

УДК: 541.51+539.1.01

**НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ КОРРЕЛЯЦИИ:  
ВЕЛИЧИНА ПОТЕНЦИАЛА МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАК  
ПЕРЕМЕННАЯ ПРИ РЕШЕНИИ МНОГОЧАСТИЧНОГО УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА**

© 2008 В.М. Тапилин\*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**Статья поступила 30 июля 2007 г.*

Многоэлектронная волновая функция представляется произведением волновой функции независимых частиц и функции, зависящей только от величины потенциала взаимодействия между электронами. Эта функция описывает эффекты электронной корреляции, и для ее определения получено обыкновенное линейное дифференциальное уравнение. Уравнение зависит от функций независимых частиц, и для этих функций получено обобщение уравнений Хартри—Фока, учитывающее электронную корреляцию. Расчет полной энергии двухэлектронных ионов показывает, что даже решение только обыкновенного дифференциального уравнения для функции независимых частиц, представленной функциями невзаимодействующих электронов, приводит к результатам, точность которых выше точности, достигаемой в теории Хартри—Фока.

**Ключевые слова:** электрон-электронные корреляции, энергии ионизации гелие-подобных ионов, обобщенные уравнения Хартри—Фока.

**ВВЕДЕНИЕ**

С момента написания многочастичного уравнения Шредингера возникла проблема его решения. Развитие вычислительной техники и разработка эффективных вычислительных алгоритмов обеспечили в последнее время значительный прогресс в этой области, однако считать проблему решенной до сих пор нельзя. Поиск новых подходов к решению проблемы остается актуальным как с практической, так и с познавательной точки зрения.

В настоящее время существуют два основных подхода к решению многочастичного уравнения Шредингера. Первое основано на приближении Хартри—Фока [1, 2] с последующим учетом межэлектронной корреляции с помощью теории возмущений либо конфигурационного взаимодействия. Второе исходит из теории функционала плотности, в котором обменное взаимодействие и электронная корреляция вводятся через функционал электронной плотности [3, 4]. В обоих методах приходится решать систему нелинейных одночастичных уравнений с использованием итерационной процедуры метода самосогласованного поля. Сходимость итерационного процесса для многоатомных систем не всегда оказывается достаточно быстрой, что ведет к удорожанию вычислений и ограничению размеров систем, поддающихся вычислению. Хотя в принципе последующие поправки к решению уравнений Хартри—Фока могут приблизить его к точному решению уравнения Шредингера как угодно близко, их вычисление очень трудоемко и ограничивается лишь малыми системами. Точность вычислений в методе функционала плотности ограничивается используемым приближенным функционалом для обменно-корреляционной энергии, точный вид которого неизвестен.

В настоящей работе предлагается новый подход к решению многочастичного уравнения Шредингера, в котором потенциал межэлектронного взаимодействия рассматривается как неза-

---

\* E-mail: tapilin@catalysis.ru

висимая переменная. Многочастичная волновая функция представляется произведением волновой функции независимых частиц  $\phi$  и функции  $\chi$ , зависящей только от величины потенциала взаимодействия. Именно эта функция описывает эффекты электронной корреляции, неучтенные в функции  $\phi$ . Усреднением многочастичного гамильтониана по поверхности постоянного потенциала взаимодействия получено обыкновенное линейное дифференциальное уравнение для определения функции  $\chi$ . В дополнение к этому получено обобщение уравнений Хартри—Фока для функции  $\phi$ . Работоспособность предложенной схемы опробована при решении уравнения Шредингера для ряда двухэлектронных ионов.

#### ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИИ $\chi$ И ОБОБЩЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ—ФОКА

Уравнение Шредингера для системы многих частиц может быть записано в виде

$$[H_0(\mathbf{r}) + v_{\text{int}}(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где

$$H_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2)$$

описывает движение невзаимодействующих частиц во внешнем поле с потенциалом  $V$ ,

$$v_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{p(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

есть потенциал взаимодействия между частицами. Здесь  $\mathbf{r}$  — вектор с компонентами  $\mathbf{r}_i$ ,  $i$  нумерует частицы,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Введенная здесь функция  $p$  есть величина, обратная величине потенциала взаимодействия, она однозначно характеризует этот потенциал. По смыслу это некоторое эффективное расстояние между электронами для данной величины потенциала. Представим волновую функцию многочастичной системы в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})\chi(p). \quad (4)$$

Функция  $\phi$  предполагается произведением одночастичных функций  $\phi_i$ , симметризованным относительно перестановки частиц в соответствии с полным спином системы [5]. Потребуем, чтобы  $\chi$  минимизировала для предварительно заданной функции  $\phi$  величину функционала

$$E = \langle \Psi | H_0 + v_{\text{int}} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle. \quad (5)$$

Это приводит к следующему уравнению для  $\chi$ :

$$-\frac{1}{2}t(p)\frac{d^2\chi(p)}{dp^2} - u(p)\frac{d\chi(p)}{dp} + (h(p) + 1/p)\chi(p) = E\chi(p), \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} t(p) &= s^{-1}(p) \int_{S(p)} d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \sum_i (\nabla_i p)^2, \\ u(p) &= s^{-1}(p) \int_{S(p)} d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) \sum_i \nabla_i^2 p + \sum_i \nabla_i \phi(\mathbf{r}) \nabla_i p \right], \\ h(p) &= s^{-1}(p) \int_{S(p)} d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) H_0 \phi(\mathbf{r}), \\ s(p) &= \int_{S(p)} d\mathbf{r} \phi^*(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (7)$$

и интегрирование выполняется по поверхности постоянного потенциала взаимодействия. Уравнение (6) является обыкновенным линейным дифференциальным уравнением. Граничные условия к нему следуют из ограниченности волновой функции (4) во всем пространстве. Член  $h(p)$  в (6) описывает вклад  $H_0$  в полную энергию, когда система находится в состоянии  $\phi$ . Если  $\phi$  к тому же является собственной функцией  $H_0$  с собственным значением  $\varepsilon$ , то  $h$  не зависит от  $p$  и равняется  $\varepsilon$ . Для невзаимодействующих частиц член  $1/p$  в (6) отсутствует, и решением этого

уравнения является константа, при этом  $E = \varepsilon$ . Для взаимодействующих частиц  $\chi$  может быть константой только в случае, когда  $\phi$  было бы точным решением уравнения Шредингера. Зависимость  $\chi$  от величины потенциала взаимодействия  $p$ , определяемого в свою очередь положением частиц в пространстве, вводит в их движение эффекты корреляции, отсутствующие в  $\phi$ .

Уравнение (6) было получено минимизацией функционала энергии при заданной функции  $\phi$ . Однако можно считать заданной функцию  $\chi$  и минимизировать функционал (5) относительно  $\phi$ . В результате получим следующую систему уравнений:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}_1) + \sum_{jk} \tau_{ik}^{-1} [u_{kj}(\mathbf{r}_1) \nabla_1 \phi_j(\mathbf{r}_1) + v_{kj}^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_1)] = E \phi_i(\mathbf{r}_1), \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} v_{ij}^{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) &= \left\langle \phi_i \left| \frac{\chi^* \chi}{p} + \sum_k \chi^* \left[ (\nabla_k p)^2 \frac{d^2 \chi}{dp^2} + \nabla_k^2 p \frac{d\chi}{dp} \right] \right| \phi_j \right\rangle_1, \\ \tau_{ij}(\mathbf{r}_1) &= \langle \phi_i | \chi^* \chi | \phi_j \rangle_1, \\ u_{ij}(\mathbf{r}_1) &= \left\langle \phi_i \left| \sum_k \chi^* \nabla_k p \frac{d\chi}{dp} \right| \phi_j \right\rangle_1 \end{aligned} \quad (9)$$

