

15 14  
14

Академия наук СССР  
Журнал экспериментальной и теоретической  
физики  
Том 36, вып. 3, 1959 г.

Ю. Н. Демков, А. М. Ермолаев

РАЗЛОЖЕНИЕ ФОКА ДЛЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМЫ  
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

## РАЗЛОЖЕНИЕ ФОКА ДЛЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ СИСТЕМЫ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Ю. Н. Демков, А. М. Ермолаев

Метод, с помощью которого Фок [1] исследовал волновую функцию  $^1S$ -состояния гелия, обобщается на произвольные системы заряженных частиц и на состояния любой симметрии.

В 1954 г. Фок [1] установил, что волновая функция  $^1S$ -состояния гелия и гелиеподобных ионов может быть разложена в двойной ряд по целым степеням  $r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$  и  $\ln r$ , где  $r_1$  и  $r_2$  — расстояния первого и второго электронов от ядра. При этом был также указан метод последовательного определения коэффициентов разложения, которые являются однородными функциями нулевого порядка от декартовых координат электронов (если начало координат поместить в ядре). Мы покажем, что разложение такого типа, которое мы будем называть разложением Фока, носит весьма общий характер и справедливо для любых систем, состоящих из любого числа заряженных частиц, причем на симметрию волновой функции также не нужно налагать никаких ограничений.

В качестве примера рассмотрим  $N$ -электронный атом (обобщение полученных результатов на более сложные системы не представляет труда и обсуждается ниже). Уравнение Шредингера для волновой функции стационарного состояния в атомных единицах имеет тогда вид

$$H\psi = \left[ -\frac{1}{2} \Delta_{3N} + U(x_1, x_2, \dots, x_{3N}) \right] \psi = E\psi. \quad (1)$$

Здесь  $x_1, \dots, x_{3N}$  — декартовы координаты электронов,  $\Delta_{3N}$  — оператор Лапласа в конфигурационном пространстве  $3N$  измерений, а потенциальная энергия  $U$  включает в себя кулоновское взаимодействие электронов с ядром и электронов между собой и является однородной функцией координат порядка  $-1$ . Введем сферические координаты в конфигурационном пространстве. Тогда уравнение (1) примет вид

$$\left[ \frac{1}{r^{3N-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{3N-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Delta_{3N}^* \right] \psi + \frac{2V}{r} \psi = 2E\psi, \quad (2)$$

где  $r = (x_1^2 + \dots + x_{3N}^2)^{1/2}$ ,  $\Delta_{3N}^*$  — оператор Лапласа на сфере в пространстве  $3N$  измерений, а  $V$  — некоторая функция от  $3N - 1$  сферических углов.

Будем искать решение этого уравнения в виде ряда

$$\psi = \sum_n \sum_p a_{np} r^n (\ln r)^p, \quad (3)$$

где  $a_{np}$  — некоторые функции сферических углов, которые надлежит определить, а показатели  $n$  и  $p$  могут принимать только целые значения. Подставляя это разложение в уравнение (2), получаем систему уравнений для  $a_{np}$ :

$$\begin{aligned} & \Delta_{3N}^* a_{np} + n(n + 3N - 2) a_{np} = \\ & = -(p+1)(2n + 3N - 2) a_{n, p+1} - (p+1)(p+2) a_{n, p+2} + 2V a_{n-1, p} - 2E a_{n-2, p}. \end{aligned} \quad (4)$$



Дальнейшее исследование этой системы мы будем проводить по методу, который был предложен Фоком для атома гелия, и поэтому не будем излагать деталей всех рассуждений.

Отметим прежде всего, что стоящий в левой части множитель  $n(n+3N-2)$  является как раз собственным значением оператора  $\Delta_{3N}^*$ . Если заменить правую часть уравнения (4) нулем, то его решением будет линейная комбинация обобщенных сферических функций  $\Phi_n$  порядка  $n$  на сфере в пространстве  $3N$  измерений (мы будем называть их в дальнейшем просто сферическими функциями). С точностью до такой же линейной комбинации определяется, очевидно, и решение уравнения (4), однако решение существует в том и только в том случае, если правая часть уравнения ортогональна ко всем сферическим функциям порядка  $n^1$ .

