УДК 539.18, 539.194

М. Я. Амусья

В. А. ФОК И УРАВНЕНИЕ ЕГО ИМЕНИ

Воспоминания. Настоящая статья принадлежит к жанру личных воспоминаний с существенной примесью обсуждения научных результатов.

Ряд причин побудили меня написать эти несколько страничек о Владимире Александровиче Фоке – одном из крупнейших физиков 20 века – и уравнении, носящем его имя. Сделать это – привилегия и обязанность. Действительно, я слушал его лекции, сдавал ему экзамен, получал важнейший отзыв от него на докторскую диссертацию, и, наконец, последнее, но не по значимости, – всю свою профессиональную жизнь решал и решаю, в основном, уравнения Хартри–Фока. Даже недавно законченная мною пара работ связана с тем, как влияет поправка Фока на асимптотическое поведение волновой функции электрона в атоме или многоатомном образовании.

С другой стороны, я пробыл в университете всего два года, аспирантом Фока не был и потому мои воспоминания носят неизбежно фрагментарный и очень личный характер... Заранее приношу извинение тем, чей опыт знакомства больше, а некоторые впечатления – существенно иные.

Начну с воспоминаний о давно ушедших университетских годах, а закончу изложением некоторых работ, связанных с приближением Хартри–Фока (ХФ). Для начала – ответ на два естественных вопроса. Осознавал ли я в 1956–1958 гг., когда посещал университет, масштаб Фока как учёного и личности? Несомненно, да. Думал ли о том, какое влияние сам он и созданный им метод окажет на мою научную судьбу? Насколько помню, нет. Моим кумиром и ролевой моделью был Я. И. Френкель, к моменту моего поступления в университет уже умерший.

О том, чтобы попытаться стать аспирантом Фока, я почему-то не задумывался. Возможно, мало видел его в университете, возможно, он казался мне уж очень старым в то время, или просто недосягаемым как великий учёный, полемизирующий открыто с самим Эйнштейном в рамках созданной тем общей теории относительности. Допускаю, что сыграл свою роль и тот факт, что в моём вынужденно позднем приёме в университет, он участия не принимал. Формальное приобщение к группе теоретиков состоялось как-то автоматически, после того, как Н. П. Пенкин, тогда замдекана, а, возможно, и декан, принял меня на физфак. В первый год учёбы лекций Фока у нас не было.

Моё знакомство с Фоком, притом одностороннее, состоялось в очень узком коридоре кафедры теоретической физики. Зрительно помню, как он, внушительный и полноватый, идёт вдоль коридора и все вынужденно, хотя, как понял заметно позднее, по существу правильно, почтительно уступают дорогу. С его приходом на кафедру даже у постороннего наблюдателя, каким я был тогда, не оставалось ни малейшего сомнения, «кто в доме хозяин». Я довольно регулярно посещал семинар Фока во время учёбы и какое-то время после окончания университета. Фок там был определённо хозяин и, помню, как меня удивило, когда своё несогласие с ним высказала молоденькая девушка, ещё к тому же севшая чуть ли не на первый ряд. Несколько позднее я узнал, что это была О. А. Ладыженская. Помню ещё одно резкое возражение Фоку, попытку быть равным соучастником семинара. Это сделал тогда молодой сотрудник Физтеха и недавний выпускник университета В. М. Шехтер.

Несколько раз столкнулся с удивившей меня манерой Фока задавать вопрос – не меняя формы, просто повторяя его вплоть до полного разъяснения. (Тогда я ещё удивлялся, что докладчика прерывают. Позднее школа Физтеха нацело устранила априорное желание дать ему хоть что-то сказать без помех.) Изначально такая манера меня раздражала, как говорящая о неспособности спрашивающего понять ответ или вникнуть в проблему. Но однажды, после третьего повтора вопроса стало ясно, что докладчик капитулировал. Оказалось, что это он не понимал проблемы, а я въявь увидел большого физика за работой, что встречалось в моей жизни всего несколько раз.

В память врезался и такой инцидент, увиденный случайно. Придя на кафедру, Фок узнал, что один из её сотрудников, кандидат наук, ныне широко известный теоретик, принял кандидатский экзамен по физике. «Кто Вам разрешил принять экзамен?» – последовал внятный вопрос, который повторялся, абсолютно игнорируя объяснения и оправдания. Я обратил внимание, что замечание было сделано прилюдно. (Это мягко сказано. Точнее – «общая» комната кафедры, в которой не проводили семинары и откуда дверь вела в кабинет Фока, обычно была полна народу.) Он не увёл отчитываемого сотрудника в кабинет, а ждал ответ на свой вопрос, стоя в центре общей комнаты. Всё меня удивляло, но я понял, что здесь есть чёткая табель о рангах, есть тот, кто может разрешать (или запрещать), и у кого надлежит спрашивать. С другим проявлением этого факта я столкнулся, когда представил докторскую диссертацию, о чём расскажу чуть ниже.

Помню рассказ Фока о его беседах и встречах с Э. Теллером, известным широкой публике как «отец американской водородной бомбы». Тогда не знал, что усилиями либеральной профессуры Э. Теллер был превращён в «оголтелого ястреба», любимца «милитаристских властей США» и военно-промышленного комплекса. Сейчас понимаю, что такая встреча требовала определённого мужества и способности не обращать внимания на «общее мнение». Помню, что Фок был удивлён скромностью летнего домика Теллера в сравнении с тогдашними академическими дачами в Комарове.