и  $\tau^{-1}$  есть матрица, обратная  $\tau$ . Интегрирование в (9) выполняется по координатам всех частиц, за исключением частицы 1. Функция  $\phi_i$  обозначает функцию  $\phi$ , в которой  $\phi_i$  заменена единицей. Уравнения (8) являются обобщением обычных уравнений Хартри—Фока. Отличия возникают из-за того, что минимизация функционала энергии проводилась с весовой функцией  $\chi$ . Это ведет к появлению недиагональных элементов в матрице  $\tau$  и замене кулоновского взаимодействия между электронами на эффективное, описываемое функцией  $v^{\text{eff}}$ . Через эту замену в стандартные уравнения Хартри—Фока включается электрон-электронная корреляция. При  $\chi \equiv 1$  уравнения (8) переходят в стандартные уравнения Хартри—Фока.

Решать уравнения (6), (8) следует совместно, стартовав, например, с решения уравнения (6), полученного для функций невзаимодействующих электронов. Полученная при этом функция  $\chi$  используется в обобщенных уравнениях Хартри—Фока (8), решения которых используются в свою очередь для построения нового уравнения (6), и т.д. Однако начинать можно и с решения уравнений (8) с  $\chi \equiv 1$ , т.е. с решения стандартных уравнений Хартри—Фока, с последующим использованием полученных решений для построения уравнений (6).

При фиксированном значении  $p$  волновая функция (4) описывает движение независимых электронов по поверхности постоянного потенциала взаимодействия. Силы взаимодействия действуют перпендикулярно к этой поверхности и не могут изменить независимого движения электронов на ней. Однако полученное при этом перпендикулярное к поверхности ускорение может оказаться неперпендикулярным для другой поверхности постоянного потенциала взаимодействия, что ведет к появлению тангенциальных составляющих ускорения и изменения независимого движения частиц. Именно из этого обстоятельства следует, что представление волновой функции многих частиц в виде (4) не может быть точным и, следовательно, корреляционные эффекты в такой волновой функции учтены не полностью. Последующее уточнение волновой функции возможно, если представить волновую функцию в виде

$$\Psi = \sum_n a_n \psi_n, \quad (10)$$

где функции  $\psi_n$  имеют вид (4) и получены для разных функций  $\phi_n$ , описывающих разные электронные состояния (конфигурации) в системе независимых частиц. Представление (10) не эквивалентно обычному представлению конфигурационного взаимодействия, поскольку в отличие от последнего функции  $\phi_n$  уже содержат корреляцию. Это позволяет надеяться, что сходимость (10) к точной волновой функции будет быстрее, чем в стандартном методе конфигурационного взаимодействия.

### ИНТЕГРИРОВАНИЕ ПО ПОВЕРХНОСТИ ПОСТОЯННОГО ПОТЕНЦИАЛА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрим один из возможных способов построения поверхности постоянного потенциала взаимодействия. Введем обозначение для величины потенциала, действующего на частицу  $n$  со стороны остальных  $n - 1$  частиц,

$$\frac{1}{q_n} = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{r_{in}}, \quad (11)$$

и представим потенциал взаимодействия  $n$  частиц как сумму потенциалов взаимодействия  $n - 1$  частицы и взаимодействия  $n$ -й частицы с остальными:

$$\frac{1}{p_n} = \frac{1}{p_{n-1}} + \frac{1}{q_n}. \quad (12)$$

Интегрирование по поверхности постоянного потенциала взаимодействия  $S(p_n)$  для  $n$  частиц можно представить в рекуррентной форме

$$\int_{S(p_n)} d\mathbf{R} = \int_{S(p_{n-1}^{\min})}^{S(p_{n-1}^{\max})} d\mathbf{R}_{n-1} \int_{S(q_n)} d\mathbf{r}_n, \quad (13)$$

