

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

О.А. Аникеев и М.В. Еремин

МЕТОД

САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ – ФОКА

Казань – 2019

УДК 530.145(075.8)

ББК 22.314 я 73

М54

*Принято на заседании кафедры теоретической физики
Протокол № 6 от 5 апреля 2019 года*

Рецензент

доктор физико-математических наук, профессор
В.А. Уланов

Аникеенок О.А.

Метод самосогласованного поля в приближении Хартри – Фока:

учеб. – метод. пособие / О.А. Аникеенок, М.В. Еремин. – Казань: Казан. ун-т, 2019. – 30 с. Издание второе, переработанное и дополненное.

В пособии изложен метод самосогласованного поля Хартри-Фока. Дан вывод интегро-дифференциальных уравнений для орбиталей Хартри-Фока. Рассмотрено центрально-симметричное приближение для атомов и ионов. Полученные методом Хартри-Фока волновые функции, широко используются при интерпретации экспериментальных данных в ионных кристаллах

Предназначено для студентов четвертого курса и магистрантов Института физики, специализирующихся в области теоретической физики, физики конденсированного состояния.

© Аникеенок О.А., Еремин М.В., 2019

© Казанский университет, 2019

СОДЕРЖАНИЕ	Стр.
1. Метод Хартри – Фока.....	4
2. Одноэлектронное уравнение Хартри – Фока.....	9
3. Теорема Купмана.....	12
4. Энергия основного состояния.....	14
5. Уравнения Хартри – Фока для атомов.....	16
6. Приближение центрального поля	20
7. Оператор центрального поля в представлении вторичного квантования	27
8. Задачи.....	30
Литература.....	31

1. Метод Хартри – Фока

Основой квантово-механического описания системы из N частиц является уравнение Шредингера, которое для стационарного состояния имеет вид

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(q_1, \dots, q_N) = E \Psi(q_1, \dots, q_N), \quad (1)$$

где

$$H(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2)$$

Символ $q_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ будет обозначать совокупность пространственной $\mathbf{r}_i$ и спиновой σ_i координат i -й частицы, где квантовые числа σ_i , указывают значение проекции спина i -й частицы на некоторую произвольную ось. В гамильтониане (2) присутствуют только пространственные переменные, так как фактически он не действует на спиновые переменные и зависимость матричных элементов от спиновых переменных определяется правилами отбора для спиновых функций,

$$\chi_{1/2}(1/2) = 1, \chi_{1/2}(-1/2) = 0; \chi_{-1/2}(1/2) = 0, \chi_{-1/2}(-1/2) = 1.$$

$$\sum_{\sigma} \chi_{m_s}(\sigma) \chi_{m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s}.$$

Точное решение многоэлектронного уравнения (1), даже численными методами, практически недостижимо уже для самых легких атомов. Поэтому чрезвычайно важным для теории многоэлектронных атомов, а также общей теории многих тел в квантовой механике является вопрос о методах приближенного решения уравнения (1). Частицы с полуцелым спином подчиняются статистике Ферми-Дирака и, следовательно, многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки координат любых двух электронов. Волновая функция, для системы из N невзаимодействующих электронов, может быть записана в виде слэтеровского детерминанта составленного из орбиталей вида $\psi_j(q_i) = \varphi_n(\mathbf{r}_i) \chi_{m_s}(\sigma_i)$: $j = (n, m_s)$ — квантовые числа.

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \dots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \dots & \psi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \dots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Если предположить, что гамильтониан взаимодействия в (2) можно рассматривать как малое возмущение, то в качестве $\varphi_n(\mathbf{r})$ выбираются решения уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_n(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n^{(0)} \varphi(\mathbf{r}) \quad (4)$$

В этом случае в роли гамильтониана невозмущенной системы будет выступать

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}_i) \right]. \quad (5)$$

Собственные функции уравнения (1) можно представить в виде сумм детерминантных функций, построенных с помощью любого полного набора ортонормированных одноэлектронных функций. В методе Хартри – Фока поступают иначе [1]. Волновую функцию невырожденного основного состояния системы взаимодействующих электронов аппроксимируют одной единственной (однодетерминантной) функцией вместо бесконечного ряда детерминантных функций. Реализация этой задачи основана на вариационном принципе, согласно которому разность энергий между точным значением энергии, и значением, вычисленным с помощью искомой однодетерминантной функции, должна быть как можно меньше. При соответствующем переопределении H_0 и V удастся построить теорию возмущений, даже если гамильтониан взаимодействия электронов и не является малой величиной.

Перепишем исходный гамильтониан в следующем виде

$$H = \sum_{i=1}^N [f(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i). \quad (6)$$

Будем искать в качестве приближенной функции основного состояния однодетерминантную функцию, составленную из N одноэлектронных функций $\psi_j(q)$, орбитальные части которых являются собственными функциями уравнения:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) \right] \varphi_p(\mathbf{r}) = \varepsilon_p \varphi_p(\mathbf{r}). \quad (7)$$

При этом оператор F выбирается так, чтобы он минимизировал соответствующее выражение для полной энергии многоэлектронной системы.

Построенную однодетерминантную функцию можно рассматривать как невозмущенную волновую функцию основного состояния, если третье и четвертое слагаемое в (6) считать возмущением. Волновые функции возбужденных невозмущенных состояний системы получаются из однодетерминантной функции основного состояния путем замены одноэлектронных функций на функции возбужденных электронов.

Покажем теперь, что наилучшим выбором оператора F , в смысле вариационного принципа, будет такой, при котором матричные элементы определяются по правилу

$$\langle q | F | p \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | g | ip \rangle - \langle qi | g | ip \rangle], \quad (8)$$

где

$$\langle iq | g | ip \rangle = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_q^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_p(\mathbf{r}_2) dV_1 dV_2. \quad (9)$$

Пусть Φ_0 – одно-детерминантная волновая функция невозмущенного основного состояния, описанного выше, а Φ_q – волновая функция, отличающаяся от Φ_0 тем, что в ней ψ_p заменено на ψ_q . Другими словами, электрон с орбитали p переведен на возбужденную орбиталь q . Согласно правилам вычисления матричных элементов одночастичных операторов на

однодетерминантных волновых функциях, отличающихся одним квантовым числом, имеем

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N [f(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i)] | \Phi_0 \rangle = \langle q | f + F | p \rangle = 0, \quad (10)$$

так как $q \neq p$, а ψ_p и ψ_q собственные функции оператора $f + F$.

