

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

РАБОТЫ В.А. ФОКА ПО ТЕОРИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

© 2000 г. А. В. Тулуб

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Современному читателю, специализирующемуся в области компьютерной химии, имя Фока хорошо известно и ассоциируется, прежде всего, с основным методом квантовой химии – методом Хартри–Фока. Владимир Александрович искал пути развития физической теории путем анализа ее математических основ, умел подбирать к каждой новой проблеме наиболее подходящий математический метод, тщательно его шлифовал и получал таким путем новое виденье предмета. Сам же арсенал математических методов поражал своим многообразием, отсюда и многообразию задач, которые он мог решать практически одновременно. Например, параллельно с построением теории многоэлектронных систем выходили в свет фундаментальные статьи по переносу спина в геометрии Римана, теории скин-эффекта в кольце, расчету электрического поля в кабелях высокого напряжения и многое другое. Полную библиографию трудов В.А. Фока можно найти в готовящейся к изданию книги [1], приводимый ниже очерк посвящен отдельным моментам становления и развития теории многоэлектронных систем, из числа затрагиваемых вопросов – метод Хартри–Фока и его первоначальное развитие, метод вторичного квантования, теория атомных структур, виртуальные соотношения.

1) В.А. Фок по окончании физического отделения физико-математического факультета Петроградского университета в 1922 г. был оставлен в университете для подготовки к профессорскому званию. Впоследствии Владимир Александрович вспоминал, что он всю жизнь работал в двух основных направлениях, о которых узнал еще в молодые годы, это теория многоэлектронных систем и теория тяготения. К этим двум основным темам можно добавить многое. Будучи еще студентом университета Владимир Александрович начал работать в Государственном оптическом институте (ГОИ), в стенах которого из лекций Д.С. Рождественского он впервые услышал о планетарной модели Бора и проблеме описания атомных спектров. Ко времени создания квантовой механики Владимир Александрович уже имел ряд фундаментальных работ в различных разделах математической физики, что позволило ему очень быстро войти в круг задач квантовой механики. В 1927–28 гг. он работает в Геттингенском университете и рядом своих блестящих исследо-

ваний выдвигается в ряд ведущих физиков-теоретиков мира. В конце 20-х годов описание системы электронов все еще находилось в периоде становления, о чем лучше сказать словами В.А. Фока: “Вывод уравнений, данных самим Хартри, основан, однако, на соображениях, не связанных непосредственно с уравнением Шредингера в конфигурационном пространстве. Установлению этой связи посвящена отдельная статья Гаунта, в которой, однако, вопрос не был решен до конца, так как не было указано на связь уравнений Хартри с вариационным началом” [2]. Имеет смысл припомнить само изложение теории, что представляет интерес и с точки зрения ее дальнейшего развития.

Комментируя статью Хартри [3], Гаунт впервые ввел [4] для описания системы электронов определители, которые в дальнейшем получили столь широкое применение в трудах Слейтера. В.А. Фок в упомянутой статье, да и не только в ней, не использовал этих определителей, основываясь на следующих соображениях. В операторе энергии многоэлектронной системы и Хартри и Гаунт (не забудем – это 1928 г.!) учитывались лишь кулоновские силы, отсутствие спиновых перемешиваний приводило к мысли о построении многоэлектронной волновой функции, зависящей лишь от *пространственных переменных* и учитывающей вместе с тем принцип Паули. В дальнейшем эта функция получила название *шредингеровской*. В.А. Фок построил приближенное выражение этой функции и в последующих работах установил свойства ее симметрии в общем виде. Первым шагом в этом направлении явилась теория атома лития в базе атомных орбиталей φ_{1s} , φ_{2s} . В этом базисе с учетом принципа Паули можно ввести только две линейно-независимые трехэлектронные функции ω_1 , ω_2 , структура которых, в принятом ныне наглядном изложении, описывается двумя таблицами Юнга

1	2	1	3
3		2	

Математическое ожидание физических величин с функциями ω_1 и ω_2 совпадают, это доказывается в статье со ссылкой на теорию групп. Следовательно, можно выбрать только одну из этих функций: “На нашем примере мы видим, что хотя одному терму соответствует не одна, а несколько

(у нас две) функций, тем не менее в вариационном начале достаточно взять одну, и притом любую, комбинацию этих функций". Для атома лития выбирается волновая функция вида (обозначения слегка отличаются от приводимых в тексте [2])

$$\omega_1 = \varphi_{1s}(r_1) \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(r_2) & \varphi_{2s}(r_2) \\ \varphi_{1s}(r_3) & \varphi_{2s}(r_3) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Если следовать принятой логике изложения, то следовало бы, казалось, далее ожидать обсуждения структуры волновых функций для последующих химических элементов, описания соответствующих неприводимых представлений группы перестановок (схем Юнга) и последующего выбора определенного представителя каждого семейства. Такой подход был в полной степени оценен лишь много лет спустя, в середине шестидесятых годов (бесспиновая квантовая химия), в связи с развитием теории электронной корреляции на основе метода унитарной группы (см., например, статьи [5, 6] и книгу [7]). Конечным итогом явилось создание метода полного наложения конфигураций в заданном пространстве активных орбиталей (CAS SCF).

