

Содержание

1. Введение: линейные представления конечных групп	2
1.1. Линейные представления и их свойства	2
1.2. Характеры линейных представлений	3
1.3. Произведения групп и представлений	8
2. Волновые функции многоэлектронных систем	11
2.1. Отделение центра масс	11
2.2. Отделение ядерной подсистемы.	14
2.3. Определители Слэтера.	15
2.4. Учёт спина.	19
2.5. Матрицы плотности и натуральные орбитали	20
2.6. Точные соотношения в квантовой химии	22
3. Методы квантовой химии	24
3.1. Метод Хартри-Фока	24
3.2. Метод Хартри-Фока-Рутана и приближение МО ЛКАО	28
3.3. Учёт возбуждённых состояний: методы CI и CC	31
3.4. Полуэмпирические методы	33
3.5. Метод Хюккеля	35
4. Теория функционала плотности	37
4.1. Теорема и вариационный принцип Хоэнберга-Кона	37
4.2. Теория Томаса-Ферми и модель свободного электронного газа	38
4.3. Принцип Кона-Шэма и приближение локальной плотности	41
4.4. Уточнение приближения локальной плотности	44
5. Симметрия в квантовой химии	47
5.1. Симметрия уравнения Шредингера	47
5.2. Точечные группы симметрии	47
5.3. Теорема Вигнера-Эккарта и правила отбора	52
5.4. Симметрия орбиталей и энергетических уровней	53
5.5. Теория кристаллического поля	55
5.6. Теорема Яна-Теллера	56

© Н. Ф. Степанов, Himer, 2004.

Вопросы и комментарии можно отправлять по e-mail himer2001@mail.ru или бросать в ICQ 257457884.

1. Введение: линейные представления конечных групп

1.1. Линейные представления и их свойства

Определение: произвольное множество G называется *группой*, если для его элементов определена операция умножения, причём $\forall g_i, g_j \in G (g_i g_j) \in G$, и выполнены следующие свойства:

$$1. \forall g_i, g_j, g_k \in G (g_i g_j) g_k = g_i (g_j g_k) - \text{ассоциативность умножения}; \quad (1.1.1)$$

$$2. \exists e \in G: ge = eg \forall g \in G - \text{существование единичного элемента}; \quad (1.1.2)$$

$$3. \forall g \in G \exists g^{-1} \in G: gg^{-1} = g^{-1}g = e - \text{существование обратного элемента}. \quad (1.1.3)$$

Определение: G_1, G_2 – группы; отображение $h: G_1 \rightarrow G_2$, сохраняющее операцию умножения, то есть

$$h: \forall g_1, g_2 \in G_1 h(g_1 g_2) = h(g_1) h(g_2), \quad (1.1.4)$$

называется *гоморфизмом*.

Определение: *линейным представлением* D группы G называется гомоморфное отображение этой группы на группу невырожденных линейных операторов, действующих в линейном пространстве R ; R называется *пространством представления*, а $\dim R = n$ – *размерностью (степенью) представления*. В соответствии с определением $\forall a, b \in G D(ab) = D(a)D(b)$; в частности, сопряжённые элементы представлены подобными матрицами: если $a, b, g \in G$ и $b = g^{-1}ag$, то $D(b) = D^{-1}(g)D(a)D(g)$.

Определение: представления D_1 и D_2 группы G в пространствах R_1 и R_2 одинаковой размерности называются *эквивалентными (изоморфными, подобными)*, если существует изоморфное отображение $A: R_1 \rightarrow R_2$, и $AD_1 = D_2A$, то есть $\forall g \in G AD_1(g) = D_2(g)A$.

Определение: пусть D – представление группы G в пространстве R ; $R_1 \subset R$ – подпространство, инвариантное относительно всех $D(g)$ (*инвариантное относительно группы G*); тогда представление D_1 , образованное операторами $D(g)$, суженными на R_1 , называется *подпредставлением* D .

Определение: пусть пространство R представления D разбивается в прямую сумму подпространств $R = R_1 \oplus R_2$, причём R_1, R_2 инвариантны относительно G . D_1, D_2 – подпредставления D на подпространствах R_1 и R_2 соответственно; тогда D является *прямой суммой подпредставлений* D_1, D_2 : $D = D_1 \oplus D_2$.

Определение: представление D группы G в пространстве R называется *унитарным*, если в R можно ввести такое скалярное произведение, для которого все операторы $D(g)$ унитарны.

Теорема 1: всякое представление конечной группы является унитарным.

Δ Пусть $\{e_i\}_{i=1}^n$ – базис R ; введём стандартное скалярное произведение $\forall x, y \in R$ $\langle x, y \rangle = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i y_i$, где x_i, y_i – координаты x и y в выбранном базисе. Очевидно, $(e_i, e_j) = \delta_{ij}$.

Если какие-то $D(g)$ не унитарны, введём новое скалярное произведение

$$\langle x, y \rangle = \sum_{g \in G} (D(g)x, D(g)y).$$

Легко проверить, что такое скалярное произведение удовлетворяет всем необходимым свойствам: $\langle y, x \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \overline{\langle x, y \rangle}$; $\langle \alpha x, y \rangle = \alpha \langle x, y \rangle \forall \alpha \in \mathbb{C}$; $\langle x_1 + x_2, y \rangle = \langle x_1, y \rangle + \langle x_2, y \rangle$; $\langle x, x \rangle = 0 \Rightarrow x = 0 (\forall g \neq 0 D(g) \neq 0)$.

