первом приближении собственными функциями такого электрона оказываются соответствующие собственные функции молекулярного иона водорода с уменьшенным вдвое зарядом ядра. Поскольку главная часть энергии принадлежит внутреннему электрону, находящемуся в основном состоянии, то расстояние между ядрами приблизительно совпадает с расстоянием для молекулярного иона водорода, находящегося в основном состоянии. Для данного квантового состояния обоих электронов в связанных с ними пространственных координатах попрежнему получается симметричная и антисимметричная собственные функции, причем первой соответствует синглетное, а второй — триплетное состояние. В заключение отметим, что расчеты, относящиеся к возбужденным состояниям, были выполнены Хиллераасом [71].

§ 41. Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов и обладающие более чем двумя электронами

Вариационный метод можно также с большим успехом применить для исследования молекул, которые имеют более двух электронов. Соответствующие расчеты оказываются при этом в принципе аналогичными расчетам для случая молекулы водорода, однако они будут, естественно, значительно более сложными.

Мы рассмотрим здесь общую методику подобных расчетов и получаемые при этом результаты на примере молекулярного иона и молекулы гелия.

Молекулярный ион гелия, который состоит из двух ядер гелия и трех электронов, был уже рассмотрен нами в § 18 на основании метода Гайтлера — Лондона. Там было показано, как, согласно Паулингу, можно составить собственную функцию для этого молекулярного иона из собственных функций состояний $1s$ свободного атома гелия и свободного иона He^+ . Там же мы рассмотрели результаты Паулинга, полученные им для случая, когда состояние $1s$ иона He^+ приближенно описывалось посредством водородной собственной функции состояния $1s$ для порядкового числа $Z=2$. Паулинг дополнил свое исследование [18]¹⁾, рассматривая в собственной функции эффективный заряд ядра Z' как вариационный параметр, который можно определить из условия минимума энергии. Указанным путем для состояния устойчивого равновесия получают следующие значения для расстояния между ядрами и энергии диссоциации:

$$R_0 = 1,085 \text{ \AA}, \quad D = 2,47 \text{ эв},$$

а для эффективного заряда ядра имеем

$$Z' = 1,833.$$

Значения R_0 и D хорошо согласуются с экспериментальными значениями $R_0 = 1,090 \text{ \AA}$ и $D = 2,5 \text{ эв}$. Отсюда видно, что происходит существенное уточнение величины энергии диссоциации по сравнению с простым расчетом для $Z=2$ (см. § 18). Дальнейшего улучшения можно было бы достигнуть, если для собственных функций состояний $1s$ атома гелия и иона He^+ ввести различные эффективные заряды ядра, которые определяются из условия минимума энергии.

В случае молекулы лития в поле двух ядер лития находятся шесть электронов. Относящаяся сюда задача была рассмотрена Джемсом [74]; мы приведем здесь использованный им метод вместе с полученными результатами. Если воспользоваться для предварительного исследования методом Гайтлера — Лондона, то при этом следует исходить из конфигурации электронов $(1s)^2 (2s)$ двух свободных атомов лития, причем при помощи метода Слэтера, совершенно так же как и в случае молекулы водорода (см. § 17), получают четыре собственные функции в виде определителей с той, однако, разницей, что соответствующие определители будут теперь шестого порядка.

Для зависящих от координат сомножителей собственных функций состояний $1s$ и $2s$ свободных атомов выбираются сле-

¹⁾ См. также [73].

дующие функции:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{Z_1^3}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-Z_1 r/a_0}, \quad \psi_{2s} = \left(\frac{Z_2^5}{3\pi a_0^3} \right)^{1/2} \frac{r}{a_0} e^{-Z_2 r/a_0},$$

$$Z_1 = 2,686, \quad Z_2 = 0,637.$$

Значения Z определяются с помощью вариационного метода из условия минимума энергии свободного атома. Эти собственные функции дают хорошее приближение для электронных состояний свободных атомов лития, поскольку энергия ионизации, получаемая на основании этих функций, составляет 5,29 эв, что хорошо совпадает с экспериментальным значением, равным 5,37 эв.

Если, воспользовавшись этими собственными функциями, рассчитать при помощи метода Гайтлера—Лондона энергию диссоциации для молекулы лития (так же, как это было сделано для молекулы водорода), то получим $R_0 = 3,18 \text{ \AA}$ и $D = 0,31 \text{ эв}$, в то время как соответствующие экспериментальные значения равны $R_0 = 2,67 \text{ \AA}$ и $D = 1,16 \text{ эв}^1$). Таким образом, метод Гайтлера—Лондона дает величину, составляющую менее 30% действительного значения D , и, следовательно, в описанной форме он мало пригоден для исследования проблемы.

Приведенные здесь расчеты Джемса имеют лишь ориентировочный характер; в дальнейшем результаты могут быть улучшены с помощью вариационного метода. С этой целью Джемс принимает следующее исходное выражение для собственной функции:

$$\psi = \sum_{m, n, j, k} c_{mnjk} \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{mnjk} + \psi_{nmkj}),$$

где ψ_{mnjk} и ψ_{nmkj} берутся в виде определителей по Слэтеру:

$$\psi_{mnjk} = \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} \psi_a(1) \eta_+(1) & \psi_a(2) \eta_+(2) \dots \psi_a(6) \eta_+(6) \\ \psi_a(1) \eta_-(1) & \psi_a(2) \eta_-(2) \dots \psi_a(6) \eta_-(6) \\ f_{mj}(1) \eta_+(1) & f_{mj}(2) \eta_+(2) \dots f_{mj}(6) \eta_+(6) \\ \psi_b(1) \eta_+(1) & \psi_b(2) \eta_+(2) \dots \psi_b(6) \eta_+(6) \\ \psi_b(1) \eta_-(1) & \psi_b(2) \eta_-(2) \dots \psi_b(6) \eta_-(6) \\ f_{nk}(1) \eta_-(1) & f_{nk}(2) \eta_-(2) \dots f_{nk}(6) \eta_-(6) \end{vmatrix},$$

ψ_{nmkj} имеет аналогичную форму с той разницей, что в определителе переставлены индексы m и n , а также j и k . Для ψ_a и ψ_b берутся приведенные выше собственные функции состояния $1s$ свободного атома лития. Для собственных функций

¹⁾ Нулевая энергия, равная 0,02 эв, не входит в приведенные здесь значения D .

состояния $2s$ свободного атома f_{mj} и соответственно f_{nk} принимаются следующие выражения:

$$f_{mj}(i) = \mu_i^m \nu_i^j e^{-\lambda \mu_i}, \quad f_{nk}(i) = \mu_i^n \nu_i^k e^{-\lambda \mu_i},$$

где μ_i и ν_i — эллиптические координаты:

$$\mu_i = \frac{r_{ai} + r_{bi}}{R}, \quad \nu_i = \frac{r_{ai} - r_{bi}}{R},$$

а через r_{ai} и r_{bi} обозначены расстояния i -го электрона от ядра a и соответственно от ядра b ; λ представляет собой вариационный параметр, не зависящий от m , j и n , k . Так как собственная функция основного состояния должна быть симметричной по отношению к перестановке обоих ядер, то в выражении для ψ имеют значение только те члены, для которых сумма $j+k$ оказывается четной; λ и постоянные c_{mnjk} определяются из условия минимума энергии тем же путем, что и в аналогичном исходном выражении Джемса и Кулиджа в случае молекулы водорода.

Расчеты, связанные с очень большой вычислительной работой, были сделаны Джемсом только для одного расстояния между ядрами, а именно для $R_0 = 2,98 \text{ \AA}$. С помощью 18 членов, входивших в выражение для собственной функции, у которых индексы mj и nk были равны 00, 01, 02, 10, 11, 12 и 20, было получено

$$D = 0,62 \text{ эв.}$$

Сходимость оказывается здесь не столь хорошей, как в случае молекулы водорода, причем можно было установить, что добавление к собственной функции последующих членов улучшило бы значение D всего лишь на величину порядка 0,02—0,03 эв. Таким образом, результат, полученный с помощью исходного выражения Джемса, оказывается и в этом случае примерно на 0,5 эв меньше точного значения. Последнее объясняется главным образом тем, что в этом выражении, в противоположность аналогичному выражению для молекулы водорода, были отброшены члены, содержащие в явном виде расстояния r_{12} , r_{13} , ..., r_{56} между электронами, вследствие чего не учитывалась в должной степени корреляция.

Существенным результатом, который вытекает из расчетов Джемса, является то, что при рассмотрении проблемы связи нельзя пренебрегать взаимодействием внутренних заполненных электронных оболочек, какими в данном случае являются две K -оболочки с электронной конфигурацией $(1s)^2$. Если принять во внимание влияние этих оболочек, то в случае молекулы лития проявляется некоторое отталкивание, без учета которого при последовательном проведении вычислений получается слишком большое значение для энергии диссоциации.

§ 42. Двухатомные молекулы, построенные из различных атомов

До сих пор мы занимались рассмотрением таких двухатомных молекул, которые построены из одинаковых атомов. Мы исследуем теперь с помощью метода Гунда — Милликена вопрос об определении энергии и собственной функции в случае двухатомной молекулы с различными ядрами. Для того чтобы наше рассмотрение касалось конкретного и по возможности простого примера, предположим, что в поле двух различных ядер находятся только два электрона. Если мы ограничимся основным состоянием, то собственные функции электронов могут быть представлены в нулевом приближении в следующей форме:

$$\begin{aligned}\psi(1) &= c_a \psi_a(1) + c_b \psi_b(1), \\ \psi(2) &= c_a \psi_a(2) + c_b \psi_b(2),\end{aligned}$$

где ψ_a и ψ_b представляют собой собственные функции состояний $1s$ обоих свободных атомов с ядрами a и соответственно b . В случае двух одинаковых ядер этим двум состояниям $1s$ соответствует одинаковая энергия; однако теперь, вследствие различных зарядов ядер, им будут соответствовать различные энергии. Определение энергии молекулы производится попрежнему с помощью векового уравнения, которое в случае, когда ψ_a и ψ_b нормированы к единице, может быть в обычных обозначениях написано следующим образом:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - S_{ab}E \\ H_{ab} - S_{ab}E & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0.$$

Если мы ограничимся большим расстоянием между обоими ядрами, то $S_{ab} \approx 0$ и для энергии молекулы получим выражение

$$E = \frac{1}{2} [H_{aa} + H_{bb} \pm \sqrt{(H_{aa} - H_{bb})^2 + 4H_{ab}^2}].$$

При этом, не нарушая общности, можно предположить, что $H_{aa} > H_{bb}$.

Для определения знаков коэффициентов c_a и c_b мы вернемся к частному случаю одинаковых ядер, т. е. положим $H_{aa} = H_{bb}$. Тогда верхнему знаку перед корнем в выражении для энергии соответствует $c_a = c_b$, а нижнему знаку соответствует $c_a = -c_b$. Поскольку результаты для неодинаковых ядер могут быть получены путем непрерывного перехода из результатов для одинаковых ядер, то мы можем заключить, что в случае $H_{aa} > H_{bb}$ для верхнего знака корня c_a и c_b будут иметь одинаковые знаки, а для нижнего знака корня — противоположные. Далее, в предельном случае $H_{ab} = 0$ для верхнего знака корня получим

$E = H_{aa}$, $c_a^2 = 1$, $c_b^2 = 0$, а для нижнего знака имеем $E = H_{bb}$, $c_a^2 = 0$, $c_b^2 = 1$. Из сказанного следует, что для любого расстояния между ядрами получаются две следующие собственные функции:

$$\psi' = c'_a \psi_a + c'_b \psi_b,$$

$$\psi'' = c''_a \psi_a - c''_b \psi_b,$$

где c'_a и c'_b , а также c''_a и c''_b имеют одинаковые знаки, причем $c'_a > c'_b$ и $c''_b > c''_a$.

Состояния молекулы и собственные значения энергии в этом случае также могут быть связаны с теми же величинами для свободных атомов и для атома, получающегося в результате объединения обоих ядер. Обозначение траекторий электронов в молекуле и молекулярных термов остается таким же, как и в случае одинаковых ядер, однако здесь выпадает обозначение «четный—нечетный» вследствие отсутствия центральной симметрии.

Для определения связи молекулы с любыми ядрами, например молекулы LiH, в квантовой химии поступают в большинстве случаев следующим образом. Предполагается, что связь осуществляется исключительно за счет взаимодействия валентных электронов обоих атомов¹⁾, т. е. $2s$ -электрона атома лития и $1s$ -электрона атома водорода, и что эта связь не влияет на электроны замкнутых оболочек атома, т. е. на $1s$ -электроны атома лития. Соответственно этому, по методу Гунда—Милликена, составляется собственная функция

$$\psi = c_1 \psi_{Li2s} + c_2 \psi_{H1s}$$

и определяется энергия связи, как это указано в первом разделе § 33. С помощью этого простого выражения для ψ достигается, конечно, лишь грубое приближение, которое, однако, может быть улучшено путем надлежащего видоизменения исходного выражения

4. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

§ 43. Определение собственной функции и энергии возмущенных систем

Вычисление «возмущенной» собственной функции и возмущенного собственного значения второго и более высоких приближений при помощи общей теории возмущений, развитой в § 4, затрудняется в связи с необходимостью знать все собственные функции и собственные значения невозмущенной проблемы,

¹⁾ Против этого допущения могут быть сделаны, конечно, известные возражения, о которых мы упоминали в конце предыдущего параграфа.

что возможно лишь в редких случаях. На основе вариационного метода может быть развит гораздо более простой метод теории возмущений. Для того чтобы получить хорошее выражение для возмущенной собственной функции, рассмотрим сначала выражения для возмущенной собственной функции и энергии возмущения во втором приближении в случае отсутствия вырождения. Эти выражения получены в § 4 с помощью общей теории возмущений.

Рассмотрим систему, состоящую из N электронов, находящихся в потенциальном поле одного или нескольких ядер. Обозначим оператор Гамильтона невозмущенной сначала системы через H_0 . Если обозначить через U потенциальную энергию электронов, то

$$\begin{aligned} H_0 = T + U &= -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + U = \\ &= -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + U. \end{aligned}$$

Обозначим через $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ собственные функции невозмущенной системы, которым должны соответственно принадлежать собственные значения $E_0, E_1, E_2, \dots, E_n$. Предположим, что невозмущенная система находится в состоянии ψ_0 с энергией E_0 . Возмущение системы относительно слабо, если потенциальная энергия изменяется на величину u . Тогда оператор Гамильтона возмущенной системы имеет вид $H = H_0 + u$, и, согласно § 4, получим для возмущенной собственной функции γ_0 с точностью до членов первого порядка малости и для возмущенного собственного значения W_0 с точностью до членов второго порядка выражения:

$$\gamma_0 = \psi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u_{0n} \psi_n}{E_0 - E_n}, \quad (43.1)$$

$$W_0 = E_0 + u_{00} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{|u_{0n}|^2}{E_0 - E_n}, \quad (43.2)$$

где

$$u_{0n} = \int \psi_n^* u \psi_0 d\tau. \quad (43.3)$$

Если заменить знаменатель суммы в формуле (43.1) средним значением энергии \bar{E} , то эту сумму можно будет преобразовать следующим образом:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{u_{0n} \psi_n}{E_0 - E_n} = \frac{1}{\bar{E}} \sum_{n=1}^{\infty} u_{0n} \psi_n = \frac{1}{\bar{E}} \left[\left(\sum_{n=0}^{\infty} u_{0n} \psi_n \right) - u_{00} \psi_0 \right].$$

Последнее выражение получается при прибавлении и вычитании из суммы члена $u_{00}\psi_0$. Таким образом, сумма распространяется на все собственные состояния оператора H_0 и, следовательно, представляет собой разложение $u\psi_0$ по ортогональным собственным функциям $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ невозмущенной задачи. Отсюда следует

$$\chi_0 = \left(1 + \frac{u - u_{00}}{\bar{E}}\right) \psi_0. \quad (43.4)$$

Введем теперь среднее значение \bar{E}' и для знаменателя суммы в формуле (43.2); при этом сумма запишется в виде

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{|u_{0n}|^2}{E_0 - E_n} = \frac{1}{\bar{E}'} \sum_{n=1}^{\infty} |u_{0n}|^2 = \frac{1}{\bar{E}'} \left(\sum_{n=0}^{\infty} |u_{0n}|^2 - |u_{00}|^2 \right).$$

В последней сумме суммирование производится по всем собственным состояниям H_0 , поэтому, согласно общим правилам матричного исчисления (см., например, [75]), получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} |u_{0n}|^2 = (u^2)_{00},$$

где

$$(u^2)_{00} = \int \psi_0^* u^2 \psi_0 d\tau.$$

Отсюда после введения среднего значения энергии \bar{E}' получим

$$W_0 = E_0 + u_{00} + \frac{(u^2)_{00} - u_{00}^2}{\bar{E}'}, \quad (43.5)$$

где $|u_{00}|^2$ замещено через u_{00}^2 . Это допустимо, когда u_{00} — действительно, что справедливо во всех практически встречающихся случаях.

Выражения (43.4) и (43.5) сильно упрощены по сравнению с исходными; в них содержится только собственная функция ψ_0 и собственное значение E_0 . Остальные собственные функции и собственные значения энергии в этих выражениях не содержатся. Появляются, однако, средние значения энергии \bar{E} и \bar{E}' , в определении которых имеется известный произвол, что обуславливает некоторую неточность всего метода.

Эта неточность может быть устранена при помощи вариационного метода, позволяющего определить средние значения энергии и получить таким образом очень простой метод теории возмущений. Этот метод был разработан Кирквудом [76] для однородного электрического возмущающего поля; в дальнейшем он был обобщен для случая любых возмущений [77]. В весьма общем виде этот метод может быть изложен следующим образом.

С учетом того, что u_{00} и \bar{E} — постоянные, выражение (43.4) для γ_0 с точностью до нормировочного множителя может быть представлено в следующей форме:

$$\gamma_0 = (1 + \lambda u) \psi_0. \quad (43.6)$$

Поэтому естественно взять для γ_0 это выражение с неопределенным вариационным параметром λ , который будет затем определяться из условия минимума энергии. Для общности заменим сначала λu функцией ω , которую мы выберем позже. Будем считать, что ω удовлетворяет общим граничным условиям и условиям непрерывности для собственных функций, и для простоты допустим, что ω — действительно.