Тогда же в 1930 г. В.А. Фок избирает другой путь построения многоэлектронной функции, который кратчайшим путем вел к намеченной цели при условии ограничения пространства функций *минимальным базисом*, что, конечно, отвечало и интуитивной физической модели. Читателю сообщается окончательная формулировка: шредингеровская функция ψ может быть приближенно записана в виде произведения двух определителей, построенных из соответствующих *орбитальных функций*

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_N) \approx \Psi_1 \cdot \Psi_2. \quad (2)$$

Вертикальная черта в (2) подразумевает разделение всех электронов на две группы, электроны со спином "вверх" и спином "вниз". Дальнейшее хорошо известно по учебной литературе, это 1) условие ортогональности орбитальных функций, 2) вариационный принцип с введением матрицы множителей Лагранжа для гарантии этого условия, 3) равенство нулю вариации соответствующего функционала порождает систему уравнений Хартри–Фока. Статья заканчивается обсуждением матричных элементов, определяющих вероятности перехода валентного электрона в атоме натрия. Впервые показано, как вытекает из *многоэлектронной теории* простое выражение для матричных элементов в рамках наглядной *одноэлектронной* задачи.

При внимательном чтении работы можно видеть развитие общей теории, в которой атом выступает скорее в качестве иллюстративного примера. Формально оператор энергии был записан

для атома, в последующих публикациях (см. [8]) под оператором энергии В.А. Фок уже подразумевал оператор энергии молекулы в адиабатическом приближении.

В 1940 г. В.А. Фок вернулся к вопросу о свойстве симметрии шредингеровской функции и установил это свойство в общем виде [9], не предполагая аппроксимации (2) и завершил тем самым намеченную программу. Эта функция кроме очевидных свойств антисимметрии относительно произвольной перестановки аргументов слева и справа от вертикальной черты обладает свойством циклической симметрии, что в дальнейшем удалось перефразировать и более стандартным теоретико-групповым языком [10]. Свойство циклической симметрии стало упоминаться в последующем в самых различных контекстах, см., например, [11, 12]. Вероятно, сам В.А. Фок более всего ценил завершающую работу [9], она неизменно фигурировала в программе кандидатского минимума на кафедре теоретической физики Ленинградского университета, в отличие (!) от исходной статьи [2], которая лишь упоминалась. С появлением ЭВМ начатая программа расчета атомных функций получила логическое завершение, Владимир Александрович проявил живой интерес к первым отечественным таблицам этих функций [13].

Дальнейшее развитие теории многоэлектронных систем требовало уточнения структуры волновых функций по сравнению с методом Хартри–Фока, что было вполне очевидным и с позиций теории химической связи. Определенный прогресс был достигнут в 1940 г., когда был предложен метод неполного разделения переменных [14]. В случае двухвалентных атомов было предложено умножать волновую функцию валентных электронов в приближении полного разделения переменных на некоторую, симметричную по пространственным переменным функцию $g(r_1, r_2)$. Тем не менее, основным направлением в дальнейшем, уже в 50-е годы стал метод многоконфигурационной теории самосогласованного поля (МК ССП), развитый применительно к теории атома А. Юцисом [15] и его школой в Литве (последующие работы приведены в книге [16]). Логика работы Фока [2] была шаг за шагом перенесена в теорию МК ССП, это подтверждается и цитированной литературой: большинство работ А.П. Юциса и его коллег начинались с ссылкой на эту статью. К тому же и личное знакомство А.П. Юциса и В.А. Фока играло здесь далеко не последнюю роль.

При построении волновой функции $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, включающей как пространственные (r), так и спиновые переменные (σ), $x = (r, \sigma)$, можно в принципе использовать как схему Вигнера (каждое слагаемое в отдельности являлось собственной функцией квадрата полного спинового

момента количества движения), так и схему Фока (введение шредингеровской функции, умноженной на спиновую функцию с последующей симметризацией произведения). В настоящее время обычно используется *полный базис* слейтеровских определителей в заданном активном пространстве, причем, даже в атомных расчетах, число определителей исчисляется многими миллионами. Метод CAS SCF можно считать наиболее последовательным и логичным развитием теории Хартри–Фока.