Кроме того, согласно правилам вычисления матричных элементов двухчастичных операторов на однодетерминантных волновых функциях, отличающихся одним квантовым числом, получим

$$\langle \Phi_q | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | g | ip \rangle - \langle qi | g | ip \rangle]. \quad (11)$$

В то же время учитывая, что

$$\langle \Phi_q | \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i) | \Phi_0 \rangle = \langle q | F | p \rangle = \sum_{i=1}^N [\langle iq | g | ip \rangle - \langle qi | g | ip \rangle]. \quad (12)$$

окончательно получим

$$\langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (13)$$

Таким образом, требование, чтобы оператор F удовлетворял условию (8), приводит к отсутствию одночастичных возбуждений, когда однодетерминантные функции строятся из одноэлектронных функций, удовлетворяющих уравнению (7). Можно сказать, что волновые функции, построенные из орбиталей Хартри-Фока, обладают определенной «жесткостью» относительно одночастичных возбуждений.

Покажем теперь, что оператор F , удовлетворяющий условию (8) дает наилучшую однодетерминантную функцию основного состояния в смысле вариационного принципа. Пусть Φ_0 – однодетерминантная функция, построенная из нижних решений уравнения (7). Тогда энергия системы равна

$$E = \frac{\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \Phi_0 \rangle} \quad (14)$$

Изменим одну из одноэлектронных функций, например ψ_p , входящую в Φ_0 , путем прибавления к ней $\eta\psi_q$ ($q > N$), где η действительный параметр. При этом Φ_0 преобразуется в функцию $\Phi_0 + \eta\Phi_q$, а энергия системы будет равна

$$\begin{aligned} E(\eta) &= \frac{\langle \Phi_0 + \eta\Phi_q | H | \Phi_0 + \eta\Phi_q \rangle}{\langle \Phi_0 + \eta\Phi_q | \Phi_0 + \eta\Phi_q \rangle} = \\ &= \left[\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle + \eta \langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \eta \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle + \eta^2 \langle \Phi_q | H | \Phi_q \rangle \right] (1 + \eta^2)^{-1} \end{aligned} \quad (15)$$

При преобразовании использовали ортогональность функций Φ_0 и Φ_q .

Дифференцируя $E(\eta)$ по η и полагая $\eta = 0$, получим

$$\frac{dE(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = \langle \Phi_0 | H | \Phi_q \rangle + \langle \Phi_q | H | \Phi_0 \rangle. \quad (16)$$

Но при выполнении условия (8)

$$\frac{dE(\eta)}{d\eta} = 0, \quad (17)$$

что является необходимым условием, чтобы функции, удовлетворяющие (7) минимизировали (14) и, таким образом, являлись наилучшими одноэлектронными функциями.

2. Одноэлектронное уравнение Хартри – Фока

Чтобы найти явный вид хартри-фоковского уравнения (7), выпишем условие (8) в явном виде

$$\begin{aligned} & \int \psi_q^*(q) F(\mathbf{r}) \psi_p(q) dV = \\ & = \int \psi_q^*(q) \sum_{i=1}^N \left[\int |\psi_i(q_1)|^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_p(q) dq_1 - \right. \\ & \quad \left. - \int \psi_i^*(q_1) \psi_p(q_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_i(q) dq_1 \right] dq. \end{aligned} \quad (18)$$

Из формулы (18) сразу находим

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}) \psi_p(q) = & \sum_{i=1}^N \left[\int |\psi_i(q_1)|^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_p(q) dq_1 - \right. \\ & \left. - \int \psi_i^*(q_1) \psi_p(q_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \psi_i(q) dq_1 \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Учитывая, что каждая функция ψ_p есть произведение орбитальной функции $\varphi_p(\mathbf{r})$ и спиновой функции, а также, что интеграл по q включает в себя сумму по обоим значениям спиновой переменной, можно сразу исключить из рассмотрения спин и написать

$$\begin{aligned} F(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) = & \sum_{i=1}^N \left[\int |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 - \right. \\ & \left. - \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_p(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

В этой формуле во втором слагаемом сумма берется только по тем функциям $\varphi_i (i \leq N)$, которые сопровождаются той же спиновой функцией, что и функция $\varphi_p(\mathbf{r})$, в противном случае интеграл обращается в ноль.

Формула (20) упрощается в случае неферромагнитной системы с четным числом электронов. Тогда в однодетерминантной функции основного состояния набор функций $\psi_i (i \leq N)$ составлен из набора функций $\varphi_i (i \leq N/2)$, каждая с

двумя противоположными спиновыми функциями, т.е. $\varphi_i(\mathbf{r})\chi_{1/2}(\sigma)$ и $\varphi_i(\mathbf{r})\chi_{-1/2}(\sigma)$, и формула (20) принимает вид

$$F(\mathbf{r})\varphi_p(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 - \sum_{i=1}^{N/2} \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_p(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_1. \quad (21)$$

Здесь суммирование идет только по орбитальным функциям. Перепишем хартри – фоковское уравнение для функции $\varphi_p(\mathbf{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r}) \right] \varphi_p(\mathbf{r}) = \varepsilon_p \varphi_p(\mathbf{r}) \quad (22)$$

и, используя (21) получим

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi_p(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^{N/2} \varphi_i(\mathbf{r}) \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_p(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) d\mathbf{r}_1 = \varepsilon_p \varphi_p(\mathbf{r}) \quad (23)$$

Таким образом, оператор, стоящий в левой части (23), является интегро-дифференциальным оператором, в который входят все $\varphi_i(\mathbf{r}) (i \leq N/2)$ искомые функции. Систему из $N/2$ зацепляющихся уравнений необходимо решать совместно. Это обычно делается методом итераций до необходимого уровня самосогласования.