При помощи выражения

$$\gamma_0 = (1 + \omega) \psi_0 \quad (43.7)$$

и оператора Гамильтона возмущенной системы

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + u = \mathbf{T} + U + u = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) + U + u$$

получим выражение для энергии возмущенной системы

$$W_0 = \frac{\int \gamma_0^* \mathbf{H} \gamma_0 d\tau}{\int \gamma_0^* \gamma_0 d\tau} = \frac{\int \psi_0^* (1 + \omega) \mathbf{H} \psi_0 (1 + \omega) d\tau}{\int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \psi_0 d\tau}. \quad (43.8)$$

Первой нашей задачей является придание этому выражению удобной формы. Займемся сначала интегралом, стоящим в числителе выражения энергии, а именно интегралом от \mathbf{T} . С точностью до множителя $-e_0^2 a_0 / 2$ член с $\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$ имеет вид

$$\begin{aligned} K_{x_i} &= \int \psi_0^* (1 + \omega) \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} (1 + \omega) \psi_0 d\tau = \\ &= \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x_i^2} d\tau + 2 \int \psi_0^* (1 + \omega) \frac{\partial \omega}{\partial x_i} \frac{\partial \psi_0}{\partial x_i} d\tau + \\ &+ \int \psi_0^* \psi_0 (1 + \omega) \frac{\partial^2 \omega}{\partial x_i^2} d\tau. \end{aligned}$$

Учитывая, что K_{x_i} — действительно, это выражение можно представить в форме, симметричной относительно ψ_0^* и ψ_0 :

$$\begin{aligned} K_{x_i} &= \frac{1}{2} \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x_i^2} d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_0 (1 + \omega)^2 \frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial x_i^2} d\tau + \\ &+ \int \left(\psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x_i} + \psi_0 \frac{\partial \psi_0^*}{\partial x_i} \right) (1 + \omega) \frac{\partial \omega}{\partial x_i} d\tau + \int \psi_0^* \psi_0 (1 + \omega) \frac{\partial^2 \omega}{\partial x_i^2} d\tau. \quad (43.9) \end{aligned}$$

Для дальнейшего преобразования этого выражения рассмотрим тождество

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\psi_0^* \psi_0 (1 + \omega) \frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right] \equiv \left(\psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x_i} + \psi_0 \frac{\partial \psi_0^*}{\partial x_i} \right) (1 + \omega) \frac{\partial \omega}{\partial x_i} + \psi_0^* \psi_0 (1 + \omega) \frac{\partial^2 \omega}{\partial x_i^2} + \psi_0^* \psi_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right)^2.$$

Если проинтегрировать это тождество по всему объему, то в силу граничных условий для ψ_0 и ω левая сторона исчезнет и получится следующее соотношение:

$$\int \left(\psi_0^* \frac{\partial \psi_0}{\partial x_i} + \psi_0 \frac{\partial \psi_0^*}{\partial x_i} \right) (1 + \omega) \frac{\partial \omega}{\partial x_i} d\tau + \int \psi_0^* \psi_0 (1 + \omega) \frac{\partial^2 \omega}{\partial x_i^2} d\tau = - \int \psi_0^* \psi_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right)^2 d\tau.$$

Подставляя это выражение в (43.9), получим

$$K_{x_i} = \frac{1}{2} \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \frac{\partial^2 \psi_0}{\partial x_i^2} d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_0 (1 + \omega)^2 \frac{\partial^2 \psi_0^*}{\partial x_i^2} d\tau - \int \psi_0^* \psi_0 \left(\frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right)^2 d\tau.$$

Так как члены, отвечающие координатам y_i и z_i , имеют совершенно аналогичную форму, то суммирование всех трех членов по всем электронам дает

$$\int \psi_0^* (1 + \omega) \mathbf{T} (1 + \omega) \psi_0 d\tau = \frac{1}{2} \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \mathbf{T} \psi_0 d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_0 (1 + \omega)^2 \mathbf{T} \psi_0^* d\tau + \frac{1}{2} e_0^2 a_0 \int \sum_{i=1}^N \psi_0^* \psi_0 \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z_i} \right)^2 \right] d\tau.$$

Если прибавить к этому выражению следующее:

$$\int \psi_0^* (1 + \omega) (U + u) (1 + \omega) \psi_0 d\tau = \frac{1}{2} \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 (U + u) \psi_0 d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_0 (1 + \omega)^2 (U + u) \psi_0^* d\tau,$$

то числитель в выражении энергии (43.8) запишется в виде

$$\int \psi_0^* (1 + \omega) \mathbf{H} (1 + \omega) \psi_0 d\tau = \frac{1}{2} \int \psi_0^* (1 + \omega)^2 \mathbf{H} \psi_0 d\tau + \frac{1}{2} \int \psi_0 (1 + \omega)^2 \mathbf{H} \psi_0^* d\tau + \frac{1}{2} e_0^2 a_0 \int \psi_0^* \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial \omega}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \omega}{\partial z_i} \right)^2 \right] \psi_0 d\tau.$$

Учитывая, что $H = H_0 + u$ и что для ψ_0 , как для собственной функции невозмущенной системы, справедливо уравнение $H_0 \psi_0 = E_0 \psi_0$, получим для W_0 из (43.8)

$$W_0 = E_0 + \frac{u_{00} + 2(uv)_{00} + (u\omega^2)_{00} + [D(\omega)]_{00}}{1 + 2v_{00} + (\omega^2)_{00}}, \quad (43.10)$$

где для сокращения введены обозначения

$$\int \psi_0^* u^i \omega^k \psi_0 d\tau = (u^i \omega^k)_{00},$$

$$\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \int \psi_0^* \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z_i} \right)^2 \right] \psi_0 d\tau = [D(\omega)]_{00}.$$

Так как, согласно нашему предположению, ω_{00} и $(\omega^2)_{00}$ малы по сравнению с 1, то выражение энергии может быть упрощено путем разложения в ряд. Ограничивая разложение членами второго порядка малости, получим

$$W_0 = E_0 + u_{00} + 2(uv)_{00} - 2u_{00} \omega_{00} + [D(\omega)]_{00}. \quad (43.11)$$

Выражения (43.10) и (43.11) представляют энергию в зависимости от ω . Подставляя ω в соответствующей форме с несколькими вариационными параметрами, мы из (43.10) или (43.11) получим энергию в функции этих вариационных параметров, которые затем могут быть определены из условия минимума энергии. Как мы уже видели, из общей теории возмущений следует формула

$$\omega = \lambda u, \quad (43.12)$$

где λ — вариационный параметр. Однако это выражение для ω применимо лишь тогда, когда u не имеет особых точек. В случае, когда u имеет одну или несколько особых точек, в выражении (43.12) функцию u можно заменить функцией u' . За исключением областей вблизи особых точек, эта функция u' совпадает с u , но не имеет нигде особенностей. Тогда из (43.11) получается

$$W_0 = E_0 + u_{00} + 2[(uu')_{00} - u_{00} u'_{00}] \lambda + [D(u')]_{00} \lambda^2.$$

Из условия минимума для W_0 следует

$$\frac{\partial W_0}{\partial \lambda} = 0.$$

Отсюда для λ_0 имеем

$$\lambda_0 = - \frac{(uu')_{00} - u_{00} u'_{00}}{[D(u')]_{00}}.$$

С этим значением λ для собственной функции и энергии возмущенной системы получаем следующие выражения:

$$\chi_0 = \left[1 - \frac{(uu')_{00} - u_{00} u'_{00}}{[D(u')]_{00}} u' \right] \psi_0,$$

$$W_0 = E_0 + u_{00} - \frac{[(uu')_{00} - u_{00} u'_{00}]^2}{[D(u')]_{00}}.$$

Если u не имеет особых точек, то можно принять, что $u' = u$; тогда

$$\chi_0 = \left[1 - \frac{(u^2)_{00} - (u_{00})^2}{[D(u)]_{00}} u \right] \psi_0, \quad (43.13)$$

$$W_0 = E_0 + u_{00} - \frac{[(u^2)_{00} - (u_{00})^2]^2}{[D(u)]_{00}}. \quad (43.14)$$

В выражении W_0 первый член — невозмущенная энергия, второй член — поправка ε к энергии в первом приближении, а третий — поправка η к энергии во втором приближении; таким образом,

$$\varepsilon = u_{00}, \quad \eta = - \frac{[(u^2)_{00} - (u_{00})^2]^2}{[D(u)]_{00}}. \quad (43.15)$$

Для энергии возмущения в первом приближении получается, как и следует ожидать, такое же выражение, как и в общей теории возмущений. Выражение для энергии возмущения во втором приближении упрощено по сравнению с общим выражением, представляемым суммой в (43.2). Все вышесказанное справедливо и для собственной функции (43.13).

Сравнение результатов (43.13) и (43.14) с (43.4) и (43.5) показывает, что неизвестные средние значения энергии \bar{E} и \bar{E}' теперь определены; например,

$$\bar{E}' = - \frac{[D(u)]_{00}}{(u^2)_{00} - (u_{00})^2}.$$

Эти результаты вычислены с помощью выражения (43.11), оканчивающегося членами второго порядка малости. Для достижения большей точности или в случае плохой сходимости следует исходить из выражения (43.10).

§ 44. Применение теории возмущений для вычисления поляризуемости атомов

Применяя метод теории возмущений, вычислим, следуя Кирквуду [76], изменение энергии, вызываемое внешним однородным электрическим полем, в случае атома с замкнутыми электронными оболочками, т. е. со сферически симметричным распределением электронов. Поле считаем малым по сравнению

с внутриатомным полем. Как известно, это изменение энергии может быть представлено следующим выражением:

$$\eta = -\frac{1}{2} \alpha E^2, \quad (44.1)$$

где α — поляризуемость атома. Нашей задачей является вычисление α .

Если выбрать ось Z системы координат в направлении \mathbf{E} и поместить начало координат в ядре, то потенциальная энергия i -го электрона во внешнем поле возмущения есть $|\mathbf{E}| e_0 z_i$; при этом мы приравняли нулю несущественную для наших дальнейших рассуждений аддитивную постоянную потенциала. Член возмущения в операторе Гамильтона, следовательно, имеет следующий вид:

$$u = \sum_{i=1}^N u_i = \sum_{i=1}^N z_i |\mathbf{E}| e_0, \quad (44.2)$$

где N — число электронов атома.

Так как, согласно принятому предположению, атом обладает замкнутыми электронными оболочками, а следовательно, сферически симметричным распределением электронов, то

$$u_{00} = 0, \quad (44.3)$$

$$(u^2)_{00} = |\mathbf{E}|^2 e_0^2 \left(\sum_{i=1}^N z_i^2 \right)_{00} = \frac{1}{3} |\mathbf{E}|^2 e_0^2 \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right)_{00}, \quad (44.4)$$

где r_i — расстояние i -го электрона от ядра. Далее,

$$[D(u)]_{00} = \frac{1}{2} e_0^4 a_0 N |\mathbf{E}|^2. \quad (44.5)$$

Скобки с индексами означают сокращенное обозначение квантово-механических средних значений, образованных невозмущенной собственной функцией.

Вследствие обращения в нуль u_{00} имеем $\varepsilon = 0$; следовательно, изменение энергии будет равно η , для которого мы получим при помощи формул (44.3), (44.4) и (44.5) следующее выражение:

$$\eta = -\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{9Na_0} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right)_{00}^2 |\mathbf{E}|^2.$$

Из сравнения этого выражения с (44.1) следует

$$\alpha = \frac{4}{9Na_0} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right)_{00}^2. \quad (44.6)$$

Вычисленные по этой формуле поляризуемости хорошо согласуются с данными эксперимента.

При помощи формулы (44.6) можно вывести соотношение между поляризуемостью и диамагнитной восприимчивостью для случая одноатомного газа. Диамагнитная восприимчивость, отнесенная к одному граммотому, дается формулой

$$\chi = -\frac{Le_0^2}{6m_0 c^2} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right)_{00},$$

где L — число Авогадро, а c — скорость света. Исключая при помощи (44.6) сумму, получаем

$$\chi = -\frac{Le_0^2 a_0^{1/2}}{4m_0 c^2} (N\alpha)^{1/2}.$$

Эта формула, представляющая зависимость между диамагнитной восприимчивостью, поляризуемостью и числом электронов атома, была дана Кирквудом; независимо от него и совершенно иным путем она была получена Винти [78].

Для проверки этой формулы можно вычислить диамагнитную восприимчивость при помощи эмпирических значений поляризуемости и сравнить результаты с полученными на опыте значениями восприимчивости. Результаты вычислений совместно с экспериментальными значениями представлены в табл. 8.

Таблица 8

Сравнение вычисленных и измеренных значений диамагнитной восприимчивости некоторых газов

Газ	N	α (эксперимент.), 10^{-24} см ³	$-\chi$ (вычислен.), 10^{-6} см ³	$-\chi$ (эксперимент.), 10^{-6} см ³
He	2	0,196	1,93	1,91
Ne	10	0,392	6,41	6,75
Ar	18	1,65	16,82	19,54
Kr	36	2,50	29,28	28,02
X	54	4,10	45,93	42,40

Видно, что вычисленные значения очень хорошо совпадают с измеренными. Это может рассматриваться как подтверждение формулы (44.6).

МЕТОД «САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ»

§ 45. Общее описание метода

Весьма эффективным способом вычисления собственных функций и собственных значений энергии является метод «самосогласованного поля». Этот метод был разработан сначала Хартри [10] без учета обмена электронами, а затем Фоком [9,81] с учетом этого обмена¹⁾. В соответствии с этим различают два основных уравнения «самосогласованного поля» — уравнение Хартри и уравнение Фока. Прежде чем перейти к выводу этих уравнений, ознакомимся с соображениями, положенными в основу данного метода.

Собственная функция атома будет снова строиться из собственных функций отдельных электронов, обозначаемых нами через $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_i, \dots, \psi_N$. Отправным пунктом вычислений являются так называемые исходные собственные функции; таковыми могут быть, например, собственные функции водорода с выбранными соответствующим образом эффективными ядерными зарядами. При помощи этих исходных собственных функций можно вычислить распределение электронов, а отсюда — потенциал, действующий на отдельные электроны. После определения этого потенциала для всех электронов и подстановки в уравнение Шредингера для отдельных электронов из этих уравнений можно получить новую собственную функцию для каждого электрона. Эти так называемые конечные собственные функции в общем случае не совпадают с исходными собственными функциями и дают лучшее, чем последние, приближение. Повторяя расчеты, используя теперь конечные собственные функции как исходные функции, мы получим новые конечные собственные функции. Вычисления следует повторять до тех пор, пока конечные собственные функции не совпадут с исходными собственными функциями соответствующей ступени расчета, т. е. с конечными собственными функциями предшествующей ступени. Следовательно, в этом методе распределение электронов, а также электрическое поле атома будут воспроизводиться. Это означает, что метод правилен и не содержит внутренних противоречий. Следуя Хартри, это поле называют «самосогласованным полем».

¹⁾ См. также [82]. Имеется большое количество работ по этому методу как с учетом обмена [85], так и без учета [84].

Без учета обмена электронов метод «самосогласованного поля» можно представить следующим образом. Собственная функция ψ атома с N электронами записывается в виде простого произведения собственных функций отдельных электронов

$$\psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_i(i) \dots \psi_N(N).$$

Энергия и собственная функция отдельных электронов определяются в поле ядра и остальных электронов. Следовательно, для определения собственной функции ψ_i и энергии i -го электрона имеется следующее уравнение:

$$H\psi_i - \left(E_i + e_0 \sum_{k=1}^N {}'V_k \right) \psi_i = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N),$$

где H — оператор Гамильтона

$$H = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \Delta - \frac{Ze_0^2}{r}.$$

а V_k — потенциал, создаваемый k -м электроном. Штрих у знака суммы означает, что член $k=i$ должен быть исключен в соответствии с необходимостью исключения электростатического взаимодействия электрона на самого себя.

Каждая из волновых функций ψ_i состоит в общем случае из радиальной составляющей $R_i(r)$ и составляющей, зависящей от угла. Последняя представляет собой сферическую функцию Y_{lm} . Нас интересует здесь радиальная составляющая, к определению которой мы сейчас переходим. Если вместо $R_i(r)$ ввести функцию

$$P_i(r) = rR_i(r),$$

то уравнение Шредингера для радиальной составляющей может быть записано в следующей форме:

$$\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \frac{d^2 P_i}{dr^2} + \left[E_i + (V - V_i) e_0 - \frac{1}{2} e_0^2 a_0 \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_i = 0, \quad (45.1)$$

где l — орбитальное квантовое число и V — полный потенциал. Следовательно, $V - V_i$ — потенциал, действующий на i -й электрон. Величина V составляется из потенциалов ядра и электронов, так что

$$V(r) = \frac{Ze_0}{r} + \sum_{k=1}^N V_k. \quad (45.2)$$

Потенциал V_k , создаваемый электроном k , может быть выражен через ψ_k или через P_k . Для этого вычисляем сначала рассматриваемый квантовомеханически электронный заряд, образуемый k -м электроном в шаровом слое, ограниченном шаровыми поверхностями с радиусами r и $r + dr$. Произведем, согласно

методу Хартри, усреднение по различным направлениям, т. е. интегрирование по углам. В результате этого заряд de шарового слоя будет зависеть только от r :

$$de = -4\pi e_0 R_k^2 r^2 dr = -4\pi e_0 P_k^2 dr.$$

Исходя из этого выражения и согласно элементарному закону электростатики, получаем

$$V_k(r) = -\frac{4\pi e_0}{r} \int_0^r P_k^2(r') dr' - 4\pi e_0 \int_r^\infty \frac{P_k^2(r')}{r'} dr'.$$

Отсюда можно определить V , а соответственно и потенциал (45.2), входящий в уравнения (45.1).

Уравнения (45.1) должны решаться при следующих граничных условиях:

$$P_i = 0 \text{ при } r=0 \text{ и } r=\infty.$$

Помимо этого, следует требовать обращения P_i в нуль между $r=0$ и $r=\infty$ в точках, для которых $n_r = n - l - 1$, где n — главное квантовое число и n_r — радиальное квантовое число соответствующего квантового состояния. Этими требованиями P_i и E_i определяются однозначно. Дифференциальные уравнения решаются Хартри лишь численно, а следовательно, и собственные функции даются таблицами, а не в общем виде. Применение этого метода связано с большой вычислительной работой.

С помощью собственных функций и потенциала V Хартри вычисляет напряженность поля E в атоме и эффективный заряд ядра Z' . Этот заряд, являющийся функцией от r , связан с E соотношением

$$E = \frac{Z'e_0}{r^2}.$$

Получаем

$$E = \frac{Z'e_0}{r^2} = -\frac{\partial V}{\partial r} = \frac{Z'e_0}{r^2} - \sum_{k=1}^N \frac{\partial V_k}{\partial r}$$

и после подстановки выражения для V_k имеем

$$E = \frac{Z'e_0}{r^2} = \frac{Z'e_0}{r^2} - \frac{4\pi e_0}{r^2} \sum_{k=1}^N \int_0^r P_k^2(r') dr'.$$

Таким образом,

$$Z - Z' = 4\pi \sum_{k=1}^N \int_0^r P_k^2(r') dr'.$$

Отсюда путем дифференцирования по r получаем

$$-\frac{dZ'}{dr} = 4\pi \sum_{k=1}^N P_k^2(r),$$

т. е. находим искомую радиальную плотность электронов.

В некоторых таблицах Хартри приводит также другую величину эффективного заряда ядра Z'' , определенную с помощью полного потенциала V по формуле $V = Z''e_0/r$. Заряд Z'' не совпадает с Z' ; зависимость между ними дается соотношением

$$\frac{Z'e_0}{r^2} = -\frac{d}{dr} \left(\frac{Z''e_0}{r} \right) = \frac{Z''e_0}{r^2} - \frac{e_0}{r} \cdot \frac{dZ''}{dr},$$

из которого следует

$$Z' = Z'' - r \frac{dZ''}{dr}.$$

Если учитывается обмен электронов, собственная функция должна быть представлена не в виде простого произведения, а в форме определителя (14.2). В соответствии с этим получаются уравнения, значительно более сложные, чем уравнения (45.1).

§ 46. Вывод основных уравнений «самосогласованного поля»

Основные уравнения Хартри и Фока для «самосогласованного поля» могут быть получены, согласно Фоку [9], на основе вариационного принципа, при помощи соответствующих выражений для энергии Хартри и Фока, выведенных в § 14. Мы приведем сначала вывод уравнений Фока, в которых учтен обмен электронов. Исключая из этих уравнений члены, учитывающие обмен, мы получим уравнения Хартри.