Когда поступил в Физтех, для ускорения самообразования группа из трёх человек, В. Горшкова, С. Шермана и меня, образовала мини-семинар – ликбез. Мы читали книжки и прочитанное сообщали друг другу. Примером для нас служила легенда (а может, и правда). Говорили, что когда-то втроём ликбезом, на другом, разумеется, уровне, занимались академик Фок, Гросс и Фриш, к пятидесятым уже крупнейшие спектроскописты, члены-корреспонденты АН СССР.

Более тесно я познакомился с Фоком, когда он читал группе теоретиков (и, тем самым, мне) курс общей теории относительности, или, как он её называл, теории пространства, времени и тяготения. Так же называлась его книга, опубликованная в 1955-м. Как лектор, он проигрывал многим, в особенности академику Смирнову, чьи лекции я считал просто блестящими. Фок к тому времени плохо слышал, говорил, обращаясь в основном к доске, не очень внятно. Попутно, имея вполне заметный живот, он умудрялся стирать пиджаком с доски почти всё, им написанное. Конспектировать такие лекции было бы очень трудно, не будь одного упрощающего обстоятельства – он читал, не заглядывая никуда прямо, но по своей книге. А вот книга была написана просто блестяще, последовательно, понятно, логично. До знакомства с книгой я считал заведомо обречённой на неудачу попытку спорить с самим Эйнштейном. Знакомство с книгой не столько убедило в идейной правоте Фока, сколько обосновало в моих глазах его право спорить с признанным гением физики.

По окончании лекций нам предстояло сдать экзамен, который стал одним из ярчайших впечатлений моей жизни. Перед экзаменом среди студентов возникла дискуссия – что войдёт в экзамен: прочитанное на лекциях или вся книга. Дело в том, что Фок дошёл в лекциях ровно до середины книги. Мне было ясно, что Фок не помнит точно, где остановился, а потому предметом экзамена станет вся книга, и, готовясь, я с удовольствием её прочитал от начала и до конца. Вытянутый билет подтвердил догадку: первый же вопрос был из нечитанной на лекциях половины.

Согруппники толпой пошли экзаменоваться к профессору Петрашеню, помогавшему Фоку. Я к тому времени уже твёрдо не любил стоять в очереди «за последним», и пошёл к Фоку. Ответ мой он не прерывал, и так, после двух пауз, вызванных переходом к следующим вопросам, я подошёл к концу и уставился на экзаминатора. «Вы закончили?» – спросил Фок. Я ответил утвердительно – словом и движением, а он сказал: «А теперь поэкзаменуемся», – и включил слуховой аппарат. Никто у него не ждал в очереди, и следовали вопросы ко мне – один интересней другого. «Как бы вы подошли к решению такой задачи, а как – к рассмотрению такой возможности?» – говорил Фок.

Задач, где надо было наметить ход решения, было штук десять. Среди них запомнилась одна, ставшая позднее, если правильно помню, темой кандидатской диссертации М. М. Абдильдина, сейчас члена-корреспондента Национальной академии республики Казахстан. Вопрос был о том, как вращение тяжёлого сферического объекта сказывается на ориентации плоскости орбиты вращающегося вокруг него лёгкого тела. Примечательно, что в рамках общей теории относительности вращение центрального тела приводит к тому, что орбита лёгкого ориентируется перпендикулярно моменту вращения тяжёлого. Возникает ситуация, подобная электродинамической, где помимо величины зарядов следует учитывать создаваемые ими токи.

Отличная оценка стала завершением самого увлекательного экзамена в моей жизни, о котором я до сих пор вспоминаю с удовольствием. Извлёк я и урок для себя – преподаватель должен также готовиться к экзамену, иметь набор интересных задач. Кстати, слышал от кого-то, что на просьбу принять от него кандидатский экзамен, скажем, завтра, Фок ответил отказом, мотивируя необходимостью ему подготовиться!

Свою докторскую в 1972 г., как и кандидатскую диссертацию в 1963 г., я защищал в Ленинградском государственном университете – тогда существовал абсолютный запрет на защиту по месту работы. Как и при кандидатской, попросил профессора Г. Ф. Друкарёва быть моим оппонентом. Работу на кафедре квантовой механики знали, положительно к ней относились и заведующий кафедрой М. Г. Веселов, и Ю. Н. Демков. Но по содержанию диссертация «Многочастичные корреляции в электронных оболочках атомов», посвящённая в основном этим корреляциям в фотоионизации и неупругом рассеянии быстрых электронов, была ближе Друкарёву. Да и я уже привык к его оппонированию по многочисленным обсуждениям.

Все формальности были соблюдены и, заручившись согласием Друкарёва, я занялся другими оппонентами, отзывами и т. д. – известной каждому канителью. Примерно за неделю до защиты Друкарёв позвонил и сказал, несколько смущённо, что возникла «шероховатость» – докторская диссертация должна быть доложена в присутствии Фока и соответствующий семинар уже назначен, не помню точно, но эдак на послезавтра. «Да, кстати, – сказал Друкарёв, – избегайте диаграммной техники. Фок её не любит. Используйте волновые функции». Словом, приходи, парень, на расправу. Ведь вся моя работа была основана на диаграммной технике Фейнмана! Что делать без неё? Да и вообще хороши мои наставники, ничего себе – «шероховатость» – забыли Фока! Рановато, видно, списали его со счетов... Я сразу вспомнил описанный выше вопрос «кто вам разрешил?», прозвучавший для меня в тот момент довольно грозно.