Другой важной особенностью системы (4) является то, что в правую часть уравнения для коэффициентов  $a_{np}$  входят коэффициенты  $a$ , у которых либо первый индекс меньше, чем  $n$ , либо второй индекс больше, чем  $p$ . Отсюда следует, что если известны коэффициенты  $a_{np}$  для достаточно малых  $n$  и достаточно больших  $p$ , то, вследствие «треугольности» системы, мы можем определить последовательно  $a_{np}$  для любых  $n$  и  $p$ . Удовлетворить этим условиям можно, если, во-первых, потребовать, чтобы все члены ряда (3) были конечны при  $r=0$ . Для этого нужно положить равными нулю все  $a_{np}$  при  $n < 0$  и все  $a_{0p}$  при  $p > 0$ . Во-вторых, нужно потребовать, чтобы для любого фиксированного  $n$ , но при достаточно больших  $p$  коэффициенты  $a_{np}$  обращались в нуль. Это условие необходимо для того, чтобы разложение было однозначным.

После этого мы можем решать систему (4) последовательно для  $n = 0, 1, 2, \dots$  и при каждом фиксированном  $n$  — последовательно, начиная с наибольшего  $p$ , для которого коэффициент  $a_{np}$  еще отличен от нуля. Полагая  $n = p = 0$ , получаем  $a_{00} = \text{const}$ . Пусть, далее,  $a_{1,p+1}, a_{1,p+2}, \dots$  равны нулю, тогда, решая последовательно уравнения для  $a_{1,p}, a_{1,p-1}, \dots, a_{10}$  и удовлетворяя условиям ортогональности, получаем  $a_{1,p} = a_{1,p-1} = \dots = a_{12} = 0$ , коэффициент  $a_{11}$  определяется однозначно, а  $a_{10}$  — с точностью до линейной комбинации сферических функций первого порядка. Решая далее уравнение (4) для  $n = 2, 3, \dots$ , получаем разложение

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^n a_{np} r^n (\ln r)^p, \quad (5)$$

причем коэффициенты  $a_{n0}$  определяются с точностью до линейной комбинации сферических функций порядка  $n$ , а все остальные коэффициенты — однозначно. Все  $a_{np}$  при  $p < 0$  исчезают благодаря наличию множителей  $p+1$  и  $(p+1)(p+2)$  в правой части уравнения (4) соответственно при коэффициентах  $a_{n,p+1}$  и  $a_{n,p+2}$ . Такой вид имеет разложение Фока для волновой функции, если не налагать никаких условий симметрии на потенциальную энергию  $U$ .

Далее можно учесть тот факт, что оператор энергии инвариантен относительно инверсии (т. е. изменения знака всех координат), и, следовательно, решения уравнения (1) должны быть либо четными, либо нечетными. Тогда, в ряде случаев, четность правой части уравнений (4) и сферических функций порядка  $n$  будет различной, условие ортогональности будет выполняться автоматически, и некоторые коэффициенты  $a_{np}$  обратятся в нуль. Кроме того, учтем, что несколько первых членов разложения с  $n=0, 1, \dots, k-1$  могут быть равны нулю. Благодаря этому обращается в нуль еще ряд коэффициентов  $a_{np}$ , и мы получаем разложение

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{[n/2]} a_{n+k,p} r^{n+k} (\ln r)^p, \quad (6)$$

<sup>1</sup> Функция  $V$  в правой части уравнения (4) содержит особенности, однако эти особенности являются слабыми и не влияют на конечность и непрерывность коэффициентов  $a_{np}$ .



