

гия системы. Гамильтониан \hat{H} для молекулы имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{\alpha, i}^{N, n} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|R_{\alpha} - r_i|} + \\ + \sum_{i < j}^n \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|},$$

где первый член описывает кинетич. энергию ядер, второй — кинетич. энергию электронов, третий — энергию их эл.-статич. притяжения ядрами, четвёртый — энергию взаимодействия электронов между собой, пятый — межъядерное отталкивание, Δ_{α} и Δ_i — операторы Лапласа, M_{α} — масса ядра атома α , m — масса электрона, e — его заряд, Z_{α} и Z_{β} — зарядовые числа ядер атомов α и β , R_{α} и R_{β} — координаты этих ядер, r_i и r_j — координаты i -го и j -го электронов, n — число электронов, N — число атомов в молекуле. Решения ур-ния Шрёдингера дают значения полной энергии системы \mathcal{E} и волновой ф-ции ψ . Однако точные аналитич. решения получены только для атома водорода. Для более сложных систем при решении ур-ния Шрёдингера используют ряд последоват. приближений и численное решение на ЭВМ полученных ур-ний.

В первом — адиабатич. — приближении, предложенном М. Борном (M. Born) и Р. Оппенгеймером (R. Oppenheimer) в 1927, полагают, что движение электронов можно рассматривать как независимое от медленного движения ядер, т. к. массы ядер значительно (на 3—4 порядка) превышают массу электронов. Решение задачи в этом случае разбивается на два этапа: сначала решают ур-ние Шрёдингера только для электронной части гамильтониана при фиксированном положении ядер. При этом волновая ф-ция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке электронов, т. е. при перестановке двух электронов с одинаковыми спинами полная волновая ф-ция должна менять знак (см. Паули принцип). Суммарная энергия взаимодействия ядер с электронами, электронов между собой и взаимодействия неподвижных атомных ядер является потенц. энергией ядер. Зависимость потенц. энергии ядер от их координат образует *потенциальную поверхность* (3N—5)-мерную для линейных и (3N—6)-мерную для всех остальных молекул, состоящих из N атомов. На этом этапе получают энергии основного и возбуждённых электронных состояний молекулы. Затем решают задачу о движении (колебании) ядер в поле потенциала, полученного при решении предыдущей задачи, при этом получают значения колебат. энергии молекулы.

Основы квантовой теории многоэлектронных систем были заложены в работе В. Гейзенберга (W. Heisenberg; 1926), посвящённой атому гелия, а также в работах В. Гайтлера (W. Heitler) и Ф. Лондона (F. London) о молекуле водорода (1927). Они показали, что существование, устойчивость и свойства этих систем невозможно объяснить в рамках классич. представлений. Согласно В. Гайтлеру и Ф. Лондону, связывание между атомами в молекуле водорода обусловлено т. н. *обменным взаимодействием*.

Дальнейшее развитие теории многоэлектронных атомов связано с методом *самосогласованного поля*, предложенного в 1927 Д. Р. Хартри (D. R. Hartree). В нём взаимодействие каждого из электронов со всеми остальными заменяется взаимодействием с усреднённым полем, создаваемым остальными электронами. В 1930 В. А. Фок усовершенствовал метод Хартри, используя для многоэлектронной волновой ф-ции представление в виде слейтеровского детерминанта:

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) \varphi_1(x_2) \dots \varphi_1(x_n) \\ \varphi_2(x_1) \varphi_2(x_2) \dots \varphi_2(x_n) \\ \dots \\ \varphi_n(x_1) \varphi_n(x_2) \dots \varphi_n(x_n) \end{vmatrix},$$

где $\varphi_j(x_j)$ — одноэлектронная спин-орбиталь (см. Молекулярная орбиталь), $x_j = (r_j, \alpha_j)$, где r_j — пространств. координаты, α_j — спиновые координаты электрона. Такой вид волновой ф-ции позволяет учесть принцип Паули. Одноэлектронные ф-ции (орбитали) находят, решая ур-ния Хартри — Фока (см. Хартри — Фока метод):

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i,$$

где \hat{F} — оператор, наз. фоккианом, ε_i — энергии i -й заполненной орбитали (рассматриваются состояния системы, полный спин K -рой равен нулю). Энергия системы в этом случае равна:

$$\mathcal{E} = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i < j}^n (2I_{ij} - K_{ij}),$$

где

$$I_{ij} = e^2 \iint \frac{\varphi_i^2(r_1) \varphi_j^2(r_2) dv_1 dv_2}{r_{12}}$$

и

$$K_{ij} = e^2 \iint \frac{\varphi_i(r_1) \varphi_j(r_1) \varphi_j(r_2) \varphi_i(r_2) dv_1 dv_2}{r_{12}}$$

— соответственно кулоновский и обменный интегралы, представляющие собой ср. энергию эл.-статич. отталкивания и обменного взаимодействия пары электронов, находящихся на i -й и j -й орбиталях, n — число электронных пар, v_1 и v_2 — пространств. объёмы, в к-рых изменяются координаты первого и второго электронов соответственно. Система ур-ний Хартри — Фока является системой нелинейных интегродифференц. ур-ний. Нелинейность ур-ний означает, что их решения φ_i есть собств. ф-ции оператора \hat{F} , к-рый, в свою очередь, определяется через орбитали φ_i . Эта особенность ур-ний Хартри — Фока позволяет решать их *итерационным методом*.

В 1927—29 Ф. Хунд (F. Hund) и Р. С. Малликен (R. S. Mulliken) развили идею нового подхода к поиску волновой ф-ции молекулы — т. н. метод молекулярных орбиталей (МО). Метод МО рассматривает движение электронов молекулы в поле, создаваемом всеми остальными электронами и ядрами атомов молекулы. Полная энергия молекулы с волновой ф-цией в виде МО определяется соотношением

$$\mathcal{E} = 2 \sum_{i=1}^n \varepsilon_i - \sum_{i < j}^n (2I_{ij} - K_{ij}) + \sum_{\alpha < \beta}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|};$$

энергия МО ε_i является энергией электрона, находящегося на i -й МО. Для нахождения одноэлектронной ф-ции МО можно использовать метод Хартри — Фока, однако практич. решение сложно и проводится только для атомов и двухатомных молекул. Для всех остальных систем используют приближение, предложенное С. С. Рутаном (С. С. Roothaan; 1951): атомные орбитали обычно представляют в виде разложения по базисным ф-циям χ_{μ} слейтеровского или гауссовского типа, также центрированным на ядрах:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

и вместо самих ф-ций φ_i оптимизирует коэффициенты $c_{\mu i}$. В результате система интегродифференц. ур-ний Хартри — Фока переходит в систему алгебраич. ур-ний Хартри — Фока — Рутана. Эти ур-ния položены в основу алгоритмов всех неэмпирических программ К. х.

Один из важных результатов теории Хартри — Фока — теорема Кушмена: энергия орбитали ε_i , получаемая при решении ур-ний Хартри — Фока, даёт при-