Оператор Гамильтона для атома с N электронами и порядковым номером Z имеет следующий вид:

$$H_A = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{j, k=1}^N \frac{e_0^2}{r_{jk}}, \quad (46.1)$$

$$H_i = -\frac{1}{2} e_0^2 a_0 \Delta_i - \frac{Z e_0^2}{r_i}. \quad (46.2)$$

Как было показано в § 14, так называемое выражение энергии по Фоку получается из формулы (14.10) при использовании (14.1) и антисимметричной собственной функции (14.2), заданной в форме определителя:

$$E = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H_i \psi_i(\mathbf{r}) dv + \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') - |\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 - |\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv', \quad (46.3)$$

где $\rho(\mathbf{r})$, $\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ определяются уравнениями (14.15) — (14.17), а \mathbf{H} получается из \mathbf{H}_i при замене в выражении для \mathbf{H}_i координат $\mathbf{r}_i(x_i, y_i, z_i)$ координатами $\mathbf{r}(x, y, z)$. Предположим снова, что ориентация спина в состояниях $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p$ положительна, а в состояниях $\psi_{p+1}, \psi_{p+2}, \dots, \psi_N$ отрицательна. Уравнения Фока получаются из условия минимума E с учетом дополнительных условий

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dv = \delta_{il} \quad (i=1, 2, \dots, p; l=1, 2, \dots, p), \quad (46.4)$$

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) dv = \varepsilon_{il} \quad (i=p+1, p+2, \dots, N; l=p+1, p+2, \dots, N). \quad (46.5)$$

Таким образом, согласно вариационному принципу,

$$\begin{aligned} \delta \left(E - \sum_{i=1}^p \sum_{l=1}^p E_{il} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) dv - \right. \\ \left. - \sum_{i=p+1}^N \sum_{l=p+1}^N E_{il} \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) dv \right) = 0, \end{aligned} \quad (46.6)$$

где через $-E_{il}$ обозначены множители Лагранжа, число которых равно $p^2 + (N-p)^2$. Варьированию независимо друг от друга подлежат волновые функции отдельных частиц $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ и $\psi_1^*, \psi_2^*, \dots, \psi_N^*$. Независимое варьирование волновых функций ψ_i и комплексно сопряженных с ними функций ψ_i^* допустимо, так как в волновых функциях ψ_i действительная и мнимая части могут варьироваться независимо друг от друга.

Для δE получается выражение

$$\begin{aligned} \delta E = \sum_{i=1}^N \int \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \psi_i(\mathbf{r}) (dv) + \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \delta \psi_i(\mathbf{r}) dv + \\ + \frac{1}{2} e_0^2 \int \int \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} [\delta \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') + \rho(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}') - \delta \rho_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \\ - \rho_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta \rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \delta \rho_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \\ - \rho_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta \rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] dv dv'. \end{aligned}$$

Для $\delta \rho(\mathbf{r})$, $\delta \rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и т. д. получаем из уравнений (14.15) — (14.17) следующие выражения:

$$\delta \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}), \quad (46.7)$$

$$\delta \rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^p \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') + \sum_{i=1}^p \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}'), \quad (46.8)$$

$$\delta\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=p+1}^N \delta\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') + \sum_{i=p+1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r}'). \quad (46.9)$$

Аналогичные выражения получаются для $\delta\rho_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\delta\rho_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Из уравнений для $\rho_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $\rho_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и формул (46.8) и (46.9) следует

$$\begin{aligned} \rho_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \rho_+(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \\ \rho_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \rho_-(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \\ \delta\rho_+^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta\rho_+(\mathbf{r}', \mathbf{r}), \\ \delta\rho_-^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta\rho_-(\mathbf{r}', \mathbf{r}). \end{aligned}$$

При помощи этих соотношений и учитывая, что переменные интегрирования \mathbf{r} и \mathbf{r}' взаимозаменяемы, можно преобразовать выражение для δE таким образом, чтобы $\delta\psi_i$ имело везде один и тот же аргумент и чтобы то же самое относилось и к $\delta\psi_i^*$. Мы получаем

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{i=1}^N \int \delta\psi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \psi_i(\mathbf{r}) dv + \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \mathbf{H} \delta\psi_i(\mathbf{r}) dv + \\ &+ e_0^2 \sum_{i=1}^N \iint \frac{\rho(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}) \delta\psi_i^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv' + \\ &+ e_0^2 \sum_{i=1}^N \iint \frac{\rho(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv' - \\ &- e_0^2 \sum_{i=1}^p \sum_{l=1}^p \iint \frac{\psi_l^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}) \delta\psi_i^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv' - \\ &- e_0^2 \sum_{i=1}^p \sum_{l=1}^p \iint \frac{\psi_l(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_l^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv' - \\ &- e_0^2 \sum_{i=p+1}^N \sum_{l=p+1}^N \iint \frac{\psi_l^*(\mathbf{r}') \psi_i(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}) \delta\psi_i^*(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv' - \\ &- e_0^2 \sum_{i=p+1}^N \sum_{l=p+1}^N \iint \frac{\psi_l(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}') \psi_l^*(\mathbf{r}) \delta\psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv'. \end{aligned}$$

Варьирование интегралов в обеих двойных суммах в (46.6) приводит к следующему результату:

$$\delta \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) dv = \int [\delta\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_l(\mathbf{r}) + \psi_i^*(\mathbf{r}) \delta\psi_l(\mathbf{r})] dv.$$

Теперь следует подставить это выражение и выражение для δE в (46.6). Учитывая, что оператор H самосопряженный и для него справедливо соотношение

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) H \delta \psi_i(\mathbf{r}) dv = \int \delta \psi_i(\mathbf{r}) H \psi_i^*(\mathbf{r}) dv,$$

путем приравнивания нулю коэффициентов при $\delta \psi_i^*$ и $\delta \psi_i$ в (46.6) получим уравнения Фока

$$\begin{aligned} & \left(H + e_0^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \psi_i(\mathbf{r}) - \\ & - \sum_{l=1}^p \left(e_0^2 \int \frac{\psi_l^*(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' + E_{il} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (46.10)$$

($i = 1, 2, \dots, p$),

$$\begin{aligned} & H + e_0^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right) \psi_i(\mathbf{r}) - \\ & - \sum_{l=p+1}^p \left(e_0^2 \int \frac{\psi_l^*(\mathbf{r}') \psi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{il} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (46.11)$$

($i = p+1, p+2, \dots, N$).

Два других уравнения комплексно сопряжены с уравнениями (46.10) и (46.11) и, следовательно, не являются новыми уравнениями. Из N уравнений (46.10) и (46.11) и $p^2 + (N-p)^2$ дополнительных условий (46.4) и (46.5) можно определить N неизвестных функций $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ и множители E_{il} , число которых равно $p^2 + (N-p)^2$.

Уравнения Хартри получают без учета обмена электронов, иначе говоря, при использовании собственной функции атома в виде простого произведения

$$\psi = \psi_1(1) \psi_2(2) \dots \psi_N(N). \quad (46.12)$$

При этом предполагается, что собственные функции ψ_i удовлетворяют условиям нормировки

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) dv = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (46.13)$$

но различные ψ_i не должны более быть взаимно ортогональными. Как мы показали в § 14, эти предположения приводят к так называемому выражению энергии по Хартри

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H \psi_i(\mathbf{r}) dv + \\ &+ \frac{1}{2} e_0^2 \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_l(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv', \end{aligned} \quad (46.14)$$

с которым вариационное уравнение принимает следующий вид:

$$\delta \left(E - \sum_{i=1}^N E_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) dv \right) = 0, \quad (46.15)$$

где $-E_i$ — множители Лагранжа. Штрих у второго знака суммы в выражении для энергии (46.14) означает, что члены с $l=i$ исключаются.

Так же как из уравнения (46.6) получены в предыдущем случае уравнения Фока, из этого уравнения получаются уравнения Хартри на основе вариационного принципа

$$\left(H + e_0^2 \sum_{l=1}^N \int \frac{|\psi_l(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' - E_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0$$

$$(i = 1, 2, \dots, N); \quad (46.16)$$

штрих у суммы снова указывает на то, что член с $l=i$ исключается. В данном случае достаточно этих N уравнений с N вспомогательными условиями для определения N собственных функций ψ_i и N множителей E_i . При помощи $\rho(\mathbf{r})$ можно написать это уравнение также в следующей форме:

$$\left(H + e_0^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' - e_0^2 \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' - E_i \right) \psi_i(\mathbf{r}) = 0.$$

Когда уравнение Хартри представлено в такой форме, отчетливо видно, что оно может быть получено из уравнения Фока вычеркиванием обменных членов, т. е. членов с $l \neq i$ в суммах формул (46.10) и (46.11) и введением вместо E_{ii} простого обозначения E_i .

Множители E_i совпадают с энергетическими параметрами, введенными в уравнения (45.1) предыдущего параграфа. Рассмотрим зависимость между E_i и полной энергией E атома. Умножив уравнение (46.16) на $\psi_i^*(\mathbf{r})$, проинтегрировав его по \mathbf{r} , получим

$$E_i = H_{ii} + \sum_{l=1}^N U_{il}, \quad (46.17)$$

где штрих у знака суммы имеет тот же смысл, что и ранее, а H_{ii} и U_{il} задаются формулами

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) H \psi_i(\mathbf{r}) dv, \quad U_{il} = e_0^2 \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_l(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv dv'.$$

Пользуясь этими обозначениями, можно написать выражение энергии Хартри в следующей форме:

$$E = \sum_{i=1}^N H_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N U_{il}. \quad (46.18)$$

С учетом (46.17) отсюда непосредственно следует

$$\sum_{i=1}^N E_i = E + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N U_{il}. \quad (46.19)$$

Таким образом, сумма собственных значений Хартри не совпадает с полной энергией E атома; она больше E на величину энергии взаимодействия электронов. Это ясно из того, что в сумме собственных значений Хартри энергия взаимодействия считается дважды, так как во взаимодействии i -го и l -го электронов входит как в U_{il} , так и в U_{li} . Собственное значение энергии i -го электрона будет определено потенциалом всех остальных электронов, в который входит также потенциал l -го электрона, а собственное значение l -го электрона будет также определено потенциалом всех остальных электронов, в который входит и потенциал i -го электрона.

Область применения метода «самосогласованного поля» не ограничивается атомами, применительно к которым он был нами здесь развит. Принципиально возможно его использование для более сложных систем, таких как молекулы и кристаллы.

§ 47. Результаты исследований

Метод «самосогласованного поля» был применен Д. Хартри и В. Хартри прежде всего для определения распределения электронов у некоторых атомов и ионов. Следует особо отметить, что при помощи этого метода можно также определить распределение электронов у атомов и ионов с большими порядковыми номерами, как, например, Hg и Cs⁺. Существенным недостатком метода является то, что вычисления могут производиться лишь численно, а не аналитически, а это связано с огромной вычислительной работой. Так, например, в случае атома Hg приходится решать 14 дифференциальных уравнений, соответствующих 14 различным квантовым состояниям (n, l) атома Hg. Удовлетворительное приближенное решение этих уравнений по Хартри производится в 9 этапов. Для выполнения такой вычислительной работы необходимо использовать счетные машины, что существенно ограничивает область применения данного метода. Поэтому описанный метод был до сего времени применен лишь к относительно небольшому количеству атомов и ионов. В конце настоящего параграфа будет приведен перечень всех расчетов, выполненных по этому методу.

Уравнение Хартри, основанное на простом представлении собственной функции в виде произведения, дает для собственной функции только нулевое, а для собственных значений — только первые приближения; с одной стороны, это представле-

ние не удовлетворяет принципу Паули, а с другой стороны, здесь не учтен обмен электронов. При приближении Хартри собственные функции отдельных электронов, соответствующие различным квантовым состояниям (n, l) , определяются из различных уравнений Шредингера; поэтому, если только ортогональность не обеспечивается частью, зависящей от угла, эти собственные функции взаимно не ортогональны. Уравнения Фока, основанные на представлении собственной функции в виде определителя, представляют собой обобщение уравнений Хартри. Они дают для собственных функций и собственных значений лучшее из приближений, достижимых при помощи собственной функции, построенной из собственных функций отдельных электронов. Представление собственной функции в виде определителя и соответственно уравнения Фока, выведенные на этой основе, свободны от указанных выше недостатков; собственные функции отдельных электронов, определенные из уравнений Фока, взаимно ортогональны. Решение уравнений Фока, значительно более сложных, чем уравнения Хартри, связано с еще большими математическими трудностями. Принципиально решение уравнений Фока производится совершенно так же, как решение уравнений Хартри. В качестве исходных собственных функций для решения уравнений Фока целесообразно использовать решения соответствующих уравнений Хартри.

Различие между распределениями электронов по Хартри и по Фоку в атоме или молекуле в общем незначительно; оно заключается в том, что плотность электронов по Фоку во внутренних областях атома или молекулы в среднем больше, а в наружных областях атома или молекулы меньше, чем плотность электронов по Хартри. В непосредственной близости от ядра ход плотностей одинаков; относительно наибольшее различие возникает в граничных областях. Таким образом, различие между распределениями плотностей сказывается главным образом на свойствах атомов, обуславливаемых в основном наружными областями атома, например на диамагнитной восприимчивости, которая пропорциональна квантовомеханическому среднему значению r^2 .

В качестве примера в табл. 9 приведен ряд характеристик атома аргона с электронной конфигурацией $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$. Указаны как функции от r радиальная электронная плотность

Хартри $D_H = 4\pi \sum_{k=1}^N P_k^2$ и соответствующее выражение ее по Фоку

D_F , а также разность обеих радиальных электронных плотностей и $2Z^2$ [83] (r — дано в единицах a_0 , D — в единицах $1/a_0$). Обе радиальные электронные плотности представлены графически на фиг. 18. Для того чтобы представить наиболее наглядно ход плотности в отдаленных от ядра областях с малой электронной

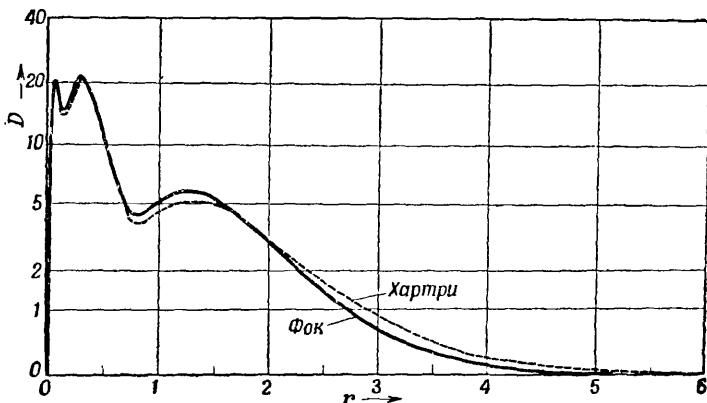
Таблица 9

r	D_X	D_Φ	$D_\Phi - D_X$	$2Z'$	r	D_X	D_Φ	$D_\Phi - D_X$	$2Z'$
0	0	0	0	36,00	0,60	7,04	6,88	-0,16	9,26
0,005	1,00 ₅	1,00 ₅	0,00	35,30 ₅	0,7	4,67	4,81 ₅	+0,14 ₅	8,01 ₅
0,010	3,36	3,36	0,00	34,62	0,8	3,90 ₅	4,34 ₅	0,44	6,90 ₅
0,015	6,32 ₅	6,33	0,00 ₅	33,95	0,9	4,01 ₅	4,64 ₅	0,63	5,91
0,020	9,40 ₅	9,41 ₅	0,01	33,30 ₅	1,0	4,45	5,14 ₅	0,69 ₅	5,02
0,03	14,80 ₅	14,82	0,01 ₅	32,08	1,1	4,86 ₅	5,54	0,67 ₅	4,23
0,04	18,49 ₅	18,50 ₅	0,01	30,95 ₅	1,2	5,13	5,74 ₅	0,61 ₅	3,54
0,05	20,39 ₅	20,40 ₅	0,01	29,92	1,4	5,13	5,52	0,39	2,442
0,06	20,84 ₅	20,86	0,01 ₅	28,97	1,6	4,62	4,78	0,16	1,659
0,07	20,33	20,36	0,03	28,08 ₅	1,8	3,89	3,86 ₅	-0,02 ₅	1,116
0,08	19,26	19,32	0,06	27,26	2,0	3,14	2,99	-0,15	0,745
0,09	17,97	18,07	0,10	26,48 ₅	2,2	2,48	2,24 ₅	-0,23 ₅	0,495
0,10	16,70	16,84 ₅	0,14 ₅	25,75	2,4	1,929	1,653	-0,276	0,328
0,12	14,82	15,07	0,25	24,37	2,6	1,483	1,199	-0,284	0,217
0,14	14,09	14,46 ₅	0,37 ₅	23,10	2,8	1,133	0,862	-0,271	0,144
0,16	14,39	14,88	0,49	21,91	3,0	0,861	0,613	-0,248	0,095
0,18	15,37 ₅	15,95 ₅	0,58	20,79 ₅	3,2	0,651	0,434	-0,217	0,063
0,20	16,67	17,30	0,63	19,75	3,4	0,492	0,306	-0,186	0,041
0,22	17,99	18,66	0,67	18,77 ₅	3,6	0,371	0,215	-0,156	0,027
0,24	19,15	19,81 ₅	0,66 ₅	17,87	3,8	0,278	0,150	-0,128	0,017
0,26	20,01	20,64 ₅	0,63 ₅	17,03	4,0	0,209	0,104	-0,105	0,011
0,28	20,50 ₅	21,08	0,57 ₅	16,25 ₅	4,5	0,101	0,041	-0,060	0,004
0,30	20,64 ₅	21,13 ₅	0,49	15,53 ₅	5,0	0,049	0,016	-0,033	0,001
0,35	19,63	19,85	0,22	13,97 ₅	5,5	0,023	0,006	-0,017	0,000
0,40	17,27 ₅	17,24	-0,03 ₅	12,70 ₅	6,0	0,011	0,002	-0,009	—
0,45	14,38 ₅	14,16	-0,22 ₅	11,64 ₅	6,5	0,005	0,001	-0,004	—
0,50	11,51	11,21	-0,30	10,75	7,0	0,002	—	-0,002	—
0,55	9,00 ₅	8,74 ₅	-0,26	9,96 ₅	7,5	0,001	—	-0,001	—

плотностью, мы избрали псевдологарифмическую шкалу ординат и откладывали на оси ординат величину $\lg(1 + Da_0)$. Три максимума в ходе плотности соответствуют электронным оболочкам K , L и M . В табл. 10 представлены также собственные значения энергии E_{ii} , определенные из уравнений Фока [83].

Для ориентировки мы приводим среднее значение \bar{r}^2 , которому пропорциональна диамагнитная восприимчивость, вычисленное Д. Хартри и В. Хартри [83], исходя из распределения плотностей по Хартри и по Фоку. Распределение по Хартри дает $\bar{r}^2 = 31,18a_0^2$, а по Фоку имеем $\bar{r}^2 = 26,03a_0^2$. Получаемое из рас-

пределения Фока значение \bar{r}^2 существенно меньше значения, определяемого из распределения Хартри. Величина \bar{r}^2 , полученная из распределения Фока, дает значение диамагнитной восприимчивости, более близкое к экспериментальному, чем величина \bar{r}^2 , вычисленная по Хартри.