где  $d\mathbf{R}_n = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$ . Для данного положения  $n - 1$  частицы  $\mathbf{R}_{n-1} = \{\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_{n-1}\}$  интегрирование по  $\mathbf{r}_n$  выполняется по определяемой выражением (12) поверхности в трехмерном пространстве. Выражение (12) может быть разрешено относительно  $r_n$ ,  $\theta_n$ ,  $\varphi_n$  вводом для частиц сферических координат  $r_i$ ,  $\theta_i$ ,  $\varphi_i$ . Очевидно,  $p_{n-1}^{\min} = p_n$ , когда  $q_n = 0$ , это значит, что частица  $n$  находится на бесконечности. Величина  $p_{n-1}^{\max} = p_n$  может быть получена, если ограничить интегрирование по  $S(p_n)$  неприводимой частью поверхности постоянного потенциала взаимодействия, определяемой из условия тождественности частиц. Очевидно, нумерацией частиц всегда можно удовлетворить условию

$$\sum_i^n \frac{1}{r_{il}} \leq \sum_i^n \frac{1}{r_{ik}}, \quad \text{если } l < k. \quad (14)$$

Поэтому достаточно проводить интегрирование только по части пространства, удовлетворяющей условию (14).

В качестве примера построения поверхности постоянного потенциала взаимодействия рассмотрим подробно систему из двух и трех частиц. Для системы из двух частиц будем иметь

$$\int_{S(p)} d\mathbf{R}_2 = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^\infty \delta(r_{12} - p) r_{12}^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2. \quad (15)$$

Здесь интегрирование по координатам первой частицы не ограничено и проводится по полному пространству. Интегрирование же по координатам второй частицы при заданном  $\mathbf{r}_1$  выполняется по сфере радиуса  $r_{12} = p$  вокруг первой частицы. Для системы из трех частиц условие (14) сводится к

$$p \leq r_{12} \leq r_{13} \leq r_{23}. \quad (16)$$

Для этой системы можно считать, что все три частицы лежат на одной плоскости, поэтому можно положить  $\varphi_1 = \varphi_2$ . Кроме того, ось  $z$  координатной системы можно направить в точку  $\mathbf{r}_2$ , положив  $\theta_2 = 0$ . Для заданных величин  $r_{12}$  и  $r_{13}$  величина  $r_{23}$  зависит от  $\theta_3$  и, принимая во внимание (16), находится в пределах  $r_{13} \leq r_{23} \leq r_{13} + r_{12}$ . Это значит, что  $\pi/3 \leq \theta_3 \leq \pi$ . Для  $\theta_3$  можно получить выражение

$$\theta_3 = \arccos(t_{13}) = \arccos \left[ \frac{\rho_{12}^2 + \rho_{13}^2}{2\rho_{12}\rho_{13}} - \frac{\rho_{12}\rho_{13}}{2(\rho_{12}\rho_{13} - \rho_{12} - \rho_{13})^2} \right], \quad (17)$$

где  $\rho_{ij} = r_{ij}/p$ . Из (16) также следует, что  $r_{13}^{\min} \leq r_{12} \leq 3p$ , и

$$r_{13}^{\min} = \frac{3 - \rho_{12} + \sqrt{4 + (\rho_{12} - 1)^2}}{2(\rho_{12} - 1)} r_{12} \leq r_{13} \leq \frac{2}{\rho_{12} - 1} r_{12} = r_{13}^{\max}. \quad (18)$$

В результате получаем для интегрирования по поверхности постоянного потенциала взаимодействия в случае системы из трех частиц выражение

$$\int_{S(p)} d\mathbf{R}_3 = \int_{S(p)} d\mathbf{R}_2 \int_{r_{13}^{\min}}^{r_{13}^{\max}} r_{13}^2 dr_{13} \int_{\pi/3}^{\pi} \delta(\theta_3 - \arccos(t_{13})) \sin \theta_3 d\theta_3 \int_0^{2\pi} d\varphi_3. \quad (19)$$

Если для двух частиц при заданном положении первой интегрирование по поверхности постоянного потенциала взаимодействия сводилось к интегрированию по сфере, то в системе из трех частиц при заданном положении двух интегрирование производится по некоторой окружности. Для систем из четырех и более частиц при заданном положении частицы  $n - 1$  интегрирование сводится уже к суммированию по отдельным точкам пространства. Это весьма существенное обстоятельство делает рост вычислительных затрат с ростом числа частиц в системе гораздо медленнее ожидаемого исходя из роста размерности координатного пространства.

### РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА ДЛЯ ГЕЛИЕПОДОБНЫХ ИОНОВ

В качестве примера использования предложенного метода мы рассчитали энергии основного состояния гелиеподобных ионов от  $\text{H}^-$  до  $\text{C}^{4+}$ . Эти энергии были рассчитаны Хиллерасом с высокой точностью численным решением непосредственно уравнения Шредингера и приведены в [ 6 ] вместе с экспериментальными данными.

Для состояния  $^1S_0$  системы из двух электронов волновую функцию независимых частиц представим в виде

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp(-Z_{\text{eff}}(r_1 + r_2)), \quad (20)$$

т.е. в виде произведения двух сферически-симметричных функций, являющихся решениями одночастичного уравнения Шредингера для электрона в кулоновском поле атомного ядра с зарядом  $Z_{\text{eff}}$ . Для такой функции интегрирование выражений (7) может быть выполнено аналитически, и в результате уравнение (6) запишется в виде

$$-\frac{d^2\chi(p)}{dp^2} - \frac{p^3(1 + 2Z_{\text{eff}}p)}{12Z_{\text{eff}}} \frac{d\chi(p)}{dp} - \frac{p^2(12Z - 9Z_{\text{eff}} + p(24ZZ_{\text{eff}} - 18Z_{\text{eff}}^2 + 4Z_{\text{eff}}^3p))}{48Z_{\text{eff}}^2} \chi(p) = E\chi(p), \quad (21)$$

где  $Z$  обозначает истинный заряд атомного ядра. Это уравнение может быть решено аналитически в асимптотических пределах: при  $p \rightarrow 0$  и  $p \rightarrow \infty$ . Ограниченными по величине асимптотическими решениями будут

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow 0} \chi(p) &\rightarrow \exp(-p/2), \\ \lim_{p \rightarrow \infty} \chi(p) &\rightarrow \exp[(-Z_{\text{eff}} - \sqrt{Z_{\text{eff}}^2 - E})p]. \end{aligned} \quad (22)$$

При численном решении уравнения (21) дифференциальные операторы были заменены их конечно-разностными выражениями. Решение (21) искали в виде

$$\chi(p) = \lim_{t \rightarrow \infty} \chi(p, t) \exp(-Et), \quad (23)$$

где  $\chi(p, t)$  является решением нестационарного уравнения, полученного из (21) заменой правой части на  $d\chi(p, t)/dt$ , а  $E = d\ln\chi(p, t)/dt$ . Выражение (23) следует из того, что решение нестационарного уравнения представимо в виде

$$\chi(p, t) = \sum_i \chi_i(p) \exp(-E_i t), \quad (24)$$

где  $i$  нумерует собственные векторы стационарного уравнения (21). При  $t \rightarrow \infty$  (24) стремится к наиболее медленно убывающему члену, соответствующему наименьшему  $E_i$ . Нестационарное уравнение аппроксимировали конечно-разностным уравнением

$$A_i \chi_{i-1}(t + \Delta t) + B_i \chi_i(t + \Delta t) + C_i \chi_{i+1}(t + \Delta t) = f_i, \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} A_i &= (-1/\Delta p - a_i/2)\Delta t/\Delta p, \\ B_i &= 1 + \Delta t(2/\Delta p^2 + b_i), \\ C_i &= (-1/\Delta p + a_i/2)\Delta t/\Delta p, \\ f_i &= \chi_i(t). \end{aligned} \quad (26)$$