Покажем, что в новом скалярном произведении все $D(a)$ унитарны: $\langle D(a)x, D(a)y \rangle = \sum_{g \in G} (D(g)D(a)x, D(g)D(a)y) = \sum_{g \in G} (D(ga)x, D(ga)y) = \sum_{(ga) \in G} (D(ga)x, D(ga)y) = \langle x, y \rangle$. ■

Определение: представление D группы G в пространстве R называется *приводимым*, если $\exists R_1 \subset R$ – нетривиальное (отличное от нулевого и самого R) подпространство, инвариантное относительно G . Если такого подпространства нет, то представление D называется *неприводимым*. Если R разбивается в прямую сумму нетривиальных подпространств, инвариантных относительно G , то представление D называется *вполне приводимым*.

Теорема 2 (Машке): всякое приводимое представление конечной группы G вполне приводимо.

Δ Пусть $R_1 \subset R$ – нетривиальное подпространство, инвариантное относительно G . Из линейной алгебры известно, что $R = R_1 \oplus R_1^\perp$, а по теореме 1 в R можно ввести такое скалярное произведение, что представление D станет унитарным. Пусть $x \in R_1$, $y \in R_1^\perp$, тогда $\forall g \in G (D(g)x, D(g)y) = (x, y) = 0$, то есть $\forall y \in R_1^\perp D(g)y \notin R_1 \Rightarrow D(g)y \in R_1^\perp$, то есть R_1^\perp инвариантно относительно G . Таким образом, представление D вполне приводимо. ■

Следствие: всякое представление конечной группы либо неприводимо, либо является прямой суммой неприводимых представлений.

Определение: G – конечная группа, порядок (число элементов) которой равен k ; R – линейное пространство размерности k , а $\{e_{g_i}\}_{i=1}^k$ – базис этого пространства. Тогда представление D , вводимое соотношением $D(g_i)e_{g_j} = e_{g_i g_j}$ называется *регулярным*. (Это действительно представление, поскольку выполняется (1.1.4): $\forall j = \overline{1, k} D(g_i g_k)e_{g_j} = e_{g_i g_k g_j} = D(g_i)D(g_k)e_{g_j}$, то есть $D(g_i g_k) = D(g_i)D(g_k)$)

Теорема 3: D_1, D_2 – линейные представления группы G в пространствах R_1 и R_2 соответственно. $A: R_1 \rightarrow R_2$ – линейное отображение, $AD_1 = D_2A$; тогда $\text{Im } A$ и $\text{Ker } A$ инварианты относительно G .

Δ Пусть $y \in \text{Im } A$, тогда $\exists x \in R_1: Ax = y. \forall g \in G D_2(g)y = D_2(g)Ax = AD_1(g)x \in \text{Im } A$. Пусть теперь $z \in \text{Ker } A$, тогда $Az = 0; \forall g \in G AD_1(g)z = D_2(g)Az = 0$, то есть $D_1(g)z \in \text{Ker } A$. ■

Теорема 4 (первая лемма Шура): D – неприводимое представление группы G в пространстве R . A – линейный оператор, действующий в R , причём $AD = DA$; тогда $A = \lambda E$ ($\lambda \in \mathbb{C}$).

Δ λ – одно из собственных значений A , а $x \neq 0$ – соответствующий ему собственный вектор: $Ax = \lambda x \Rightarrow (A - \lambda E)x = 0$. $AD = DA$, поэтому $(A - \lambda E)D = D(A - \lambda E)$ (E – единичный оператор). Как следует из предыдущей теоремы, $\text{Ker}(A - \lambda E)$ инвариантно относительно G , однако D неприводимо, поэтому либо $\text{Ker}(A - \lambda E) = 0$, либо $\text{Ker}(A - \lambda E) = R$. Первый вариант невозможен, поскольку $\exists x \neq 0: x \in \text{Ker } A$. Таким образом, $\text{Ker}(A - \lambda E) = R \Rightarrow A - \lambda E = 0 \Rightarrow A = \lambda E$. ■

Теорема 5 (вторая лемма Шура): D_1, D_2 – неприводимые представления группы G в пространствах R_1 и R_2 соответственно. $A: R_1 \rightarrow R_2$ – линейное отображение, причём $AD_1 = D_2A$; тогда $A = 0$, если D_1 и D_2 неэквивалентны, и $A = \lambda E$, если D_1 и D_2 эквивалентны.

Δ Согласно теореме 3, $\text{Ker } A$ инвариантно относительно G , а, поскольку D_1 неприводимо, $\text{Ker } A = 0$ или $\text{Ker } A = R_1$ (во втором случае $A = 0$). Аналогично $\text{Im } A$ инвариантен относительно G , то есть $\text{Im } A = R_2$ или $\text{Im } A = 0$. Последнее вновь соответствует $A = 0$. Таким образом, либо $A = 0$, либо $\text{Ker } A = 0, \text{Im } A = R_2$, то есть отображение A является изоморфизмом, а представления D_1 и D_2 эквивалентны. Разбирая случай эквивалентности и используя рассуждения, приведённые для доказательства первой леммы Шура, получим, что $A = \lambda E$. ■

1.2. Характеры линейных представлений

Определение: G – конечная группа; отображение $\varphi: G \rightarrow \mathbb{C}$ называется *функцией*,

определённой на группе G . Стандартные операции над функциями

$$((\varphi_1 + \varphi_2)(g) = \varphi_1(g) + \varphi_2(g), (\alpha \varphi)(g) = \alpha \varphi(g))$$

позволяют рассматривать множество функций, определённых на конечной группе, как линейное пространство.

Определение: G – конечная группа; функция $\varphi: G \rightarrow \mathbb{C}$ называется *центральной*, если $\forall f, g \in G \varphi(fg) = \varphi(gf)$. Очевидно, что центральная функция принимает одинаковые значения на всех элементах G , принадлежащих к одному классу сопряжённых элементов.

Определение: *скалярным произведением* функций φ, ψ , определённых на конечной группе G ($|G| = k$), называется величина

$$(\psi, \varphi) = \frac{1}{k} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\psi(g)} \varphi(g). \quad (1.2.1)$$

Замечание: если порядок группы G равен k , то размерность пространства функций, определённых на G , равна k , а размерность пространства центральных функций, определённых на G , равна числу классов сопряжённых элементов G .

