

## ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП С НЕДИФФЕРЕНЦИРУЕМЫМИ ВОЛНОВЫМИ ФУНКЦИЯМИ ДЛЯ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

И. Л. Бейгман

*Для описания эквивалентных электронов предложен вариационный метод на классе волновых функций, зависящих от переменных типа  $r_{<}, r_{>}$  и имеющих особенность при совпадении радиальных координат. Вычисление матричных элементов с такими функциями не сложнее, чем с обычными одноэлектронными функциями Хартри – Фока. В качестве иллюстрации приведены расчеты волновых функций основного состояния He и Be III.*

Основным методом расчета сложных атомов является вариационный метод Хартри – Фока (ХФ). В рамках этого метода /1/ эквивалентные электроны описываются одной радиальной функцией. Более точное описание с помощью линейной комбинации произведений нескольких радиальных функций возможно в рамках метода взаимодействий конфигураций или так называемого расширенного (неограниченного) метода Хартри – Фока (РХФ) /2, 3/. Однако этот метод приводит к резкому усложнению уравнений для радиальных волновых функций.

В настоящей работе предлагаются для описания эквивалентных электронов функции от переменных  $r_{<}, r_{>}$ , симметричные по координатам эквивалентных электронов, но имеющие особенность в точке совпадения радиальных координат. Получающиеся при этом уравнения для радиальных функций несколько сложнее, чем обычные уравнения ХФ, но существенно проще, чем уравнения РХФ. В качестве иллюстрации будут приведены расчеты волновых функций основного состояния He и Be III.

Упорядочим координаты  $r_i$  так, что  $r_i / (j - 1) \leq r_i(j) \leq r_i / (j + 1)$ , где  $1 \leq i \leq s$ , и определим функцию  $\Phi(r_1, r_2 \dots r_s) = \prod_{j=1}^s P_j(r_i(j))$ . Волновую функцию атома с  $m$  группами эквивалентных электронов будем искать в виде

$$\psi^a = \Phi(r_1, r_2 \dots r_{s(a)}) \Omega^a(LS) / \prod_{i=1}^{s(a)} r_i, \quad \hat{\psi} = A_a \prod_{a=1}^m \psi^a, \quad (1)$$

где  $s(a)$  – число электронов в группе  $a$  ( $1 \leq a \leq m$ ),  $\hat{A}$  – оператор антисимметризации в соответствии с правилом Юнга /4/,  $\Omega^a(LS)$  – угловая функция эквивалентных электронов в представлении полных моментов. Ниже всюду используются приведенные атомные единицы. Гамильтониан атома  $H = - (1/2) \sum_{i=1}^N \times (\nabla_i^2 + 2/r_i) + (1/Z) \sum_{i < j} 1/r_{ij}$ , где  $Z$  – заряд ядра,  $N$  – число электронов.

Для случая двух эквивалентных  $s$ -электронов формулы (1) приобретают вид:

$$\psi(r_1, r_2) = \frac{\Phi(r_1, r_2)}{r_1 r_2}; \quad \Phi(r_1, r_2) = \begin{cases} P_1(r_1) P_2(r_2) & \text{для } r_1 \leq r_2 \\ P_1(r_2) P_2(r_1) & \text{для } r_2 \leq r_1 \end{cases} \quad (2)$$

Хотя функция (2) непрерывна для всех значений  $r_1, r_2$ , ее первая производная испытывает скачок в точке  $r_1 = r_2$ . Вторая производная в этой точке пропорциональна  $\delta$ -функции:  $\partial^2 / \partial r_1^2 \Phi(r_1, r_2) = (P_1' P_2 - P_1 P_2') \times \delta(r_1 - r_2)$ .