Оператор $F(\mathbf{r})$ можно записать в виде

$$F(\mathbf{r}) = 2V_c(\mathbf{r}) - F_x(\mathbf{r}), \quad (24)$$

где $2V_c(\mathbf{r})$ – первое слагаемое в правой части (21), а $F_x(\mathbf{r})$ второе слагаемое в правой части (21), обычно называемое обменным. Оператор $V_c(\mathbf{r})$ эрмитов, т.к. это просто кулонов потенциал, одинаковый для всех $\varphi_p(\mathbf{r})$. Эрмитовость $F_x(\mathbf{r})$ в общем случае должна следовать из эрмитовости $F(\mathbf{r})$ и $V_c(\mathbf{r})$.

Эрмитовость $F(\mathbf{r})$ можно доказать, используя то, что $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})$ действительно.

Из определения (8) имеем

$$\begin{aligned}\langle q|F|p\rangle^* &= \sum_{i=1}^N \left[\langle iq|g|ip\rangle^* - \langle qi|g|ip\rangle^* \right] = \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\langle ip|g|i q\rangle - \langle ip|g|q i\rangle \right] = \\ &= \sum_{i=1}^N \left[\langle ip|g|i q\rangle - \langle pi|g|i q\rangle \right] = \langle p|F|q\rangle,\end{aligned}\tag{25}$$

т.е. условие эрмитовости. Таким образом, из эрмитовости $F(\mathbf{r})$ и $V_c(\mathbf{r})$ получаем, что $F_x(\mathbf{r})$ тоже эрмитов.

Отсюда следует, что оператор, стоящий в левой части уравнения (23) и одинаковый для всех $\varphi_p(\mathbf{r})$, эрмитов. Следовательно, он имеет полный ортонормированный набор собственных функций. Именно такие функции предполагались при построении Φ_q .

Ясно, что N первых собственных значений $\varepsilon_p (p \leq N)$, соответствующих функциям $\psi_p(q)$, можно построить из функций $\varphi_p(\mathbf{r})$ полученных как самосогласованное решение системы (23). Рассмотрим смысл остальных решений $\psi_p(q) (p > N)$. Для этих решений не происходит компенсации членов в операторах $V_c(\mathbf{r})$ и $F_x(\mathbf{r})$. Поэтому, например, если речь идет об атоме, то на электрон в состоянии ψ_p действует потенциал, создаваемый не $N-1$ электронами, а всеми N электронами атома. Таким образом, функции $\psi_p (p > N)$ описывают скорее состояния отрицательного иона, и их не имеет смысла использовать даже для приближенного описания экспериментально наблюдаемых возбужденных состояний нейтрального атома. Но их можно использовать в качестве базисных функций для разложений.

3. Теорема Купмана

Рассуждения предыдущего пункта об одноэлектронных состояниях $\psi_p (p > N)$ относились к системам с небольшим числом электронов. В случае систем с $N \approx 10^{22}$, например, как твердое тело, параметрам $\varepsilon_p (p > N)$ можно придать прозрачный физический смысл. Не скомпенсированная часть членов в системе (23), при $p > N$, по сравнению с общим числом членов может оказаться достаточно малой. Тогда решения (23) с $p > N$ и хартри-фоковским потенциалом будут хорошо описывать возбужденные состояния системы.

Рассмотрим далее решения с $\varepsilon_p (p \leq N)$. Вычислим изменение энергии системы электронов, если из нее удалить один из N электронов. При этом считаем, что удаление p – электрона не меняет остальные $\varphi_k(\mathbf{r}) (k \neq p)$ функций, т.е. как и выше считаем, что одночастичный потенциал остается хартри-фоковским. Определим изменение энергии как разность конечного и начального состояний

$$\Delta E = \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle - \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle, \quad (26)$$

где Φ' – однодетерминантная функция, полученная из функции Φ_0 вычеркиванием p -ой строки и p -ого столбца. Тогда

$$\begin{aligned} -\Delta E &= \sum_k \langle k | h | k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k,l} [\langle kl | g | kl \rangle - \langle kl | g | lk \rangle] - \\ &- \sum_{k \neq p} \langle k | h | k \rangle - \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq p} [\langle kl | g | kl \rangle - \langle kl | g | lk \rangle] = \\ &= \langle p | h | p \rangle + \sum_k [\langle kp | g | kp \rangle - \langle kp | g | pk \rangle] = \varepsilon_p, \end{aligned} \quad (27)$$

где ε_p величина, стоящая в правой стороне уравнения (23). Величина ε_p , следовательно, имеет точный смысл параметра энергии в одноэлектронном уравнении Шредингера: ε_p – энергия, которая должна быть затрачена для удаления одного электрона из системы, или, иначе говоря, энергия,

необходимая для переноса электрона из состояния p в состояние k равна $\varepsilon_k - \varepsilon_p$. Это утверждение – суть теоремы Купмана.

Ниже приведены энергии Хартри – Фока ε_p [6] валентных электронов и энергии ионизации α [7] некоторых ионов группы железа.

Таблица

Энергии Хартри – Фока ε_p и энергии ионизации α (в а.е.)

	Cr^+	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}
ε_p	– 0.649	– 1.196	– 1.288	– 1.955	– 1.31	– 2.073	– 2.841
α	0.606	1.141	1.234	1.949	1.127	2.015	2.757

Из таблицы видно, что с учетом поправок на энергию корреляции электронов теорема Купмана для приведенных ионов выполняется. Таким образом, приближение Хартри – Фока должно быть хорошим нулевым приближением для основного состояния атомов и ионов.

