

## 25 Atom helu i atomy wieloelektronowe

Równanie Schrödingera dla atomów wieloelektronowych przyjmuje postać:

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z). \quad (25.1)$$

Z rozwiązaniem tego równania wiążą się dwa problemy:

1. Po pierwsze musimy jakoś uwzględnić wzajemne oddziaływanie elektronów (ostatni człon  $\sim 1/r_{ij}$ ). Najprościej byłoby potraktować to oddziaływanie jako zaburzenie. Wtedy zerowe przybliżenie odpowiadałoby sumie energii pojedynczych elektronów (wyliczonych już dla atomu wodoropodobnego), a poprawki wyliczilibyśmy przy pomocy (zdegenerowanego) rachunku zaburzeń. Okazuje się, że takie przybliżenie nie jest zbyt dobre i trzeba stosować inne metody.
2. Drugi problem jest bardziej fundamentalny. Przypuśćmy, że zastosowaliśmy rachunek zaburzeń. Wówczas stan podstawowy atomu wieloelektronowego odpowiadałby konfiguracji, w której wszystkie  $Z$  elektronów znajdowałyby się w stanie podstawowym na najniższej orbicie. Taki wynik stoi w jawnej sprzeczności z doświadczeniem, które mówi, że atomy wieloelektronowe mają bogatą strukturę wynikającą z zapełnienia wyższych stanów energetycznych. Powstaje pytanie dlaczego.

### 25.1 Cząstki nierozróżnialne i zakaz Pauliego

Aby odpowiedzieć na pytanie postawione w punkcie 2 musimy sobie zdać sprawę z faktu, że nie ma sposobu, aby na gruncie mechaniki kwantowej można było rozróżnić dwie identyczne cząstki (np. dwa elektrony). Obserwacja ta prowadzi do *zasady nierozróżnialności* identycznych cząstek, która mówi, że w zbiorze jednakowych cząstek występują tylko takie stany, które nie zmieniają się (w istotny fizycznie sposób) przy zamianie cząstek. Oznacza to że przy przestawieniu cząstki  $i$ -tej i  $k$ -tej funkcja falowa mnoży się przez czynnik fazowy  $\varepsilon$ , który nie wpływa na prawdopodobieństwo:

$$\mathcal{P}_{ik} \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \Psi(\dots \vec{r}_k \dots \vec{r}_i \dots) = \varepsilon \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots). \quad (25.2)$$

Dwukrotne zastosowanie permutacji cząstek  $i$  oraz  $k$  daje

$$\mathcal{P}_{ik}^2 \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \varepsilon^2 \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots), \quad (25.3)$$

co prowadzi do wniosku, że

$$\varepsilon = \pm 1. \quad (25.4)$$

Należy tu zaznaczyć, że f. falowa  $\Psi$  może mieć również część spinową, która także ulega przestawieniu.

A zatem funkcja falowa opisująca układ wielu nierozróżnialnych cząstek może być albo symetryczna przy przestawieniu dowolnej pary albo antysymetryczna. Okazuje się, że cząstki o spinie połówkowym mają funkcje antysymetryczne (tzw. fermiony), a cząstki o spinie całkowitym (tzw. bozony) mają funkcje falowe symetryczne. Łatwo pokazać, że funkcja symetryczna (antysymetryczna) w chwili  $t_0$  pozostaje symetryczna (antysymetryczna) w chwilach  $t > t_0$ .

Zauważmy, że z antysymetrii funkcji falowej wynika, że dwa fermiony (elektrony) nie mogą być w tym samym stanie kwantowym, gdyż taka funkcja falowa nie byłaby antysymetryczna przy ich przestawieniu. Stwierdzenie to nosi nazwę *zakazu Pauliego*. Zostało ono sformułowane przez Pauliego w 1925 roku i przyniosło mu nagrodę Nobla.