Теория двухэлектронных систем – атома гелия и молекулы водорода играет в квантовой механике особую роль хотя бы уже потому, что эти, казалось бы простейшие системы характеризуются наибольшей в процентном отношении энергией электронной корреляции. Путем введения специальных координат Э. Хиллерааса в конце 20-х годов удалось получить для атома гелия прецизионное по тем временам значение ионизационного потенциала [17, 18]. В дальнейшем было отмечено [19], что запись волновой функции атома гелия в виде тройного ряда по степеням переменных Хиллерааса не может представлять точного решения уравнения Шредингера, хотя такая аппроксимация волновой функции в численном отношении может обеспечить сколь угодно точную оценку энергии. В.А. Фок установил путем перехода к гиперсферической системе координат форму ряда, дающего точное решение уравнения Шредингера [20]. Этот ряд включает не только степени переменных Хиллерааса, но и логарифмические слагаемые, учитывающие характер поведения волновой функции вблизи тройной точки (координаты двух электронов стремятся к координате ядра). Теория была обобщена и на случай многоэлектронного атома [21].

Прецизионные расчеты атома гелия были продолжены Пекерисом [22], который использовал модифицированные переменные Хиллерааса [19]. Построение волновой функции гелия по методу Фока заметно улучшило сходимости ряда, например, в расчетах [23] с вариацией всего 52 параметров для триплетного 2^3S состояния гелия расхождение в энергии от данных Пекериса (1078 вариационных параметра) проявилось лишь в девятой значащей цифре и составило величину 0.0006 см^{-1} . Последовательное, шаг за шагом вычисление отдельных слагаемых ряда Фока позволяет в некоторых задачах (например, дисперсионные силы [24]) определить весьма точное значение постоянных, не прибегая вообще к введению вариационных параметров. Гиперсферические координаты используются в различных задачах квантовой механики, интерес же к построению точного решения не столь велик, это и понятно – предпочтение отдается той программе, где возникают однотипные интегралы, пусть и в существенно большем

числе. Все же будет несколько опрометчиво списывать в архив изящные аналитические методы.

Остановимся на работах [25, 26], которые представляются весьма примечательными с позиции развития столь популярного ныне метода функционала электронной плотности. Речь идет о полуэмпирической форме записи действия обменного оператора на волновую функцию валентного электрона в атоме натрия: “Дополнение внешнего поля полем квантового обмена является в известном смысле исчерпывающим ввиду того, что наиболее точное описание электрона, возможное в рамках задачи одного тела, дается обобщенными уравнениями Хартри”. В.А. Фок предлагает выразить обменный оператор через *электронную плотность* и в какой-то степени объединить теорию Томаса–Ферми с теорией Хартри–Фока, при условии *сохранения* обычного для квантовой механики выражения для *оператора кинетической энергии электрона*.

II) Идеи метода вторичного квантования были заложены в трудах Дирака, Иордана, Клейна, Вигнера. Многократно рассматривался гармонический осциллятор в двух возможных квантовых состояниях, было известно, каким образом следует видоизменить коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения для перехода от статистики Бозе к статистике Ферми. С формальной точки зрения волновая функция выступала в роли оператора, отсюда и возникло название метода – “Вторичное квантование”. К 1930 г. ореол загадочности, создавшейся вокруг теории, начал исчезать. Иорданом было отмечено, что речь идет о переходе к новому представлению [27], в котором роль переменных отводится числам заполнения различных квантовых состояний. Тем не менее, тесная связь этих идей с теорией Шредингера в конфигурационном пространстве не была прослежена, все построения касались свободных частиц. С этой мысли и начинается В.А. Фок свою работу [28]. Конечным же ее итогом явилось установление следующей знаменитой формулы для оператора энергии H системы тождественных частиц в представлении вторичного квантования

$$H = \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) dv + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \iint \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{+}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) dv dv', \quad (3)$$

где $h(\mathbf{r})$ – одноэлектронный оператор, $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – оператор энергии взаимодействия. Пространство \mathbf{H} , в котором действуют операторы вторичного квантования $\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ и $\Psi^{+}(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r})$ (оно носит название пространства Фока) представляет

собой прямую сумму подпространств с фиксированным числом частиц (электронов)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \oplus \mathbf{H}_1 \oplus \mathbf{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathbf{H}_N \oplus \dots, \quad (4)$$

размерность подпространства указана нижним индексом, \mathbf{H}_0 – вакуумное состояние. Операторы Ψ и Ψ^+ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\Psi(x), \Psi^+(x')]_{\pm} = \delta(x, x'), \quad (5)$$

знаки плюс и минус относятся соответственно к системам Ферми и Бозе (для равного нулю спина индекс σ опускается). Операторы рождения и уничтожения определены лишь в расширенном пространстве (т.е. в пространстве Фока), поскольку они имеют отличные от нуля лишь недиагональные матричные элементы для состояний с числом частиц N и $N \pm 1$, оператор энергии (3) имеет смысл в любом из подпространств \mathbf{H}_N и если ограничиться только этим подпространством, то аппарат метода вторичного квантования эквивалентен обычному.