4. Энергия основного состояния

Вычислим энергию основного состояния в приближении Хартри-Фока. Пусть Φ_0 – одно-детерминантная функция. Тогда энергия основного состояния будет равна

$$E = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \sum_{i=1}^N [f(\mathbf{r}_i) + F(\mathbf{r}_i)] | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_0 | \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i) | \Phi_0 \rangle \quad (28)$$

Согласно правилам вычисления матричных элементов одно- и двух- частичных операторов, (28) запишется в виде.

$$E = \sum_{i=1}^N \langle i | f + F | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] - \sum_{i=1}^N \langle i | F | i \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (29)$$

Выражение (29) можно преобразовать к другому виду, который может иногда быть более полезным. Так как

$$\varepsilon_i = \langle i | f | i \rangle + \langle i | F | i \rangle, \quad (30)$$

$$\langle i | F | i \rangle = \sum_{j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]. \quad (31)$$

то окончательно получим

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\varepsilon_i + \langle i | f | i \rangle]. \quad (32)$$

Определим порядок одночастичной энергии $\varepsilon = \langle p | H_0 | p \rangle$, определяемый оператором H_0 , если определить оператор U так, чтобы оператор H_1 являлся возмущением.

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i)$$

Если обозначить как h сумму оператора кинетической энергии электрона и его взаимодействие с ядром иона, то энергия ε для орбитали $|p\rangle$ запишется в виде

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \langle p|h|p\rangle + \langle p|U|p\rangle = \langle p|h|p\rangle + \langle p|F|p\rangle + \\ &+ \langle p|U|p\rangle - \langle p|F|p\rangle = \varepsilon_p + \langle p|U|p\rangle - \langle p|F|p\rangle,\end{aligned}$$

где ε_p – энергия Хартри-Фока электрона на орбитале $|p\rangle$. Но энергия Хартри-Фока ε_p по своему определению, это энергия необходимая для удаления электрона находящегося на орбитале $|p\rangle$ из системы как было установлено выше.

Если поправка, определяемая оператором H_1 мала, то разность второго и третьего слагаемого в выражении для энергии ε должна достаточно хорошо учитывать электронные корреляции, не входящие в приближение Хартри-Фока. Таким образом, энергия ε_p для валентных электронов должна иметь порядок величины энергии ионизации иона, как было отмечено выше.

5. Уравнения Хартри – Фока для атомов

Система уравнений (23) все еще сложна для непосредственного решения, так как является системой уравнений в частных производных. Благодаря центральной симметрии в атомах, однако, эта система может быть сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, решаемых численными методами. Рассмотрим вначале основное невырожденное состояние атома, описываемое одним слэтеровским детерминантом. Классификация одноэлектронных состояний в атоме производится, как и в атоме водорода с помощью квантовых чисел $nlm_l m_s$. Состояния всего атома определяется тем, какие одноэлектронные состояния из числа возможных заняты электронами (заполнены). Тем самым определена, как говорят, электронная конфигурация атома.

Совокупность состояний с определенными значениями nl называется оболочкой. Если в атоме заняты все состояния, принадлежащие данной оболочке, то оболочка называется заполненной. Состояние атома будет невырожденным, если его электронная конфигурация содержит только заполненные оболочки. Символ электронной конфигурации в спектроскопических обозначениях записывается как

$$K = (n_1 l_1)^{N_1} \dots (n_r l_r)^{N_r}, \quad (33)$$

где $n_i l_i$ – квантовые числа i -ой оболочки, N_i – числа заполнения (число электронов) для оболочек, r – число оболочек.

Следующим шагом является отделение угловой зависимости в волновых функциях $\varphi_p(\mathbf{r})$, которые представляются в виде

$$\varphi_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (34)$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi) \equiv Y_{lm}(\Omega)$ – сферические функции. Покажем, что разделение переменных в выражении (34) не содержит ограничения общности в случае невырожденного состояния. Так как состояние не вырождено, то к нему

применима система интегро-дифференциальных уравнений (23). Рассмотрим вначале кулоновский оператор $V_c(\mathbf{r})$. Подставим в $V_c(\mathbf{r})$ волновые функции в виде (34) и воспользуемся следующим свойством сферических функций,

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\Omega)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi}. \quad (35)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} V_c(\mathbf{r})\varphi_p(\mathbf{r}) &= \sum_{n'l'm'} \int \left| \frac{1}{r_1} R_{n'l'}(r_1) Y_{l'm'}(\Omega_1) \right|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_1 \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega) = \\ &= \sum_{n'l'} \frac{2l'+1}{4\pi} \int \left| \frac{1}{r_1} R_{n'l'}(r_1) \right|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}_1 \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega). \end{aligned} \quad (36)$$

Для дальнейшего нам понадобится разложение

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|} = \begin{cases} \frac{4\pi}{r_1} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r}{r_1}\right)^l Y_{lm}^*(\Omega_1) Y_{lm}(\Omega), & r_1 > r \\ \frac{4\pi}{r} \sum_{lm} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r}\right)^l Y_{lm}(\Omega_1) Y_{lm}^*(\Omega), & r > r_1 \end{cases} \quad (37)$$

и свойство сферических функций

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta Y_{l'm'}^*(\Omega) Y_{lm}(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (38)$$

Используя (37), (38), кулоновский оператор $V_c(\mathbf{r})$, можно записать в виде

$$V_c(\mathbf{r})\varphi_p(\mathbf{r}) = \sum_{n'l'} (2l'+1) \int R_{n'l'}^2(r_1) a_l(r, r_1) dr_1 \frac{R_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (39)$$

где $a_l = e^2 r_{<}^l / r_{>}^{l+1}$, а $r_{<} / r_{>}$ обозначает меньшую (большую) величину из r, r_1 .