Zakaz Pauliego tłumaczy strukturę elektronową atomów i pozwala zrozumieć ich właściwości chemiczne zebrane w roku 1869 w postaci tablicy Mendelejewa. Ciekawy przykład z historii fizyki dotyczący zakazu Pauliego stanowiła zagadka związana z odkryciem w roku 1964 cząstki  $\Omega^-$ . W myśl modelu kwarków, który *przewidział* jej istnienie zanim została odkryta, cząstka ta składa się z trzech identycznych kwarków (tzw. kwarków  $s$ ), które są fermionami o spinie  $1/2$ , a każdy z nich ma ładunek  $-2/3$ . Całkowity ładunek cząstki  $\Omega^-$  wynosi  $-2$ , a spin  $s = 3/2$ . Oznacza to, że cząstka o  $s_3 = 3/2$ , wbrew zakazowi Pauliego, składa się z trzech kwarków w stanie całkowicie symetrycznym o  $s_3 = 1/2$  każdy. Rozwiązanie tej zagadki doprowadziło do odkrycia teoretycznego opisu oddziaływań silnych odpowiedzialnych za wiązanie kwarków w obserwowalne cząstki fizyczne. Okazuje się, że kwarki posiadają jeszcze jedną, nieznaną w latach 60-tych liczbę kwantową, którą później nazwano *kolorem*. Kwarki wchodzące w skład  $\Omega^-$  są w stanie symetrycznym ze względu na spin i położenie, i antysymetrycznym ze względu na kolor, tak że pełna funkcja falowa jest antysymetryczna i zakaz Pauliego jest spełniony.

## 25.2 Atom helu

Zobaczymy na przykładzie atomu helu, jak zakaz Pauliego wpływa na spektrum atomów wieloelektronowych. Energię atomu helu policzymy w rachunku zaburzeń przyjmując za hamiltonian niezaburzony  $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{2e^2}{r_j} \right] \quad (25.5)$$

a jako zaburzenie

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (25.6)$$

W rzędzie zerowym funkcja falowa  $\Psi^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  separuje się na iloczyn funkcji falowych od zmiennych (1)<sup>1</sup> pierwszego i (2) drugiego elektronu:

$$\Psi^{(0)}(1, 2) = \psi(1)\psi(2) \times (\text{część spinowa}). \quad (25.7)$$

---

<sup>1</sup>Przyjmujemy tu oznaczenie  $(i)$ , które odnosi się bądź do położenia, bądź do spinu elektronu (co wynika z kontekstu)

Ponieważ  $\mathcal{H}_0$  jest sumą dwóch identycznych hamiltonianów opisujących atom wodoropodobny funkcje  $\psi(i)$  będą znanymi nam funkcjami o idenksach  $n, l, m$  a odpowiadająca im energia

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} [\text{eV}] = -\frac{54.4}{n^2} [\text{eV}]. \quad (25.8)$$

Całkowita energia atomu helu będzie sumą

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2}. \quad (25.9)$$

### 25.2.1 Stan podstawowy

Zastanówmy się teraz jak wyglądać będzie pełna funkcja falowa stanu podstawowego. Intuicyjnie jest jasnym, że aby był spełniony zakaz Pauliego musimy każdy z elektronów umieścić na poziomie podstawowym ale ich rzuty spinu  $s_3$  muszą być przeciwne. Zatem część przestrzenna będzie symetryczna

$$\psi_{l=0, l_3=0}^{n=1}(1) \psi_{l=0, l_3=0}^{n=1}(2) \quad (25.10)$$

a część spinowa antysymetryczna

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)). \quad (25.11)$$

Zauważmy że część spinowa odpowiada całkowitemu  $s = 0$ .