Однако смятение быстро сменилось осознанной необходимостью: следует придумать замену диаграммной технике. Сейчас не в ходу былая присказка «Партия велела – комсомол ответил есть». Эпохе демократии, суверенной или обыкновенной, плохо подходит принцип «сказано – сделано». Тогда времена были иные, и я безропотно сел за разработку иного подхода. (Подозреваю, что и сейчас, в новые времена, результат был бы сходным – подзащитный искал бы подходящий метод, а не упрямо стоял бы на своём.) К счастью, его появление с помощью книги Д. Таулесса [1], не заставило себя долго ждать. И в нужное время я уже стоял, бездиаграммный, около доски в семинарской комнате, а прямо предо мной, во второй и, увы, последний раз, слушателем расположился Фок.

Ему в 1972 г. было, сколько мне сейчас, и я опрометчиво не сомневался в его сладкой академической дремоте. Куда там, его вопросы были остры и точны, заставляли задумываться так, как будто не я, а он был автором работы. Мне показалось, что его несколько раздражало, если вопрос задавал кто-то другой. Я обратил внимание на то, что к концу семинара он начал что-то писать на листе бумаги. Когда доклад окончился, Фок встал и прочёл: «Доложенная работа представляет собой далеко идущее обобщение известного метода Хартри–Фока. Удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям». Документ, однако, на этом не кончался. Он содержал назначение оппонентом Веселова, а не Друкарёва, уже им фактически бывшего. Иллюстрацией непререкаемого авторитета Фока для меня послужило и то, что никто, включая оппонента и кандидата в него, не стали перечить. Но по завершении семинара решили, что менять что-то поздно, автореферат напечатан и разослан, Фок на защиту скорее всего не придёт – это было бы уже подвигом. А его письменного заключения с оценкой работы для диссертационного совета вполне достаточно. Так всё и произошло...

Примечательно, что в тех электронных корреляциях, о которых я толковал в своей работе, в развиваемом мною, сейчас весьма известном приближении случайных фаз с обменом, Фок сразу увидел существо дела – обобщение уравнений Хартри–Фока на случай присутствия внешних полей.

Уравнения Хартри–Фока. Академик Фок был великим физиком, одним из крупнейших своего времени. Поэтому полагаю, что в воспоминаниях о Фоке, тем более, публикуемых в «Вестнике» его родного университета, уместно не ограничиться общими словами, но более конкретно показать, что последовало и следует сейчас из его научных идей. Фок занимался многими вопросами теоретической физики, но я остановлюсь на том, что мне особенно близко – уравнениях Хартри–Фока.

В 1928 г. Д. Хартри [2] предположил, что достаточно точным при описании атомов будет приближение, согласно которому любой из его электронов движется в некотором среднем поле, создаваемом всеми остальными электронами, с законным отбрасыванием самодействия, т. е. воздействия электрона на самого себя. Волновая функция атома по Хартри была произведением одночастичных функций всех электронов. Устранение самодействия искусственно, как это сделал Хартри, приводит к неортогональности функций разных состояний, что затрудняет последовательное улучшение метода с помощью, к примеру, теории возмущений. Полная атомная волновая функция атома в приближении Хартри не учитывает принципиальной неразличимости электронов.

Оба этих дефекта были ликвидированы статьями Фока в 1930 г. [3], где он в качестве исходного приближения для волновой функции атома предложил использовать антисимметризованное произведение.

Итак, исходное уравнение Шрёдингера для N частиц, движущихся в кулоновском поле ядра $-Z/r$ и взаимодействующих с помощью двухчастичного потенциала $1/|\vec{r}_i - \vec{r}_k|$ (здесь и далее мы используем атомную систему единиц, где заряд электрона e, его масса m и постоянная Планка $\hbar$ положены равными единице), линейно и имеет следующий вид:

$$\left[\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\Delta + U(r_i)\right) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N} V(r_{ij})\right]\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) \equiv$$
$$\equiv \hat{H}_A\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N). \quad (1)$$

Электронная плотность $\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ определяется, как известно, соотношением $\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N) = |\Psi(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)|^2$, тогда как одноэлектронная плотность выражается через $\rho(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_N)$ следующим образом:

$$\rho(r) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \cdot \ldots \cdot d\vec{r}_N. \quad (2)$$

Согласно Хартри, волновая функция атома представима в виде произведения одночастичных

$$\Psi(x_1, \ldots, x_N) \approx \Psi_{\mathrm{H}}(x_1, \ldots, x_N) = \prod_{j=1}^{N} \varphi_j(x_j), \quad (3)$$

где $x \equiv (\vec{r}, s)$ – комбинация пространственных $\vec{r}$ и спиновых s координат электрона. Требуя минимума энергии атома, т. е. выражения

$$\int \Psi^{*}\mathrm{H}(x_1, \ldots, x_N)\hat{H}_A\Psi\mathrm{H}(x_1, \ldots, x_N)\prod_{j=1}^{N} dx_j,$$

где интегрирование по спиновой переменной означает суммирование по двум проекциям спина электрона относительно вариации функций $\varphi_j(x)$ и устраняя «самодействие», что достигается удалением члена $k = i$ в сумме по k, получаем систему уравнений Хартри:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(x) - \frac{Z}{r}\ \varphi_j(x) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{N}\int \varphi_k^{*}(x')\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}\varphi_k(x')\varphi_j(x)dx' = E_j\varphi_j(x). \quad (4)$$

Уравнения Хартри нелинейны, их одноэлектронные функции для $j \neq k$ неортогональны, а функция (3) нарушает принцип Паули.