Теперь рассмотрим обменный оператор $F_X(\mathbf{r})$. Подставляя в его определение волновые функции в виде (34), получим

$$\begin{aligned} F_X(\mathbf{r})\varphi_p(\mathbf{r}) &= \sum_{n'l'm'} \int \frac{R_{n'l'}(r_1)}{r_1} Y_{l'm'}^*(\Omega_1) \frac{R_{nl}(r_1)}{r_1} Y_{lm}(\Omega_1) \times \\ &\times \sum_{l''m''} \frac{4\pi}{2l''+1} a_{l''}(r, r_1) Y_{l''m''}^*(\Omega_1) Y_{l''m''}(\Omega) d\mathbf{r}_1 \frac{R_{n'l'}(r)}{r} Y_{l'm'}(\Omega). \end{aligned} \quad (40)$$

Упростим (40), используя свойства сферических функций

$$\begin{aligned} & \int Y_{lm}^*(\Omega) Y(\Omega)_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2}(\Omega) d\Omega = \\ & = \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{1/2} C_{lm}^{l_1 l_2}(m_1 m_2) C_{l_0}^{l_1 l_2}(00), \end{aligned} \quad (41)$$

где $C_{lm}^{l_1 l_2}(m_1 m_2)$ – коэффициенты Клебша – Гордана. Тогда

$$\begin{aligned} F_x(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) &= \sum_{n'l'm'} \int R_{n'l'}(r_1) R_{nl}(r_1) \times \\ & \times \sum_{l''} \frac{4\pi}{2l''+1} a_{l''}(r, r_1) \left[\frac{(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{1/2} C_{l_0}^{l'l''}(00) dr_1 \times \\ & \times \sum_{l''m''} C_{lm}^{l'l''}(m' m'') Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l''m''}(\Omega) \frac{R_{n'l'}(r)}{r} = \\ & = \sum_{n'l'} \int R_{n'l'}(r_1) R_{nl}(r_1) b_{l'l'}(r, r_1) dr_1 \frac{R_{n'l'}(r)}{r} Y_{lm}(\Omega) \end{aligned} \quad (42)$$

где было учтено, что

$$Y_{lm}(\Omega) = \sum_{m', m''} C_{lm}^{l'l''}(m', m'') Y_{l'm'}(\Omega) Y_{l''m''}(\Omega), \quad (43)$$

$$a \quad b_{l'l'}(r, r_1) = \sum_{l''} \frac{4\pi}{2l''+1} a_{l''}(r, r_1) \left[\frac{(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi(2l+1)} \right]^{1/2} C_{l_0}^{l'l''}(00). \quad (44)$$

Поскольку оператор $f(r) + F(r)$ сферически симметричен, сферическая функция является общим множителем во всех членах уравнения (23) и может быть сокращена. Таким образом, в случае заполненных оболочек оператор Хартри – Фока центрально симметричен, и представление одноэлектронных функций в виде (34) оправдано.

Представим оператор кинетической энергии электрона в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}(r)}{r} \right) \right] = -\frac{\hbar^2}{2m r} \frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} \quad (45)$$

и, сокращая во всех членах $1/r$, получим окончательное выражение для радиальных уравнений Хартри – Фока в случае состояний, составленных из заполненных оболочек

$$\begin{aligned}
& -\frac{\hbar^2}{2m r} \frac{d^2 R_{nl}(r)}{dr^2} - \frac{Ze^2}{r} R_{nl}(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} R_{nl}(r) + \\
& \sum_{n'l'} 2(2l'+1) \int R_{n'l'}^2(r_1) a_0(r, r_1) dr_1 R_{nl}(r) - \\
& - \sum_{n'l'} \int R_{n'l'}(r_1) R_{nl}(r_1) b_{ll'}(r, r_1) dr_1 R_{n'l'}(r) = \varepsilon_{nl} R_{nl}(r)
\end{aligned} \tag{46}$$

Рассмотрим вырожденное состояние атома. Волновая функция в этом случае представляется линейной комбинацией слэтеровских детерминантов принадлежащих одной и той же энергии, т.е. имеет вид

$$\Phi(q_1, \dots, q_n) = \sum_k a_k \Phi_k(q_1, \dots, q_n). \tag{47}$$

Коэффициенты a_k определяются обычной теорией возмущений для вырожденного случая, т.е. диагонализацией оператора возмущения H_1 в выражении (6), где

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i). \tag{48}$$

Во многих случаях a_k можно определить из соображений симметрии.

Выражение для энергии атома в общем случае имеет достаточно сложный вид. Одноэлектронные функции берутся в виде (34). Отделение угловых переменных в этом случае является дополнительным ограничением. Но тогда в матричных элементах можно провести суммирование по спинам и интегрирование по угловым переменным. Варьируя выражение для энергии по радиальным волновым функциям, можно получить систему интегро-дифференциальных уравнений аналогично случаю невырожденного состояния атома.

6. Приближение центрального поля

Очевидно, что система интегро-дифференциальных уравнений Хартри – Фока как для вырожденного, так и для невырожденного состояний атома может быть решена только численно. Поэтому часто численные решения аппроксимируются аналитическими выражениями, либо изначально используется разложение $R_{nl}(r)$ по некоторому конечному базису.

Зная одноэлектронные функции, дающие наилучшее приближение для основного состояния, можно попытаться построить потенциал центрального поля $U(\mathbf{r})$ в аналитическом виде, так чтобы ряд теории возмущений как можно лучше сходил. Тогда возмущение примет вид

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i), \quad (49)$$

где $U(\mathbf{r})$ – оператор, подлежащий определению.

Для определения вида $U(\mathbf{r})$ необходимо провести оценки матричных элементов оператора кулоновского взаимодействия $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r})$. Выпишем выражение для этих матричных элементов в явном виде

$$\begin{aligned} \langle ab | g | cd \rangle &= \delta(m_s^a, m_s^c) \delta(m_s^b, m_s^d) (-1)^{-m_l^b - m_l^c} \sum_{k=0}^{\infty} [l^a, l^b, l^c, l^d]^{1/2} \times \\ &\times R^{(k)}(n^a l^a, n^b l^b, n^c l^c, n^d l^d) \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l^a & k & l^c \\ -m_l^a & m & m_l^c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^b & k & l^d \\ -m_l^b & -m & m_l^d \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (50)$$

где

$$R^{(k)}(n^a l^a, n^b l^b, n^c l^c, n^d l^d) =$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{n^a l^a}(r_1) R_{n^b l^b}(r_2) R_{n^c l^c}(r_1) R_{n^d l^d}(r_2) dr_1 dr_2, \quad (51)$$

$$[l^a, l^b, l^c, l^d] = (2l_a + 1)(2l_b + 1)(2l_c + 1)(2l_d + 1) \quad (52)$$

Обозначим далее

$$R^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi) \equiv F^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi). \quad (53)$$