Pełna funkcja falowa stanu podstawowego atomu helu jest niezdegenerowana (choć najwinnie oczekivalibyśmy degeneracji czterokrotnej) i ma postać

$$\Psi_1^{(0)}(1, 2) = \psi_{00}^1(1) \psi_{00}^1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)). \quad (25.12)$$

Odpowiadająca jej energia

$$E_1 = -108.8 [\text{eV}]. \quad (25.13)$$

Nie jest to wynik zgodny z doświadczeniem, bowiem energia stanu podstawowego atomu helu wynosi  $-79 [\text{eV}]$ . Oczekujemy, że w wyniku uwzględnienia poprawki pochodzącej od  $\mathcal{H}_1$  energia ulegnie przesunięciu. Poprawka do energii stanu podstawowego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń ma postać

$$\Delta E_1 = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_{00}^1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{00}^1(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} = \frac{5}{2} \frac{e^2}{2a_0}. \quad (25.14)$$

Poprawka ta jest dodatnia i daje się wyliczyć analitycznie (Binney & Skinner). Przypomnijmy, że  $e^2/2a_0$  jest (minus) energią stanu podstawowego atomu wodoru, czyli

$$\Delta E_1 = 34 [\text{eV}], \text{ czyli } E_1 + \Delta E_1 = -74.8 [\text{eV}] \quad (25.15)$$

Widać zatem, że zastosowane przybliżenie (25.5,25.6) (tak jak to zaznaczyliśmy na wstępie) nie jest najlepsze (około 5% dokładności).

Warto spojrzeć na funkcję falową (25.12) jako na wyznacznik:

$$\Psi_1^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{00}^1(1)\chi_+(1) & \psi_{00}^1(2)\chi_+(2) \\ \psi_{00}^1(1)\chi_-(1) & \psi_{00}^1(2)\chi_-(2) \end{vmatrix}. \quad (25.16)$$

Wyznacznik (25.16) nosi nazwę *wyznacznika Slatera* i daje się uogólnić na stany o  $N$  cząstkach. Oznaczmy przez  $k_i$  zbiór liczb kwantowych numerujących  $i$ -ty stan. W podanym wyżej przykładzie  $k = \{n, l, l_3, s_3\}$ , a dla stanu podstawowego mamy dwie możliwości  $k_1 = \{1, 0, 0, +1/2\}$  i  $k_2 = \{1, 0, 0, -1/2\}$ . W przypadku większej liczby elektronów mamy

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) & \cdots & \psi_{k_1}(N) \\ \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_2}(2) & \cdots & \psi_{k_2}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_N}(1) & \psi_{k_N}(2) & \cdots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}, \quad (25.17)$$

przy czym jeśli liczba stanów jest większa niż liczba elektronów to możemy utworzyć odpowiednio więcej wyznaczników Slatera wybierając wszystkie możliwe podzbiory  $N$  stanów.

### 25.2.2 Pierwszy stan wzbudzony

Pierwszy poziom wzbudzony otrzymamy umieszczając jeden elektron na poziomie podstawowym  $n = 1$  a drugi na pierwszym poziomie wzbudzonym  $n = 2$ . Energia takiej konfiguracji wynosi

$$E_2 = -54.4 \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -68 \text{ [eV]}. \quad (25.18)$$

Stan ten jest silnie zdegenerowany i oczekujemy, że uwzględnienie poprawki od  $\mathcal{H}_1$  spowoduje przynajmniej częściowe zniesienie degeneracji.

Rozważmy najpierw część przestrzenną funkcji falowej. Możemy skonstruować 8 funkcji (w bazie  $\psi_{lm}^n$ )

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{00}^2(2), & \Phi_5 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{10}^2(2), \\ \Phi_2 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{00}^2(1), & \Phi_6 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{10}^2(1), \\ \Phi_3 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{11}^2(2), & \Phi_7 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{1-1}^2(2), \\ \Phi_4 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{11}^2(1), & \Phi_8 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{1-1}^2(1). \end{aligned} \quad (25.19)$$