Δ Построим линейно независимые функции $\varphi_i(g_j) = \delta_{ij}$ ($i, j = \overline{1, k}$) (для доказательства линейной независимости достаточно приравнять к нулю произвольную линейную комбинацию φ_i и, домножая её скалярно на все φ_j , убедиться в том, что коэффициенты линейной комбинации равны нулю, поскольку $(\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}$). Для произвольной функции φ $\varphi(g_i) = \alpha_i$, поэтому легко ввести разложение φ по ортонормированному набору $\{\varphi_i\}$: $\varphi = \sum_{i=1}^k \alpha_i \varphi_i$. Таким образом, $\{\varphi_i\}_{i=1}^k$ – базис пространства функций, определённых на G , а размерность этого пространства равна k . Аналогичную процедуру легко провести для центральных функций. ■

Определение: D – линейное представление группы G в пространстве R . *Характером представления* D называется функция χ_D , заданная на группе G соотношением $\chi_D(g) = \text{tr } \mathbb{D}(g)$.

Замечание: характер представления является центральной функцией на группе G .

Δ Покажем, что для матриц \mathbb{A}, \mathbb{B} $\text{tr}(\mathbb{A}\mathbb{B}) = \text{tr}(\mathbb{B}\mathbb{A})$; действительно, $(\mathbb{A}\mathbb{B})_{ii} = \sum_k \mathbb{A}_{ik} \mathbb{B}_{ki}$, $\text{tr}(\mathbb{A}\mathbb{B}) = \sum_{i,k} \mathbb{A}_{ik} \mathbb{B}_{ki} = \sum_k (\mathbb{B}\mathbb{A})_{kk} = \text{tr}(\mathbb{B}\mathbb{A})$. Таким образом,

$$\forall f, g \in G \chi_D(fg) = \text{tr}(\mathbb{D}(f)\mathbb{D}(g)) = \text{tr}(\mathbb{D}(g)\mathbb{D}(f)) = \chi_D(gf). \quad \blacksquare \quad (1.2.2)$$

Следствие: характеры представления группы можно задавать на классах сопряжённых элементов этой группы.

Следствие: характеры изоморфных представлений совпадают

$$(\mathbb{A}\mathbb{D}_1 = \mathbb{D}_2\mathbb{A} \Rightarrow \mathbb{D}_1 = \mathbb{A}^{-1}\mathbb{D}_2\mathbb{A} \Rightarrow \forall g \in G \chi_{D_1}(g) = \text{tr}(\mathbb{A}^{-1}\mathbb{D}_2(g)\mathbb{A}) = \text{tr } \mathbb{D}_2(g) = \chi_{D_2}(g)).$$

Замечание: D – линейное представление конечной группы G в пространстве $R = R_1 \oplus R_2$; $\mathbb{D} = \mathbb{D}_1 \oplus \mathbb{D}_2$; тогда $\forall g \in G \chi_D(g) = \chi_{D_1}(g) + \chi_{D_2}(g)$ (R_1, R_2 инвариантны относительно G , поэтому при надлежащем выборе базиса все матрицы $\mathbb{D}(g)$ разбиваются на два диагональных блока, а характеры складываются).

Замечание: $\forall g \in G \chi_D(g^{-1}) = \overline{\chi_D(g)}$ (как было показано в теореме 1 (1.1), всякое представление конечной группы может быть сделано унитарным, поэтому $\mathbb{D}(g^{-1}) = (\mathbb{D}(g))^{-1} = \mathbb{D}(g)^+ \Rightarrow \text{tr } \mathbb{D}(g^{-1}) = \overline{\text{tr } \mathbb{D}(g)}$).

Замечание: для любого представления D $\chi_D(e) = k$, где k – порядок группы G . В случае регулярного представления $\mathfrak{D} \forall g_i, g_k \neq e \chi_{\mathfrak{D}}(g_i) = 0$, поскольку $\mathfrak{D}(g_i)e_{g_k} = e_{g_i g_k} \neq e_{g_k}$ (иначе $g_i g_k = g_i \Rightarrow g_k = 1$, что не соответствует предположению). Таким образом, $\mathfrak{D}(g_i)e_{g_k}$ не содержит вклада от e_{g_k} , то есть все диагональные элементы матрицы $\mathfrak{D}(g_i)$, а также её след равны нулю.

Теорема 1 (теорема ортогональности Вигнера): D_1, D_2 – унитарные неприводимые представления конечной группы G ($|G| = k$) в пространствах R_1 и R_2 соответственно. $\mathbb{D}_{ij}^{(1)}(g), \mathbb{D}_{ij}^{(2)}(g)$ – элементы матриц $\mathbb{D}_1(g), \mathbb{D}_2(g)$, записанных в ортонормированных базисах. Тогда, рассматривая эти элементы как функции, определённые на G , можно записать общее соотношение ортогональности

$$(\mathbb{D}_{i\alpha}, \mathbb{D}_{j\beta}) = \frac{1}{n} \cdot \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta_{D_1 D_2}, \quad (1.2.3)$$

где $\delta_{D_1 D_2} = 1$ в том случае, когда D_1, D_2 эквивалентны, $\delta_{D_1 D_2} = 0$, если D_1, D_2 неэквивалентны, а n – размерность одного из представлений.

Δ Пусть $A: R_1 \rightarrow R_2$ – линейное отображение; $\Gamma = \sum_{g \in G} D_2(g^{-1}) A D_1(g): R_1 \rightarrow R_2$.