В соответствии с вариационным принципом уравнения для  $P_1, P_2$  следуют из условия равенства нулю вариации функционала  $J = \langle \psi | H | \psi \rangle - E \langle \psi | \psi \rangle$ , который можно записать в виде:

$$\begin{aligned}
J &= \int dr_1 dr_2 \left\{ \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial r_1} \right]^2 + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial r_2} \right]^2 + \Phi U(r_1, r_2) \Phi - E \Phi \Phi \right\} = \\
&= \int_0^\infty dr_1 \left\{ (P_1'(r_1))^2 \int_{r_1}^\infty P_2^2(r_2) dr_2 + P_1^2(r_1) \int_{r_1}^\infty (P_2'(r_2))^2 dr_2 + \right. \\
&\quad \left. + 2(P_1(r_1))^2 \int_{r_1}^\infty U(r_1, r_2) P_2^2(r_2) dr_2 - 2E P_1^2(r_1) \int_{r_1}^\infty (P_2'(r_2))^2 dr_2 \right\}, \\
U(r_1, r_2) &= \begin{cases} 1/r_1 + q/r_2 & \text{для } r_1 \leq r_2 \\ q/r_1 + 1/r_2 & \text{для } r_2 \leq r_1, \quad q = 1 - 1/Z. \end{cases}
\end{aligned} \tag{3}$$

В (3) выполнено интегрирование по угловым переменным, использовано равенство  $\int \Phi \nabla^2 \Phi dr = -\int (\nabla \Phi)^2 dr$ , и интеграл по квадранту  $r_1, r_2$  заменен на удвоенный интеграл по треугольнику  $r_1 < r_2$ . Введем функции

$g_1 = \int_0^r P_1^2 dr$  и  $g_2 = \int_r^\infty P_2^2 dr$ . Варьируя (3) по  $P_1$  с учетом  $\int_0^\infty (g_1 P_1' \delta P_1') dr = -\int_0^\infty \left[ \frac{d}{dr} (g_1 P_1') \right] \delta P_1 dr, \int_r^\infty (P_2')^2 dr = -PP'(r) - \int_r^\infty PP'' dr$ , получаем  $-g_2 P_1'' + 2P_1 \int_r^\infty U(r_1, r_2) P_2^2 dr_2 - 2EP_1 g_2 - P_1 \int_r^\infty P_2 P_2'' dr_2 + P_2^2 P_1' - P_1 P_2 P_2' = 0$ . Аналогично, меняя порядок интегрирования и варьируя по  $P_2$ , находим  $-g_1 P_2'' + 2P_2 \times \int_0^r U(r_1, r_2) P_1^2 dr_1 - 2EP_2 g_1 - P_2 \int_0^r P_1 P_1'' dr_1 + P_1 P_2 P_1' - P_1^2 P_2' = 0$ . Окончательно систему уравнений для  $P_1, P_2$  можно написать в виде:

$$\begin{aligned}
P_1'' + 2P_1 (1/r + E) + P_1 g_2^{-1} \int_r^\infty P_2 (P_2'' + 2q/r' P_2) dr' - P_2 g_2^{-1} (P_1' P_2 - P_1 P_2') &= 0, \\
P_2'' + 2P_2 (q/r + E) + P_2 g_1^{-1} \int_0^r P_1 (P_1'' + 2/r' P_1) dr' - P_1 g_1^{-1} (P_1' P_2 - P_1 P_2') &= 0.
\end{aligned} \tag{4}$$

Таким образом, проблема сводится к решению задачи на собственное значение для системы нелинейных дифференциальных уравнений (4). Метод решения основан на итерационной процедуре. Перепишем уравнения (4) в виде:

$$\begin{aligned}
\left[ \frac{d^2}{dr^2} + 2/r + V_1 - \epsilon_1 \right] P_1 &= f_1, \quad \left[ \frac{d^2}{dr^2} + 2q/r + V_2 - \epsilon_2 \right] P_2 = f_2, \\
f_1 &= P_2 F/g_2, \quad f_2 = P_1 F/g_1, \quad F = P_1' P_2 - P_1 P_2', \\
V_1 &= \int_r^\infty P_2 (f_2 - V_2 P_2) dr'/g_2, \quad V_2 = \int_0^r P_1 (f_1 - V_1 P_1) dr'/g_1, \\
E &= \int_0^\infty ((P_1')^2 - P_1 (2/r) P_1) g_2 dr + \int_0^\infty ((P_2')^2 - P_2 (2q/r) P_2) g_1 dr.
\end{aligned} \tag{5}$$

