

22 Atom helu i atomy wieloelektronowe

Równanie Schrödingera dla atomów wieloelektronowych przyjmuje postać:

$$\left\{ \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z) = E \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z). \quad (22.1)$$

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 wyliczylibyśmy 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.

22.1 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 ε , który nie wpływa na prawdopodobieństwo:

$$\mathcal{P}_{ik} \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \Psi(\dots \vec{r}_k \dots \vec{r}_i \dots) = \varepsilon \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots). \quad (22.2)$$

Dwukrotne zastosowanie permutacji cząstek i oraz k daje

$$\mathcal{P}_{ik}^2 \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \varepsilon^2 \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots) = \Psi(\dots \vec{r}_i \dots \vec{r}_k \dots), \quad (22.3)$$

co prowadzi do wniosku, że

$$\varepsilon = \pm 1. \quad (22.4)$$

Należy tu zaznaczyć, że f. falowa Ψ 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 Ω^- . 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 Ω^- 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 Ω^- 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.

22.2 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

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^2 \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{2e^2}{r_i} \right] \quad (22.5)$$

a jako zaburzenie

$$\mathcal{H}_1 = \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (22.6)$$

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

$$\Psi^{(0)}(1, 2) = \psi(1)\psi(2) \times (\text{część spinowa}). \quad (22.7)$$

¹Przyjmujemy 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

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} [\text{eV}] = -\frac{54.4}{n^2} [\text{eV}]. \quad (22.8)$$

Całkowita energia atomu helu będzie sumą

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2}. \quad (22.9)$$

22.2.1 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

$$\psi_{l=0, l_3=0}^{n=1}(1) \psi_{l=0, l_3=0}^{n=1}(2) \quad (22.10)$$

a część spinowa antysymetryczna

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_-(1)\chi_+(2)). \quad (22.11)$$

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

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

$$\Psi_1^{(0)}(1, 2) = \psi_{00}^1(1) \psi_{00}^1(2) \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(1)). \quad (22.12)$$

Odpowiadająca jej energia

$$E_1 = -108.8 [\text{eV}]. \quad (22.13)$$

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

$$\Delta E_1 = e^2 \int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \frac{|\psi_{00}^1(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{00}^1(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} = \frac{5}{2} \frac{e^2}{2a_0}. \quad (22.14)$$

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

$$\Delta E_1 = 34 [\text{eV}], \text{ czyli } E_1 + \Delta E_1 = -74.8 [\text{eV}] \quad (22.15)$$

Widać zatem, że zastosowane przybliżenie (22.5,22.6) (tak jak to zaznaczyliśmy na wstępie) nie jest najlepsze (około 5% dokładności).

Warto spojrzeć na funkcję falową (22.12) jako na wyznacznik:

$$\Psi_1^{(0)}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{00}^1(1)\chi_+(1) & \psi_{00}^1(2)\chi_+(2) \\ \psi_{00}^1(1)\chi_-(1) & \psi_{00}^1(2)\chi_-(2) \end{vmatrix}. \quad (22.16)$$

Wyznacznik (22.16) 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

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) & \cdots & \psi_{k_1}(N) \\ \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_2}(2) & \cdots & \psi_{k_2}(N) \\ \vdots & & & \vdots \\ \psi_{k_N}(1) & \psi_{k_N}(2) & \cdots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix}, \quad (22.17)$$

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

22.2.2 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

$$E_2 = -54.4 \left(1 + \frac{1}{4}\right) = -68 \text{ [eV]}. \quad (22.18)$$

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 ψ_{lm}^n)

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{00}^2(2), & \Phi_5 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{10}^2(2), \\ \Phi_2 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{00}^2(1), & \Phi_6 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{10}^2(1), \\ \Phi_3 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{11}^2(2), & \Phi_7 &= \psi_{00}^1(1)\psi_{1-1}^2(2), \\ \Phi_4 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{11}^2(1), & \Phi_8 &= \psi_{00}^1(2)\psi_{1-1}^2(1). \end{aligned} \quad (22.19)$$

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

$$\tilde{\Phi}_{1,3,5,7} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1,3,5,7} - \Phi_{2,4,6,8}), \quad \tilde{\Phi}_{2,4,5,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{1,3,5,7} + \Phi_{2,4,5,8}), \quad (22.20)$$

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

$$\chi_+(1)\chi_+(2), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(2)), \quad \chi_-(1)\chi_-(2) \quad (22.21)$$

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 :

$$\Psi_{1,3,5,7} = \tilde{\Phi}_{1,3,5,7} \times \begin{cases} \chi_+(1)\chi_+(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) + \chi_+(2)\chi_-(2)) \\ \chi_-(1)\chi_-(2) \end{cases} . \quad (22.22)$$

Z kolei funkcje symetryczne musimy przemnożyć przez antysymetryczną część spinową:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(2)) \quad (22.23)$$

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

$$\Psi_{2,4,6,8} = \tilde{\Phi}_{2,4,5,8} \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_+(1)\chi_-(2) - \chi_+(2)\chi_-(2)) . \quad (22.24)$$