Сначала рассмотрим случай неэквивалентных D_1, D_2 . $\forall f \in G D_2^{-1}(f) \Gamma D_1(f) = D_2(f^{-1}) \Gamma D_1(f) = \sum_{g \in G} D_2(f^{-1}) D_2(g^{-1}) A D_1(g) D_1(f) = \sum_{(gf) \in G} D_2((gf)^{-1}) A D_1(gf) = \Gamma \Rightarrow D_2 \Gamma = \Gamma D_1$, то есть Γ удовлетворяет условиям второй леммы Шура. D_1, D_2 неэквивалентны; значит, $\Gamma = 0$. Произвольный элемент матрицы оператора Γ :

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} &= \sum_{g \in G} \sum_{i,j} \mathbb{D}_{\alpha i}^{(2)}(g^{-1}) \mathbb{A}_{ij} \mathbb{D}_{j\beta}^{(1)}(g) = \\ &= \sum_{i,j} \mathbb{A}_{ij} \sum_{g \in G} \overline{\mathbb{D}_{\alpha i}^{(2)}(g)} \mathbb{D}_{j\beta}^{(1)}(g) = k \sum_{i,j} \mathbb{A}_{ij} (\mathbb{D}_{\alpha i}^{(2)}, \mathbb{D}_{j\beta}^{(1)}) = 0, \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

причём это равенство выполняется для различных \mathbb{A} , поскольку выбор \mathbb{A} произволен. Таким образом, в случае неэквивалентных D_1, D_2 $(\mathbb{D}_{\alpha i}^{(2)}, \mathbb{D}_{j\beta}^{(1)}) = 0 \forall i, j, \alpha, \beta$.

Пусть теперь D_1 и D_2 эквивалентны; как было показано выше, Γ удовлетворяет условиям второй леммы Шура, поэтому $\Gamma = \lambda \mathbb{E}$. Рассчитаем след от обеих частей равенства

$$\text{tr}(\lambda \mathbb{E}) = \lambda n = \text{tr} \Gamma = \text{tr} \left(\sum_{g \in G} \mathbb{D}^{(2)}(g^{-1}) \mathbb{A} \mathbb{D}^{(1)}(g) \right) = \sum_{g \in G} \text{tr} \mathbb{A} = k \text{tr} \mathbb{A} \Rightarrow \lambda = \frac{k}{n} \cdot \sum_{i,j} \delta_{ij} \mathbb{A}_{ij}$$

(отображение \mathbb{A} выбрано как изоморфизм, отвечающий условию $\mathbb{A} D_2 = D_1 \mathbb{A}$). С другой стороны, матричный элемент Γ может быть, в соответствии с (1.2.4), записан в виде

$$\gamma_{\alpha\beta} = \sum_{i,j} \mathbb{A}_{ij} \sum_{g \in G} \mathbb{D}_{\alpha i}(g^{-1}) \mathbb{D}_{j\beta}(g) = \lambda \delta_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \cdot \frac{k}{n} \cdot \sum_{i,j} \delta_{ij} \mathbb{A}_{ij},$$

причём это равенство справедливо при различных \mathbb{A} . Таким образом,

$$(\mathbb{D}_{\alpha i}^{(2)}, \mathbb{D}_{j\beta}^{(1)}) = \frac{1}{n} \cdot \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}. \quad (1.2.5)$$

Совокупность (1.2.4) и (1.2.5) приводит к (1.2.3), доказывая теорему. \blacksquare

Теорема 2: D_1, D_2 – неприводимые, неэквивалентные унитарные представления конечной группы G ($|G| = k$); тогда $(\chi_{D_2}, \chi_{D_1}) = 0$, $(\chi_{D_1}, \chi_{D_1}) = (\chi_{D_2}, \chi_{D_2}) = 1$. Таким образом, характеры неприводимых неизоморфных представлений конечной группы образуют ортонормированную систему функций.

△ Пусть матрицы $\mathbb{D}_1(g)$, $\mathbb{D}_2(g)$ записаны в ортонормированных базисах; тогда

$$(\chi_{D_2}, \chi_{D_1}) = \frac{1}{k} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\text{tr } \mathbb{D}_2(g)} \text{tr } \mathbb{D}_1(g) = \frac{1}{k} \cdot \sum_{g \in G} \sum_{i,j} \overline{\mathbb{D}_{jj}^{(2)}(g)} \mathbb{D}_{ii}^{(1)}(g) = \sum_{i,j} (\mathbb{D}_{jj}^{(2)}, \mathbb{D}_{ii}^{(1)}) = 0 \quad (1.2.6)$$

– по предыдущей теореме. Аналогично

$$(\chi_{D_1}, \chi_{D_1}) = \sum_{i,j} (\mathbb{D}_{ii}^{(1)}, \mathbb{D}_{jj}^{(1)}) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i,j} \delta_{ij} = 1. \blacksquare \quad (1.2.7)$$

Следствие: если произвольное приводимое представление D раскладывается в прямую сумму неприводимых представлений D_1, \dots, D_s , каждое из которых встречается в этой сумме m_i раз, то $\chi_D = \sum_{i=1}^s m_i \chi_{D_i}$. Отсюда $m_i = (\chi_D, \chi_{D_i})$, $(\chi_D, \chi_D) = \sum_i m_i^2$. В частности, представление неприводимо в том и только том случае, когда квадрат его характера равен единице. Соответственно, разложение приводимого представления в прямую сумму неприводимых однозначно с точностью до эквивалентности слагаемых.

Следствие: представления конечной группы G , имеющие одинаковые характеры, эквивалентны.

Теорема 3 (Бернсайда): сумма квадратов размерностей всех неэквивалентных неприводимых представлений конечной группы G равна порядку группы k .