Если в качестве иллюстрации вычислить величины $F^{(k)}$ для $3d$ электронов, то получим

$$\langle 20, 20 | g | 20, 20 \rangle = F^{(0)} + \frac{4}{49} F^{(2)} + \frac{4}{49} F^{(4)} \quad (54)$$

$$\langle 20, 21 | g | 20, 21 \rangle = F^{(0)} + \frac{2}{49} F^{(2)} - \frac{8}{147} F^{(4)}, \quad (55)$$

$$\langle 20, 22 | g | 20, 22 \rangle = F^{(0)} - \frac{4}{49} F^{(2)} + \frac{2}{147} F^{(4)}, \quad (56)$$

$$\langle 20, 21 | g | 21, 20 \rangle = \frac{1}{49} F^{(2)} + \frac{10}{147} F^{(4)}, \quad (57a)$$

$$\langle 20, 22 | g | 22, 20 \rangle = \frac{4}{49} F^{(2)} + \frac{5}{147} F^{(4)}. \quad (57b)$$

Численные оценки, например, для Mn^{2+} , на хартри-фоковских одноэлектронных функциях, дают (в атомных единицах)

$$F^{(0)} = 0,921672, F^{(2)} = 0,451279, F^{(4)} = 0,281577. \quad (58)$$

Из формул (54) – (57) видно, что наибольший вклад в матричные элементы кулоновского взаимодействия вносят параметры $F^{(0)}$.

С другой стороны заметим, что хартри-фоковскую энергию, например, для невырожденного состояния можно представить в следующем виде

$$\begin{aligned} E &= \sum_{\eta=1}^N \varepsilon_{\eta} - \frac{1}{2} \sum_{\eta, \varphi=1}^N [\langle \eta\varphi | g | \eta\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\eta \rangle] = \\ &= \sum_{\eta=1}^N \varepsilon_{\eta} - \sum_{\eta < \varphi}^N F^{(0)}(n^{\eta} l^{\eta}, n^{\varphi} l^{\varphi}) - \sum_{k \neq 0} A_k F^{(k)}. \end{aligned} \quad (59)$$

Таким образом, поправка к сумме одночастичных энергий ε_{η} , обусловленная оператором (48)

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N F(\mathbf{r}_i),$$

может быть достаточно заметной, так как в нее входят параметры $F^{(0)}$. Поэтому оператор $U(\mathbf{r})$ определяемый формулой (49), стараются определить так, чтобы поправка к сумме одночастичных энергий не содержала параметры $F^{(0)}$.

Отметим, что часто используемое выражение [5]

$$U = \sum_{\eta, \xi} |\eta\rangle \langle \eta | U(r) | \xi \rangle \langle \xi |, \quad (60)$$

где состояния η и ξ – одноэлектронные состояния,

$$\langle \eta | U(r) | \xi \rangle = \sum_{\varphi} \frac{N_{\bar{\varphi}}}{2(2l_{\varphi} + 1)} [\langle \eta\varphi | g | \xi\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\xi \rangle] \quad (61)$$

и где $N_{\bar{\varphi}} = N_i$ числа заполнения оболочек, удовлетворяет этому условию лишь частично. Это видно, например, из того что в случае заполненных оболочек т.е. невырожденного состояния оператор $U(r)$ переходит в обычный хартри-фоковский потенциал, так как в этом случае $N_{\bar{\varphi}} = 2[l_{\varphi}]$.

Из выражения (50) для матричных элементов кулоновского взаимодействия видно, что параметры $F^{(0)}$ возникают только в выражениях типа $\langle \eta\xi | g | \eta\xi \rangle$. Но число таких членов в диагональном матричном элементе, вычисленном на однодетерминантных волновых функциях, равно $1/2N(N-1)$, где N число электронов в электронной конфигурации, задаваемой числами N_i дающими число электронов в i -ой оболочке. Выразим число членов такого типа в системе, равное $1/2N(N-1)$, через числа N_i .

$$\frac{1}{2}N(N-1) = \sum_{i=1}^N \frac{N_i(N_i-1)}{2} + \sum_{i \neq j} \frac{N_i N_j}{2}. \quad (62)$$

Каждое слагаемое в первой сумме формулы (62) определяет число матричных элементов типа $\langle \eta\xi | g | \eta\xi \rangle$ в соответствующей оболочке, а вторая сумма число матричных элементов того же типа между оболочками. Таким образом, формула (62) указывает на возможный вид одночастичного оператора $U(r)$, удовлетворяющего искомому свойству, и вид этого оператора определим следующим образом

$$\begin{aligned} \langle \eta | U(r) | \xi \rangle = & \frac{1}{4} \sum_{\varphi} \frac{(\delta_{\bar{\eta}\bar{\varphi}} + \delta_{\bar{\xi}\bar{\varphi}})(N_{\bar{\varphi}} - 1)}{2[l_{\varphi}] - 1} [\langle \eta\varphi | g | \xi\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\xi \rangle] + \\ & + \frac{1}{4} \sum_{\varphi} \frac{(2 - \delta_{\bar{\eta}\bar{\varphi}} - \delta_{\bar{\xi}\bar{\varphi}})N_{\bar{\varphi}}}{2[l_{\varphi}]} [\langle \eta\varphi | g | \xi\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\xi \rangle], \end{aligned} \quad (63)$$

где, как и выше, $\bar{\eta} = n^{\eta} l^{\eta}$.

Покажем далее, что оператор $U(r)$, определяемый выражением (63) действительно является потенциалом центрально-симметричного поля и что для него все матричные элементы, для которых η и ξ отличаются значениями

l, m_s или m_l , обращаются в нуль. Другими словами, любые два состояния η и ξ , могут различаться только главным квантовым числом n .