После введения некоторой полной системы функций $\{\varphi_n(x)\}$ операторы Ψ и Ψ^+ могут быть представлены в виде ряда Фурье, в котором коэффициенты следует рассматривать как операторы уничтожения и рождения в соответствующих квантовых состояниях

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \varphi_{n, \sigma}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$\Psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_n a_n^+ \varphi_{n, \sigma}^*(\mathbf{r}).$$

Конкретизация физических условий осуществляется путем выбора системы $\{\varphi_n(x)\}$: в теории атомов и молекул – это функции Хартри–Фока, в теории металлов функции φ_n выбирались в виде плоских волн. Оператор энергии может быть выражен через генераторы унитарной группы $E_{pq}(E_{\mu\nu})$, которые в свою очередь выражаются через операторы $a_{p\sigma}$

$$E_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^+ a_{q\sigma}, \quad E_{\sigma\rho} = \sum_p a_{p\sigma}^+ a_{p\rho}. \quad (7)$$

Эти формулы и использовались первоначально при развитии упомянутого метода CAS SCF с применением общих методов теории унитарной группы [29] для вычисления матричных элементов оператора энергии.

Развитие теоретико-полевых методов в нерелятивистской квантовой механике стало возможным с одной стороны на основе компактной записи оператора энергии в виде (3) и с другой – благодаря построению теоретико-полевой формы

теории возмущений с графической интерпретацией последней (диаграммы Фейнмана). Как выяснилось впоследствии, эти построения имеют непосредственное отношение и к квантовой химии. Гелл-Манн и Бракнер [30], Бракнер и Савада [31] придали теории плазменных колебаний в металлах весьма законченный вид и получили явное выражение для энергии корреляции в модели свободных электронов. Затем рядом авторов были построены интерполяционные выражения для энергии корреляции электронного газа произвольной плотности, в которых в качестве асимптотик выступало, с одной стороны, приближение сжатого электронного газа (теория Томаса–Ферми) и с другой – модель разреженного электронного газа по Вигнеру [32]. При развитии метода функционала электронной плотности Хоэнберг и Кон [33] использовали как общий формализм метода вторичного квантования, так и теорию электронного газа. В настоящее время имеется большое число вариантов записи функционала электронной плотности.

Остановимся еще на одном аспекте метода вторичного квантования. В статистической физике для описания систем, число частиц в которых задается лишь в среднем, вводится большое каноническое распределение. В квантовой механике возможно образование когерентных смесей из состояний с различным числом частиц (сверхтекучесть, сверхпроводимость), число частиц фиксируется лишь в среднем. При формулировке идей Гиббса на языке квантовой механики становится необходимым введение более широкого пространства – пространства Фока. Упомянем также, что в дальнейшем В.А. Фок ввел особое представление для операторов частиц Бозе. Этот подход на примере одномерного осциллятора рассмотрен в книге Дирака [34]. В теоретико-полевом варианте операторы рождения и уничтожения в случае поля Бозе записывались как операторы умножения на вспомогательную функцию и операторы функционального дифференцирования по этой функции (метод функционалов Фока [35]). Обобщение теории на случай систем Ферми дано в [36] и в [37] путем введения алгебры Грассмана.

III) Среди работ Владимира Александровича по квантовой механике существенная роль отводится приложениям общих методов (теория Хартри–Фока) к атомной физике. Такой подход проследивается в сущности во всех его трудах и составлял в известном смысле психологию творчества: теория должна заканчиваться конкретными данными, расчетными формулами, таблицами функций и т.п.