△ Пусть \mathfrak{D} – регулярное представление G , а D_1, \dots, D_s – все неприводимые представления G . Размерность i -го представления равна n_i ; согласно следствию из предыдущей теоремы, D_i входит в \mathfrak{D} с коэффициентом

$$(\chi_{\mathfrak{D}}, \chi_{D_i}) = \frac{1}{k} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\chi_{\mathfrak{D}}(g)} \chi_{D_i}(g) = \frac{1}{k} \cdot \overline{\chi_{\mathfrak{D}}(e)} \chi_{D_i}(e) = \frac{k}{k} \cdot n_i = n_i$$

(как уже отмечалось в замечании к определению характера, $\chi_{\mathfrak{D}}(e) = k$, $\chi_{\mathfrak{D}}(g) = 0 \forall g \neq e$).

Таким образом, $\chi_{\mathfrak{D}} = \sum_{i=1}^p n_i \chi_{D_i}$. Используя соотношения ортогональности для характеров,

получим $(\chi_{\mathfrak{D}}, \chi_{\mathfrak{D}}) = \sum_i n_i^2$; с другой стороны, $(\chi_{\mathfrak{D}}, \chi_{\mathfrak{D}}) = \frac{1}{k} \cdot \overline{\chi_{\mathfrak{D}}(e)} \chi_{\mathfrak{D}}(e) = k$, поэтому $\sum_i n_i^2 = k$. ■

Теорема 4: G – конечная группа порядка k ; всякая центральная функция $f(g)$, определённая на G и ортогональная к характерам всех неприводимых представлений этой группы, тождественно равна нулю.

△ Пусть D – неприводимое представление G в пространстве R ($\dim R = n$), $A(f) = \sum_{g \in G} \overline{f(g)} D(g)$ – линейный оператор.

$$\begin{aligned} \forall h \in G \quad D^{-1}(h) A(f) D(h) &= \sum_{g \in G} D^{-1}(h) \overline{f(g)} D(g) D(h) = \sum_{g \in G} \overline{f(g)} D(h^{-1}gh) = \\ &= \sum_{(h^{-1}gh) \in G} \overline{f(h^{-1}gh)} D(h^{-1}gh) = A(f), \end{aligned}$$

поскольку центральная функция f принимает одинаковые значения на всех представителях одного класса сопряжённых элементов. Соответственно, $A(f) D = D A(f)$, то есть $A(f)$ удовлетворяет условиям первой леммы Шура, а потому $A(f) = \lambda E$. Вычислим след (n – размерность D):

$$\lambda n = \text{tr } A(f) = \sum_{g \in G} \text{tr} \left(\overline{f(g)} D(g) \right) = \sum_{g \in G} \overline{f(g)} \chi_D(g) = k(f, \chi_D);$$

отсюда $\lambda = \frac{k}{n}(f, \chi_D)$, $\sum_{g \in G} \overline{f(g)} D(g) = \frac{k}{n}(f, \chi_D) E = 0$, поскольку f ортогональна ко всем неприводимым представлениям G . $D(g) \neq 0 \forall g \in G$, значит, $f(g) = 0 \forall g \in G \Rightarrow f \equiv 0$. ■

Следствие: число неэквивалентных неприводимых представлений конечной группы G равно числу классов сопряжённых элементов этой группы.

△ Пусть D_1, \dots, D_s – набор всех неэквивалентных неприводимых представлений G . Тогда, согласно теореме 2, $\{\chi_{D_i}(g)\}_{i=1}^s$ образуют ортонормированную систему центральных функций, определённых на G . Эта система полна, поскольку, по теореме, всякая центральная функция, ортогональная ко всем χ_{D_i} , тождественно равна нулю. Таким образом, размерность пространства центральных функций равна p ; но, с другой стороны, размерность этого пространства равна числу классов сопряжённых элементов (см. замечание к определению центральной функции), что доказывает утверждение. ■

Теорема 5: G – конечная группа порядка k ; D – представление G в пространстве R , а Γ – неприводимое представление в пространстве $R_\Gamma \subset R$ ($\dim R_\Gamma = n$); тогда оператор $P = \frac{n}{k} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\chi_\Gamma(g)} D(g)$ является проектором на R_Γ .

△ Проверим, что P является проектором, то есть $P^+ = P$, $P^2 = P$. Как было показано в теореме 1 (1.1), всякое представление может быть приведено к унитарному, поэтому

$$\begin{aligned} P^+ &= \frac{n}{k} \cdot \sum_{g \in G} \chi_\Gamma(g) D^{-1}(g) = \frac{n}{k} \cdot \sum_{g^{-1} \in G} \overline{\chi_\Gamma(g^{-1})} D(g^{-1}) = P. \\ P^2 &= \frac{n^2}{k^2} \sum_{g, h \in G} \overline{\chi_\Gamma(g)} \chi_\Gamma(h) D(g) D(h). \end{aligned} \quad (1.2.8)$$

Выберем $\tilde{g} \in G$: $h = g^{-1}\tilde{g}$, тогда

$$\chi_\Gamma(h) = \text{tr}(\Gamma(g^{-1})\Gamma(\tilde{g})) = \sum_i \sum_\alpha \gamma_{i\alpha}(g^{-1})\gamma_{\alpha i}(\tilde{g}),$$

где $\gamma_{ij}(g)$ – элементы матрицы оператора $\Gamma(g)$, записанной в ортонормированном базисе. Подставляя в (1.2.8), получим

$$\begin{aligned} P^2 &= \frac{n^2}{k^2} \cdot \sum_{g, \tilde{g} \in G} \sum_{i, j, \alpha} \overline{\gamma_{jj}(g)} \gamma_{i\alpha}(g) \overline{\gamma_{\alpha i}(\tilde{g})} D(g) D(g^{-1}) D(\tilde{g}) = \frac{n^2}{k} \cdot \sum_{\tilde{g} \in G} \sum_{i, j, \alpha} (\gamma_{jj}, \gamma_{i\alpha}) \overline{\gamma_{\alpha i}(\tilde{g})} D(\tilde{g}) = \\ &= \frac{n}{k} \cdot \sum_{\tilde{g} \in G} \sum_i \overline{\gamma_{ii}(\tilde{g})} D(\tilde{g}) = \frac{n}{k} \cdot \sum_{\tilde{g} \in G} \overline{\chi_\Gamma(\tilde{g})} D(\tilde{g}) = P, \end{aligned}$$

поскольку $(\gamma_{i\alpha}, \gamma_{jj}) = \frac{1}{n} \cdot \delta_{ij} \delta_{\alpha j}$ согласно (1.2.3).