Для этого выпишем в явном виде сумму матричных элементов

$$\begin{aligned} \sum_{m_l^\varphi m_s^\varphi} \langle \eta \varphi | g | \xi \varphi \rangle &= \sum_{m_l^\varphi m_s^\varphi} \delta(m_s^\eta, m_s^\xi) (-1)^{-m_l^\varphi - m_l^\xi} \sum_{k=0}^{\infty} [l^\eta, l^\varphi, l^\xi, l^\varphi]^{1/2} \times \\ &\times R^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\xi l^\xi, n^\varphi l^\varphi) \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\varphi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\times \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\xi \\ -m_l^\eta & m & m_l^\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\varphi \\ -m_l^\varphi & -m & m_l^\varphi \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (64)$$

Воспользуемся далее тем, что для $3j$ – символов выполняются следующие соотношения

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & m_2 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{-j_2 - m_2} \frac{\delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 - m_2}}{\sqrt{2j_1 + 1}}, \quad (65)$$

а также

$$\sum_{m_1 m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j' \\ m_1 & m_2 & m' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{j_1 j_2} \delta_{m, m'}}{2j + 1}. \quad (66)$$

Принимая во внимание (65) и (66), можно получить следующую формулу

$$\begin{aligned} &\sum_{m_l^\varphi} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\varphi \\ -m_l^\varphi & -m & m_l^\varphi \end{pmatrix} \frac{(-1)^{-m_l^\varphi - l^\varphi}}{\sqrt{2l + 1}} = \\ &= \sum_{m_l^\varphi} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\varphi \\ -m_l^\varphi & -m & m_l^\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & 0 & l^\varphi \\ -m_l^\varphi & 0 & m_l^\varphi \end{pmatrix} = \delta_{k0} \delta_{m0}. \end{aligned} \quad (67)$$

Используя (67), выражение (64) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned}
\sum_{m_l^\eta m_s^\xi} \langle \eta \varphi | g | \xi \varphi \rangle &= 2 \delta(m_s^\eta, m_s^\xi) (-1)^{-m_l^\eta - m_l^\xi} \sqrt{2l^\varphi + 1} \times \\
&\times [l^\eta, l^\varphi, l^\xi, l^\varphi]^{1/2} R^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\xi l^\xi, n^\varphi l^\varphi) \times \\
&\times \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\xi \\ -m_l^\eta & m & m_l^\xi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\varphi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \delta_{k0} \delta_{m0} = \\
&= \delta(m_s^\eta, m_s^\xi) \delta(l^\eta, l^\xi) \delta(m_l^\eta, m_l^\xi) 2[l^\varphi] R^{(0)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\xi l^\xi, n^\varphi l^\varphi). \quad (68)
\end{aligned}$$

Как видно из равенства (68), первая сумма в квадратных скобках в матричном элементе оператора $U(r)$ отлична от нуля, если выполняются правила отбора, соответствующие потенциалу центрально-симметричного поля. А в случае $\eta = \xi, R^{(0)} = F^{(0)}$.

Рассмотрим второе слагаемое в квадратных скобках выражения (63).

$$\begin{aligned}
\sum_{m_l^\eta m_s^\varphi} \langle \eta \varphi | g | \varphi^\xi \rangle &= \sum_{m_l^\eta m_s^\varphi} \delta(m_s^\eta, m_s^\varphi) \delta(m_s^\varphi, m_s^\xi) \sum_{k=0}^{\infty} [l^\eta, l^\varphi, l^\varphi, l^\xi]^{1/2} \times \\
&\times R^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\xi l^\xi, n^\varphi l^\varphi) \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\varphi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\
&\times \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\varphi \\ -m_l^\eta & m & m_l^\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\xi \\ -m_l^\varphi & -m & m_l^\xi \end{pmatrix} = \\
&= \delta(m_s^\eta, m_s^\xi) \delta(l^\eta, l^\xi) \delta(m_l^\eta, m_l^\xi) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{[l^\eta, l^\varphi, l^\varphi, l^\xi]^{1/2}}{2l^\eta + 1} \times
\end{aligned}$$

$$\times R^{(k)}(n^\eta l^\eta, n^\varphi l^\varphi, n^\varphi l^\varphi, n^\xi l^\xi) \begin{pmatrix} l^\eta & k & l^\varphi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l^\varphi & k & l^\xi \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (69)$$

Таким образом, и второе слагаемое отлично от нуля, если выполняются те же правила отбора, т.е. $\delta(m_s^\eta, m_s^\xi) \delta(l^\eta, l^\xi) \delta(m_l^\eta, m_l^\xi)$. Следовательно, выражение (63) действительно определяет матричные элементы оператора потенциала центрально-симметричного поля.

7. Оператор центрального поля в представлении вторичного квантования

Рассмотренный выше оператор, $U(r)$ определяемый выражением (63), можно представить также во вторично-квантованном виде. Запишем гамильтониан H_1

$$H_1 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i), \quad (70)$$

Практически всегда при вычислении рядов теории возмущений выше второго порядка, удобно использовать диаграммную технику метода вторичного квантования. Основная идея метода вторичного квантования, приписать операторам те же свойства, которыми обычно наделяют собственные функции. Пусть, как и выше, греческие индексы означают четверки квантовых чисел $nlm_l m_s$ т.е. например $\eta \equiv n^\eta l^\eta m_l^\eta m_s^\eta$, а $\bar{\eta} \equiv n^\eta l^\eta$. Тогда нормированное состояние $\{\eta\xi...\zeta\}$, являющееся N электронным детерминантом, произведением одноэлектронных состояний, можно рассматривать как результат последовательного действия операторов рождения $a_\eta^+, a_\xi^+...a_\zeta^+$ на вакуумное состояние

$$a_\eta^+ a_\xi^+ ... a_\zeta^+ |0\rangle \equiv \{\eta\xi...\zeta\}. \quad (71)$$

Для комплексно-сопряженного состояния имеем

$$\langle 0 | a_\zeta ... a_\xi a_\eta \equiv \{\eta\xi...\zeta\}^*, \quad (72)$$

где звездочка означает операцию комплексного сопряжения. Детерминант меняет знак при перестановке двух строк или двух столбцов. Следовательно, должны иметь место соотношения

$$a_\eta^+ a_\xi^+ + a_\xi^+ a_\eta^+ = a_\eta a_\xi + a_\xi a_\eta = 0 \quad (73)$$