Фиг. 18. Радиальная электронная плотность по Хартри и Фоку как функция от r для атома аргона.

Расстояние r выражено в единицах a_0 , D — в единицах $1/a_0$.

Величина диамагнитной восприимчивости из распределения Хартри равна $-\chi = 24,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$, а из распределения Фока $-\chi = 20,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$; экспериментальное значение $-\chi = 19,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$.

Таблица 10

Состояние	1s	2s	2p	3s	3p
E_{ii}	-118,6	-12,3 ₂₅	-9,57 ₅	-1,2775	-0,5905

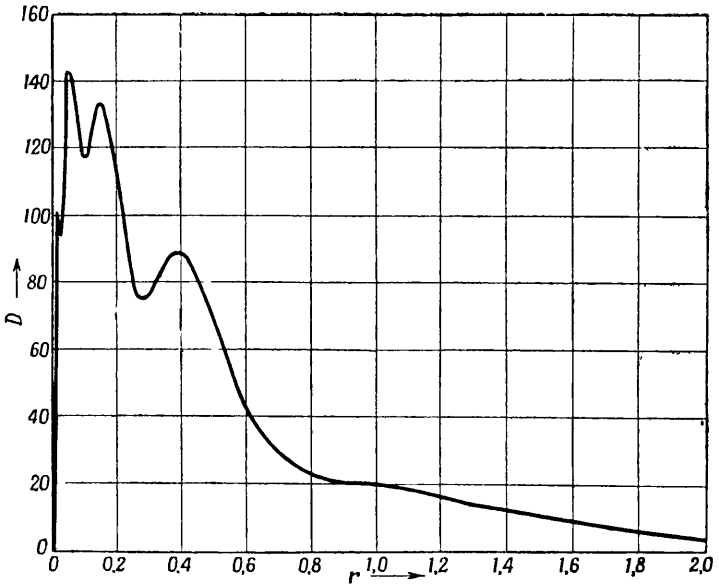
В качестве другого примера рассмотрим атом гелия, для основного состояния которого уравнения Хартри и Фока идентичны, т. е. в данном случае простое произведение

$$\psi = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1) \psi_{1s}(\mathbf{r}_2)$$

является лучшим представлением, которое можно построить из собственных функций отдельных электронов. Результаты приведены в табл. 11 [10].

Согласно Бете, собственное значение E_1 по Хартри равно $-0,9175e_0^2/a_0$ и энергия взаимодействия обоих электронов равна

r	D	Z'	r	D	Z'
0	0,00	2,000	1,6	0,48	0,239
0,1	0,30	1,988	1,8	0,33	0,159
0,2	0,83	1,932	2,0	0,22	0,105
0,3	1,28	1,826	2,2	0,15	0,068
0,4	1,57	1,682	2,4	0,10	0,044
0,6	1,73	1,344	2,6	0,06	0,028
0,8	1,55	1,013	2,8	0,04	0,018
1,0	1,25	0,733	3,0	0,026	0,011
1,2	0,94	0,515	3,5	0,009	0,003
1,4	0,68	0,354	4,0	0,003	0,001



Ф и г. 19. Радиальная электронная плотность по Хартри как функция от r для атома ртути.

Расстояние r выражено в единицах a_0 , D — в единицах $1/a_3$.

$U_{12} = 1,032e_0^2/a_0$. Таким образом, в соответствии с (46.19) полная энергия атома гелия равна $E = 2E_1 - U_{12} = -2,867e_0^2/a_0$. Так как энергия иона гелия равна $-2e_0^2/a_0$, то для энергии ионизации атома гелия получаем $J = (2,867 - 2)e_0^2/a_0 = 0,867e_0^2/a_0$. Это значение находится в худшем соответствии с экспериментальным значением $(0,90351 \pm 0,00004)e_0^2/a_0$, чем результат вычисления Хиллерааса вариационным методом (см. табл. 4). Расхождение вполне понятно, так как метод Хиллерааса учитывает корреляцию, не учитываемую в методе «самосогласованного поля».

На фиг. 19 радиальные электронные плотности атома Hg во внутренних областях атома, вычисленные из уравнений Хартри, представлены в функции r . При этом за ординату принималась непосредственно величина D .

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД

§ 48. Введение

Статистическая модель атома описывает электроны атома статистически, как электронный газ при температуре абсолютного нуля. Модель дает хорошее приближение только для атомов с большим числом электронов, но, как выяснено, она пригодна вплоть до числа электронов, равного 10. При статистическом методе детали электронной структуры не получают отражения. Свойства (константы) атомов, сильно изменяющиеся с порядковым номером (как, например, энергии ионизации), усредняются; таким образом, статистический метод дает для них лишь средние значения. Применение же статистического метода для определения свойств (констант) атома, изменяющихся с порядковым номером монотонно (например, рентгеновские термы), оказывается весьма успешным и приводит к данным, хорошо соответствующим опыту. В отношении же степени приближения статистический метод не может, конечно, быть приравнен вариационному методу или методу «самосогласованного поля». Принципиальная простота статистической модели, удобство ее применения, очень хорошие результаты, достигнутые с ее помощью в самых различных областях, обеспечили статистическому методу место, занимаемое им ныне, наряду с обоими квантовомеханическими методами.

Статистический метод создан на основе работ Томаса (1926 г.) и Ферми (1927 г.) и существенно развит и дополнен в ряде работ различных исследователей. Ниже мы приведем лишь очень краткое изложение этого метода¹⁾. Сначала мы займемся самой моделью, далее рассмотрим в рамках этой статистической модели теорию возмущений, а также существенное для решения проблемы многих электронов дальнейшее развитие статистического метода.

§ 49. Статистическая модель атома

В статистической модели атома принимается непрерывное распределение заряда электронов. Это отрицательно заряженное облако образует вокруг ядра подобие атмосферы, остающейся

¹⁾ Весьма подробное изложение статистического метода имеется в монографии автора «Статистическая теория атома и ее применения», М., 1951.

в равновесии благодаря притяжению ядра и отталкиванию, возникающему в результате взаимодействия отрицательных элементов заряда. Это взаимодействие складывается из трех частей, а именно: кулоновского электростатического взаимодействия, обменного взаимодействия и взаимодействия, связанного с корреляцией. Основная задача заключается в определении хода плотности электронов и соответственно хода потенциала в атоме. Ход потенциала определяется из дифференциального уравнения, которое можно вывести аналогично уравнению Шредингера на основе вариационного принципа, а именно путем варьирования энергии атома.

Вычислим сначала энергию атома с порядковым номером Z и большим числом электронов N ; допуская, что N может принимать и значения, отличные от Z , мы тем самым включим в рассмотрение и ионы. Вычисление энергии производится следующим образом [86]. Объем атома разделяется на элементы объема dv , в которых содержится много электронов и в которых потенциал в первом приближении может считаться постоянным. Эти условия могут не выполняться как в удаленных от ядра областях (из-за малого количества электронов), так и в непосредственной близости от ядра (из-за сильного изменения потенциала с r). Если пренебречь этими затруднениями и считать, что условия выполняются везде, то электроны отдельных элементарных объемов можно будет рассматривать как вырожденный электронный газ при абсолютном нуле температуры. Тогда для вычисления энергии к нему можно будет применить статистический метод, описанный в § 25. Полную энергию атома получают из энергии электронного газа в отдельных элементарных объемах dv путем интегрирования по всему объему атома. Рассмотрим вкратце, какую форму принимает выражение энергии в первоначальной модели Томаса—Ферми и в моделях, учитывающих различные поправки, и как определяется ход плотности.

Модель Томаса—Ферми. В первоначальной модели Томаса—Ферми [87—89], помимо кинетической энергии электронов, учитываются только потенциальная энергия, отвечающая взаимодействию ядра и электронов, и энергия, обусловливаемая кулоновским электростатическим взаимодействием электронов. Для вычисления кинетической энергии электронов нужно знать плотность кинетической энергии, т. е. кинетическую энергию в единице объема. Если обозначить плотность электронов через ρ , то, согласно § 25, плотность кинетической энергии равна $\kappa_k \rho^{5/3}$, где κ_k —универсальная постоянная, определяемая из выражения (25.3). Для вычисления потенциальной энергии электронного газа нужно знать потенциал в точке с радиус-вектором \mathbf{r} , скла-

дывающийся из потенциала ядра V_k и потенциала электронов V_e . Эти потенциалы имеют следующий вид:

$$V_k(r) = \frac{Ze_0}{r}, \quad V_e(r) = -e_0 \int \frac{\rho(r')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv'. \quad (49.1)$$

Следовательно, для энергии E атома Томаса—Ферми получим

$$E = \int \left[\kappa_k \rho^{5/3} - \left(V_k + \frac{1}{2} V_e \right) \rho e_0 \right] dv. \quad (49.2)$$

Плотность электронов ρ определяется из условия минимума E . Так как ρ должно удовлетворять дополнительному условию

$$\int \rho e_0 dv = Ne_0, \quad (49.3)$$

то вариационное уравнение для определения ρ может быть представлено в следующей форме:

$$\delta(E + V_0 Ne_0) = 0, \quad (49.4)$$

где V_0 — множитель Лагранжа, а варьирование должно быть произведено по ρ .

С учетом того, что

$$\frac{\delta}{2} \int V_e \rho dv = \int V_e \delta \rho dv, \quad (49.5)$$

из (49.4) вытекает

$$\rho = \gamma_0 (V - V_0)^{3/2}, \quad (49.6)$$

где

$$V = V_k + V_e \quad (49.7)$$

полный потенциал, а γ_0 — постоянная,

$$\gamma_0 = \left(\frac{3e_0}{5\kappa_k} \right)^{3/2}. \quad (49.8)$$

Потенциал V определяется из уравнения Пуассона; учитывая, что V_0 — постоянная, уравнение может быть записано в следующей форме:

$$\Delta(V - V_0) = 4\pi\rho e_0. \quad (49.9)$$

Подставляя в это уравнение выражение (49.6) для ρ , получим уравнение Томаса—Ферми

$$\Delta(V - V_0) = 4\pi\gamma_0 e_0 (V - V_0)^{3/2}. \quad (49.10)$$

В статистической модели атома ρ рассматривается как функция одного только r и равна средней плотности, получаемой путем усреднения по различным направлениям. Отсюда следует, что и V — функция одного только r , так что уравнение Томаса—Ферми

может быть представлено в следующей форме:

$$\frac{d^2[r(V-V_0)]}{dr^2} = 4\pi\gamma_0 e_0 \frac{1}{r^{1/2}} [r(V-V_0)]^{3/2}. \quad (49.11)$$

Это уравнение, которое будет далее еще больше упрощено, применяется для определения V . Зная V , можно определить ρ из выражения (49.6).

Нашей задачей прежде всего является определение плотности электронов на границе атома. Предположим, что плотность электронов простирается вплоть до радиуса r_0 , а далее равна нулю. Следовательно, энергия атома, благодаря усреднению ρ , становится зависимою от граничного радиуса r_0 , определение которого производится из условия минимума E , т. е. из уравнения [90]

$$\frac{dE}{dr_0} = 0. \quad (49.12)$$

При вычислении $\frac{dE}{dr_0}$ следует помнить, что все интегралы, входящие в выражение для E , распространяются только на шар радиуса r_0 , так как вне этого шара $\rho = 0$. В выражение $\frac{dE}{dr_0}$ входят производные $\frac{\partial V_e}{\partial r_0}$ и $\frac{\partial \rho}{\partial r_0}$; первая может быть исключена при помощи уравнения для V_e , а вторая — при помощи уравнения (49.3). Используя уравнение (49.6), находим

$$\frac{dE}{dr_0} = -\frac{8\pi}{3} x_k r_0^2 [\rho(r_0)]^{5/3}. \quad (49.13)$$

После подстановки этого выражения в (49.12) получим

$$\rho(r_0) = 0.$$

Следовательно, на границе атома Томаса—Ферми плотность электронов равна нулю.

Отсюда при помощи (49.6) и с учетом (49.1) получаем для множителя Лагранжа

$$V_0 = V(r_0) = \frac{(Z-N)e_0}{r_0}.$$

Теперь следует рассмотреть граничные условия, которым должно удовлетворять решение уравнения Томаса—Ферми (49.11). Граничное условие при $r = 0$ требует, чтобы потенциал V для $r = 0$ превратился в потенциал ядра Ze_0/r , т. е.

$$[r(V-V_0)]_{r=0} = Ze_0.$$

Граничные условия на границе атома требуют, чтобы потенциал V и напряженность электрического поля $-\frac{dV}{dr}$ непрерывно пере-

ходили в потенциал и напряженность поля для $r > r_0$, т. е. в выражения $(Z - N) e_0/r$ и $(Z - N) e_0/r^2$. Следовательно, на границе атома должны быть справедливы равенства

$$V(r_0) = \frac{(Z - N) e_0}{r_0}, \quad - \left(\frac{dV}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{(Z - N) e_0}{r_0^2}.$$

При введении новой переменной

$$x = \frac{r}{\mu} \quad (49.14)$$

с единицей длины

$$\mu = \frac{1}{(4\pi\gamma_0)^{2/3} e_0} \cdot \frac{1}{Z^{1/3}} = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2} \right)^{1/3} \frac{a_0}{Z^{1/3}} = \frac{0,8853a_0}{Z^{1/3}} \quad (49.15)$$

и функции

$$\varphi = \frac{r}{Ze_0} (V - V_0) \quad (49.16)$$

уравнение Томаса—Ферми и граничные условия могут быть написаны в очень простой форме, а именно:

$$\varphi'' = \frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}}, \quad (49.17)$$

$$\varphi(0) = 1, \quad \varphi(x_0) = 0, \quad x_0 \varphi'(x_0) = - \frac{Z - N}{Z}, \quad (49.18)$$

где штрих у φ означает производную по x и

$$x_0 = \frac{r_0}{\mu}.$$

В явном виде Z и N входят теперь только в третье граничное условие, в неявном виде Z входит в единицу длины μ .

Решить уравнение Томаса—Ферми с граничными условиями (49.18) аналитически нельзя. Многие авторы решали его численно, с помощью интегрирующих машин и табулировали результаты [89, 91—95].

Для нейтральных атомов ($N = Z$) решение φ_0 уравнения Томаса—Ферми не зависит от Z ; в этом случае граничный радиус равен $x_0 = \infty$, а наклон начальной касательной $\varphi'_0(0) = -1,5880464$ [92]. Зоммерфельд [96, 97] получил для φ_0 приближенное выражение:

$$\varphi_0 = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{x^3}{144} \right)^{1/3} \right]^{3/2}}, \quad \lambda = \frac{1}{2} (\sqrt{73} - 7) = 0,772,$$

которое при больших значениях x ($x > 10$) хорошо совпадает с точным решением и при $x \rightarrow \infty$ асимптотически переходит в него. Для меньших значений ($x < 10$) отклонения от точного

решения достигают 10%. Наиболее существенным недостатком приближенного решения Зоммерфельда является то, что для этого решения наклон начальной касательной равен $-\infty$.

Для ионов решение уравнения Томаса—Ферми зависит от входящей в третье граничное условие (49.18) величины $(Z-N)/Z$, т. е. от так называемой степени ионизации. В отличие от нейтрального атома положительные ионы обладают конечным граничным радиусом, зависящим от степени ионизации. Для отрицательных ионов уравнение Томаса—Ферми не имеет решения; следовательно, в этой первоначальной форме статистической теории отрицательные ионы не могут существовать.

Из формулы (49.6) с помощью (49.16) и (49.14) следует выражение для плотности электронов статистического атома или иона

$$\rho = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\varphi}{x}\right)^{3/2}.$$

На фиг. 20 представлена радиальная электронная плотность для аргона

$$D = 4\pi\rho r^2 = \frac{Z}{\mu} \varphi^{3/2} x^{1/2}.$$

На этой же фигуре приведены некоторые другие статистические распределения, а также распределение Фока, полученное методом самосогласованного поля.

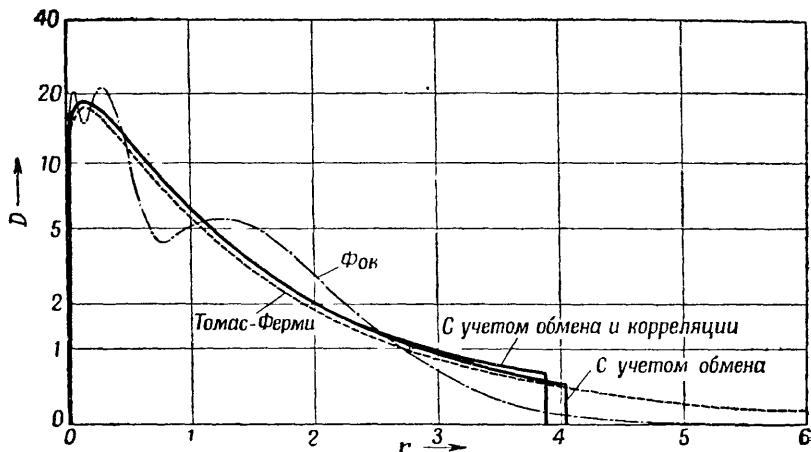
Из формулы (49.2) после интегрирования получаем выражение для энергии E :

$$E = \frac{12}{7} \left(\frac{2}{9\pi^2}\right)^{1/3} \left[\varphi'(0) + \left(\frac{Z-N}{Z}\right)^2 \frac{1}{x_0} \right] Z^{7/3} \frac{c_0^2}{a_0}.$$

Модель Томаса—Ферми обладает некоторыми недостатками. Хотя в ней и учитывается электростатическая собственная энергия электронов, однако в ней не отражены обменное взаимодействие и корреляция электронов. Этими недостатками и объясняется то, что в наружных областях нейтрального атома Томаса—Ферми, в большом удалении от ядра, плотность электронов ρ падает до нуля слишком медленно (по закону $1/r^6$) и граничный радиус равен $x_0 = \infty$. Такой характер статистического хода плотности для аргона наглядно представлен на фиг. 20; начиная приблизительно с $r = 3a_0$, кривая плотности электронов атома аргона проходит значительно выше, чем более точно определенная плотность электронов по Фоку. Для устранения этих недостатков первоначальная модель Томаса—Ферми была усовершенствована и дополнена. Ниже мы кратко рассмотрим эти дополнения.

Поправка Ленца и Иенсена. Слишком медленное спадание плотности в большом удалении от ядра было исправлено Ленцем [86] и Иенсеном [98]. Для этого ход плотности ρ опреде-

лялся непосредственно из вариационного принципа, т. е. из требования минимума E , причем на ρ накладывалось требование экспоненциального спада на больших расстояниях от ядра. Иенсен получил приближенное решение, хорошо совпадающее с решением Хартри при большом удалении от ядра. Этому решению можно, однако, придавать лишь полуэмпирическое значение,



Фиг. 20. Сравнение различных статистических электронных плотностей и электронной плотности по Фоку для атома аргона.

Расстояние r выражено в единицах a_0 , D — в единицах $1/a_0$.

так как требование экспоненциального спада к пулю при $r = \infty$ не определяет электронную плотность в наружных областях атома и поэтому последняя зависит от сделанных предположений. Существенно, что метод Ленца—Иенсена дает возможность объяснить стабильность отрицательных ионов.