Теперь убедимся в том, что P проектирует векторы R на R_Γ . Пусть $\dim R = N$, $\{e_i\}_{i=1}^N$ – ортонормированный базис R_Γ , а $\{e_i\}_{i=n+1}^N$ – ортонормированный базис R_Γ^\perp .

$$\forall i \ P e_i = \frac{n}{k} \cdot \sum_{g \in G} \left(\sum_{j=1}^n \overline{\gamma_{jj}(g)} \right) \left(\sum_l \mathbb{D}_{li}(g) e_l \right) = n \sum_{j,l} (\gamma_{jj}, \mathbb{D}_{li}) e_l.$$

l достаточно брать лишь в границах того инвариантного относительно G подпространства R , которому принадлежит e_i , поэтому под знаком суммы всегда стоит скалярное произведение матричных элементов двух неприводимых представлений. Согласно (1.2.3) это скалярное произведение отлично от нуля лишь в случае $e_i \in R_\Gamma$. Таким образом, P переводит в ноль все базисные векторы R_Γ^\perp , сохраняя базисные векторы R_Γ в R_Γ , то есть P действительно является проектором на R_Γ . ■

1.3. Произведения групп и представлений

Определение: тензорным произведением квадратных матриц \mathbb{A} , \mathbb{B} (возможно, разного размера) называют матрицу, составленную из блоков $\mathbb{A}_{ik} \mathbb{B}$, причём элементы такой матрицы обычно нумеруют не двумя, а четырьмя индексами ($(\mathbb{A} \otimes \mathbb{B})_{ij,kl} = \mathbb{A}_{ik} \mathbb{B}_{jl}$), которые соответствуют номерам элементов в матрицах сомножителей.

Замечание: если произведения $\mathbb{A} \mathbb{B}$, $\mathbb{C} \mathbb{D}$ определены, то

$$\begin{aligned} [(\mathbb{A} \mathbb{B}) \otimes (\mathbb{C} \mathbb{D})]_{ij,kl} &= (\mathbb{A} \mathbb{B})_{ik} (\mathbb{C} \mathbb{D})_{jl} = \sum_{\alpha} \mathbb{A}_{i\alpha} \mathbb{B}_{\alpha k} \cdot \sum_{\beta} \mathbb{C}_{j\beta} \mathbb{D}_{\beta l} = \sum_{\alpha, \beta} (\mathbb{A}_{i\alpha} \mathbb{C}_{j\beta}) (\mathbb{B}_{\alpha k} \mathbb{D}_{\beta l}) = \\ &= \sum_{\alpha, \beta} (\mathbb{A} \otimes \mathbb{C})_{ij, \alpha\beta} (\mathbb{B} \otimes \mathbb{D})_{\alpha\beta, kl} = [(\mathbb{A} \otimes \mathbb{C})(\mathbb{B} \otimes \mathbb{D})]_{ij,kl} \Rightarrow \\ &\Rightarrow (\mathbb{A} \mathbb{B}) \otimes (\mathbb{C} \mathbb{D}) = (\mathbb{A} \otimes \mathbb{C})(\mathbb{B} \otimes \mathbb{D}). \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

Определение: R_1 , R_2 – линейные пространства с базисами $\{e_i\}_{i=1}^{n_1}$, $\{f_j\}_{j=1}^{n_2}$ соответственно. Пространство R , натянутое на векторы $\{e_i f_j\}_{i,j=1}^{n_1, n_2}$ (в общем случае под $e_i f_j$ понимается простая комбинация двух элементов, которая, однако, может быть и их произведением) называется тензорным (кронекеровским) произведением R_1 , R_2 в том случае, когда преобразование базиса R_1 матрицей \mathbb{A}_1 , а преобразование базиса R_2 матрицей \mathbb{A}_2 приводит к преобразованию базиса R матрицей $(\mathbb{A}_1 \otimes \mathbb{A}_2)$. В этом случае записывают $R = R_1 \otimes R_2$, причём $\dim R = n_1 n_2$.

Определение: D_1 , D_2 – линейные представления группы G в пространствах R_1 и R_2 соответственно. $R = R_1 \otimes R_2$; представление D , задаваемое в R матрицами $\mathbb{D}_1 \otimes \mathbb{D}_2$, называется прямым произведением представлений D_1 , D_2 : $D = D_1 \times D_2$. Это действительно представление, поскольку, согласно (1.3.1), $\forall g, h \in G$

$$\begin{aligned} \mathbb{D}(gh) &= \mathbb{D}_1(gh) \otimes \mathbb{D}_2(gh) = (\mathbb{D}_1(g) \mathbb{D}_1(h)) \otimes (\mathbb{D}_2(g) \mathbb{D}_2(h)) = (\mathbb{D}_1(g) \otimes \mathbb{D}_2(g)) (\mathbb{D}_1(h) \otimes \mathbb{D}_2(h)), \\ \text{и } \mathbb{D}(gh) &= \mathbb{D}(g) \mathbb{D}(h). \end{aligned}$$

Замечание: D_1 , D_2 – линейные представления конечной группы G в пространствах R_1 и R_2 соответственно; $D = D_1 \times D_2$ – прямое произведение представлений; тогда $\chi_D = \chi_{D_1} \chi_{D_2}$ (действительно, $\forall g \in G \operatorname{tr} \mathbb{D} = \sum_i \mathbb{D}_{ii}^{(1)}(g) \cdot \operatorname{tr} \mathbb{D}^{(2)}(g) = \operatorname{tr} \mathbb{D}^{(1)}(g) \cdot \operatorname{tr} \mathbb{D}^{(2)}(g)$).