Nie są to jednak funkcje, które spełniają zasadę nierozróżnialności. Możemy jednak utworzyć kombinacje liniowe

$$\tilde{\Phi}_{1,3,5,7} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1,3,5,7} - \Phi_{2,4,6,8}), \quad \tilde{\Phi}_{2,4,5,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1,3,5,7} + \Phi_{2,4,6,8}), \quad (25.20)$$

które są antysymetryczne ( $\tilde{\Phi}_{1,3,5,7}$ ) lub symetryczne ( $\tilde{\Phi}_{2,4,5,8}$ ) przy przestawieniu cząstek  $1 \leftrightarrow 2$ . Każdą z tych funkcji musimy przemnożyć przez część spinową. Funkcje antysymetryczne musimy przemnożyć przez symetryczną część spinową. Są trzy takie symetryczne funkcje spinowe

$$\chi_+(1)\chi_+(2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(1)), \quad \chi_-(1)\chi_-(2) \quad (25.21)$$

odpowiadające złożeniu dwóch spinów  $1/2$  na całkowity spin  $1$  odpowiednio o rzutach  $s_3 = 1, 0, -1$ . Mamy zatem 12 funkcji o całkowitym spinie  $1$ :

$$\Psi_{1,3,5,7} = \tilde{\Phi}_{1,3,5,7} \times \begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(2)) \\ \chi_-(1)\chi_-(2) \end{cases} . \quad (25.22)$$

Z kolei funkcje symetryczne musimy przemnożyć przez antysymetryczną część spinową:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(2)) \quad (25.23)$$

odpowiadającą złożeniu dwóch spinów  $1/2$  na całkowity spin  $0$ . Mamy zatem 4 funkcje o całkowitym spinie  $0$ :

$$\Psi_{2,4,6,8} = \tilde{\Phi}_{2,4,5,8} \times \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(2)) . \quad (25.24)$$

W sumie jest zatem 16 funkcji falowych odpowiadających energii (25.18). Pierwszy poziom wzbudzony atomu helu jest 16. krotnie zdegenerowany, choć naiwnie oczekivalibyśmy degeneracji 32. krotnej.

Rozpatrzmy teraz zaburzenie  $\mathcal{H}_1$ . Znajdziemy poprawki do energii oraz niezaburzone funkcje falowe dopasowane do zaburzenia. W tym celu rozpatrzmy najpierw część przetrzenną w bazie funkcji (25.19):

$$\det [\langle i | \mathcal{H}_1 | j \rangle - \lambda \delta_{ij}] = 0, \quad i, j = 1, \dots, 8, \quad (25.25)$$

a potem dodamy „ręcznie” część spinową. Możemy tak zrobić, ponieważ hamiltonian nie zależy od spinu. Tutaj wartości własne  $\lambda$  są po prostu odpowiednimi poprawkami do energii.

Nie będziemy tu wdawać się w szczegóły rachunkowe, zauważymy tylko, że nie znikają następujące diagonalne elementy macierzy  $\langle i | \mathcal{H}_1 | j \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_1 | i \rangle &= \mathcal{J}_s, & \text{dla } i &= 1, 2, \\ \langle i | \mathcal{H}_1 | i \rangle &= \mathcal{J}_p, & \text{dla } i &= 3, \dots, 8. \end{aligned} \quad (25.26)$$

Stałe  $\mathcal{J}_{s,p}$  noszą nazwę *całek coulombowskich*. Ponadto nie znikają następujące niediagonalne elementy macierzy  $\langle i | \mathcal{H}_1 | j \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_1 | i+1 \rangle &= \langle i+1 | \mathcal{H}_1 | i \rangle = \mathcal{K}_s, & \text{dla } i &= 1, \\ \langle i | \mathcal{H}_1 | i+1 \rangle &= \langle i+1 | \mathcal{H}_1 | i \rangle = \mathcal{K}_p, & \text{dla } i &= 3, 5, 7. \end{aligned} \quad (25.27)$$

Elementy te noszą nazwę *całek wymiany*. Numerycznie całki wymiany są dużo mniejsze od całek coulombowskich, a dla tych ostatnich zachodzi  $\mathcal{J}_s < \mathcal{J}_p$ .