Поправка Ферми и Амальди. Для того чтобы исключить электростатическую собственную энергию электрона, Ферми и Амальди [99] вычли из величины V_e в выражении для энергии (49.2) средний потенциал V_e/N , приходящийся на один электрон. Тогда из вариационного принципа вместо выражений (49.6) получается

$$\rho = \gamma_0 \left(V - \frac{1}{N} V_e - V_0 \right)^{3/2} \quad \text{с} \quad V_0 = \frac{(Z - N + 1) e_0}{r_0}.$$

Плотность электронов на границе атома исчезает. Введением переменной

$$x = \frac{r}{\mu^*} \quad \text{с} \quad \mu^* = \mu \left(\frac{N}{N-1} \right)^{2/3} \quad (49.19)$$

и функции

$$\varphi = \frac{r}{Ze_0} \left(V - \frac{1}{N} V_c - V_0 \right) \quad (49.20)$$

снова получают уравнение Томаса—Ферми. Теперь вместо третьего граничного условия выражение (49.18) φ должно удовлетворять следующему условию:

$$x_0 \varphi'(x_0) = -\frac{Z-N+1}{Z},$$

где $x_0 = r_0/\mu^*$.

Поправка Ферми и Амальди весьма удовлетворительно исправляет электростатическую собственную энергию электронов в граничных областях нейтрального атома и положительных ионов. Для внутренних областей атома и ионов эта поправка, однако, является очень грубой. В результате поправки Ферми—Амальди радиус нейтральных атомов становится конечным, так же как у положительных ионов, а простые отрицательные ионы, электронная плотность которых, так же как у нейтрального атома в первоначальной модели Томаса—Ферми, простирается в бесконечность, становятся устойчивыми; радиус положительных ионов оказывается в результате поправки меньше, чем у исходных статистических ионов Томаса—Ферми.

Обменная поправка. Поправка на обмен была впервые введена в статистическую модель Дираком [100]. Согласно Инсену [90, 101], наиболее простой способ введения этой поправки заключается в дополнении подинтегральной величины в выражении для энергии (49.2) плотностью обменной энергии свободного электронного газа, т. е., соответственно формуле (25.4), величиной $-\kappa_a \mu^{4/3}$, где κ_a — постоянная, определяемая формулой (25.5).

Таким образом, вместо (49.6) получают зависимость

$$\mu = \gamma_0 \left[\left(V - V_0 + \frac{4\kappa_a^2}{15\kappa_k e_0} \right)^{1/2} + \left(\frac{4\kappa_a^2}{15\kappa_k e_0} \right)^{1/2} \right]^3,$$

где

$$V_0 = \frac{(Z-N)e_0}{r_0} + \frac{\kappa_a^2}{4\kappa_k e_0}.$$

Плотность электронов на границе модели здесь не равна нулю и имеет как для атомов, так и для ионов значение

$$\rho(r_0) = \left(\frac{\kappa_a}{2\kappa_k} \right)^3 = 0,002127 \frac{1}{a_0^3}. \quad (49.21)$$

Введением переменной $x = r/\mu$ и функции

$$\psi(x) = \frac{r}{Ze_0} \left(V - V_0 + \frac{4\kappa_a^2}{15\kappa_k e_0} \right)$$

получают уравнение Томаса—Ферми—Дирака

$$\psi'' = x \left[\left(\frac{r}{x} \right)^{1/2} + \beta \right]^3 \quad \text{с} \quad \beta = \left(\frac{4x_0^2 \mu^4}{15x_k Z e_0^2} \right)^{1/2}, \quad (49.22)$$

которое должно решаться с граничными условиями

$$\psi(0) = 1, \quad \psi(x_0) = \frac{\beta^2}{16} x_0, \quad x_0 \psi'(x_0) - \psi(x_0) = -\frac{Z-N}{Z}.$$

Эта так называемая модель Томаса—Ферми—Дирака дает конечный радиус как для нейтральных атомов, так и для положительных ионов; отрицательные ионы в этой модели нестабильны. Зависящее от Z (через β) решение уравнения (49.22) было найдено для многих атомов [93, 95, 102, 103].

Модификация Йенсена. Соединив поправку Ферми—Амальди и поправку на обмен, Йенсен [104] добился такого изменения модели Томаса—Ферми—Дирака, при котором сохраняются преимущества, вводимые каждой из поправок; при этом простые отрицательные ионы оказываются стабильными и их радиус конечным. Для этого Йенсен ввел в подинтегральную величину выражения энергии (49.2) поправочный член $-\omega_a(\rho, r)$; внутри системы этот член идентичен обменной поправке, а на границе он переходит в поправку Ферми—Амальди. Существенно, что на границе сохраняется конечная граничная плотность (29.21), обусловленная обменом; следовательно, и отрицательные ионы приобретают конечный радиус. Поправка Ферми—Амальди и обменная поправка не оказывают влияния на распределение электронов внутри системы, но существенны лишь на границе модели. Так как поправка Ферми—Амальди сохраняется в граничных областях атома, то определение плотности электронов в новой модели может быть произведено с помощью уравнения Ферми—Амальди (49.17). В этом уравнении x определяется из (49.19), а φ — из (49.20). При этом нужно, однако, учесть, что теперь, в силу условия (49.21),

$$V_0 = \frac{(Z-N+1)e_0}{r_0} - \frac{5x_0^2}{12x_k e_0}. \quad (49.23)$$

Граничные условия имеют вид

$$\varphi(0) = 1, \quad \varphi(x_0) = \frac{5x_0 \mu^*}{12x_k Z e_0^2} x_0, \quad x_0 \varphi'(x_0) - \varphi(x_0) = -\frac{Z-N+1}{Z},$$

где $x_0 = r_0 / \mu^*$.

Следует отметить, что в этой новой модели уравнение Ферми—Амальди может применяться лишь для определения плотности

электронов. Для вычисления энергии следует в выражении для энергии учесть описанную выше поправку ω_a . Недостаточная точность определения ω_a обуславливает побольшую неопределенность значения энергии.

Поправка, связанная с корреляцией. Согласно Гомбашу [105], корреляция электронов с антипараллельными спинами может быть учтена посредством дополнения выражения для энергии (49.2) не только энергией обмена, но и энергией корреляции. По формуле (25.6) этого можно достичь дополнением подынтегрального выражения в (49.2) членом $g(\rho^{1/3})\rho$, где $g(\rho^{1/3})$ определяется выражением (25.7). Плотность электронов на границе как для нейтральных атомов, так и для ионов имеет конечную величину.

При

$$x'_a = x_a + 0,0963e_0^2 = 0,7386e_0^2 + 0,0963e_0^2 = 0,8349e_0^2$$

для граничной плотности получим

$$\rho(r_0) = \left(\frac{x'_a}{2x_k}\right)^3 = 0,003074 \frac{1}{a_0^3},$$

т. е. величину, приблизительно на 45% большую, чем без корреляционной поправки. Так как корреляционная поправка имеет существенное значение лишь в граничных областях, то при определении ρ функция $g(\rho^{1/3})$ может быть заменена касательной при $[\rho(r_0)]^{1/3}$.

Таким образом, получаются те же зависимости, что в модели Томаса—Ферми—Дирака. Единственное отличие состоит в том, что постоянная $x_a = 0,7386e_0^2$ заменяется везде постоянной $x'_a = 0,8349e_0^2$, а это приводит к небольшому сжатию модели, т. е. к уменьшению граничного радиуса. Следует отметить, что при вычислениях энергии функцию $g(\rho^{1/3})$ не следует заменять касательной при $[\rho(r_0)]^{1/3}$, а надлежит использовать для g полное выражение (25.7).

Так как и в рамках этой модели отрицательные ионы оказываются нестабильными, то целесообразно произвести модификацию, осуществленную Иенсеном для модели Томаса—Ферми—Дирака и приводящую к стабильным ионам с конечными радиусами. Это может быть достигнуто путем введения в выражение (49.2) взамен суммы поправок на обмен и корреляцию поправочного члена $-\omega_a(\rho, r)$, аналогичного $-\omega_c(\rho r)$. На границе этот поправочный член снова переходит в поправку Ферми—Амальди, а внутри модели он превращается теперь в сумму поправок на обмен и корреляцию. В результате получаются те же соотношения, что и в модифицированной модели Томаса—Ферми—Дирака. Единственное отличие состоит в том, что x_a везде заменено на x'_a .

Сравнение и обосуждение различных статистических распределений плотности. Естественно, что статистическая модель дает наилучшее приближение к сферически симметричному распределению электронов у атомов благородных газов или у ионов, электронная конфигурация которых сходна с электронной конфигурацией благородных газов. Этот метод менее пригоден для описания распределения электронов у атомов или ионов с валентными электронами (в частности, с одним валентным электроном, как, например, атом калия), потому что статистический метод не может отразить особенностей расположения валентных электронов. Статистический метод не может, конечно, учесть строение электронных оболочек в атомах и дает лишь среднее значение действительного распределения. На фиг. 20 представлены различные радиальные распределения плотностей для атома аргона совместно с распределением Фока. Величины по оси ординат отложены в псевдологарифмическом масштабе. График показывает, что внутри атома статистические распределения дают хорошее усреднение по максимумам и минимумам распределения Фока.

Сравнение различных статистических распределений показывает, что во внутренних областях атомов или ионов они практически совпадают; во внешних областях атома, однако, имеются существенные различия. Как следует из сравнения с электронным распределением «самосогласованного поля», у исходной модели Томаса—Ферми плотность электронов в большом удалении от ядра спадает слишком медленно. Этот недостаток модели значительно (но не полностью) уменьшается поправкой Ферми—Амальди. Значительно лучшее распределение плотности получается при учете обменной поправки; оно еще улучшается введением поправки, связанной с корреляцией. Эти поправки дают и для наружных областей атомов и ионов вполне разумную среднюю величину действительного распределения, приводящую для восприимчивостей атомов или ионов к результатам значительно лучшим, чем те, к которым приводят поправки Томаса—Ферми или Ферми—Амальди. Корреляционная поправка имеет значение лишь для таких констант или свойств атомов, ионов или связанной материи, которые зависят от наружных областей атомов или ионов. Эта поправка приводит всегда к улучшению результатов (см., например, [106, 107]).

§ 50. Теория возмущений

Основная проблема статистической теории возмущений заключается в определении распределения электронов и энергии статистического атома, находящегося в слабом внешнем возмущающем поле с потенциалом ω .

Основываясь на вариационном методе, Гомбаш [108] дает следующее решение этой задачи для исправленной и дополненной обменом и корреляцией статистической модели, в которой отрицательные ионы являются стабильными.

Энергия E' возмущенного атома определяется выражением

$$E' = \int \left[\chi_k \rho'^{5/3} - \left(V_k + \frac{1}{2} V_e' + \omega \right) e_0 \rho' - \omega_c' \right] dv, \quad (50.1)$$

где ρ' — возмущенная плотность электронов, V_e' — определенный с ее помощью потенциал возмущенного электронного облака, а ω_c' — введенная в конце предыдущего параграфа функция ω_c для возмущенного атома. Обозначая плотность электронов невозмущенного атома через ρ , можно написать

$$\rho' = \rho + \delta\rho, \quad (50.2)$$

где для изменения плотности $\delta\rho$ справедливо условие

$$\int \delta\rho dv = 0, \quad (50.3)$$

показывающее, что возмущение не изменяет количества электронов. Напишем $\delta\rho$ в виде

$$\delta\rho = \lambda \frac{\omega - \omega_0}{V^* - V_0} \rho, \quad (50.4)$$

где λ — вариационный параметр, а V^* — потенциал $V^* = V_k + V_e - (1/N) V_e$, определяющий плотность в исходной модели. Постоянная ω_0 должна быть определена из условия (50.3), а вместо V_0 следует подставить выражение (49.23), в котором χ_a заменено на χ_a' .

Энергии возмущения в различных приближениях можно определить из (50.1) путем разложения по $\delta\rho$; вариационный параметр будет определен условием минимума энергии. Для энергии возмущения в первом приближении ε непосредственно получается выражение, не зависящее от $\delta\rho$:

$$\varepsilon = -e_0 \int \omega \rho dv.$$

Для энергии возмущения во втором приближении η и вариационного параметра λ получаются выражения

$$\eta = -\frac{W_s^2}{4(W_p + W_k - W_a)}, \quad \lambda_0 = \frac{W_s}{2(W_p + W_k - W_a)},$$

где W_s , W_p , W_k и W_a — следующие, не зависящие от λ выражения:

$$W_s = \frac{1}{\lambda} e_0 \int \omega \delta\rho dv, \quad W_p = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2} e_0^2 \int \int \frac{\delta\rho(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv dv',$$

$$W_k = \frac{1}{\lambda^2} \frac{5}{9} \chi_k \int \frac{1}{\rho^{1/3}} (\delta\rho)^2 dv, \quad W_a = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2} \int \frac{\partial^2 \omega_c}{\partial \rho^2} (\delta\rho)^2 dv.$$

Вследствие неопределенности в ϕ_c возникает неопределенность в W_a ; легко, однако, показать, что W_a мало относительно $W_p + W_k$ и что по сравнению с $W_p + W_k$ им можно пренебречь. Подстановкой λ_0 в (50.4) получают возмущение плотности электронов в первом приближении.

Изложенный здесь метод, пригодный как для нейтральных атомов, так и для положительных и отрицательных ионов, применялся для вычисления поляризуемостей [108].

§ 51. Статистическая формулировка принципа запрета

Правило заполнения электронных состояний вытекает из принципа Паули и гласит, что квантовое состояние атома, определяемое четырьмя квантовыми числами n, l, m_l, m_s , может быть занято не более чем одним электроном. Отсюда по отношению к валентным электронам атома следует, с одной стороны, запрет занятия заполненных квантовых состояний, в соответствии с которым валентные электроны не могут опускаться на энергетически более низкие квантовые состояния, занятые электронами атомного остатка. С другой стороны, из этого закона вытекает ограничение, согласно которому незанятое квантовое состояние может быть занято не более чем одним валентным электроном. Согласно Гомбаншу, этот запрет можно сформулировать статистически и заменить потенциалом отталкивания [109], зависящим от квантового состояния валентного электрона¹⁾. Это значительно упрощает вычисление энергии и собственной функции валентных электронов в тяжелых атомах.

При выводе потенциала отталкивания мы исходим из богатого электронами атома, содержащего z валентных электронов; электроны атомного остатка расположены в оболочках, подобных оболочкам благородного газа. Атомный остаток, рассматриваемый нами статистически, разбивается, так же как и в статистической модели, на элементарные объемы dv ; в этих элементарных объемах имеется еще много электронов, а их потенциал практически постоянен. Область, непосредственно примыкающая к ядру, и удаленные от ядра области, в которых эти условия не могут выполняться одновременно, не существенны для дальнейших рассуждений. При этих предположениях электроны в элементарном объеме могут рассматриваться как свободный электронный газ при абсолютном нуле. Если отвлечься от потенциальной энергии электронов, то эти электроны занимают все электронные состояния вплоть до максимальной энергии ϵ_μ , связанной,

¹⁾ Для s -состояний валентных электронов этот потенциал отталкивания был вычислен ранее [110—112].

согласно (25.1), с плотностью электронов ρ соотношением

$$\epsilon_{\mu} = (3\pi^2)^{2/3} e_0^2 a_0 \rho^{2/3} / 2.$$

Таким образом, для того чтобы поместить валентный электрон с нулевой энергией в элементарном объеме dv , необходимо сообщить ему по меньшей мере энергию ϵ_{μ} . Если же валентный электрон обладает уже энергией ϵ_i , то минимальная энергия, необходимая для перенесения электрона в объем dv , будет равна

$$u_i = \alpha_0 e_0 (\rho^{2/3} - \rho_i^{2/3}),$$

где

$$\alpha_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e_0 a_0,$$

а ρ_i — плотность электронов в объеме dv , энергия которых меньше ϵ_i ¹⁾.

Валентные электроны рассматриваются нами квантовомеханически. Для того чтобы перенести z валентных электронов в состояние с собственной функцией ψ в атоме, нужно сообщить валентным электронам энергию

$$U_F = \int \psi^* \sum_{i=1}^z u_i \psi d\tau = \alpha_0 e_0 \int \psi^* \sum_{i=1}^z \{[\rho(\mathbf{r}_i)]^{2/3} - [\rho_i(\mathbf{r}_i)]^{2/3}\} \psi d\tau,$$

где интегрирование должно быть произведено по всему конфигурационному объему.

Из этого следует, что в результате принципа Паули на i -й валентный электрон действует неклассический потенциал отталкивания

$$F_i = -\alpha_0 \{[\rho(\mathbf{r}_i)]^{2/3} - [\rho_i(\mathbf{r}_i)]^{2/3}\},$$

зависящий через ρ_i от квантового состояния i -го валентного электрона.

Если i -й валентный электрон находится в квантовом состоянии с орбитальным квантовым числом l_i , то минимальная кинетическая энергия валентного электрона должна быть равна ϵ_i . Как показано Гомбашем и Коңья [113] и как непосредственно видно из уравнения (2.10),

$$\epsilon_i = \frac{1}{2} e_0^2 a_0 \frac{l_i(l_i + 1)}{r_i^2}.$$

Если сопоставить эти результаты с результатами, полученными при квантовомеханическом рассмотрении атома в прибли-

¹⁾ Это определение ρ_i , согласно которому электроны с энергией, равной ϵ_i , ничего не прибавляют к ρ_i , связано с конечной протяженностью ячеек импульсов [113].

жении, построенном из собственных функций отдельных электронов (например, по Хартри или Фоку), то ε_i следует отождествить с наиболее низкой энергией, возможной при заданном l_i . Таким образом, для $l_i = 0, 1, 2, \dots$ минимальная энергия ε_i является соответственно энергией квантовых состояний $1s, 2p, 3d, \dots$, а ρ_i , так же как и ρ_i , являются соответствующими квантовыми плотностями электронов. Учет потенциальной энергии электрона не меняет этих рассуждений.

Мы приходим, таким образом, к выводу, что по отношению к i -му валентному электрону запрет Паули для полностью занятых квантовых состояний атомного остатка может быть учтен введением потенциала F . Для определения энергии и собственной функции валентных электронов атома со многими электронами можно, следовательно, заменить электростатический потенциал V в уравнении Шредингера потенциалом

$$\Phi = V + F,$$

учитывая таким образом запрет Паули для заполненных электронных состояний атомного остатка. Это означает, что собственная функция валентных электронов не должна удовлетворять каким-либо условиям ортогональности по отношению к собственным функциям электронов атомного остатка, что приводит к значительным упрощениям. Принимая за основу модифицированный потенциал, можно, следовательно, производить вычисления, считая, что электроны атомного остатка не существуют; например, для расчета основного состояния валентных электронов достаточно найти состояние с наименьшей по абсолютной величине энергией в потенциальном поле Φ . Необходимо отметить, что потенциал Φ учитывает лишь ту часть правила заполнения, согласно которой валентные электроны не могут занимать квантовые состояния, заполненные электронами атомного остатка. То обстоятельство, что свободное квантовое состояние может быть занято не более чем одним валентным электроном, должно учитываться, как обычно, путем сообщения антисимметричных свойств собственной функции валентных электронов.

Благодаря тому, что соотношения ортогональности по отношению к собственным функциям электронов атомного остатка выпали из наших рассуждений, число узлов собственной функции ψ валентных электронов уменьшается. Поэтому внутри атомного остатка $\psi^*\psi$ может представлять лишь среднее значение истинной вероятности пребывания валентных электронов.

На этой основе был произведен ряд вычислений уровней. Были определены энергия и собственная функция для состояний $3s, 4s, 3p, 4p$ атома Na, для состояний $4s, 4p$ атома K, для основного состояния атома Ca, ионов Ca^+, Al^+, Al^{++} и, наконец, для состояний $4s$ и $5s$ триплетного S -состояния атома Ca [114—118].