Фок устранил оба указанных минуса, выбрав вместо (3) функцию

$$\Psi(x_1, \ldots, x_N) \approx \Psi_{\mathrm{HF}}(x_1, \ldots, x_N) = \hat{A}\prod_{j=1}^{N} \varphi_j(x_j), \quad (5)$$

где $\hat{A}$ оператор антисимметризации относительно всех координат – радиальных и спиновых. Повторяя далее процедуру Хартри, он вместо (4) получил следующую систему уравнений (в упрощённой форме):

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(x) - \frac{Z}{r}\ \varphi_j(x) + \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\int \varphi_k^*(x')\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}\left[\varphi_k(x')\varphi_j(x) - \varphi_k(x)\varphi_j(x')\right] d\vec{r}' \equiv$$

$$\equiv -\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(x) + U_{\mathrm{H}}\varphi_j(x) - \sum_{k=1}^{N}\int \varphi_k^*(x')\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}\varphi_k(x)\varphi_j(x')d\vec{r}' = E_j\varphi_j(x). \quad (6)$$

Разница (4) и (6) очевидна – вместо искусственного устранения члена $k = i$ из суммы по i введён второй, названный фоковским, член в эту сумму, устраняющий член с $k = i$. Уравнение (6), как видно, нелокально, в отличие от (4), где искомая функция во всех членах имеет одну и ту же координату x.

Фок решал эти уравнения вместе с М. И. Петрашень фактически вручную. Только сейчас, имея компьютер, можно в полной мере оценить, как это было трудно.

Очевидно, что уравнения Хартри–Фока (ХФ) можно записать и для иной, нежели атом, системы частиц, находящихся в любом, а не только кулоновском, поле $U(r_{ij})$, и взаимодействующих произвольным двухчастичным потенциалом $V(r_{ij})$ вместо $1/|\vec{r}' - \vec{r}|$.

Подобное обобщение и хорошие результаты, получаемые с помощью так обобщённой версии (6), обеспечили победное шествие этих уравнений буквально по всем областям физики. Они обобщаются просто и на случай бозе-, а не только ферми-частиц, например, уравнение Гросса–Питаевского, применяемое в описании бозе-конденсации, есть также уравнение Хартри–Фока, записанное для двухчастичного взаимодействия нулевого радиуса $V(r_{ij}) = V\delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$.

Особенности решений. Занимаясь многоэлектронными атомами, я почти сразу понял, что первым шагом в таком рассмотрении должно быть численное решение уравнений ХФ. Они виделись мне чем-то лишь технически гораздо более сложным, чем обычное одночастичное уравнение Шрёдингера с локальным потенциалом. Насколько помню, это Шварцшильд отметил удивительную способность человеческого ума уклоняться от простого решения проблемы и идти к истине только под влиянием сокрушительного давления неопровержимых фактов. В полной мере испытал это на себе. Так, лишь с годами, сталкиваясь в ходе расчётов с необычными свойствами решений уравнений ХФ, с трудом возникало понимание, что малозначительная на первый взгляд поправка, введённая Фоком, во многих отношениях изменяет, притом качественно, поведение одночастичных волновых функций.

Оказалось, что поправка Фока ведёт к дополнительным нулям волновой функции [4–6], имеет иную пространственную асимптотику [5, 6], приводит к нарушению калибровочной инвариантности [7], дополнительной фазе рассеяния, а уравнения ХФ имеют лишь одну форму для функции Грина. Примечательно, что уравнения ХФ вследствие нелинейности имеют иногда не одно, а несколько решений.

Дополнительные нули волновой функции. Как известно, для сферически-симметричного локального потенциала число нулей радиальной волновой функции равно радиальному квантовому числу n_r, $n_r = n - l - 1$, где n есть главное квантовое число, а l – угловое. Но введение поправки Фока смешивает, как видно из (6), функции, относящиеся к разным квантовым числам. В результате, нули появляются даже у волновой функции состояния с наименьшей электронной энергией $1s$. Проще