Уравнения (5) решались с помощью итераций. При этом полагалось  $\epsilon_1^{(k+1)} = -2E^{(k)} - \epsilon_2^{(k)}, \epsilon_2^{(k+1)} = -2E^{(k)} - \epsilon_1^{(k)}$ ; в качестве нулевого приближения использовались водородные функции  $P_1^{(0)} = P_2^{(0)} = 2r \exp(-r)$ .

Волновые функции  $P_1, P_2$  для основного состояния He и BeIII, нормированные условиями  $\int_0^\infty P_1^2 dr = 1$  и  $2 \int_0^\infty P_1^2 dr \int_r^\infty P_2^2 dr' = 1$ , приведены на рис. 1. Для сравнения приведено также решение обычных уравнений Хартри - Фока (функция  $P_0$ ). Результаты расчета энергии приведены в табл. 1. Там же даны энергии, полученные с помощью методов ХФ, РХФ и вариационного с неразделенными переменными /5/, который в

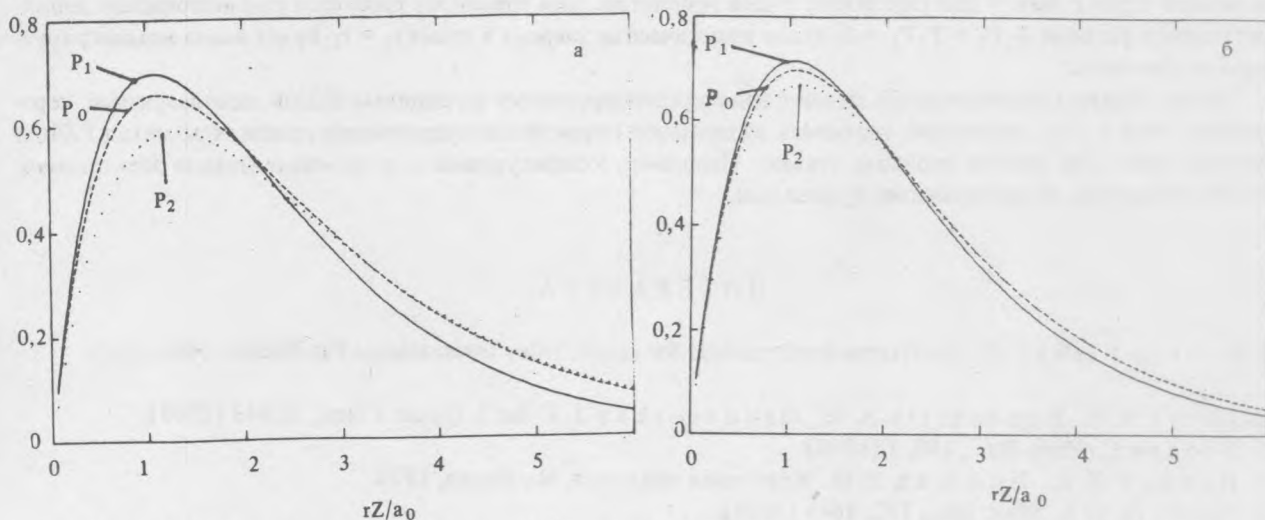


Рис. 1. Радиальные функции для состояния  $1s^2$  He (а) и BeIII (б).  $P_0$  – метод ХФ,  $P_1, P_2$  – метод НДХФ.

рамках погрешностей хартри-фоковских методов практически неотличим от точного (ЕХ) решения уравнения Шредингера.