Результаты этих вычислений весьма удовлетворительны. Если учесть энергию, связанную с обменным взаимодействием валентных электронов и электронов атомного остатка, то расхождение между вычисленными энергиями и экспериментальными данными не превысит 1—5%. В наружных областях атома совпадение собственных функций с точными также хорошо.

Гашпар¹⁾ дал обобщение изложенного метода, в результате чего оказывается возможным рассмотрение сложных систем, в частности некоторых металлов. Для алюминия уже получены весьма удовлетворительные результаты.

¹⁾ P. G á s p á r (в печати).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ниже мы приводим формулы, имеющие наибольшее практическое значение, и частично даем их вывод. Вначале рассматриваются наиболее важные системы координат. Далее следуют некоторые основные интегралы от экспоненциальной функции и формулы для квантовомеханических средних значений различных степеней расстояния от ядра атома. В заключение приводится подробная сводка наиболее часто встречающихся интегралов в задаче одного и двух центров¹⁾.

1. Системы координат

Криволинейные ортогональные координаты. Во многих практических задачах целесообразно применять вместо декартовых координат x , y , z более общие, так называемые криволинейные координаты q_1 , q_2 , q_3 , которые в большинстве случаев представляют собой параметры, заданные в самой задаче. Предположим, что между декартовыми координатами и криволинейными координатами существуют следующие соотношения:

$$\begin{aligned}x &= x(q_1, q_2, q_3), & q_1 &= q_1(x, y, z); \\y &= y(q_1, q_2, q_3), & q_2 &= q_2(x, y, z); \\z &= z(q_1, q_2, q_3), & q_3 &= q_3(x, y, z).\end{aligned}$$

Плоскости $q_1 = \text{const}$, $q_2 = \text{const}$, $q_3 = \text{const}$ называют координатными плоскостями, а линии пересечения каждой пары плоскостей координат называют координатными линиями. Оси координат определяются касательными к координатным линиям в точке пересечения координатных плоскостей. В противоположность декартовым координатам, эти оси имеют различное направление в разных точках.

¹⁾ Подробные данные можно найти в специальных справочниках (см., например, Янке и Эмде. Таблицы функций с формулами и кривыми, М.—Л., 1948) и в оригинальных работах [119].

Из приведенных выше слева соотношений следует

$$dx = \frac{\partial x}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial x}{\partial q_2} dq_2 + \frac{\partial x}{\partial q_3} dq_3,$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial y}{\partial q_2} dq_2 + \frac{\partial y}{\partial q_3} dq_3,$$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial z}{\partial q_2} dq_2 + \frac{\partial z}{\partial q_3} dq_3.$$

Отсюда получают следующее выражение для квадрата расстояния между соседними точками x, y, z и $x + dx, y + dy, z + dz$:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 = Q_{11}^2 dq_1^2 + Q_{22}^2 dq_2^2 + Q_{33}^2 dq_3^2 + 2Q_{12} dq_1 dq_2 + \\ + 2Q_{23} dq_2 dq_3 + 2Q_{31} dq_3 dq_1,$$

$$Q_{ik} = \frac{\partial x}{\partial q_i} \frac{\partial x}{\partial q_k} + \frac{\partial y}{\partial q_i} \frac{\partial y}{\partial q_k} + \frac{\partial z}{\partial q_i} \frac{\partial z}{\partial q_k},$$

$$Q_{ii}^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2.$$

Следовательно, для расстояния между двумя точками вдоль координатной линии, которому соответствует изменение q_i на dq_i , можно написать

$$ds_i = Q_{ii} dq_i \quad (i = 1, 2, 3).$$

Эти элементы называют линейными элементами. Если через γ_{ik} обозначить угол между линейными элементами ds_i и ds_k , то

$$\cos \gamma_{ik} = \frac{Q_{ik}}{Q_{ii} Q_{kk}}.$$

Если плоскости координат образуют ортогональную систему, т. е. если плоскости координат попарно взаимно перпендикулярны, то систему координат называют ортогональной. В этом случае $\gamma_{ik} = \pi/2$ и $Q_{ik} = 0$ для $i \neq k$. Следовательно, в правой части выражения для ds^2 остаются лишь члены с одинаковыми индексами.

Для ортогональной системы координат элемент поверхности равен

$$df_{ik} = ds_i ds_k = Q_{ii} Q_{kk} dq_i dq_k \quad (i \neq k),$$

а элемент объема равен

$$dv = ds_1 ds_2 ds_3 = Q_{11} Q_{22} Q_{33} dq_1 dq_2 dq_3.$$

Выведем выражение дивергенции и оператора Лапласа для ортогональных криволинейных координат. Для вычисления дивергенции вектора $\mathbf{A}(A_1, A_2, A_3)$ рассмотрим образованный координатными плоскостями параллелепипед, ребрами которого служат

исходящие из точки $P(q_1, q_2, q_3)$ линейные элементы ds_1, ds_2, ds_3 . Дивергенция вектора \mathbf{A} в точке P есть предел отношения интеграла от \mathbf{A} по поверхности параллелепипеда к его объему, при объеме, стремящемся к нулю. Рассмотрим обе стороны параллелепипеда, перпендикулярные к линейному элементу ds_1 . На грани $(df_{23})_{q_1}$, проведенной через точку $P(q_1, q_2, q_3)$ параллелепипеда, вклад в интеграл даст лишь компонента A_1 . Величина этого вклада равна $-(A_1 df_{23})_{q_1}$. На грани $(df_{23})_{q_1+dq_1}$, проходящей через точку $P'(q_1+dq_1, q_2, q_3)$, вклад составляет $(A_1 df_{23})_{q_1+dq_1}$. Следовательно, для обеих сторон имеем

$$\begin{aligned} & (A_1 df_{23})_{q_1+dq_1} - (A_1 df_{23})_{q_1} = \\ & = (A_1 Q_{22} Q_{33})_{q_1+dq_1} dq_2 dq_3 - (A_1 Q_{22} Q_{33})_{q_1} dq_2 dq_3 = \\ & = \frac{\partial (A_1 Q_{22} Q_{33})}{\partial q_1} dq_1 dq_2 dq_3. \end{aligned}$$

Составляя аналогичные выражения для других пар граней, суммируя их для всех трех пар плоскостей и деля на dv , получим

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = \frac{1}{Q_{11} Q_{22} Q_{33}} \left[\frac{\partial (Q_{22} Q_{33} A_1)}{\partial q_1} + \frac{\partial (Q_{33} Q_{11} A_2)}{\partial q_2} + \frac{\partial (Q_{11} Q_{22} A_3)}{\partial q_3} \right].$$

Так как при помощи введенного ранее для ds_i выражения мы получим для i -й компоненты градиента функции $\psi(q_1, q_2, q_3)$ выражение

$$\operatorname{grad}_i \psi = \frac{1}{Q_{ii}} \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, 3),$$

то оператор Лапласа запишется в виде

$$\begin{aligned} \Delta \psi & = \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi = \\ & = \frac{1}{Q_{11} Q_{22} Q_{33}} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{Q_{22} Q_{33}}{Q_{11}} \frac{\partial \psi}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{Q_{33} Q_{11}}{Q_{22}} \frac{\partial \psi}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{Q_{11} Q_{22}}{Q_{33}} \frac{\partial \psi}{\partial q_3} \right) \right]. \end{aligned}$$

Интегрируя по частям, можно легко убедиться в том, что для случая, когда ψ и ее первые производные по q_1, q_2, q_3 на границах исчезают достаточно быстро, будет справедливо соотношение

$$\int \psi^* \Delta \psi dv = - \int \operatorname{grad} \psi^* \operatorname{grad} \psi dv.$$

Во многих случаях ψ — действительно, т. е. $\psi^* = \psi$, и подинтегральное выражение в правой части может быть записано в виде

$$\operatorname{grad} \psi^* \operatorname{grad} \psi = (\operatorname{grad} \psi)^2 = \frac{1}{Q_{11}^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial q_1} \right)^2 + \frac{1}{Q_{22}^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial q_2} \right)^2 + \frac{1}{Q_{33}^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial q_3} \right)^2.$$

Из этих общих формул очень легко выводятся соответствующие формулы для частных случаев ортогональных координат.

Частные случаи. Ниже мы приводим величины $\Delta\psi$, $(\text{grad } \psi)^2$ для некоторых наиболее часто встречающихся систем координат, а также пределы интегрирования для интеграла от зависимой от координат функции F .

Декартовы координаты: x, y, z .

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2},$$

$$(\text{grad } \psi)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2,$$

$$\int F dv = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F dx dy dz.$$

Сферические координаты: r, ϑ, φ .

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta,$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}, \quad \cos \vartheta = \frac{z}{r}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x},$$

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial\psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2\psi}{\partial \varphi^2},$$

$$(\text{grad } \psi)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial \vartheta}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left(\frac{\partial\psi}{\partial \varphi}\right)^2,$$

$$\int F dv = \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} F d\varphi.$$

Цилиндрические координаты: r, z, φ .

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi, \quad z,$$

$$r = (x^2 + y^2)^{1/2}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x}, \quad z,$$

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial \varphi^2},$$

$$(\text{grad } \psi)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial\psi}{\partial \varphi}\right)^2,$$

$$\int F dv = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_0^{\infty} dr r \int_0^{2\pi} F d\varphi.$$

Параболические координаты: u, v, φ .

$$x = (uv)^{1/2} \cos \varphi, \quad y = (uv)^{1/2} \sin \varphi, \quad z = \frac{1}{2}(u - v),$$

$$u = r + z, \quad v = r - z, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x},$$

$$r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = \frac{1}{2}(u + v),$$

$$\Delta\psi = \frac{4}{u+v} \left[\frac{\partial}{\partial u} \left(u \frac{\partial\psi}{\partial u} \right) + \frac{\partial}{\partial v} \left(v \frac{\partial\psi}{\partial v} \right) \right] + \frac{1}{uv} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2},$$

$$(\text{grad } \psi)^2 = \frac{4u}{u+v} \left(\frac{\partial\psi}{\partial u} \right)^2 + \frac{4v}{u+v} \left(\frac{\partial\psi}{\partial v} \right)^2 + \frac{1}{uv} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi} \right)^2,$$

$$\int F dv = \frac{1}{4} \int_0^\infty du \int_0^\infty dv (u + v) \int_0^{2\pi} F d\varphi.$$

Системы координат с двумя центрами. Обозначим оба центра через a и b , расстояние между ними через R , расстояния точки P от центров a и b через r_a и r_b , угол с осью, проведенной через оба центра, через φ (см. фиг. 2.). Биполярными координатами называются неортогональные координаты r_a, r_b, φ .

$$\int F dv = \int_0^\infty dr_a \int_{R-r_a}^{R+r_a} dr_b \frac{r_a r_b}{R} \int_0^{2\pi} F d\varphi - \int_R^\infty dr_a \int_{R-r_a}^{r_a-R} dr_b \frac{r_a r_b}{R} \int_0^{2\pi} F d\varphi.$$

Для вычисления этого интеграла, так же как для вычисления $\Delta\psi$ и $(\text{grad } \psi)^2$, целесообразно ввести так называемые эллиптические координаты, ортогональные и связанные простой зависимостью с r_a, r_b и φ .

Эллиптические координаты: μ, ν, φ . Здесь φ имеет то же значение, что у биполярных координат. Если провести ось Z декартовой системы координат через оба центра и обозначить расстояния точки $P(x, y, z)$ от центров a и b через r_a и r_b соответственно, а расстояние между обоими центрами через R , то

$$\mu = \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \nu = \frac{r_a - r_b}{R}, \quad \text{tg } \varphi = \frac{y}{x},$$

$$r_a = \frac{1}{2} R (\mu + \nu), \quad r_b = \frac{1}{2} R (\mu - \nu),$$

$$x = \frac{1}{2} R [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \cos \varphi,$$

$$y = \frac{1}{2} R [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \sin \varphi,$$

$$z_a = \frac{1}{2} R (1 + \mu\nu), \quad z_b = \frac{1}{2} R (1 - \mu\nu),$$

где z_a и z_b — проекции r_a и r_b на ось Z .

$$\Delta\psi = \frac{4}{R^2(\mu^2 - \nu^2)} \left[\frac{\partial}{\partial\mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial\psi}{\partial\mu} + \frac{\partial}{\partial\nu} (1 - \nu^2) \frac{\partial\psi}{\partial\nu} + \frac{\mu^2 - \nu^2}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} \right],$$

$$\begin{aligned}
 (\text{grad } \psi)^2 &= \frac{4}{R^2} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 - \nu^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{4}{R^2} \frac{1 - \nu^2}{\mu^2 - \nu^2} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \nu} \right)^2 + \\
 &\quad + \frac{4}{R^2} \frac{1}{(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right)^2, \\
 \int F dr &= \frac{R^3}{8} \int_1^\infty d\mu \int_{-1}^{+1} d\nu (\mu^2 - \nu^2) \int_0^{2\pi} F dz.
 \end{aligned}$$

Координаты Хиллерааса. Эти неортогональные координаты, применяемые в задаче двух частиц, находящихся в центрально-симметричном потенциальном поле, были подробно рассмотрены в § 34.

2. Некоторые основные интегралы

Интегралы взаимодействия почти всегда могут быть приведены к интегралу

$$\int_0^\infty x^{n-1} e^{-zx} dx = \frac{1}{z^n} \int_0^\infty z^{n-1} e^{-z} dz = \frac{1}{z^n} \Gamma(n).$$

Гамма-функции $\Gamma(n)$ протабулированы. Справедливо соотношение

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n).$$

Следовательно, при положительных целых n

$$\Gamma(n+1) = n!$$

Далее,

$$\Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) = -2\sqrt{\pi}.$$

Интегралы вида

$$\int_a^\infty z^n e^{-xz} dz$$

в случае положительных целых n легко вычисляются путем интегрирования по частям. Для $n = -1$ образуется интегральная показательная функция

$$-Ei(-x) = \int_1^\infty \frac{e^{-xz}}{z} dz = \int_x^\infty \frac{e^{-z}}{z} dz$$

и

$$-Ei(x) = \int_{-1}^\infty \frac{e^{-xz}}{z} dz = \int_{-x}^\infty \frac{e^{-z}}{z} dz.$$

Для малых x справедливо разложение в ряд

$$Ei(x) = C + \ln|x| + x + \frac{1}{2} \frac{x^2}{2!} + \frac{1}{3} \frac{x^3}{3!} + \frac{1}{4} \frac{x^4}{4!} + \dots,$$

где C — постоянная Эйлера, $C = 0,577216$.

Для больших x справедливо асимптотическое разложение в виде ряда

$$Ei(x) = \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1}{x} + \frac{2!}{x^2} + \frac{3!}{x^3} + \dots + \frac{n!}{x^n} + \dots \right),$$

который следует оборвать там, где члены снова начинают возрастать, т. е. при $n > x$.

3. Квантовомеханическое среднее значение \bar{r}^k для атомов

Часто бывают необходимы квантовомеханические средние значения различных степеней расстояния от ядра r , вычисленные при помощи собственных функций водорода ψ_{nlm} . Они определяются следующим образом:

$$\bar{r}^k = \int \psi_{nlm}^* r^k \psi_{nlm} dV,$$

где $\psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm}$ — собственные функции водорода, нормированные к единице, а функции R_{nl} и Y_{lm} определены формулами (2.19) и (2.7) соответственно. Отсюда следует [46]

$$\bar{r}^k = \left(\frac{na_0}{2Z} \right)^k \frac{J_{n+l, 2l+1}^{(k+1)}}{J_{n+l, 2l+1}^{(1)}},$$

причем для $s \geq 0$

$$J_{p,q}^{(s)} = (-1)^s \frac{s! p!}{(p-q)!} \sum_{j=0}^s (-1)^j \binom{s}{j} \binom{p+j}{s} \binom{p-q+j}{s}$$

и для $s = -(u+1) \leq -1$

$$J_{p,q}^{(s)} = \frac{p!}{(p-q)! (u+1)!} \sum_{j=0}^u (-1)^{u-j} \frac{\binom{u}{j} \binom{p-q+j}{u}}{\binom{q+u-j}{u+1}}.$$

Например,

$$\bar{r} = \frac{1}{2Z} [3n^2 - l(l+1)] a_0,$$

$$\bar{r}^2 = \frac{n^2}{2Z^2} [5n^2 + 1 - 3l(l+1)] a_0^2,$$

$$\bar{r}^{-1} = \frac{Z}{n^2} \frac{1}{a_0},$$

$$\bar{r}^{-2} = \frac{2Z^2}{n^3 (2l+1)} \frac{1}{a_0^2}.$$

Вычислим \bar{r}^k с помощью собственных функций Слэтера [формула (37.1)].

$$\psi = A r^{n^*-1} e^{-(Z-\gamma)r/(n^*a_0)} Y_{lm},$$

где A — нормировочный множитель. Учитывая, что зависящая от угла часть Y_{lm} здесь не играет роли, находим

$$\bar{r}^k = \left[\frac{n^* a_0}{2(Z-\gamma)} \right]^k \frac{(2n^* + k)!}{(2n^*)!}.$$

Отсюда, например, следует

$$\bar{r} = \frac{(2n^* + 1) n^*}{2(Z-\gamma)} a_0,$$

$$\bar{r}^2 = \frac{(2n^* + 2)(2n^* + 1) n^{*2}}{4(Z-\gamma)^2} a_0^2,$$

$$\bar{r}^{-1} = \frac{Z-\gamma}{n^{*2}} \frac{1}{a_0},$$

$$\bar{r}^{-2} = \frac{2(Z-\gamma)^2}{n^{*3}(2n^*-1)} \frac{1}{a_0^2}.$$

4. Интегралы взаимодействия для задачи одного центра

В задаче одного центра важную роль играют следующие интегралы:

$$G(i, k) = \iint r_1^i r_2^k \frac{1}{r_{12}} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} dv_1 dv_2,$$

$$H(i, k) = \iint r_1^i r_2^k \frac{1}{r_{12}} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} dv_1 dv_2,$$

$$K(i, k) = \iint r_1^i r_2^k r_{12} e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} dv_1 dv_2,$$

$$L(i, k) = \iint r_1^i r_2^k r_{12}^2 e^{-\alpha r_1 - \beta r_2} dv_1 dv_2;$$

здесь r_1 и r_2 обозначают расстояние обеих частиц от центра, r_{12} — расстояние между ними. Для произвольных целых положительных i и k , а также для $i=0$ и $k=0$ эти интегралы можно вычислить следующим способом. С помощью координат Хиллерааса вычисляют сначала эти интегралы для $i = -1, k = -1$;

в результате получают

$$\begin{aligned} G(-1, -1) &= \frac{16\pi^2}{\alpha^2 - \beta^2} \ln \frac{\alpha}{\beta}, \\ H(-1, -1) &= 16\pi^2 \frac{1}{\alpha\beta(\alpha + \beta)}, \\ K(-1, -1) &= 32\pi^2 \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \alpha\beta}{\alpha^3\beta^3(\alpha + \beta)}, \\ L(-1, -1) &= 96\pi^2 \frac{1}{\alpha^2\beta^2} \left(\frac{1}{\alpha^3} + \frac{1}{\beta^3} \right). \end{aligned}$$