в котором неоднозначно определяются лишь коэффициенты  $a_{k,0}, a_{k+2,0}, \dots$  соответственно с точностью до линейной комбинации сферических функций порядка  $k, k+2, \dots$ . Четность функции (6) совпадает с четностью числа  $k$ , которое может принимать значения  $0, 1, 2, \dots$ . Если  $k > 0$ , то волновая функция  $\psi$  обращается в нуль при  $r = 0$ . Разложение именно такого типа для двухэлектронной системы и при  $k = 0$  было получено в работе [1]. Сравнивая рассматриваемые здесь точные функции с приближенными функциями, полученными по методу разделения переменных, легко убедиться, что число  $k$  равно сумме азимутальных квантовых чисел всех электронов.

Решение уравнения (1) в форме (4) получается неоднозначным. При каждом фиксированном  $n$  остаются произвольными коэффициенты при членах  $r^n \Phi_{n\dots}$ , где  $\Phi_{n\dots}$  — совокупность сферических функций порядка  $n$ . Такая же неоднозначность получается и при решении уравнения Лапласа в  $3N$ -мерном пространстве — ее характер определяется только дифференциальной частью оператора и не связан с явным видом потенциальной энергии  $U$ . В нашем случае, так же как и для уравнения Лапласа, эта неоднозначность устраняется путем наложения граничных условий, т. е. заданием асимптотического вида  $\psi$  при  $r \rightarrow \infty$ .

В нашем рассмотрении не учтена еще сферическая симметрия задачи (в обычном трехмерном пространстве). Благодаря этой симметрии мы можем искать общую собственную функцию  $\psi$  оператора энергии  $H$  и оператора квадрата полного момента количества движения  $\mathbf{m}^2$ . Тогда зависимость коэффициентов  $a_{np}$  от тех углов, которые характеризуют одновременное вращение всех  $N$  электронов вокруг ядра, может быть исследована независимо от явного вида оператора  $H$  для каждого из собственных значений оператора  $\mathbf{m}^2$ . Например, для  $S$ -состояний функция  $\psi$  вообще не зависит от этих углов и, таким образом, число аргументов у  $a_{np}$  уменьшается на три. Для случая  $N = 2$ , исследованного Фоком,  $a_{np}$  зависят лишь от двух параметров: угла  $\theta$  между радиусами-векторами обоих электронов и отношения длин этих векторов  $r_1/r_2$ . Легко убедиться, что если в уравнениях (2), (3) перейти к переменным  $R = r^2, \theta, \alpha = 2 \arctg(r_1/r_2)$ , то мы получим уравнения Фока (3.10) работы [1]<sup>2</sup>.

Если в операторе энергии  $H$  отбросить потенциальную энергию взаимодействия между электронами, то переменные разделяются, задача может быть решена точно, волновые функции можно разложить по целым степеням  $r$  и, таким образом, логарифмические члены в разложении (3) должны отсутствовать. Действительно, нетрудно показать, что в этом частном случае выражение  $2Va_{n-1,p} - 2Ea_{n-2,p}$  ортогонально ко всем сферическим функциям порядка  $n$ , откуда следует, что все коэффициенты  $a_{np}$  с  $p > 0$  обращаются в нуль.

До сих пор мы предполагали, что потенциальная энергия  $U = U_{-1}$  является однородной функцией порядка  $-1$ . Однако, если допустить, что функция  $U$  может быть представлена в виде ряда

$$U = U_{-1} + U_0 + U_1 + \dots = r^{-1} V_{-1} + V_0 + rV_1 + \dots, \quad (7)$$

где  $U_i$  — однородные функции порядка  $i$ , а функции  $V_i$  зависят только от сферических углов, то в правой части уравнения (4) член  $2Va_{n-1,p}$  нужно заменить выражением

$$2(V_{-1} a_{n-1,p} + V_0 a_{n-2,p} + V_1 a_{n-3,p} + \dots), \quad (8)$$

при этом все особенности системы (4) сохраняются, и решение может быть получено тем же путем в форме (5). Отсюда видно, что разложение (5) остается справедливым для потенциальной энергии весьма общего вида, в част-

<sup>2</sup> В формулы (3.09) и (3.10) работы [1] следует внести исправления: во втором члене правой части уравнения (3.09) добавить множитель  $k$ , а в первом члене правой части уравнения (3.10) добавить множитель  $k+1$ .