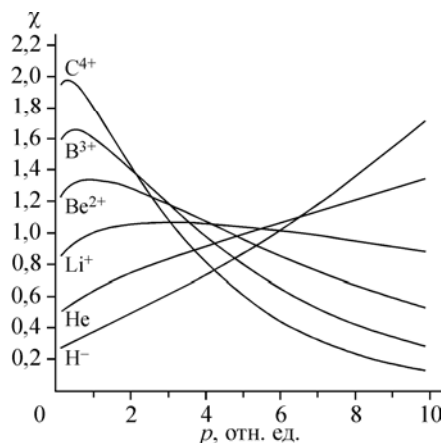
Уравнение (25) решали методом прогонки [7], формулы которой имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_i &= X_i \chi_{i+1} + Y_i, \\ X_i &= -\frac{C_i}{B_i + A_i X_{i-1}}, \\ Y_i &= -\frac{f_i - A_i Y_{i-1}}{B_i + A_i X_{i-1}} \end{aligned} \quad (27)$$

с граничными условиями  $X_0 = \exp(-p_0/2)$  и  $u_{n+1} = Y_n \exp[(-Z_{\text{eff}} - \sqrt{Z_{\text{eff}}^2 - E})\Delta p] - X_n$ . Уравнение (25) решали в интервале  $\Delta p \leq p \leq 10$  и  $\Delta p = 0,01$ . Увеличение интервала и уменьшение  $\Delta p$  не меняют приведенных ниже результатов. Величина  $\Delta t$  более существенна. Поскольку энергия представляется логарифмической производной волновой функции по времени, для более точного вычисления производной требуются достаточно малые  $\Delta t$ , однако уменьшение  $\Delta t$  замедляет сходимость итерационного процесса по времени. Поэтому расчеты начинали при достаточно большом значении  $\Delta t = 10^{-3}$ , а по мере достижения сходимости  $\Delta t$  постепенно уменьшалось до  $10^{-6}$ . Это гарантировало правильность всех приведенных ниже значащих цифр для энергии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Решения уравнения (21) приведены на рисунке. Функции  $\chi$  для  $\text{H}^-$  и  $\text{He}$  монотонно возрастают с увеличением расстояния между электронами. Таким образом, эти функции повышают вероятность нахождения электронов, описываемую функцией независимых частиц тем в большей степени, чем больше расстояние между электронами. Это ожидаемое проявление корреляции в движении электронов. Однако по мере увеличения заряда ядра у функций  $\chi$  появляется максимум, положение которого сдвигается в сторону меньших  $p$  с ростом величины заряда, а следовательно, с ростом локализации электронов вокруг ядра. Ожидаемое проявление эффекта корреляции наблюдается только на межэлектронных расстояниях до максимума функции.



За максимумом функции проявляется обратный эффект, когда корреляция уменьшает вероятность нахождения электронов с ростом расстояния между ними, описываемую функцией независимых частиц. Поскольку уравнение (21), кроме межэлектронного взаимодействия, содержит еще и кинетическую энергию электронов и зависит от функции независимых частиц, такое немонотонное поведение функции  $\chi$  определяется суммарным эффектом всех этих составляющих.

В таблице приведены вычисленные энергии ионизации ряда гелиеподобных ионов. Там же приведены энергии

Решения уравнения (21) для гелиеподобных ионов

Энергии ионизации двухэлектронных ионов (в атомных единицах)

Ион	$Z_{\text{eff}}$	Рассчитанные энергии				Эксперимент
		$E_1$	$E_{\text{HF}}$	Уравнение (21)		
				$E_Z$	$E_{Z_{\text{eff}}}$	
H <sup>-</sup>	0,85	-0,125	-0,027	-0,0016	0,0093	0,0264
He	1,85	0,750	0,848	0,8794	0,8913	0,9035
Li <sup>+</sup>	2,85	2,625	2,723	2,7566	2,7689	2,7798
Be <sup>2+</sup>	3,85	5,500	5,598	5,6327	5,6452	5,6560
B <sup>3+</sup>	4,85	9,375	9,473	9,5075	9,5320	9,5320
C <sup>4+</sup>	5,85	14,250	14,348	14,3799	14,3914	14,4070