Из этих формул путем дифференцирования по α и β можно определить интегралы $G(i, k)$, $H(i, k)$, $K(i, k)$, $L(i, k)$ для любых целых положительных i и k , так же как и для $i = 0$ $k = 0$. Например,

$$H(i, k) = (-1)^{i+k} \frac{\partial^{i+k+2}}{\partial \alpha^{i+1} \partial \beta^{k+1}} H(-1, -1).$$

Таким путем получают

$$\begin{aligned} G(0, 0) &= \frac{32\pi^2}{(\alpha^2 - \beta^2)^2} \left(\frac{\alpha^2 + \beta^2}{\alpha\beta} - \frac{4\alpha\beta}{\alpha^2 - \beta^2} \ln \frac{\alpha}{\beta} \right), \\ H(0, 0) &= 32\pi^2 \left[\frac{1}{\alpha^2\beta^2(\alpha + \beta)} + \frac{1}{\alpha\beta(\alpha + \beta)^3} \right], \\ K(0, 0) &= 64\pi^2 \left[\frac{3}{\alpha^3\beta^4} + \frac{3}{\alpha^4\beta^3} - \frac{3}{\alpha^3\beta^3(\alpha + \beta)} - \frac{1}{\alpha^2\beta^2(\alpha + \beta)^3} \right], \\ L(0, 0) &= 768\pi^2 \left(\frac{1}{\alpha^5\beta^3} + \frac{1}{\alpha^3\beta^5} \right) \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Конечные формулы справедливы также для $\alpha = \beta$; из $G(-1, -1)$ и $G(0, 0)$ находят с помощью предельного перехода для $\alpha = \beta$

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{r_1 r_2 r_{12}^2} e^{-\alpha(r_1 + r_2)} dv_1 dv_2 &= \frac{8\pi^2}{\alpha^2}, \\ \int \frac{1}{r_{12}^2} e^{-\alpha(r_1 + r_2)} dv_1 dv_2 &= \frac{32\pi^2}{3\alpha^4}. \end{aligned}$$

Приведем здесь еще часто встречающийся интеграл взаимодействия $H(n, n)$ для $\alpha = \beta$ и для положительных целых n . С помощью координат Хиллерааса путем непосредственного вычисления интеграла получаем

$$\begin{aligned} &\int r_1^n r_2^n \frac{1}{r_{12}} e^{-\alpha(r_1 + r_2)} dv_1 dv_2 = \\ &= 16\pi^2 [(n+1)!]^2 \frac{1}{\alpha^{2n+5}} \left[n+2 - \frac{1}{2^{n+2}} \sum_{i=0}^{n+1} \frac{n+2-i}{2^i} \binom{n+1+i}{i} \right]. \end{aligned}$$

5. Некоторые важные для теории молекул биполярные интегралы

В нижеприведенных интегралах r_a и r_b обозначают расстояние электрона от обоих центров a и b , r_{12} — расстояние между обоими электронами и R — расстояние между обоими центрами. Если положительным направлением оси Z системы координат, проходящей через центры, является направление от a к b , то ϑ_a — угол между осью Z и r_a , а ϑ_b — угол между отрицательной осью Z и r_b (ср. с фиг. 2 и 10 для случаев 1 и 2 электронов соответственно).

$$1. \quad \psi_a = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\lambda r_a}, \quad \psi_b = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\lambda r_b}, \quad \lambda R = \rho.$$

$$R^2 \int \frac{1}{r_b^2} \psi_a^2 dv = \frac{1}{2} (\rho + 2\rho^2) e^{-2\rho} Ei(2\rho) - \frac{1}{2} (\rho - 2\rho^2) e^{2\rho} Ei(-2\rho),$$

$$R^2 \int \frac{1}{r_a} \frac{1}{r_b} \psi_a^2 dv = \rho (1 - e^{-2\rho}),$$

$$R \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 dv = 1 - (1 + \rho) e^{-2\rho},$$

$$\int \frac{r_a}{r_b} \psi_a^2 dv = \frac{3}{2} \left[\frac{1}{\rho} - \left(\frac{1}{\rho} + \frac{4}{3} + \frac{2}{3} \rho \right) e^{-2\rho} \right],$$

$$R^2 \int \frac{1}{r_a} \frac{1}{r_b} \psi_a \psi_b dv = 2\rho^2 e^{-\rho},$$

$$R \int \frac{1}{r_a} \psi_a \psi_b dv = (\rho + \rho^2) e^{-\rho},$$

$$\int \psi_a \psi_b dv = \left(1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\int \frac{r_a}{r_b} \psi_a \psi_b dv = \left(1 + \rho + \frac{2}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\frac{1}{R} \int r_a \psi_a \psi_b dv = \left(\frac{3}{2} \frac{1}{\rho} + \frac{3}{2} + \frac{2}{3} \rho + \frac{1}{6} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\frac{1}{R^2} \int r_a r_b \psi_a \psi_b dv = \left(3 \frac{1}{\rho^2} + 3 \frac{1}{\rho} + \frac{4}{3} + \frac{1}{3} \rho + \frac{1}{15} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$\begin{aligned} 1 - R \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 dv - R \int \frac{1}{r_a} \psi_b^2 dv + R \int \int \frac{1}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dv_1 dv_2 = \\ = \left(1 + \frac{5}{8} \rho - \frac{3}{4} \rho^2 - \frac{1}{6} \rho^3 \right) e^{-2\rho}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R \int \int \frac{1}{r_{12}} \psi_a(1) \psi_a(2) \psi_b(1) \psi_b(2) dv_1 dv_2 = \\
 = \left(\frac{5}{8} \rho - \frac{23}{20} \rho^2 - \frac{3}{5} \rho^3 - \frac{1}{15} \rho^4 \right) e^{-2\rho} + \\
 + (C + \ln |\rho|) \left(\frac{6}{5} + \frac{12}{5} \rho + 2\rho^2 + \frac{4}{5} \rho^3 + \frac{2}{15} \rho^4 \right) e^{-2\rho} + \\
 + \left(\frac{6}{5} - \frac{12}{5} \rho + 2\rho^2 - \frac{4}{5} \rho^3 + \frac{2}{15} \rho^4 \right) Ei(-4\rho) e^{2\rho} - \\
 - \left(\frac{12}{5} - \frac{4}{5} \rho^2 + \frac{4}{15} \rho^4 \right) Ei(-2\rho),
 \end{aligned}$$

$C = 0,577216$ — постоянная Эйлера (ср. стр. 265).

$$\begin{aligned}
 R^2 \int \int \frac{1}{r_{12}^2} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dv_1 dv_2 = \\
 = -\frac{7}{12} \rho^2 + \left(\frac{5}{16} \rho + \frac{5}{8} \rho^2 + \frac{1}{2} \rho^3 + \frac{1}{6} \rho^4 \right) Ei(2\rho) e^{-2\rho} - \\
 - \left(\frac{5}{16} \rho - \frac{5}{8} \rho^2 + \frac{1}{2} \rho^3 - \frac{1}{6} \rho^4 \right) Ei(-2\rho) e^{2\rho}.
 \end{aligned}$$

$$2. \varphi_a = \left(\frac{\lambda^5}{3\pi} \right)^{1/2} r_a e^{-\lambda r_a}, \quad \varphi_b = \left(\frac{\lambda^5}{3\pi} \right)^{1/2} r_b e^{-\lambda r_b}, \quad \lambda R = \rho.$$

$$\begin{aligned}
 R^2 \int \frac{1}{r_b^2} \varphi_a^2 dv = -\frac{2}{3} \rho^2 + \frac{1}{4} \rho \left[\left(1 + 2\rho + 2\rho^2 + \frac{4}{3} \rho^3 \right) e^{-2\rho} Ei(2\rho) - \right. \\
 \left. - \left(1 - 2\rho + 2\rho^2 - \frac{4}{3} \rho^3 \right) e^{2\rho} Ei(-2\rho) \right],
 \end{aligned}$$

$$R \int \frac{1}{r_b} \varphi_a^2 dv = 1 - \left(1 + \frac{3}{2} \rho + \rho^2 + \frac{1}{3} \rho^3 \right) e^{-2\rho},$$

$$R^2 \int \frac{1}{r_a^2} \varphi_a \varphi_b dv = \frac{1}{3} \rho^2 \left(1 + \rho + \frac{2}{3} \rho^2 \right) e^{-\rho},$$

$$R \int \frac{1}{r_a} \varphi_a \varphi_b dv = \frac{1}{2} \rho \left(1 + \rho + \frac{4}{9} \rho^2 + \frac{1}{9} \rho^3 \right) e^{-\rho},$$

$$\int \varphi_a \varphi_b dv = \left(1 + \rho + \frac{4}{9} \rho^2 + \frac{1}{9} \rho^3 + \frac{1}{45} \rho^4 \right) e^{-\rho},$$

$$\begin{aligned}
 1 - R \int \frac{1}{r_b} \varphi_a^2 dv - R \int \frac{1}{r_a} \varphi_b^2 dv + R \int \int \frac{1}{r_{12}} \varphi_a^2(1) \varphi_b^2(2) dv_1 dv_2 = \\
 = \left(1 + \frac{349}{256} \rho + \frac{93}{128} \rho^2 + \frac{3}{64} \rho^3 - \frac{5}{24} \rho^4 - \frac{1}{20} \rho^5 - \frac{1}{120} \rho^6 - \frac{1}{1260} \rho^7 \right) e^{-2\rho}.
 \end{aligned}$$

$$3. \omega_a = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} (1 - \lambda r_a) e^{-\lambda r_a}, \quad \omega_b = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{1/2} (1 - \lambda r_b) e^{-\lambda r_b}, \quad \lambda R = \rho.$$

$$R \int \frac{1}{r_b} \omega_a^2 dv = 1 - \left(1 + \frac{3}{2} \rho + \rho^2 + \rho^3\right) e^{-2\rho},$$

$$\int \omega_a \omega_b dv = \left(1 + \rho + \frac{1}{3} \rho^2 + \frac{1}{15} \rho^4\right) e^{-\rho},$$

$$R \int \frac{1}{r_a} \omega_a \omega_b dv = \rho \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \rho - \frac{1}{3} \rho^2 + \frac{1}{6} \rho^3\right) e^{-\rho}.$$

$$4. \gamma_a = \left(\frac{\lambda^5}{\pi}\right)^{1/2} r_a e^{-\lambda r_a} \cos \vartheta_a, \quad \gamma_b = \left(\frac{\lambda^5}{\pi}\right)^{1/2} r_b e^{-\lambda r_b} \cos \vartheta_b, \quad \lambda R = \rho.$$

$$R \int \frac{1}{r_b} \gamma_a^2 dv = 1 + 3 \frac{1}{\rho^2} - \left(3 \frac{1}{\rho^2} + 6 \frac{1}{\rho} + 7 + \frac{11}{2} \rho + 3\rho^2 + \rho^3\right) e^{-2\rho},$$

$$\int \gamma_a \gamma_b dv = -\left(1 + \rho + \frac{1}{5} \rho^2 - \frac{2}{15} \rho^3 - \frac{1}{15} \rho^4\right) e^{-\rho},$$

$$R \int \frac{1}{r_a} \gamma_a \gamma_b dv = -\frac{1}{2} \rho \left(1 + \rho - \frac{1}{3} \rho^3\right) e^{-\rho},$$

$$1 - R \int \frac{1}{r_b} \gamma_a^2 dv - R \int \frac{1}{r_a} \gamma_b^2 dv + R \int \int_{r_{12}} \frac{1}{r_a} \gamma_a^2(1) \gamma_b^2(2) dv_1 dv_2 =$$

$$= 54 \frac{1}{\rho^4} - \left(54 \frac{1}{\rho^4} + 108 \frac{1}{\rho^3} + 108 \frac{1}{\rho^2} + 72 \frac{1}{\rho} + 35 + \frac{16651}{1280} \rho + \frac{2571}{640} \rho^2 + \right. \\ \left. + \frac{10369}{6720} \rho^3 + \frac{893}{840} \rho^4 + \frac{19}{70} \rho^5 + \frac{141}{2520} \rho^6 + \frac{1}{140} \rho^7\right) e^{-2\rho}.$$

5. Бишюлярные интегралы для случая различных показателей экспоненциальной функции. Другие интегралы могут быть получены из этих интегралов так же, как в разд. 4, путем дифференцирования по α и β .

$$\int \frac{1}{r_a} e^{-\alpha r_a - \beta r_b} dv = \frac{4\pi\alpha}{(\alpha^2 - \beta^2) \beta R} (e^{-\alpha R} - e^{-\beta R}) - \\ - \frac{2\pi}{\beta^2 R} \left\{ (1 - \beta R) e^{\beta R} Ei[-(\alpha + \beta) R] - \right. \\ \left. - (1 + \beta R) e^{-\beta R} \left[\ln \left| \frac{\alpha + \beta}{\alpha - \beta} \right| + Ei[-(\alpha - \beta) R] \right] \right\},$$

$$\int \frac{1}{r_a} \frac{1}{r_b} e^{-\alpha r_a - \beta r_b} dv = \frac{4\pi}{(\alpha^2 - \beta^2) R} (e^{-\beta R} - e^{-\alpha R}),$$

$$\int \frac{1}{r_a} e^{-\alpha r_a - \beta r_b} dv = \frac{4\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^2 R} \{2\beta e^{-\alpha R} - [2\beta - (\alpha^2 - \beta^2) R] e^{-\beta R}\}.$$

$$\int e^{-\alpha r_a - \beta r_b} dv = \frac{8\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^3 R} \{[4\alpha\beta + (\alpha^2 - \beta^2)\beta R] e^{-\alpha R} - [4\alpha\beta - (\alpha^2 - \beta^2)\alpha R] e^{-\beta R}\}.$$

При $\psi_a = \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\alpha r_a}$ и $\psi_b = \left(\frac{\beta^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta r_b}$ найдем:

$$\begin{aligned} 1 - R \int \frac{1}{r_b} \psi_a^2 dr - R \int \frac{1}{r_a} \psi_b^2 dv + R \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_a^2(1) \psi_b^2(2) dv_1 dv_2 = \\ = \frac{1}{(\alpha^2 - \beta^2)^3} \{[(2\alpha^2\beta^4 - 3\alpha^4\beta^2 + \alpha^6)\alpha R - 3\alpha^4\beta^2 + \alpha^6] e^{-2\alpha R} - \\ - [(2\alpha^4\beta^2 - 3\alpha^2\beta^4 + \beta^6)\beta R - 3\alpha^2\beta^4 + \beta^6] e^{-2\beta R}\}, \end{aligned}$$

$$\int \frac{r_a}{r_b} e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos \vartheta_a dv = \frac{4\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^3 R^2} \{8\alpha(1 + \beta R) e^{-\beta R} - [8\alpha(1 + \alpha R) + 4\alpha(\alpha^2 - \beta^2)R^2 + (\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\alpha R}\},$$

$$\int e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos \vartheta_a dv = \frac{8\pi\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^3 R^2} \times \\ \times \{[4 + 4\alpha R + (\alpha^2 - \beta^2)R^2] e^{-\alpha R} - [4 + 4\beta R - (\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\beta R}\},$$

$$\int r_a e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos \vartheta_a dv = \frac{8\pi\beta}{(\alpha^2 - \beta^2)^4 R^2} \times \\ \times \{[24\alpha + 24\alpha^2 R + 8\alpha(\alpha^2 - \beta^2)R^2 + (\alpha^2 - \beta^2)^2 R^3] e^{-\alpha R} - \\ - 4\alpha[6 + 6\beta R - (\alpha^2 - \beta^2)R^2] e^{-\beta R}\},$$

$$\int r_a e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos \vartheta_b dv = \frac{8\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^4 R^2} \times \\ \times \{[4(5\alpha^2 + \beta^2)(1 + \alpha R) + (7\alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^2 + (\alpha^2 - \beta^2)^2 \alpha R^3] e^{-\alpha R} - \\ - [4(5\alpha^2 + \beta^2)(1 + \beta R) - (3\alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^2] e^{-\beta R}\},$$

$$\int e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos \vartheta_a \cos \vartheta_b dv = \frac{8\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^3 R^3} \times \\ \times \{[8(1 + \alpha R) + 4\alpha^2 R^2 + \alpha(\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\alpha R} - \\ - [8(1 + \beta R) + 4\beta^2 R^2 - \beta(\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\beta R}\},$$

$$\int r_a e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos^2 \vartheta_a dv = \frac{8\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^4 R^3} \{ \beta [48(1 + \alpha R) +$$

$$+ 4(7\alpha^2 - \beta^2)R^2 + 8\alpha(\alpha^2 - \beta^2)R^3 + (\alpha^2 - \beta^2)^2 R^4] e^{-\alpha R} -$$

$$- [48\beta(1 + \beta R) + 4\beta(\alpha^2 + 5\beta^2)R^2 - (\alpha^2 + 3\beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\beta R} \},$$

$$\int r_a^2 e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos^2 \vartheta_a dv = \frac{8\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^5 R^3} \times$$

$$\times \{ \beta [384\alpha(1 + \alpha R) + 24\alpha(9\alpha^2 - \beta^2)R^2 +$$

$$+ 4(17\alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^3 + 12\alpha(\alpha^2 - \beta^2)^2 R^4 + (\alpha^2 - \beta^2)^3 R^5] e^{-\alpha R} -$$

$$- 4\alpha [96\beta(1 + \beta R) + 6\beta(\alpha^2 + 7\beta^2)R^2 - (\alpha^2 + 5\beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^3] e^{-\beta R} \},$$

$$\int \frac{r_a^2}{r_b} e^{-\alpha r_a - \beta r_b} \cos^2 \vartheta_a dv = \frac{4\pi}{(\alpha^2 - \beta^2)^4 R^3} \times$$

$$\times \{ 8\alpha [12(1 + \beta R) + (\alpha^2 + 5\beta^2)R^2] e^{-\beta R} -$$

$$- [96\alpha(1 + \alpha R) + 8\alpha(7\alpha^2 - \beta^2)R^2 + 2(11\alpha^2 + \beta^2)(\alpha^2 - \beta^2)R^3 +$$

$$+ 6\alpha(\alpha^2 - \beta^2)^2 R^4 + (\alpha^2 - \beta^2)^3 R^5] e^{-\alpha R} \}.$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Schrödinger E., Abhandlungen zur Wellenmechanik, Leipzig, 1928.
2. Burrau D., Kgl. Dansk. Vid. Sel., 7, 1 (1927).
3. Morse M., Stueckelberg E. C. G., Phys. Rev., 33, 932 (1929).
4. Lennard-Jones J. E., Trans. Farad. Soc., 24, 668 (1929).
5. Teller E., Zs. f. Phys., 61, 458 (1930).
6. E. A. Hylleraas, Zs. f. Phys., 71, 739 (1931).
7. Jaffé G., Zs. f. Phys., 87, 535 (1934).
8. Slater J. C., Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
9. Фок В., Zs. f. Phys., 61, 126 (1930).
10. Hartree D. R., Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89 (1928); 24, 111 (1928).
11. Heitler W., London F., Zs. f. Phys., 44, 455 (1927).
12. Hund F., Zs. f. Phys., 51, 759 (1928); 73, 1 (1931).
13. Mulliken R. S., Phys. Rev., 32, 186 (1928); 41, 49 (1932).
14. Hückel E., Zs. f. Phys., 60, 423 (1930).
15. Dunkel M., Zs. f. Phys. Chem., B7, 81 (1930); 10, 434 (1930).
16. Sugiura Y., Zs. f. Phys., 45, 484 (1927).
17. Richardson O. W., Davidson P. M., Proc. Roy. Soc. A123, 466 (1929).
18. Pauling L., Journ. Chem. Phys., 1, 56 (1933).
19. Gentile G., Zs. f. Phys., 63, 795 (1930).
20. Slater J. C., Phys. Rev., 32, 349 (1928).
21. Bose S. N., Zs. f. Phys., 26, 178 (1924).
22. Einstein A., Sitz-ber., d. preuss. Akad., 1926, стр. 261.
23. Fermi E., R. C. Acc. Lincei, 3, 145 (1926); Zs. f. Phys., 36, 902 (1926)
24. Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc., A112, 661 (1926).
25. Sommerfeld A., Zs. f. Phys., 47, 1 (1928).
26. Bloch F., Zs. f. Phys., 57, 545 (1929).
27. Зоммерфельд А., Бете Г., Электронная теория металлов, М.—Л., 1938.
28. Wigner E., Phys. Rev., 46, 1002 (1934).
29. Jordan P., Zs. f. Phys., 44, 473 (1927); 45, 766 (1927); 75, 648 (1932); 91, 284 (1934).
30. Dirac P. A. M., Proc. Roy. Soc., A114, 243 (1927); A117: 610 (1928); A118, 351 (1928).
31. Jordan P., Klein O., Zs. f. Phys., 45, 751 (1927).
32. Jordan P., Pauli W., Zs. f. Phys., 47, 151 (1928).
33. Jordan P., Wigner E., Zs. f. Phys., 47, 631 (1928).
34. Heisenberg W., Pauli W., Zs. f. Phys., 56, 1 (1929); 59, 168 (1929).
35. Фок В., Zs. f. Phys., 75, 622 (1932); 76, 852 (1932).
36. Дирак П., Основы квантовой механики, М.—Л., 1937.
37. Ritz W., Journ. reine und angew. Math., 135, 1 (1909). Gesammelte Werke, Paris, 1905.
38. Kohn W., Phys. Rev., 71, 635 (1947).
39. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 54, 347 (1929).
40. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 65, 209 (1930).
41. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 48, 469 (1928).
42. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 60, 624 (1930).

43. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 63, 291 (1930).
44. Hylleraas E. A., Die Grundlagen der Quantenmechanik mit Anwendungen auf atomtheoretische Ein- und Mehrelektronenprobleme, Oslo, 1932.
45. Kellner G. W., Zs. f. Phys., 44, 91 (1927).
46. Бере Г., Квантовая механика простейших систем, М.—Л., 1934.
47. Bethe H., Zs. f. Phys., 57, 815 (1929).
48. Starodubrowsky P., Zs. f. Phys., 65, 806 (1930).
49. Williamson R. E., Phys. Rev., 62, 538 (1942).
50. Hylleraas E. A., Undheim B., Zs. f. Phys., 65, 759 (1930).
51. Breit G., Phys. Rev., 35, 569 (1930); 36, 383 (1930).
52. Eckart C., Phys. Rev., 36, 878 (1930).
53. Plato G., Ann. d. Phys., 21, 745 (1934).
54. Slater J. C., Phys. Rev., 34, 1293 (1929).
55. McDougall J., Proc. Roy. Soc., A138, 550 (1932).
56. Док В., Петрашень М., Phys. Zs. d. Sowjetunion, 6, 368 (1934); 8, 359 (1935).
57. Guillemin V., Zener C., Zs. f. Phys., 61, 199 (1930).
58. Kun-Huang, Phys. Rev., 70, 197 (1946).
59. Zener C., Phys. Rev., 36, 51 (1930).
60. Morse P. M., Young L. A., Haurwitz E. S., Phys. Rev., 48, 948 (1935).
61. Slater J. C., Phys. Rev., 36, 57 (1930).
62. Angus W. R., Proc. Roy. Soc., A136, 569 (1932).
63. Pauling L., Sherman J., Zs. f. Kristallographie, 81, 1 (1932).
64. Finkelstein B. N., Horowitz G. E., Zs. f. Phys., 48, 118 (1928).
65. Dickinson B. N., Journ. Chem. Phys., 1, 317 (1933).
66. James H. M., Journ. Chem. Phys., 3, 9 (1935).
67. Wang S. C., Phys. Rev., 31, 579 (1928).
68. Weinbaum S., Journ. Chem. Phys., 1, 593 (1933).
69. Rosen N., Phys. Rev., 38, 2099 (1931).
70. Pauling L., Wilson E. B., Introduction to Quantum Mechanics, New York—London, 1935.
71. Hylleraas E. A., Zs. f. Phys., 71, 739 (1931).
72. James H. M., Coolidge A. S., Journ. Chem. Phys., 1, 825 (1933); 3, 129 (1935).
73. Majorana E., Nuovo Cimento, 8, 22 (1931).
74. James O. M., Journ. Chem. Phys., 2, 794 (1934).
75. Born M., Jordan P., Elementare Quantenmechanik, Berlin, 1930.
76. Kirkwood J. G., Phys. Zs., 33, 57 (1932).
77. Hellmann H., Acta phys.-chim. URSS, 2, 273 (1935).
78. Vinti P., Phys. Rev., 41, 813 (1932).
79. Liman Th., Astrophys. Journ., 60, 1 (1924).
80. Edlen B., Ericson A., Zs. f. Phys., 59, 656 (1930); Nature, 127, 405 (1931).
81. Док В., Zs. f. Phys., 62, 795 (1930).
82. Slater J. C., Phys. Rev., 35, 210 (1930).
83. Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A166, 450 (1938).
84. Gaunt J. A., Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 328 (1928) (теория метода); Hartree D. R., Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 111 (1928) (He, Na⁺, Cl⁻, Rb, Rb⁺); Hargreaves J., Proc. Camb. Phil. Soc., 25, 75 (1929) (Li); Holtsmark J., Zs. f. Phys., 66, 49 (1930) (Kr); McDougall J., Proc. Roy. Soc., A138, 550 (1932) (Si⁺⁺⁺, Si⁺⁺⁺⁺); Brown F. W., Bartlett J. H., Dunn C. G., Phys. Rev., 44, 296 (1933) (B, C, N); Hartree D. R., Proc. Roy. Soc., A141, 282 (1933) (Cl⁻, Cu⁺); Hartree D. R., Black M., Proc. Roy. Soc.,

- A139, 311 (1933) (O , O^+ , O^{++} , O^{+++}); Hartree D. R., Proc. Roy. Soc., A143, 506 (1934) (K^+ , Cu^+ , Cs^+); Phys. Rev., 46, 738 (1934) (Hg , Hg^{++}); Kennard E. H., Ramberg E., Phys. Rev., 46, 1034 (1934) (Na); Torrance C. C., Phys. Rev., 46, 388, (1934) (C); Black M. M., Mem. Proc. Manchester lit. phil. Soc., 79, 29 (1935) (Ag^+); Hartree D. R., Proc. Roy. Soc., A151, 96 (1935) (F^- , Al^{+++} , Rb^+); Hartree D. R., Proc. Roy. Soc., A149, 210 (1935) (Be , Be^{++} , Ca , Ca^{++} , Hg , Hg^{++}); Porter A., Mem. Proc. Manchester lit. phil. Soc., 79, 75, (1935) (Cr , Cr^{++}); Wilson W. S., Lindsay R. B., Phys. Rev., 47, 681 (1935) (возбужденный He); Donley H. L., Phys. Rev., 50, 1012 (1936) (Si^{++} , Si^{+++}); Manning M. F., Millmann J., Phys. Rev., 49, 848 (1936) (W); Stevenson A. F., Proc. Roy. Soc., A160, 588 (1937) (теория метода); Phys. Rev., 51, 285 (1937) (теория метода); Coulson C. A., Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 204 (1938) (H_2); Manning M. F., Goldberg L., Phys. Rev., 53, 622 (1938) (Fe); Mooney R. L., Phys. Rev., 55, 557 (1939) (Cr^{++}); Stevenson A. F., Phys. Rev., 56, 586 (1939) ($O^{++}(2p)^2$ -терм); Yost W. J., Phys. Rev., 57, 557 (1940) (Mg^{++}); Young L. A., Phys. Rev., 57, 1079 (1940) (CH_4); Buckingham R. A., Tibbs S. R., Proc. Roy. Soc., A178, 119 (1941) (CH_4); Gray R. B., Manning M. F., Phys. Rev., 59, 475 (1941) (Ni); Hartree W., Hartree D. R., Manning M. F., Phys. Rev., 59, 299 (1941) (Zn , Ga , Ga^+ , Ga^{+++} , As , As^+ , As^{++} , As^{+++}); 59, 306 (1941) (Ge , Ge^{+++}).
85. Lennard-Jones J. E., Proc. Camb. Phil. Soc., 27, 469 (1931) (теория метода); Фок В., Zs. f. Phys., 75, 622 (1932); 81, 195 (1933) (теория метода); Коорманс Т., Physica, 1, 104 (1933) (теория метода); Фок В., Петрашень М., Phys. Zs. d. Sowjetunion, 6, 368 (1934) (метод решения уравнений Фока и применение его к Li и Na); Möller C., Plesset M. S., Phys. Rev., 46, 618 (1934) (высшее приближение метода); Фок В., Петрашень М., Phys. Zs. d. Sowjetunion, 8, 547 (1935) (Li); 8, 359 (1935) (Be); ДАН СССР, 3, 295 (1935) (Li); Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A150, 9 (1935) (Be); Swirls B., Proc. Roy. Soc., A152, 625 (1935) (релятивистское обобщение метода); Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A154, 588 (1936) (возбужденный Be); A156, 45 (1936) (Cl^-); A157, 490 (1936) (Cu^+); Shortley G. H., Phys. Rev., 50, 1072 (1936) (теория метода); Swirls B., Proc. Roy. Soc., A157, 680 (1936) (релятивистское обобщение метода); Franck N. H., Phys. Rev., 51, 577 (1937) (теория метода); Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A164, 167 (1938) (Ca); Proc. Camb. Phil. Soc., 34, 550 (1938) (Na^+ , K^+); Кричагина М., Петрашень М., ЖЭТФ, 8, 507 (1938) (Al^{++}); Hartree D. R., Hartree W., Swirls B., Phil. Trans. Roy. Soc., A238, 229 (1939). (O , O^+ , O^{++} , O^{+++} , O^-); Jucys A., Proc. Roy. Soc., A173, 59 (1939) (C , C^{++} , C^{+++}); Фок В., ЖЭТФ, 10, 961 (1940) (теория метода); Niini R., Toimituksia Ann. Acad. Sci. fenn., A52, 79 (1940) (упрощение метода); Williams A. D., Phys. Rev., 58, 723 (1940) (Cu^+ по релятивистскому методу); Yost W. J., Phys. Rev., 58, 202 (1940) (Mg^{++}); 58, 557 (1940) (Mg^{++}); Hartree W., Hartree D. R., Manning M. F., Phys. Rev., 60, 857 (1941) (Si^{+++} , Si^{++++}); Manning M. F., Hartree W., Hartree D. R., Phys. Rev., 59, 683 (1941) (Si^{+++} , Si^{++++}); Peng H. W., Proc. Roy. Soc., A178, 499 (1941) (расчет возмущений в методе «самосогласованного поля»); Hartree D. R., Hartree W., Proc. Roy. Soc., A193, 299 (1948) (N , N^- , Na , Na^+).
86. Lenz W., Zs. f. Phys., 77, 713 (1932).
87. Thomas L. H., Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 542 (1927).
88. Fermi E., R. c. Acc. Lincei, 6, 602 (1927).

89. Fermi E., Zs. f. Phys., 48, 73 (1928).
90. Jensen H., Zs. f. Phys., 93, 232 (1935).
91. Baker E., Phys. Rev., 36, 630 (1930).
92. Miranda C., Mem. Acc. Italia, 5, 283 (1934).
93. Slater J. C., Krutter H. M., Phys. Rev., 47, 559 (1935).
94. Bush V., Caldwell S. H., Phys. Rev., 38, 1898 (1931).
95. Feynman R. P., Metropolis N., Teller E., Phys. Rev., 75, 1561 (1949).
96. Sommerfeld A., R. c. Acc. Lincei, 15, 788 (1932).
97. Sommerfeld A., Zs. f. Phys., 78, 285 (1932).
98. Jensen H., Zs. f. Phys., 77, 722 (1932).
99. Fermi E., Amaldi E., Mem. Acc. Italia, 6, 117, (1934).
100. Dirac P. A. M., Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
101. Jensen H., Zs. f. Phys., 89, 713 (1934).
102. Jensen H., Meyer-Gossler G., Rohde H., Zs. f. Phys., 110, 277 (1938).
103. Umeda K., Phys. Rev., 58, 92 (1940).
104. Jensen H., Zs. f. Phys., 101, 141 (1936).
105. Gombás P., Zs. f. Phys., 121, 523 (1943).
106. Hoffmann T. A., Phys. Rev., 70, 981 (1946).
107. Hoffmann T. A., Hungarica Acta Physica, 1 (тетр. 2) (1948).
108. Gombás P., Zs. f. Phys., 122, 497 (1944).
109. Gombás P., Zs. f. Phys., 118, 164 (1941).
110. Gombás P., Zs. f. Phys., 94, 473 (1935).
111. Hellmann H., Journ. Chem. Phys., 3, 61 (1935).
112. Hellmann H., Acta phys.-chim. URSS, 1, 913 (1935).
113. Gombás P., Konya A., Math. naturw. Anz. ung. Akad., 61, 677 (1942).
114. Gombás P., Ann. d. Phys., 35, 65 (1939); 36, 680 (1939) (поправка).
115. Gombás P., Zs. f. Phys., 116, 184 (1940).
116. Gombás P., Zs. f. Phys., 119, 318 (1942).
117. Kozma B., Konya A., Zs. f. Phys., 118, 153 (1941).
118. Péter Gy., Zs. f. Phys., 119, 713 (1942).
119. Hassé H. R., Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 542 (1930) (полярные интегралы); Rosen N., Phys. Rev., 38, 255 и 2099 (1931) (биполярные интегралы); Coolidge A. S., Phys. Rev., 42, 189 (1932) (триполярные интегралы); James H. M., Coolidge A. S., Journ. Chem. Phys., 1, 825 (1933) (биполярные интегралы); James H. M., Journ. Chem. Phys., 2, 794 (1934) (биполярные интегралы); Bleick W. E., Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 2, 252 (1934) (обменные интегралы для двух одинаковых атомов); Hellmann H., Acta phys.-chim. URSS, 1, 938 (1935) (биполярные интегралы); Hirschfelder J., Eyring H., Rosen N., Journ. Chem. Phys., 4, 121 и 130 (1936) (триполярные интегралы); Coulson C. A., Proc. Camb. Phil. Soc., 33, 104 (1937) (триполярные интегралы); Coulson C. A., Proc. Camb. Phil. Soc., 38, 210 (1941) (биполярные интегралы); Kotani M., Amemiya A., Simose T., Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, 20, extra (1938) (интегралы для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами).

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
От редактора перевода	3
Предисловие автора	5
Введение	7
<i>Часть I</i>	
ОБЩАЯ ТЕОРИЯ	
Глава I. Основные положения теории	9
§ 1. Обзор наиболее важных понятий	9
§ 2. Атом водорода	14
§ 3. Ионизованная молекула водорода	25
§ 4. Теория возмущений для консервативных систем	32
Глава II. Сложные системы	40
§ 5. Сложные системы, состоящие из любых не взаимодействующих частиц	40
§ 6. Сложные системы, состоящие из одинаковых взаимодействующих частиц	42
§ 7. Теория возмущений для сложной системы, состоящей из двух одинаковых частиц	43
§ 8. Спин	51
§ 9. Собственные функции сложной системы, составленной из любого числа одинаковых частиц	57
§ 10. Квантовая формулировка принципа Паули	59
Глава III. Атомы	61
§ 11. Введение	61
§ 12. Атом гелия	67
§ 13. Атомы с любым числом электронов	72
§ 14. Выражение энергии для атома по Хартри и Фоку	79
Глава IV. Молекулы	90
§ 15. Введение	90
§ 16. Ионизованная молекула водорода	92
§ 17. Молекула водорода	101
§ 18. Ионизованная молекула гелия	110
§ 19. Взаимодействие двух атомов гелия в основном состоянии	112
§ 20. Некоторые следствия и замечания общего характера	113
Глава V. Большое число одинаковых частиц. Статистический метод	114
§ 21. Вероятность газового состояния в квантовой механике	114
§ 22. Статистика Бозе—Эйнштейна	119
§ 23. Статистика Ферми—Дирака	124

§ 24. Фотонный газ. Вычисления энергетического распределения излучения в пустоте	127
§ 25. Электронный газ	128
Глава VI. Вторичное квантование	133
§ 26. Введение и постановка задачи	133
§ 27. Квантование симметричных волновых функций	136
§ 28. Квантование антисимметричных волновых функций	142
§ 29. Определение собственных значений матрицы N и полной энергии	148
§ 30. Обсуждение полученных результатов	151
<i>Часть II</i>	
МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ	
Глава VII. Вариационный метод	155
1. Общие положения	155
§ 31. Вариационное уравнение	155
§ 32. Общие соображения для выбора вариационного уравнения и несколько простых примеров	157
§ 33. Важнейшие методы решения квантовых вариационных задач	162
2. Атом	167
§ 34. Основное состояние атома гелия и подобных гелию ионов	167
§ 35. Возбужденные состояния атома гелия и подобных гелию ионов	182
§ 36. Атомы более чем с двумя электронами	188
§ 37. Метод Слэтера для определения приближенных собственных функций любых атомов	199
3. Молекула	202
§ 38. Общие положения	202
§ 39. Молекулярный ион водорода	206
§ 40. Молекула водорода	208
§ 41. Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов и обладающие более чем двумя электронами	215
§ 42. Двухатомные молекулы, построенные из различных атомов	219
4. Теория возмущений	220
§ 43. Определение собственной функции и энергии возмущенных систем	220
§ 44. Применение теории возмущений для вычисления поляризуемости атомов	226
Глава VIII. Метод «самосогласованного поля»	229
§ 45. Общее описание метода	229
§ 46. Вывод основных уравнений «самосогласованного поля»	232
§ 47. Результаты исследований	237
Глава IX. Статистический метод	243
§ 48. Введение	243
§ 49. Статистическая модель атома	243

§ 50. Теория возмущений	253
§ 51. Статистическая формулировка принципа запрета	255
Приложение	259
1. Системы координат	259
2. Некоторые основные интегралы	264
3. Квантовомеханическое среднее значение r^k для атомов	265
4. Интегралы взаимодействия для задачи одного центра	266
5. Некоторые важные для теории молекул биполярные интегралы	268
Литература	273

Редактор *А. А. ГУСЕВ*

Переплет художника

А. М. Соколова

Технич. редактор *Е. С. Герасимова*

Корректор *Б. А. Ерусалимский*

Сдано в производство 17/XII 1951 г.

Подписано к печати 16/II 1952 г.

Л01477. Бумага $60 \times 92\frac{1}{16} = 8,75$ бум. л.

17,5 печ. л.

Уч.-издат. л. 17,7. Изд. № 2/1324.

Цена 16 р. 30 к. Заказ № 1548

16-я типография Главполиграфиздата

при Совете министров СССР.

Москва, Трехпрудный пер., 9.

THEORIE UND LÖSUNGSMETHODEN
DES MEHRTEILCHENPROBLEMS
DER WELLENMECHANIK

VON

P. GOMBÁS

BASEL, 1950