ности, например, при наличии внешнего электрического поля или при смещении начала координат из ядра в произвольную точку пространства.

Очевидно также, что аналогичные рассуждения применимы к уравнению типа (1), если в нем вместо оператора Лапласа стоит дифференциальный оператор с постоянными коэффициентами, который может быть переведен в оператор Лапласа линейным преобразованием координат. Это, например, имеет место для квантовой системы из заряженных частиц с различными массами. В этом случае роль параметра  $r$  играет величина

$$(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 + \dots + m_N r_N^2)^{1/2}. \quad (9)$$

Эта же самая величина, как известно, широко используется при классическом рассмотрении задачи многих тел.

Таким образом, разложение Фока оказывается справедливым для довольно широкого класса уравнений в частных производных. Оно является обобщением известного разложения решений обыкновенных дифференциальных уравнений в окрестности регулярной особой точки, которое содержит логарифм только в первой степени.

Учитывать разложение Фока для волновой функции многоэлектронных систем, необходимо, очевидно, в тех случаях, когда функции вычисляются с большой степенью точности, например для двухэлектронных систем по методу Ритца в высоком приближении. Опыт многочисленных расчетов [2,3] показывает, что если пробные функции не учитывают поведения волновой функции вблизи ядра, то чрезвычайно трудно достигнуть точности, требуемой для сравнения с опытом релятивистских и радиационных поправок.

В некоторых случаях матричные элементы особенно сильно зависят от поведения волновой функции вблизи ядра, и тогда учет разложения Фока особенно необходим. Так, например, обстоит дело при вычислении матричных элементов оператора  $H^2$ , и именно поэтому оценка снизу для энергии основного состояния гелия в работах [3,4] значительно хуже, чем аналогичная оценка сверху по методу Ритца. Очевидно также, что поведение волновой функции вблизи ядра существенно при расчетах взаимодействия электронной оболочки с ядром.

Поэтому следует ожидать, что разложение Фока, учитывающее поведение волновой функции в этой важной области, найдет применение в самых разнообразных атомных расчетах.

Подробное исследование решения системы уравнений (4), связь разложения Фока с другими типами разложения волновой функции гелия, возможные обобщения этого разложения, а также некоторые другие вопросы будут изложены в статье А. М. Ермолаева, которая будет послана в журнал «Вестник Ленинградского университета».

В заключение благодарим акад. В. А. Фока за ценные советы.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
22 сентября 1958 г.

#### Литература

- [1] В. А. Фок. Изв. АН СССР, серия физич., 18, 161, 1954.
- [2] S. Chandrasekhar, D. Elbert, G. Herzberg. Phys. Rev., 91, 1172, 1953. S. Chandrasekhar, G. Herzberg. Phys. Rev., 98, 1050, 1955. J. F. Hart, G. Herzberg. Phys. Rev., 106, 79, 1957.
- [3] T. Kinoshita. Phys. Rev., 105, 1490, 1957. Ю. Н. Демков, М. Г. Нейгауз, Р. В. Сенюков, Оптика и спектроскопия, 4, 709, 1958.
- [4] L. Willets, I. J. Cherry. Phys. Rev., 103, 113, 1956.

#### FOCK EXPANSION FOR THE WAVE FUNCTIONS OF A SYSTEM OF CHARGED PARTICLES

Yu. N. Demkov, A. M. Yermolayev

The method applied by Fock[1] for investigation of the wave function of the  $1^1S$ -state of helium is generalized for arbitrary systems of charged particles and for states of any symmetry.