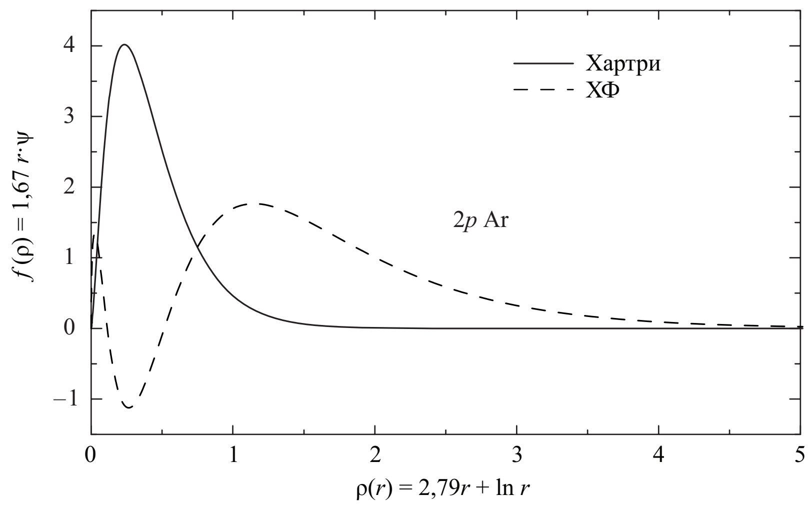

Рис. 1. Волновые функции $2p$-электрона Ar в приближениях Хартри и ХФ: два нуля появляются в ХФ при $r = 0{,}114$ и $0{,}518$ а. е.

всего сказанное можно проиллюстрировать на модели атома, где есть два электрона, внешний o и внутренний i, и (6) может быть записано в следующем виде:

$$-\frac{1}{2}\Delta\varphi_j(\vec{r}) - U_{\mathrm{H}}\varphi_j(\vec{r}) - \int \varphi_o^*(\vec{r}')\frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}\varphi_i(\vec{r}')\varphi_o(\vec{r})d\vec{r}' = -|E_i|\varphi_j(\vec{r}). \tag{7}$$

Переходя в (7) к большим расстояниям, видно, что нелокальный член убывает как

$$\Xi(r) = \frac{1}{r^2}\varphi_o(\vec{r})\int \varphi_o^*(\vec{r}')(\vec{r}'\vec{n})\varphi_i(\vec{r}')d\vec{r}' \equiv \frac{C_n}{r^2}\varphi_o(\vec{r}). \tag{8}$$

Очевидно, что на достаточно больших расстояниях обменная добавка (8) доминирует в волновой функции $\varphi_i(\vec{r})$. Отсюда можно усмотреть, что это добавляет нули, свойственные $\varphi_o(\vec{r})$ к $\varphi_i(\vec{r})$. Мы видели эти нули в результатах численных решений уравнений ХФ, но относили их за счёт технических погрешностей расчёта. Пример приведён на рис. 1.

И лишь через ряд лет поняли, что дело не в погрешности расчёта, а во влиянии обмена. Вспоминаю, как профессор Виктóр, да и его коллеги по Гарварду этак в 1991 г. саму возможность существования нулей в функции $1s$ отвергали на корню, рекомендуя «найти ошибку». В этом, к счастью, не преуспел.

Асимптотика функции и её следствия. Теперь рассмотрим асимптотику волновой функции. Для простоты пусть внутренним будет $1s$-электрон. Из (8) видно, что смешивается эта волновая функция лишь с функциями p-состояний.

Решения локального уравнения определяются энергиями связи одноэлектронных состояний и на больших расстояниях ведут себя как

$$\varphi_{o,i}(\vec{r}) \underset{r\to\infty}{\approx} \alpha_{o,i}^{3/2}(\alpha_{o,i}r)^{\frac{1}{\alpha_{o,i}}-1}e^{-\alpha_{o,i}r}, \tag{9}$$

где $\alpha_{o,i} = \sqrt{2|E_{o,i}|}$ и $E_{o,i}$ есть энергии связи уровней o и i, соответственно.

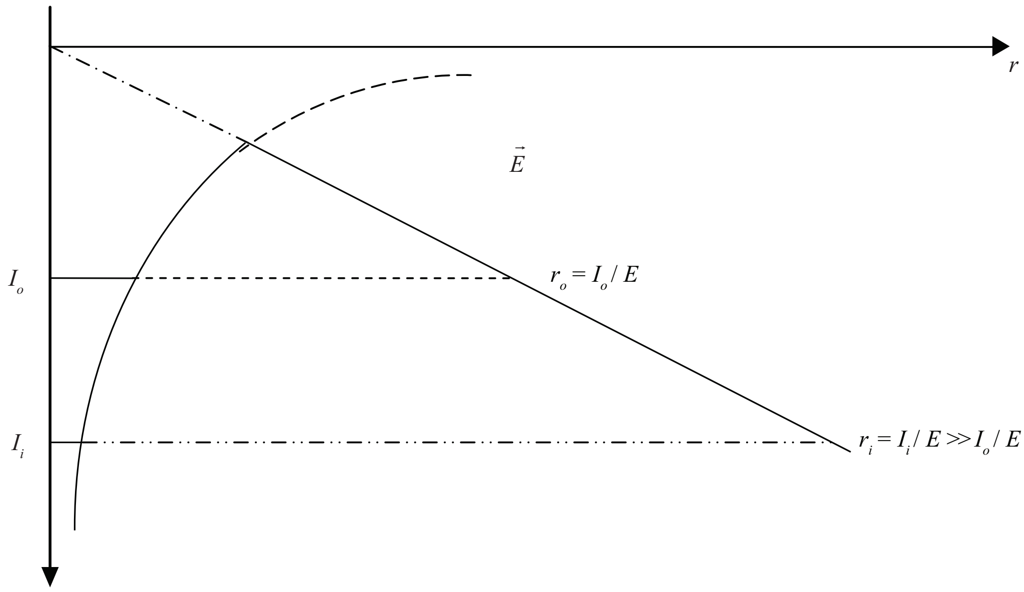

Рис. 2. Схематическое представление комбинации атомного и внешнего электрического полей:

показаны барьеры для двух, внутреннего i и внешнего o, атомных уровней

Учёт электронного обмена приводит с помощью (8) к асимптотике, качественно отличной от (9):

$$\varphi_i(\vec{r}) \underset{r\to\infty}{\approx} \alpha_i^{3/2}(\alpha_i r)^{\frac{1}{\alpha_i}-1} e^{-\alpha_{il} r} + \frac{C_{n_0}}{(\alpha_i r)^2}\ \alpha_{n_0 l}^{3/2}(\alpha_{n_0 l} r)^{\frac{1}{\alpha_{n_0 l}}-1} e^{-\alpha_{nl} r}. \qquad (10)$$

Применим эту формулу к задаче ионизации атома однородным электрическим полем и покажем, что обменная добавка может на много порядков увеличить вероятность ионизации внутреннего электрона.

Для внутренних уровней первым членом в (10) можно пренебречь. Вероятность ионизации определяется волновой функцией уровня на границе барьера, в точках r_o и r_i, соответственно. Схематически картина подбарьерной ионизации представлена на рис. 2.

Фактор усиления вероятности η вследствие учёта поправки Фока определяется отношением квадрата модуля второго члена в (10) к первому [8]:

$$\eta = \frac{\alpha_{n_0 l}^3 C_{n_0}^2}{(\alpha_i r_i)^2}\ (\alpha_{n_0} r_i)^{2\left(\frac{1}{\alpha_i}-\frac{1}{\alpha_{n_0 l}}\right)} e^{2(\alpha_i-\alpha_{n_0 l}) r_i} \approx C_{n_0}^2 \left(\frac{\sqrt{2I_{n_0 l}}I}{E}\right)^{2\left(\frac{1}{\alpha_i}-\frac{1}{\alpha_{n_0 l}}\right)} e^{\frac{2\sqrt{2I_i I_i}}{E}}. \qquad (11)$$

Примечательно, что если имеется N_o наружных электронов, выражение (11) приобретает дополнительный фактор N_o^2.

Масштаб эффекта иллюстрируется следующим примером. Рассмотрим «атом», в котором энергия связи внутреннего электрона I_i есть пять атомных единиц, а наружного I_o – в десять раз меньше. Пусть интенсивность внешнего поля E равна единице, что соответствует интенсивности поля примерно 10^{16} Вт/см^2. Тогда фактор η порядка $5{,}64 \cdot 10^{13}$!

Эта большая величина – следствие крайнее малой вероятности удаления внутреннего электрона в пренебрежении обменом. Поэтому более интересно и информативно сравнить отношение вероятностей ионизации τ внутреннего к наружному электронов при учёте обмена:

$$\tau = \frac{\alpha_{n_0 l}^3 C_{n_0}^2}{(\alpha_i r_i)^4} \left(\frac{\alpha_{n_0} r_i}{r_{n_0}}\right)^{2\left(\frac{1}{\alpha_{n_0 l}}-1\right)} e^{2\alpha_{n_0 l}(r_{n_0}-r_i)} \sim E^4 e^{-\frac{2\sqrt{2I_{n_0 l} I_i}}{E}}. \tag{12}$$

Для рассматриваемого примера это отношение есть $4{,}49 \cdot 10^{-5}$, т. е. не очень мало́. Качественно, ситуация выглядит так, будто внешнее поле вытаскивает возникающую из-за обмена примесь внешнего электрона к внутреннему, тем самым удаляя последний.

Рассмотренное проявление обмена электронов имеет прямое отношение к ионизации атома лазерным излучением высокой интенсивности и низкой частоты, меняя кардинально его одночастичную картину. Эту идею, возникшую в 1987–88 гг., я обсуждал лично и заочно с У. Фано [9] и другими коллегами многократно. Приём был крайне прохладный, что обескураживало. Поэтому в виде статьи она не публиковалась, а лишь упоминалась в [6] и представлялась в виде стенда и тезиса на какой-то конференции, название которой позабыл. Неожиданно недавно обнаружил сходные соображения в [10, 11]. Это взбодрило и вселило уверенность в правоте написанного выше.

Нарушение и восстановление калибровочной инвариантности. Известно, что для локальных операторов Гамильтона* имеется два идентичных выражения скорости

$$\vec{v} \equiv \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = i[\hat{H}_A, \vec{r}] = i\nabla. \tag{13}$$

Нелокальность уравнений ХФ делает эти определения неэквивалентными, что приводит к двум выражениям для оператора взаимодействия электромагнитного излучения с полем атома:

$$V_{pe} = \vec{A}(\vec{r},t)\frac{\vec{v}}{c} = i\vec{A}(\vec{r},t)\frac{\nabla}{c} \tag{14}$$

или $\vec{E}(\vec{r},t)\vec{r}$.