В.А. Фок и М.И. Петрашень в стенах ГОИ еще в 1930 г. приступили к разработке метода численного интегрирования уравнений Хартри–Фока, первоначально для атома лития и затем для атома

натрия. С течением времени число рассчитанных атомов увеличилось, полную сводку результатов этих работ в довоенный период можно найти в приложении к книге Кондона и Шортли [38] (имеется в виду перевод книги на русский язык). Сейчас трудно себе представить, какого напряжения сил стоил расчет одного единственного атома не только в переносном, но и в буквальном смысле (прокручивание в течение дня ручки арифмометра). По окончании численных расчетов авторы (В.А. Фока и М.И. Петрашень) приступили к *аппроксимации* численных функций аналитическими, в качестве таковых были выбраны водородоподобные. Тем самым, был сделан первый шаг в направлении дальнейшего применения атомной теории, значимость этого шага была вскоре оценена по достоинству в теории твердого тела (см., например, книгу Ф. Зейтца [39]). Аналитические функции использовал и А.П. Юцис для оценки численных значений интегралов от произведения радиальных функций в своих первых работах по теории МК ССП, когда еще не было ЭВМ. В теории молекул метод Хартри–Фока получил интенсивное развитие после создания метода Рутана и введения понятия о различных системах базисных функций. Метод Рутана в свою очередь вернулся из теории молекул в теории атома уже как новый метод решения уравнений Хартри–Фока, чрезвычайно важный для химических приложений.

Упомянем также работу [40], посвященную векторной модели в теории атома, в которой в частности построена производящая функция для коэффициентов Клебша–Жордана. Теперь эта функция упоминается и в теории специальных функций, не всегда, правда с ссылками на ее первооткрывателя. Различные примеры применения производящей функции в теории атома можно найти в книге [41].

Особое место в списке работ В.А. Фока по теории атома занимает исследование симметрии атома водорода [42]. Настоящий обзор посвящен многоэлектронным системам, поэтому этот вопрос не будет обсуждаться. Кроме этой формальной причины, имеется более существенная внутренняя: динамическая симметрия атома водорода принадлежит к числу красивейших физических теорий, ее основное дальнейшее развитие лежит в области физики высоких энергий, хотя, конечно, можно указать и на развитие идей в области квантовой механики (“случайное” вырождение в задаче об изотропном гармоническом осцилляторе, например).

Владимир Александрович, хотя и не занимался теорией молекул, проявлял интерес к методу Гайтлера–Лондона, в упомянутом выше приближении неполного разделения переменных можно усмотреть отражение идеи Гайтлера–Лондона.

Лишь много лет спустя в 1950 г. в статье [44] удалось получить существенное развитие метода на случай многоэлектронных систем (рассмотрен общий случай – замкнутые и открытые оболочки). Нельзя в этой связи не упомянуть и работу Хиллерааса 1930 г. [43], в которой в случае *замкнутых оболочек* (молекула гидрита лития, например) вводилось подобное же приближение, получившее в дальнейшем название геминального. Значение этих работ можно видеть из последующего развития теории парных корреляций сверхпроводящего типа, в которой базисная волновая функция (опуская антисимметричные спиновые функции) есть антисимметризованное произведение парных электронных функций ([43, 44])

$$\Psi = \sum_P (-1)^P P \varphi(r_1 - r_2) \varphi(r_3 - r_4) \dots \varphi(r_{2n-1} - r_{2n}). \quad (8)$$

В теории сверхпроводимости БКШ (Бардин–Купер–Шриффер) функции φ записываются как преобразование Фурье (базис плоских волн) от отношения известных в теории БКШ коэффициентов v_k/u_k . В настоящее время вновь возникает интерес к теории сверхпроводимости в варианте Шафрота, возможно, выражение (8) сохраняет смысл и в другой конкретной реализации функций.

IV) В квантовой химии имеется некоторое число соотношений, таких как теорема вириала, теорема Гельмана–Фейнмана, теорема Бриллюэна, условие на логарифмическую производную волновой функции в особых точках оператора энергии (cusp condition), которые весьма полезны, например, для контроля качества волновых функций и непротиворечивости вычислений. Теореме вириала отводится здесь центральное место. Теорема вириала была установлена в квантовой механике Борном, Гейзенбергом и Иорданом [45], Финкельштейном [46] и приводит, подобно классической физике, к определенной связи между математическим ожиданием кинетической энергии \bar{T} и потенциальной энергии \bar{V} системы, именно

$$2\bar{T} + \bar{V} = 0. \quad (9)$$

В.А. Фоку принадлежит новый и весьма простой вывод этой теоремы [47], основанный на масштабном преобразовании координат, которое (подчеркнуто и в статье В.А. Фока) было известно и Хиллераасу [17] и применено для исследования зависимости полной энергии от заряда в гелиеподобных ионах. Значимость работы Фока для теории многоэлектронных систем, где волновые функции всегда носят приближенный характер, можно видеть из следующего замечания: “Теорема вириала будет выполнена и для приближенного решения задачи, если оно получено вариационным путем”. Эта мысль еще раз поясняется в тексте замечанием, что теорема вириала будет,

следовательно, выполняться “при приближенном решении многоэлектронной задачи по методу Хартри и в обобщенной теории автора”, т.е. в методе Хартри–Фока.