W sumie jest zatem 16 funkcji falowych odpowiadających energii (22.18). Pierwszy poziom wzbudzony atomu helu jest 16. krotnie zdegenerowany, choć naiwnie oczekivalibysmy 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 (22.19):

$$\det [\langle i | \mathcal{H}_1 | j \rangle - \lambda \delta_{ij}] = 0, \quad i, j = 1, \dots, 8, \quad (22.25)$$

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

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

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_1 | i \rangle &= \mathcal{J}_s, & \text{dla } i = 1, 2, \\ \langle i | \mathcal{H}_1 | i \rangle &= \mathcal{J}_p, & \text{dla } i = 3, \dots, 8. \end{aligned} \quad (22.26)$$

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

$$\begin{aligned} \langle i | \mathcal{H}_1 | i + 1 \rangle &= \langle i + 1 | \mathcal{H}_1 | i \rangle = \mathcal{K}_s, & \text{dla } i = 1, \\ \langle i | \mathcal{H}_1 | i + 1 \rangle &= \langle i + 1 | \mathcal{H}_1 | i \rangle = \mathcal{K}_p, & \text{dla } i = 3, 5, 7. \end{aligned} \quad (22.27)$$

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 (22.25) przyjmuje zatem postać:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{J}_s - \lambda & \mathcal{K}_s & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathcal{K}_s & \mathcal{J}_s - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{J}_p - \lambda & \mathcal{K}_p \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{K}_p & \mathcal{J}_p - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (22.28)$$

Widzimy, że macierz (22.25) ma postać blokową i każdy z bloków można zdiagnozować oddzielnie. Pierwszy blok daje energie

$$\lambda_{1,2} = \mathcal{J}_s \mp \mathcal{K}_s, \quad (22.29)$$

a następnne cztery bloki

$$\lambda_{\substack{3,5,7 \\ 4,6,8}} = \mathcal{J}_p \mp \mathcal{K}_p. \quad (22.30)$$

Dopasowane do zaburzenia funkcje falowe do wartości własnych $\lambda_{1,2}$ znajdujemy diagonalizując górny lewy róg macierzy (22.28):

$$\begin{vmatrix} \mp \mathcal{K}_s & \mathcal{K}_s \\ \mathcal{K}_s & \mp \mathcal{K}_s \end{vmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = 0. \quad (22.31)$$

Dwa rozwiązania

$$\begin{aligned} \lambda_1 : \quad x &= -y, \\ \lambda_2 : \quad x &= y, \end{aligned} \quad (22.32)$$

odpowiadają unormowanym funkcjom falowym

$$\tilde{\Phi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 - \Phi_2), \quad \tilde{\Phi}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_1 + \Phi_2). \quad (22.33)$$

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

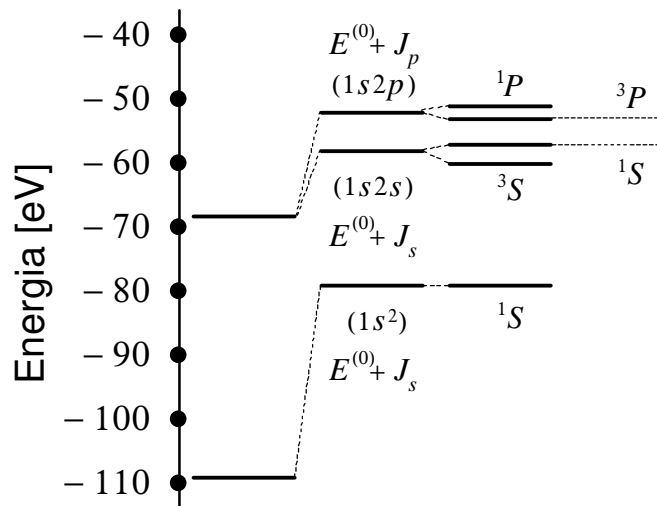
$$\tilde{\Phi}_{3,5,7} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3,5,7} - \Phi_{4,6,8}), \quad \tilde{\Phi}_{4,5,8} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{3,5,7} + \Phi_{4,5,8}). \quad (22.34)$$

Aby nasze funkcje były kompletne, musimy domnożyć je przez odpowiednie części spinowe, tak jak to już zostało zrobione we wzorach (22.22) i (22.24). 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:

$$\begin{aligned}
 ^1P : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_p + \mathcal{K}_p, \\
 ^3P : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_p - \mathcal{K}_p, \\
 ^1S : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_s + \mathcal{K}_s, \\
 ^3S : \quad E &= E^{(0)} + \mathcal{J}_s - \mathcal{K}_s.
 \end{aligned}
 \tag{22.35}$$



Rysunek 1: Termy w atomie helu.

22.3 Przybliżenie pola średniego

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

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{H}}_0 &= \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \mathcal{U}(\vec{r}_i) \right], \\ \tilde{\mathcal{H}}_1 &= \sum_{i=1}^Z \left[-\mathcal{U}(\vec{r}_i) - \frac{2e^2}{r_j} \right] + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^Z \frac{e^2}{r_{ij}}.\end{aligned}\tag{22.36}$$

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 wyliczmy 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.