Таким образом, уравнения ХФ калибровочно не инвариантны. Как правило, результаты расчёта с оператором ∇ («форма скорости») и r («форма длины») отличаются весьма значительно, иногда в несколько раз. В приближении ХФ нарушается и так называемое правило сумм. Для точного атомного оператора Гамильтона оно выглядит следующим образом [7]:

$$S \equiv \sum_{\nu} f_{\nu} + \frac{c}{2\pi^2}\int_I^{\infty} \sigma(\omega)d\omega = N, \tag{15}$$

где f_ν – дипольные силы осциллятора, а $\sigma(\omega)$ – дипольное сечение фотоионизации, ν обозначает дискретные возбуждённые состояния, а I – потенциал ионизации атома, т. е. минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома. Нелокальность же уравнений ХФ приводит к нарушению (15), притом весьма существенному. Отклонение S_∇ и S_r от N прямо связано с величиной поправки Фока.

* Гамильтониа́н – это некий «армянин», а грамотно звучит «оператор Га́мильтона», как справедливо отмечал Фок.

Сообщество специалистов по фотоэффекту погрузилось в долгие дебаты, какой из двух форм отдать предпочтение. Остановились на идее, что той, чьё использование даёт более близкий к эксперименту результат. Разумеется, такой подход неудовлетворителен. Следовало выяснить, как записать оператор взаимодействия в случае нелокальности потенциала. Это можно сделать, поняв, что нелокальность эквивалентна зависимости от скорости, что видно из соотношения

$$\int d\vec{r}'\,\hat{F}(\vec{r},\vec{r}')\varphi(\vec{r}') = \int d\vec{r}'\,\hat{F}(\vec{r},\vec{r}')e^{(\vec{r}'-\vec{r})\nabla}\varphi(\vec{r}'), \tag{16}$$

где $\hat{F}(\vec{r},\vec{r}')$ – нелокальное взаимодействие из уравнений ХФ.

Чтобы получить выражение для оператора взаимодействия с электромагнитным полем V_{pe}, надо произвести замену $\nabla \to \nabla + i\vec{A}(\vec{r})/c$ в операторе кинетической энергии и ∇ в нелокальном члене уравнений ХФ. В результате, получаем выражение для V_{pe} [12]:

$$V_{pe} = \frac{i}{c}\,\vec{A}(\vec{r},t)\nabla + i\int d\vec{r}'(\vec{r}-\vec{r}')\vec{A}(\vec{r}',t)\hat{F}(\vec{r},\vec{r}'). \tag{17}$$

Выражение для правила сумм в r-форме имеет вид

$$S_r = N + \left\langle 0 \middle| [Z,[\hat{F},Z]] \middle| 0 \right\rangle = N + \Delta S_r > N. \tag{18}$$

Оно было установлено Фоком в 1934 г. [13], который ясно видел, что дело не в численной погрешности метода, а в нелокальности уравнений ХФ.

Чтобы восстановить присущую точному уравнению (1) зарядовую инвариантность, следует выйти за рамки уравнений ХФ и рассматривать взаимодействие с фотоном в рамках приближения случайных фаз с обменом [6] или зависящего от времени приближения ХФ [1].

Отклонение от обычной теоремы Левинсона. Известно, что если фазу рассеяния $\delta_l(E)$ парциальной волны l определить так, что при стремлении энергии электрона $E \to \infty$ она обращается в нуль, $\delta_l(0)$ даётся соотношением

$$\delta_l(0) = n_l\pi, \tag{19}$$

где n_l – число связанных состояний налетающей частицы в рассеивающем потенциале.

В своё время мы решили использовать это соотношение для проверки качества расчётной программы. Помню, что рассматривали рассеяние s-волны на Ar. Известно, что связанных состояний у электрона с этим атомом нет, а значит $\delta_0(0) = 0$. Сначала рост фазы с убыванием энергии не вызывал подозрений, мол порастёт-порастёт и пойдёт на убыль. Когда она дошла до восьми, я забеспокоился и позвонил профессору Друкарёву, что делал нередко, когда уж очень беспокоился. То ли он меня не понял, то ли я его – но решения не возникло. Каждый шаг по уменьшению энергии тогда требовал больших усилий. Однако бросать не хотелось. Лишь когда фаза перевалило за 9,2, я понял, что идём к 3π. Это означало, что соотношение (19) при учёте обмена видоизменяется, переходя в

$$\delta_l(0) = (n_l + n_{l0})\pi, \tag{20}$$

где n_{l0} – число занятых состояний в атоме-мишени с угловым моментом l.

Функция Грина. Общая картина особенностей уравнений ХФ будет неполной, если не упомянуть их функцию Грина $G_E(\vec{r},\vec{r}')$, которая нужна при попытке выйти за рамки приближения ХФ. Она определяется следующим уравнением:

$$\left[\hat{H}_{\mathrm{HF}}(\vec{r}) - E\right] G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Широко известно, что $G_E(\vec{r}, \vec{r}')$ может быть представлено в виде

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_k \frac{\varphi_k^*(\vec{r})\varphi_k(\vec{r}')}{E_k - E},$$

где суммирование включает и интегрирование по непрерывному спектру, а $\varphi_k(\vec{r})$ – регулярные в нуле решения уравнений ХФ.