Таким образом, если волновая функция зависит от набора параметров и если эти параметры оптимизированы, т.е. определены из условия минимума энергии, то соотношение (8) выполняется. Если же, как это иногда практикуется, некоторой части параметров предписываются каким-то образом фиксированные значения, то теорема вириала будет нарушена, хотя при этом качество волновой функции, согласно критерию минимума полной энергии, может оказаться более высоким. Поэтому выполнение теоремы вириала, как было подчеркнуто Левдином [48], само по себе еще не гарантирует высокого качества волновой функции. Приводимая в таблицах волновых функций [49] проверка вириального соотношения является весьма полезной.

При описании электронной системы в молекулах в адиабатическом приближении в вириальное соотношение должно быть введено дополнительное слагаемое

$$2\bar{T} + \bar{V} + \sum_{\alpha} R_{\alpha} D_{\alpha} E = 0, \quad (10)$$

D_{α} – полная производная от энергии E по переменной R_{α} , на что обратил внимание Слейтер в 1933 г. [50]. В.А. Фок получил это же слагаемое независимо (1932 г.) в статье [51], посвященной выводу теоремы вириала в модели Томаса–Ферми. Заметим также, что в этой работе получено уравнение Томаса–Ферми путем вариации того же функционала, что и в работе Ленца [52] и этот функционал было бы правильнее называть функционалом Ленца–Фока. Все это хорошо известно по подробнейшей библиографии, собранной в книгах Слейтера, см., например, [53]. Как известно, в теории Томаса–Ферми электронная плотность $n(r)$ в некоторой области пространства обращается в нуль и это условие в [51] учтено в явном виде: интегрирование по радиальной переменной осуществляется на конечном интервале и при варьировании функционала необходимо брать производные на верхнем пределе интегрирования. Соответствующие вклады, как показано, обращаются в нуль для нейтрального атома при учете постоянства числа частиц. В этой схеме может быть учтен и обменный потенциал в упрощенной форме, впервые полученный Ф. Блохом [54]. Дальнейшее развитие теории вириальных соотношений для дискретного спектра можно найти в книге [55]. Вариационные принципы в сплошном спектре обладают рядом особенностей, и здесь метод масштабного преобразования координат оказался весьма полезным [56].

Несколько настороженно относился В.А. Фок к релятивистской теории атома “...мы покидаем здесь твердую почву теории Шредингера” [26], и записывал окончательные выражения для энергии многоэлектронной системы скорее по аналогии с нерелятивистской задачей. Источник опасений понятен из характера спектра уравнения Дирака и из вариационного начала, положенного в основу теории Хартри–Фока. Имеется еще одно соображение. На одной из конференций (1934 г.) В.А. Фок задал П.А. Дираку вопрос относительно того, какое же число частиц, предполагается, описывает уравнение Дирака, имея ввиду фон заполненных состояний с отрицательной энергией. Лишь позднейшее развитие теории *электронно-позитронного поля* позволило понять более глубокий смысл уравнения Дирака как уравнения поля и дать ответ на поставленный вопрос. Приближенное решение уравнений квантовой электродинамики в секторе N -частичных электронных состояний (вновь пространство Фока!) приводит к релятивистской квантовой механике атомов. Начало систематических расчетов многоэлектронных функций относится к середине 60-х годов, первая отечественная программа описана в [57].

В заключение заметим, что в результате создания теории самосогласованного поля появилась возможность последовательно вычислять отклик системы на внешние поля. Примером может служить связанная теория возмущений для атомной поляризуемости, в которой осуществляется численное интегрирование системы неоднородных уравнений Хартри–Фока [58].

* * *

Жизни и творчеству Владимира Александровича посвящен сборник статей [59], составленный его друзьями и учениками. С годами о творчестве судить легче, а память о личности можно утратить быстрее. Есть смысл поэтому добавить еще несколько строк, сознавая при этом, что в отношении людей такого масштаба этого явно недостаточно.

Наука составляла главный смысл жизни Владимира Александровича, здесь он оставался неизменным и это постоянство каким-то образом распространялось на все остальное, включая манеру вести беседу, темп речи и даже внешний облик. Из воспоминаний Э. Хиллерааса о Геттингене 1927 г. и о более поздней встрече с В.А. (около 1960 г.):

“...Еще был мужчина из России – плотный мужчина с черными усами и черными волосами. Я почтительно смотрел на этого видного русского ученого, уехавшего из России, и оценил его возраст как примерно такой же, что у профессора Борна... Около двух лет назад во время своего визита в Осло он имел тот же вид, что и в геттин-

геновские дни, и здесь обнаружилось, что он на год младше меня. Преподнося в подарок мне великолепную книгу, он сказал, что будет счастливым иметь привилегию называть меня "Своим старым другом", на что я ответил согласием при том условии, что это будет обоюдная привилегия. Это был Владимир Фок, второй отец знаменитого метода Хартри-Фока" [60].