ионизации, полученные из функций независимых частиц в первом порядке теории возмущений,  $E_1 = -Z^2 + 5Z/8$ ; энергии ионизации, рассчитанные из уравнений Хартри—Фока (в нашем случае уравнения Хартри—Фока и Хартри совпадают)  $E_{\text{HF}} = -(Z_{\text{eff}}^{\text{HF}})^2 = (Z - 5/16)^2$  [ 5 ]; энергии ионизации, полученные решением уравнений (21). Решения уравнений (21) приведены для двух различных функций  $\phi$ :  $E_Z$  относится к функции  $\phi$ , являющейся произведением функций невзаимодействующих электронов в поле атомного ядра с зарядом  $Z$ , и  $E_{Z_{\text{eff}}}$  для произведения функций с  $Z_{\text{eff}}$ , выбранным из минимума энергии. Значения  $Z_{\text{eff}}$  также приведены в таблице. Заметим, что  $Z_{\text{eff}} > Z_{\text{eff}}^{\text{HF}}$ , т.е. корреляция приводит к увеличению эффективного заряда ядра по сравнению с полученным в теории Хартри—Фока. Как видно из таблицы,  $E_{Z_{\text{eff}}} > E_Z > E_{\text{HF}} > E_1$ . Таким образом, даже используя в (20) волновые функции невзаимодействующих электронов, решая (21), мы получаем результаты, более близкие к экспериментальным, чем решая уравнения Хартри—Фока. Однако, поскольку при решении уравнений Хартри—Фока вид решения был ограничен формой (20), величина  $E_{\text{HF}}$  не является хартри-фовским пределом. Этот предел был вычислен для He в [ 8 ] и равняется 0,863 ат. ед. Отсюда следует, что по крайней мере для He оба значения, полученные с (21), превосходят хартри-фовский предел. Вместе с тем отрицательное значение  $E_Z$  для H<sup>-</sup> означает, что в приближении, исходящем из функции невзаимодействующих электронов, как и в приближении Хартри—Фока, не удастся получить положительного сродства атома водорода к электрону. Положительное сродство к электрону для H получается лишь тогда, когда в (20) используются функции для экранированного потенциала ядра, что получается, когда уравнение (21) решается совместно с обобщенным уравнением Хартри—Фока (8).

### ВЫВОДЫ

В работе получено линейное одномерное дифференциальное уравнение для функции, описывающей корреляцию в многоэлектронной системе, и дано обобщение уравнений Хартри—Фока, позволяющее учесть корреляцию. Полученные уравнения предполагают их совместное решение, однако решение лишь одного обыкновенного дифференциального уравнения для рассчитанных в работе двухэлектронных ионов дает более точное значение полной энергии, нежели теория Хартри—Фока.

Основные вычислительные затраты в предложенном методе приходятся на интегрирование по поверхности постоянного потенциала взаимодействия и дальнейшее развитие теории и ее практического применения связано с методами численного построения этой поверхности. Число электронов в системе, которое можно рассматривать в рамках предложенной теории, ограничивается имеющимися вычислительными ресурсами и эффективностью вычислительных алгоритмов. Поэтому выглядит перспективным развитие теории, в которой лишь часть электронов рассматривается в рамках предложенного, а взаимодействие этой части с остальной описывается в рамках усредненного поля с помощью уравнений Хартри—Фока.

Работа поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом Сибирского и Уральского отделений (проект № 74).

*СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ*

1. *Hartree D.R.* // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1928. – **24**. – P. 89 – 110, 111 – 124, 426 – 441.
2. *Fock V.* // Zs. Phys. – 1930. – **61**. – P. 126 – 142.
3. *Hohenberg P., Kohn W.* // Phys. Rev. B. – 1964. – **136**. – P. 864 – 871.
4. *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. A. – 1965. – **140**. – P. 1133 – 1138.
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. – М.: Физматгиз, 1963.
6. *Гомбаи П.* Проблема многих частиц в квантовой механике. – М.: Изд-во иностр. лит., 1953.
7. *Годунов С.К., Рябенский В.С.* Разностные схемы. – М.: Наука, 1977.
8. *Bethe H.A., Salpeter E.E.* Quantum Mechanics of one- and two-electron atoms. – Berlin: Springer-Verlag, 1957.