Równanie (25.25) przyjmuje zatem postać:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{J}_s - \lambda & \mathcal{K}_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathcal{K}_s & \mathcal{J}_s - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (25.28)$$

Widzimy, że macierz (25.25) ma postać blokową i każdy z bloków można zdiagonalizować oddzielnie. Pierwszy blok daje energie

$$\lambda_{1,2} = \mathcal{J}_s \mp \mathcal{K}_s, \quad (25.29)$$

a następane cztery bloki

$$\lambda_{3,5,7} = \mathcal{J}_p \mp \mathcal{K}_p. \quad (25.30)$$

Dopasowane do zaburzenia funkcje falowe do wartości własnych  $\lambda_{1,2}$  znajdujemy diagonalizując górny lewy róg macierzy (25.28):

$$\begin{vmatrix} \mp \mathcal{K}_s & \mathcal{K}_s \\ \mathcal{K}_s & \mp \mathcal{K}_s \end{vmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = 0. \quad (25.31)$$

Dwa rozwiązania

$$\begin{aligned} \lambda_1 : \quad x &= -y, \\ \lambda_2 : \quad x &= y, \end{aligned} \quad (25.32)$$

odpowiadają unormowanym funkcjom falowym

$$\tilde{\Phi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_2), \quad \tilde{\Phi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_2). \quad (25.33)$$

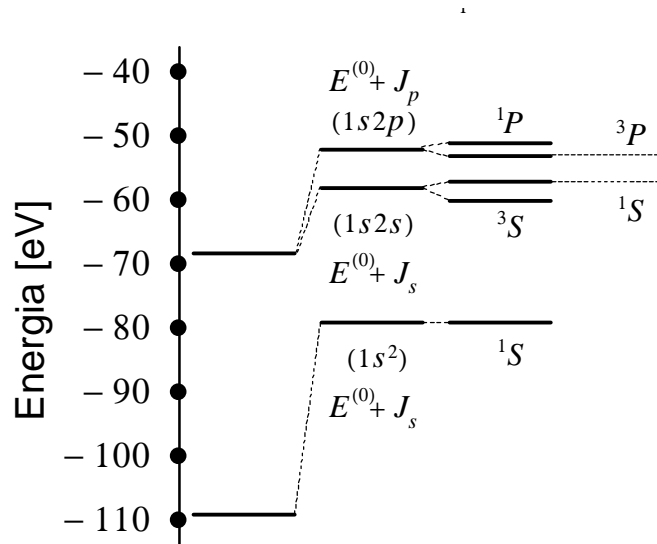
Są to zatem skonstruowane już wcześniej funkcje spełniające zasadę nierozróżnialności. Podobnie do wartości własnych  $\lambda_{3...8}$  otrzymujemy

$$\tilde{\Phi}_{3,5,7} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3,5,7} - \Phi_{4,6,8}), \quad \tilde{\Phi}_{4,5,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3,5,7} + \Phi_{4,5,8}). \quad (25.34)$$

Aby nasze funkcje były kompletne, musimy domnożyć je przez odpowiednie części spinowe, tak jak to już zostało zrobione we wzorach (25.22) i (25.24). W sumie otrzymujemy zatem po 3 funkcje falowe odpowiadające wartości własnej  $\lambda_1 = \mathcal{J}_s - \mathcal{K}_s$  oraz wartościom własnym  $\lambda_{3,5,7} = \mathcal{J}_p - \mathcal{K}_p$ , oraz po jednej funkcji falowej do wartości własnej  $\lambda_2 = \mathcal{J}_s + \mathcal{K}_s$  i  $\lambda_{4,6,8} = \mathcal{J}_p + \mathcal{K}_p$ . Analogiczny wynik otrzymalibyśmy konstruując odpowiednie wyznaczniki Slatera.