Владимир Александрович был строг в научном отношении к людям, невзирая на ранги, и к самому себе в первую очередь. Помню один эпизод, связанный с предстоящей юбилейной датой. Владимир Александрович заметил, что особого смысла в этом праздновании не видит, так как за последнее время у него ничего существенного не было сделано. Потом добавил, что все же, видимо, следует подчиниться. На самом же юбилее он постепенно пришел в хорошее настроение и не раз смеялся своим заразительным смехом.

Владимир Александрович очень тщательно работал над текстом статей, это занимало у него примерно столько же времени, что и решение самой задачи. Его любимой репликой являлась "Надо уважать читателя" и, преследуя интересы последнего, он мог включать в текст и справочный материал с тем расчетом, чтобы у читателя было все необходимое перед глазами. Возможно, поэтому и число ссылок невелико.

Дискуссии в присутствии Владимира Александровича всегда ограничивались строго научным содержанием, когда же возникало опасение перехода на межличностные отношения, то здесь, по моим впечатлениям, у В.А. всегда возникало желание поскорее отключить свой слуховой аппарат. Научное пустословие вызывало подобную же реакцию. На одной из конференций известный астрофизик Г. Робертсон, сидевший рядом с пытавшимся понять докладчика В.А., взглянув на сумрачное лицо В.А., быстро понял суть дела и своей репликой "Save your battery" сразу снял напряжение.

В рабочей обстановке Владимир Александрович редко беседовал на отвлеченные темы, для этого надо было быть с ним лет двадцать знакомым, но если это все же и происходило, то в лице окружающих он всегда находил самых внимательных слушателей. Один эпизод связан с именем Резерфорда. Раз под вечер я пришел на кафедру и застал Владимира Александровича, прохаживающимся в задумчивости по кабинету. Вспомнился очерк П.Л. Капицы [61] и еще кое-что, слышанное В.А. о характере Резерфорда. Затем Владимир Александрович добавил, что вот мол Резерфорд порою и лекции читал, отвлекаясь от основной темы, да и характер был не сахарный, и еще что-то про крокодила. А потом, когда его уже не стало: "Время поглотило все мелкие человеческие недостатки и передо мной встает

великий человек поразительного ума и великих душевных качеств" (здесь цитировано по [61]).

В начале декабря 1974 г. я посетил Владимира Александровича в академической больнице в Ленинграде и застал его за чтением воспоминаний Екатерины II на немецком языке (русского перевода тогда не существовало, впрочем, немецким и французским В.А. владел в совершенстве). Он несколько задумчиво прокомментировал отдельные места текста, а затем разговор перешел на времена не столь отдаленные. На столике оказался ряд открыток, и он протянул мне одну из них с вопросом, не узнаю ли я это здание. Видя мое замешательство, он нахмурился и задал уточняющий вопрос относительно того отеля, в котором я жил в Дели (мы останавливались в одном и том же отеле – это "Maidens Hotel", но в разное время). Память его не подвела, а мне досталось в очередной раз. В качестве оправдания я все же позволил заметить, что много зависит от точки наблюдения и поскольку в качестве таковой выступал в моем случае не главный корпус, а флигель, то и виденье мира могло быть иным. Оставалось после этого перейти к проблеме общей ковариантности... 22 декабря я пришел в эту же больницу поздравить Владимира Александровича с днем рождения и попросить доверить мне вписывание формул во второй экземпляр готовящейся к изданию книги "Начала квантовой механики" (о первом экземпляре нечего было и думать, здесь В.А. должен был непременно все сделать сам!). Неторопливая беседа о наиболее любимых его работах... и не было в тот момент мысли, что он окидывает прощальным взглядом свою жизнь, было другое – странное ощущение, что эти работы почти как одушевленные существа находятся где-то рядом и принимают участие в беседе. Оставалось всего несколько дней до кончины Владимира Александровича. Вписывание же формул в текст книги явилось, несмотря на мою предельную занятость в то время, каким-то спасительным лекарством.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фок В.А. // Избранные труды. Изд-во СПбГУ, 1999.
2. Fock V. // Z. Phys. 1930. В. 61. Нф. 1–2. S. 126.
3. Hartree D.R. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1928. V. 24. P. 111.
4. Gaunt J.A. // Ibid. 1928. V. 24. P. 328.
5. Matsen F.A. // Advan. Quantum Chem. 1964. V. 1. P. 59.
6. Paldus J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 5321.
7. Lecture Notes in Chemistry. V. 22. The Unitary Group for the evaluation of electronic energy matrix elements / Ed. by J. Hinze, 1981.
8. Fock V. // Phys. Z. der Sowjetunion. 1932. В. 1. Нф. 6. S. 747.

9. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. № 9–10. С. 961.
10. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. // Применение теории групп в квантовой механике. М.: Наука, 1967. 307 с.
11. Годен М. // Волновая функция Бете. М.: Мир, 1987. 352 с.
12. Тулуб А.В. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. № 6. С. 1052.
13. Братцев В.Ф. // Таблицы атомных волновых функций. М.; Л.: Наука, 1966. 157 с.
14. Фок В.А., Веселов М.Г., Петрашень М.И. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 723.
15. Юцис А.П. // Там же. 1952. Т. 23. № 2(8). С. 129.
16. Юцис А.П. Избранные труды. Вильнюс: Мокслас, 1978. 240 с.
17. Hylleraas E.A. // Z. Phys. 1928. В. 2. Hf. 7–8. S. 469.
18. Hylleraas E.A. // Ibid. 1930. В. 65. S. 209.
19. Coolidge A.S., James H.M. // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 855.
20. Фок В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1954. Т. 18. № 2. С. 161.
21. Демков Ю.Н., Ермолаев А.М. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. № 3. С. 896.
22. Pekeris C.L. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 1649.
23. Сочилин Г.Б. // Int. J. Quant. Chem. 1969. V. 3. P. 297.
24. Тулуб А.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. С. 549.
25. Fock V.A. // Z. Phys. 1933. В. 81. S. 195.
26. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1934. Т. 4. С. 5.
27. Jordan P. // Z. Phys. 1932. В. 75. S. 628.
28. Fock V.A. // Ibid. 1932. В. 75. Hf. 9–10. S. 622.
29. Гельфанд И.М., Цетлин М.Л. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. С. 825, 1017.
30. Gell-Mann M., Brueckner K.A. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 364.
31. Brueckner K.A., Sawada K. // Ibid. 1958. V. 112. P. 328.
32. Wigner E. // Ibid. 1934. V. 46. P. 509.
33. Hohenberg P., Kohn W. // Ibid. 1964. V. 136. № 3В. P. 864.
34. Дирак П.А. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 480 с.
35. Фок В.А. Работы по квантовой теории поля. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 158 с.
36. Новожилов Ю.В., Тулуб А.В. // Успехи физ. наук. 1957. Т. 61. С. 53.
37. Березин Ф.А. Метод вторичного квантования. М.: Наука, 1965. 235 с.
38. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 440 с.
39. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.: Гостехиздат, 1949. 736 с.
40. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. № 4. С. 383.
41. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома. Строение электронных оболочек. М.: Наука, 1986. 327 с.
42. Фок В.А. // Z. Phys. 1935. В. 98. № 3–4. S. 145.
43. Hylleraas E.A. // Ibid. 1930. В. 65. S. 771.
44. Фок В.А. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 4. С. 735.
45. Born M., Heisenberg W., Jordan P. // Z. Phys. 1926. В. 35. S. 557.
46. Finkelstein B.N. // Ibid. 1928. В. 50. S. 293.
47. Fock V. // Ibid. 1930. В. 63. Hf. 11–12. S. 855.
48. Löwdin P.-O. // J. Mol. Spectr. 1959. V. 3. P. 46.
49. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. № 3–4. P. 177.
50. Slater J.C. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 637.
51. Fock V.A. // Phys. Z. der Sowjetunion. 1932. В. 1. S. 747.
52. Lenz W. // Z. Phys. 1932. В. 77. S. 713.
53. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969. 647 с.
54. Bloch F. // Z. Phys. 1929. В. 57. S. 543.
55. Ребане Т.К., Пенкина Н.Н. Масштабное преобразование в квантовой теории атомов и молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 208 с.
56. Демков Ю.Н. Вариационные принципы в теории столкновений. М.: Физматгиз, 1958. 168 с.
57. Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тупицин И.И. // Изв. АН СССР. 1977. № 12. С. 2655.
58. Братцев В.Ф., Ходырева Н.В. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 2. С. 222.
59. Сборник статей, посвященный 80-летию со дня рождения академика В.А. Фока. Тр. ГОИ. 1978. Т. 43. Вып. 177.
60. Hylleraas E. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 421.
61. Капица П.Л. Мои воспоминания о Резерфорде. М.: Новый мир, 1966. № 8. С. 205.