Теорема 1: $D(g)$ – линейное представление конечной группы G в пространстве R с ортонормированными базисами $\{e_i\}_{i=1}^n$, $\{f_i\}_{i=1}^n$; тогда прямое произведение $\Gamma = D \times D$ распадается в прямую сумму представлений с базисами

$$S = \{(e_i f_j + e_j f_i)\}_{i \leq j}, \quad A = \{(e_i f_j - e_j f_i)\}_{i < j},$$

причём представление в базисе S называется симметризованным квадратом D ($[D \times D]_s = \Gamma_s$), а представление в базисе A – антисимметризованным квадратом D ($[D \times D]_a = \Gamma_a$). Характеристики этих представлений определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \chi_{\Gamma_s}(g) &= \frac{1}{2}(\chi_D^2 + \chi_{D^2}), \quad \chi_{\Gamma_a}(g) = \frac{1}{2}(\chi_D^2 - \chi_{D^2}). \\ \Delta \forall g \in G \Gamma(g)(e_i f_k + e_k f_i) &= \sum_{l,m} \mathbb{D}_{li} \mathbb{D}_{mk} (e_l f_m + e_m f_l) = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{l,m} (\mathbb{D}_{li}(g) \mathbb{D}_{mk}(g) + \mathbb{D}_{mi}(g) \mathbb{D}_{lk}(g)) (e_l f_m + e_m f_l), \end{aligned}$$

поэтому подпространство, натянутое на S , инвариантно относительно G , и

$$\chi_{\Gamma_s}(g) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,k} (\mathbb{D}_{ii}(g) \mathbb{D}_{kk}(g) + \mathbb{D}_{ki}(g) \mathbb{D}_{ik}(g)).$$

Учитывая, что $\sum_i \mathbb{D}_{ii} = \chi_D$, а $\sum_{i,k} \mathbb{D}_{ik} \mathbb{D}_{ki} = \chi_{D^2}$, получим $\chi_{\Gamma_s} = \frac{1}{2}(\chi_D^2 + \chi_{D^2})$. Аналогично для антисимметризованного квадрата. ■

Определение: G_1, G_2 – нормальные подгруппы конечной группы G (то есть $\forall h \in G \ hG_1 = G_1h, \ hG_2 = G_2h$); $G_1 \cap G_2 = \{e\}$, $\forall g \in G \ \exists g_1 \in G_1, g_2 \in G_2: g = g_1g_2$. Тогда группа $G = G_1 \times G_2$ называется *прямым произведением* своих подгрупп G_1, G_2 . Очевидно, что $|G_1 \times G_2| = |G_1| \cdot |G_2|$.

Теорема 2: $G = G_1 \times G_2$, тогда каждый элемент G однозначно представляется в виде произведения элементов G_1, G_2 ; $\forall g_1 \in G, g_2 \in G \ g_1g_2 = g_2g_1$.

Δ Предположим, что $\exists h_1, \tilde{h}_1 \in G_1, h_2, \tilde{h}_2 \in G_2: h_1h_2 = \tilde{h}_1\tilde{h}_2$. Умножая обе части равенства слева на \tilde{h}_1^{-1} , а справа – на h_2^{-1} , получим $\tilde{h}_1^{-1}h_1 = \tilde{h}_2h_2^{-1}$, но $(\tilde{h}_1^{-1}h_1) \in G_1$, а $(\tilde{h}_2h_2^{-1}) \in G_2$, поэтому $\tilde{h}_1^{-1}h_1 = \tilde{h}_2h_2^{-1} = e \Rightarrow h_1 = \tilde{h}_1, h_2 = \tilde{h}_2$.

Покажем коммутативность элементов разных подгрупп: из определения нормальной подгруппы следует, что $\forall h \in G \ G_1 = h^{-1}G_1h$, то есть $(g_1^{-1}g_2^{-1}g_1) \in G_2 \Rightarrow (g_1^{-1}g_2^{-1}g_1g_2) \in G_2$; с другой стороны, $(g_2^{-1}g_1g_2) \in G_1 \Rightarrow (g_1^{-1}g_2^{-1}g_1g_2) \in G_1$, поэтому $g_2^{-1}g_1^{-1}g_1g_2 = e \Rightarrow g_1g_2 = g_2g_1$. ■

Теорема 3: $G = G_1 \times G_2$; если A_1, A_2 – классы сопряжённых элементов в G_1 и G_2 соответственно, то всякий класс сопряжённых элементов G образован произведениями g_1g_2 , где $g_1 \in A_1, g_2 \in A_2$, и обратно – все произведения такого вида образуют класс сопряжённых элементов в G .

$\Delta \Rightarrow$ Обозначим операцию сопряжения символом \approx ; $g_1g_2 \approx \tilde{g}_1\tilde{g}_2 \Rightarrow$

$$\tilde{g}_1\tilde{g}_2 = (h_1h_2)^{-1}g_1g_2(h_1h_2) = h_2^{-1}h_1^{-1}g_1g_2h_1h_2 = (h_1^{-1}g_1h_1)(h_2^{-1}g_2h_2) \Rightarrow$$

$\Rightarrow \tilde{g}_1 = h_1^{-1}g_1h_1, \tilde{g}_2 = h_2^{-1}g_2h_2$ (по предыдущей теореме, разложение всякого элемента G в произведение единственно, а перестановка в произведениях элементов разных подгрупп возможна в силу их коммутативности). Таким образом, $\tilde{g}_1 \approx g_1, \tilde{g}_2 \approx g_2$.