Остановимся на некоторых свойствах уравнений (4). Непосредственно из уравнений следует  $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$ . При  $r_1, r_2 \rightarrow \infty$  функции  $P_1, P_2$  пропорциональны  $\exp(-a_1 r), \exp(-a_2 r)$ , причем  $a_1, a_2$  удовлетворяют соотношениям:  $-(a_1 + a_2)^2 = 2E - 2a_1^2, a_2^2 = -2E - 2\int_0^\infty P_1 (P_1''/2 + 1/r) dr / \int_0^\infty P_1^2 dr$ . При  $r_1, r_2 \rightarrow 0$ , функции  $P_1, P_2$  пропорциональны  $r$ .

При  $Z \rightarrow \infty$   $q \rightarrow 1$ , а  $P_1$  и  $P_2$  стремятся к водородной функции, которая в этом случае является точным решением.

Анализ, приведенный в [1], показывает, что энергия, связанная с радиальными корреляциями,  $E' - E(\text{ХФ})$ , где  $E'$  – энергия состояния  $1s^2$  с учетом взаимодействия с конфигурациями  $2s^2, 3s^2, 4s^2$ , составляет 41% от всей разницы  $E(\text{ХФ}) - E(\text{ХФ})$ . Метод РХФ учитывает 95% этой величины. Предложенный в настоящей работе вариационный метод с недифференцируемыми функциями НДХФ (табл. 1) учитывает 74% энергии радиальных корреляций и 30% всей корреляционной энергии.

Таблица 1

Энергия уровня  $1s^2$  в единицах  $Z^2 R_y$

	НДХФ	ХФ [1/]	РХФ [1/]	ЕХ [5/]
He	1,4371	1,4308	1,4390	1,4519
BeIII	1,7028	1,7014	1,7032	1,7071

В методе НДХФ трудно указать аналог ХФ параметра. Сравнение, приведенное на рис. 1, показывает, что функция  $P_1$ , описывающая внутренний электрон, близка к хартри-фоковской функции  $P_0$  при малых  $r$ , а функция  $P_2$ , соответствующая внешнему электрону, близка к  $P_0$  при больших  $r$ .

Обобщение (2) на неэквивалентные электроны связано с существенными осложнениями: для неэквивалентных электронов функция (2) не стремится к точному решению при  $Z \rightarrow \infty$ . Этот недостаток устраняется использованием линейной комбинации

$$\Phi(r_1, r_2) = \begin{cases} [P_1(r_1)P_2(r_2) + P_3(r_1)P_4(r_2)] & \text{для } r_1 \leq r_2 \\ \pm [P_1(r_2)P_2(r_1) + P_3(r_2)P_4(r_1)] & \text{для } r_2 \leq r_1. \end{cases} \quad (6)$$

В нижней строке знак + для синглетов, — для триплетов. Для триплетов требуется еще выполнение дополнительного условия  $P_1 P_2 + P_3 P_4 = 0$ , иначе кинетическая энергия в точке  $r_1 = r_2$  будет иметь неинтегрируемую особенность.

Таким образом, вариационный метод с недифференцируемыми функциями НДХФ, использующий переменные типа  $r_<$ ,  $r_>$ , позволяет учитывать радиальную корреляцию существенно проще, чем метод РХФ, и перспективен для расчета сложных атомов. Например, конфигурацию с  $m$  эквивалентными электронами можно описывать  $m$  радиальными функциями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Froese Fisher C. The Hartree Fock method for atoms. Wiley Interscience Publication, New-York, 1977.
2. Jucys A. P., Bandzaitis A. A., Grudzinskas J. J. Int J. Quant. Chem., 3, 913 (1969).
3. Froese C. Phys. Rev., 150, 1 (1966).
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика, М., Наука, 1974.
5. Pekeris C. L. Phys. Rev., 112, 1649 (1948).

Поступила в редакцию 13 октября 1989 г.