Для расчётов гораздо проще другая форма $G_E(\vec{r}, \vec{r}')$, не содержащая суммирования и интегрирования по k:

$$G_E(\vec{r}, \vec{r}') = \varphi_p(\vec{r}_<)\chi_p(\vec{r}_>), \tag{21}$$

где p обозначает состояние с энергией E; $\vec{r}_{<(>)}$ – больший (меньший) из радиусов r, r'; $\chi_p(\vec{r})$ – нерегулярное в нуле решение уравнений ХФ. Однако некоторое время спустя выяснилось, что (21) несправедливо для нелокального потенциала.

Заключение. Конечно, оглядывая прошлые годы, видишь, что учёба у Фока и знакомство с ним, пусть и вовсе не очень близкое, были большим благом. Созданные им методы прошли проверку временем и применяются сегодня. Это в полной мере относится и к приближению Хартри–Фока. Дело опыта показать, в какой мере ХФ передаёт природную действительность в каждом конкретном случае, в какой мере нелокальность потенциала, введенная Фоком более 70 лет тому назад, проявляется в наблюдаемых явлениях или более адекватен подход, основанный на методе локальной плотности [14], где всех обсуждённых выше особенностей попросту нет.

Сейчас в направлении проверки открылись новые возможности, связанные с контролируемым возбуждением атомов и, следовательно, с подконтрольно варьируемыми проявлениями обмена наружных и внутренних электронов. Надеюсь, что можно наблюдать, растёт ли вероятность ионизации внутренних электронов атома сильным полем по мере возрастания возбуждения наружных.

Так, недавно выполненный эксперимент обнаружил, что излучение лазера на свободных электронах высокой интенсивности с энергией, близкой к частоте гигантского резонанса в фотопоглощении Xe (примерно 100 эВ), приводит к образованию ионов с гигантским зарядом до +21 [15]. Может быть, именно обмен между высоковозбуждёнными электронами гигантского резонанса и остальными, невозбуждёнными или более глубокими, резко увеличивает вероятность многократной ионизации [16].

По-прежнему есть поле и для теоретических исследований. Например, кажется просто перейти в уравнениях ХФ от фермионов к бозонам – надо заменить «$-$» на «$+$» перед обменным членом в (6). Однако при этом самодействие, устраняемое для фермионов лишь правильным учётом симметрии волновой функции, для бозонов не устраняется, а удваивается. Вопрос о том, как избавиться от самодействия в рамках приближения самосогласованного поля для бозонов, не нарушая ортогональности волновых функций, не только не решён, но, как мне кажется, даже не осознан.

Литература

1. *Thouless D.* The quantum mechanics of many-body systems. New York–London: Academic press, 1961.

2. *Hartree D. R.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field // Proc. Camb. philos. soc. 1928. Vol. 24. P. 89–111.

3. *Fock V. A.* Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Z. f. Phys. 1930. Bd. 61. N 1–2. P. 126–148; *Idem* // Ibid. 1930. Bd. 62. P. 795.

4. *Handy N. C., Marron M. T., Silvertsone H. J.* Long-range behavior of Hartree–Fock orbitals // Phys. Rev. 1969. Vol. 180. N 1. P. 45–48.

5. *Dzuba V. A. Flambaum, V. V., Silvestrov P. G.* Semiclassical long-range behavior of Hartree–Fock orbitals // J. Phys. (B). 1982. Vol. 15. N 17. P. L575–L580.

6. *Amusia M. Ya., Msezane A. Z., Shaginyan V. R., Sokolovski D.* On the relation between Hartree–Fock and Kohn-Sham approaches // Phys. Lett. (A). 2004. Vol. 330. N 1–2. P. 10–15.

7. *Amusia M. Ya.* Atomic Photoeffect. New York–London: Plenum press, 1990.

8. *Idem.* Big consequences of small changes (non-locality and non-linearity of Hartree–Fock equations) // Contrib. Plasma Physics. 2009. Vol. 49. N 7–8. P. 517–528.

9. *Idem.* Facsimile letter to Prof. U. Fano 11.04.1994, unpublished.

10. *Flambaum V. V.* Slow long-range decay of bound Hartree-Fock orbitals and enhancement of the exchange interaction and tunneling // arXiv:0808.2084v1 [quant-ph].

11. *Idem.* Exchange interaction and correlations radically change behaviour of a quantum particle in a classically forbidden region // arXiv:0809.2847v2 [quant-ph].

12. *Amusia M. Ya., Cherepkov N. A., Chernysheva L. V., Sheftel S. I.* On atomic photoionization cross section calculation // Phys. Lett. (A). 1969. Vol. 28. N 11. P. 726–728.

13. *Fock V. A.* // Zs. f. Phys. 1934. Bd. 89. S. 744.

14. *Parr R. G., Yang W.* Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: University press, 1994.

15. *Richter M., Amusia M. Ya., Bobashev S. V.* et al. Extreme Ultraviolet Laser Excites Atomic Giant Resonance // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102. P. 163002-(1)–163002-(4).

16. *Amusia M. Ya.* Effect of electron exchange on atomic ionization in a strong electric field // Pis'ma v ZhETF. 2009. Vol. 90. Iss. 3. P. 179–183.; *Idem* // JETP Lett. 2009. Vol. 90. Iss. 3. P. 161–165.

Принято к публикации 1 июня 2009 г.