Poziomy energetyczne atomów wieloelektronowych nazywamy termami. Oddziaływanie  $\mathcal{H}_1$  powoduje, że momenty pędu poszczególnych elektronów nie są dobrymi liczbami kwantowymi, natomiast dobrą liczbą kwantową jest sumaryczne  $l$  i  $l_3$ . Ponieważ Hamiltonian  $\mathcal{H}$  nie zależy od spinu dobrymi liczbami kwantowymi, jak to widzieliśmy analizując funkcje falowe dopasowane do zabużenia, są też  $s$  i  $s_3$ . Termy „numerujemy” dużymi literami  $S$  dla  $l = 0$ ,  $P$  dla  $l = 1$  itd. z umieszczonym po lewej stronie górnym indeksem  $2s + 1$ . Tak więc stan podstawowy jest termem  $^1S$ . Z kolei pierwszy stan wzbudzony po uwzględnieniu efektów od całek coulombowskich i całek wymiany ma następującą strukturę:

$$\begin{aligned}
 ^1P : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_p + \mathcal{K}_p, \\
 ^3P : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_p - \mathcal{K}_p, \\
 ^1S : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_s + \mathcal{K}_s, \\
 ^3S : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_s - \mathcal{K}_s.
 \end{aligned}
 \tag{25.35}$$



Rysunek 1: Termy w atomie helu.

### 25.3 Przybliżenie pola średniego

Okazuje się, że wyniki numeryczne dla atomów wieloelektronowych można znacznie poprawić dodając i odejmując pewien zgadnięty potencjał centralny

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_0 &= \sum_{i=1}^Z \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \mathcal{U}(\vec{r}_i) \right], \\ \tilde{\mathcal{H}}_1 &= \sum_{i=1}^Z \left[ -\mathcal{U}(\vec{r}_i) - \frac{2e^2}{r_j} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{r_{ij}}.\end{aligned}\tag{25.36}$$

Najpierw rozwiązujemy niezaburzony problem z hamiltonianem  $\tilde{\mathcal{H}}_0$  a potem doliczymy poprawkę od  $\tilde{\mathcal{H}}_1$ . Potencjał  $\mathcal{U}(\vec{r}_i)$  staramy się wybrać tak, by zminimalizować poprawkę.

Jedną z metod dobrania odpowiedniego potencjału  $\mathcal{U}$  jest *iteracyjna* metoda Hartree'ego. Wybieramy najpierw potencjał  $\mathcal{U}_0$  i wyliczamy poziomy energetyczne z równania Schrödingera. Następnie obsadzamy stany energetyczne od najniższego uwzględniając zasadę Paulego. Tak więc na najniższym poziomie  $n = 1$  o  $l = 0$  (stan  $s$ ) umieszczamy dwa elektrony o spinach „na dół” i „do góry”, potem w stanie  $n = 2$  dwa elektrony w stanie  $s$  i 6 w stanie  $p$ , i.t.d. aż wyczerpiemy wszystkie elektrony. Następnie przypisując każdemu elektronowi rozkład ładunku zgodny z kwadratem modułu jego funkcji falowej wyliczymy średni potencjał pochodzący od jądra i od elektronów. W ten sposób otrzymujemy potencjał  $\mathcal{U}_1$ . Powtarzamy całą procedurę rozmieszczając elektrony na poziomach otrzymanych z równania Schrödingera z potencjałem  $\mathcal{U}_1$  i wyliczamy nowy potencjał  $\mathcal{U}_2$ . Procedurę tę powtarzamy tak długo, aż osiągniemy założoną dokładność dla energii poziomów energetycznych. W praktyce oznacza to, że otrzymane w kroku  $n + 1$  energie różnią się niewiele od tych otrzymanych w poprzednim kroku iteracji.