для произвольных η и ξ . Требование ортонормированности однодетерминантных состояний накладывает еще одно дополнительное

соотношение для операторов рождения и уничтожения. Например, для состояний системы, состоящей из двух частиц, должно быть

$$\int \{\alpha\beta\}^* \{\eta\xi\} dq = \delta(\alpha, \eta) \delta(\beta, \xi) - \delta(\alpha, \xi) \delta(\beta, \eta). \quad (74)$$

Можно получить тот же результат, если раскрыть выражение

$$\langle 0 | a_\alpha a_\beta a_\eta^+ a_\xi^+ | 0 \rangle,$$

положив

$$a_\eta a_\xi^+ + a_\xi^+ a_\eta = \delta(\eta, \xi), \quad a_\xi | 0 \rangle = 0. \quad (75)$$

Легко проверить, что это так, если взять произведение операторов $a_\alpha a_\beta a_\eta^+ a_\xi^+$ и пронести, используя (75), направо операторы a_α и a_β так, чтобы они подействовали непосредственно на состояние $| 0 \rangle$ и дали ноль. Тогда сразу получим желаемый результат. Условия (75) обеспечивают ортонормированность состояний N – частичной системы. При действии оператора $a_\xi^+ | 0 \rangle$, на вакуумное состояние, получается состояние $\{ \xi \}$. Именно поэтому этот оператор называется оператором рождения. А так как $a_\xi | 0 \rangle = 0$, оператор a_ξ называется оператором уничтожения.

Напомним далее, что в представлении вторичного квантования одночастичный оператор имеет вид

$$F = \sum_{\xi, \eta} a_\eta^+ a_\xi \langle \eta | f | \xi \rangle, \quad (76)$$

а двухчастичный

$$G = \frac{1}{2} \sum_{\xi, \eta} a_\eta^+ a_\xi^+ a_\xi a_\eta \langle \eta \xi | g | \eta' \xi' \rangle. \quad (77)$$

Тогда оператор $U(r)$ определяемый выражением (63) запишется как

$$\begin{aligned}
U = \sum_{\xi, \eta} a_{\eta}^{+} a_{\xi} & \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\varphi} \frac{(\delta_{\bar{\eta}\bar{\varphi}} + \delta_{\bar{\xi}\bar{\varphi}})(N_{\bar{\varphi}} - 1)}{2[l_{\varphi}] - 1} [\langle \eta\varphi | g | \xi\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\xi \rangle] + \right. \\
& \left. + \frac{1}{4} \sum_{\varphi} \frac{(2 - \delta_{\bar{\eta}\bar{\varphi}} - \delta_{\bar{\xi}\bar{\varphi}})N_{\bar{\varphi}}}{2[l_{\varphi}]} [\langle \eta\varphi | g | \xi\varphi \rangle - \langle \eta\varphi | g | \varphi\xi \rangle] \right\}. \tag{78}
\end{aligned}$$

Отметим, что оператор (78) в случае полностью заполненных оболочек совпадает с хорошо известным оператором в литературе.

8. Задачи

1. Основное состояние ортогелия имеет конфигурацию $1s2s$.

Состояние ортогелия с проекцией спина $M_s = 1$ запишется как

$$|{}^3S_1, M_s = 1\rangle = a_{2s,1/2}^+ a_{1s,1/2}^+ |0\rangle \quad (79)$$

Определение оператора Хартри-Фока дано в (19). Записать систему уравнений Хартри-Фока для основного состояния ортогелия используя (79). Представить волновую функцию (79), как произведение координатной и спиновой функций.

2. Первое возбужденное состояние парагелия имеет конфигурацию $1s2s$ и запишется как

$$|{}^1S_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{a_{2s,1/2}^+ a_{1s,-1/2}^+ - a_{2s,-1/2}^+ a_{1s,1/2}^+\} |0\rangle. \quad (80)$$

Волновая функция (80) является суммой двух детерминантов. Представить (80), как произведение координатной и спиновой функций. Записать систему уравнений Хартри-Фока для первого возбужденного состояния парагелия используя сравнение координатных функций состояний (79), (80) и систему уравнений Хартри-Фока полученную в первой задаче.

3. Основное состояние парагелия имеет конфигурацию $1s^2$ и запишется как

$$|{}^1S_0\rangle = a_{1s,1/2}^+ a_{1s,-1/2}^+ |0\rangle. \quad (81)$$

Записать для него уравнение Хартри-Фока и показать, что для пробной волновой функции $\varphi_{1s}(r) = \alpha^{3/2} / \sqrt{\pi} \exp(-\alpha r)$ гамильтониан Хартри-Фока может быть записан в виде

$$H_{XF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r} - \frac{e^2(1+\alpha r)}{r} \exp(-2\alpha r). \quad (82)$$

Т.е. электрон движется в поле единичного положительного заряда и в потенциальном поле спадающем экспоненциально.

Литература

1. Фок В.А. Начала квантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 376с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. – М.: Наука, 1989. – 750с.
3. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома: строение электронных оболочек. – М.: Наука, 1986. – 250с.
4. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. – М.: Наука, 1977 – 319с.
5. Джадд Б. Вторичное квантование и атомная спектроскопия. – М.: Наука, 1970 – 135с.
6. Clementi E., Roetti C. Atom. Data Nucl. DataTables. – **14** (3-4), 1977 – 177с.
7. Химическая энциклопедия. Т.1. – М.: Советская энциклопедия, 1988 – 623с.
8. Кочелаев, Б.И. Квантовая теория : конспект лекций / Б.И. Кочелаев; Казан. федер. ун-т, Ин-т физики, Каф теорет. физики.- [2-е изд., перераб., доп. и испр.]- Казань: [Казанский университет], 2013. - 222 с.
9. Давыдов А.С. Квантовая механика: учебное пособие. - СПб: БХВ Петербург, 2011. - 704 с.
10. Соловьев О.В. Задачник для физиков. Часть I. [Электронный ресурс] / О.В. Соловьев, Э.И. Байбеков, С.И. Белов // Учебное пособие. Казань: Казанский университет, 2015. 102 с.