$\Leftarrow \tilde{g}_1 \approx g_1, \tilde{g}_2 \approx g_2$, то есть $\exists h_1 \in G_1, h_2 \in G_2: \tilde{g}_1 = h_1^{-1}g_1h_1, \tilde{g}_2 = h_2^{-1}g_2h_2$. $\tilde{g}_1\tilde{g}_2 = h_1^{-1}g_1h_1h_2^{-1}g_2h_2 = (h_2^{-1}h_1^{-1})g_1g_2(h_1h_2) = (h_1h_2)^{-1}g_1g_2(h_1h_2) \Rightarrow \tilde{g}_1\tilde{g}_2 \approx g_1g_2$. ■

Определение: $G = G_1 \times G_2$ – группа; D_1, D_2 – представления G_1, G_2 . Произвольный элемент G задан произведением элементов $G_1, G_2: g = g_1g_2$; тогда представление D , заданное матрицами $\mathbb{D}(g) = \mathbb{D}_1(g_1) \otimes \mathbb{D}_2(g_2)$, называется *тензорным произведением представлений* $D = D_1 \otimes D_2$. Это, действительно, представление G , поскольку, согласно (1.3.1), $\forall g = g_1g_2, h = h_1h_2 \in G \ \mathbb{D}(gh) = \mathbb{D}(g_1g_2h_1h_2) = \mathbb{D}_1(g_1h_1) \otimes \mathbb{D}_2(g_2h_2) = (\mathbb{D}_1(g_1)\mathbb{D}_1(h_1)) \otimes (\mathbb{D}_2(g_2)\mathbb{D}_2(h_2)) = (\mathbb{D}_1(g_1) \otimes \mathbb{D}_2(g_2))(\mathbb{D}_1(h_1) \otimes \mathbb{D}_2(h_2)) = \mathbb{D}(g)\mathbb{D}(h)$.

Замечание: $G = G_1 \times G_2$ – конечная группа; D_1, D_2 – линейные представления G_1 и G_2 соответственно; $D = D_1 \otimes D_2$ – тензорное произведение представлений; тогда $\chi_D = \chi_{D_1}\chi_{D_2}$ (действительно, $\forall g \in G \ \text{tr } \mathbb{D} = \sum_i \mathbb{D}_{ii}^{(2)}(g) \cdot \text{tr } \mathbb{D}^{(1)}(g) = \text{tr } \mathbb{D}^{(1)}(g) \cdot \text{tr } \mathbb{D}^{(2)}(g)$).

Теорема 5: $G = G_1 \times G_2$ – группа; D_1, D_2 – неприводимые представления G_1, G_2 соответственно; тогда $D = D_1 \otimes D_2$ – неприводимое представление G . Обратно: всякое неприводимое представление G эквивалентно тензорному произведению неприводимых представлений групп G_1 и G_2 .

$\Delta \Rightarrow$ Пусть $|G_1| = k_1, |G_2| = k_2$, тогда, с учётом (1.2.6),

$$\begin{aligned} (\chi_D, \chi_D) &= \frac{1}{k_1k_2} \cdot \sum_{(g_1g_2) \in G} \overline{\chi_D(g_1g_2)} \chi_D(g_1g_2) = \\ &= \frac{1}{k_1} \sum_{g_1 \in G_1} \overline{\chi_{D_1}(g_1)} \chi_{D_1}(g_1) \cdot \frac{1}{k_2} \sum_{g_2 \in G_2} \overline{\chi_{D_2}(g_2)} \chi_{D_2}(g_2) = (\chi_{D_1}, \chi_{D_1})(\chi_{D_2}, \chi_{D_2}) = 1, \end{aligned} \quad (1.3.2)$$

поскольку D_1, D_2 неприводимы; значит, D также неприводимо (см. следствие из теоремы 2, (1.2)).

$\Leftarrow p_1, p_2$ – число классов сопряжённых элементов (число неприводимых представлений) G_1 и G_2 соответственно (следствие из теоремы 4, 1.2). Значит, всего можно составить $(p_1 p_2)$ произведений $D_{ij} = D_1^{(i)} \otimes D_2^{(j)}$, где $D_1^{(i)}, D_2^{(j)}$ – неприводимые представления G_1, G_2 . Общее число неэквивалентных неприводимых представлений D также равно $(p_1 p_2)$ (теорема 4), поэтому достаточно показать, что все D_{ij} неэквивалентны. По аналогии с (1.3.2) и, имея в виду (1.2.5), получим $(\chi_{D_{ij}}, \chi_{D_{kl}}) = (\chi_{D_i}, \chi_{D_k})(\chi_{D_j}, \chi_{D_l}) = 0$, поскольку либо $D_1^{(i)}, D_1^{(j)}$, либо $D_2^{(k)}, D_2^{(l)}$ неэквивалентны. ■

2. Волновые функции многоэлектронных систем

2.1. Отделение центра масс

Условимся рассматривать молекулярные системы, в которых действуют только кулоновские силы; тогда гамильтониан системы запишется в виде

$$H = T_n + T_e + V_{ee} + V_{ne} + V_{ee} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \cdot \Delta_{\alpha} - \sum_i \frac{1}{2} \cdot \Delta_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}, \quad (2.1.1)$$

где индексы α, β соответствуют ядрам, а i, j – электронам. Здесь и далее использована атомная система единиц ($\hbar = 1, e = 1, m_e = 1$, единица длины – боровский радиус атома). Для такого гамильтониана можно записать уравнение Шредингера (стационарное или нестационарное), включающее в качестве переменных координаты всех ядер и электронов, но точное решение этого уравнения возможно лишь для атома водорода (см. лекции по квантовой механике, 2.5). Начнём упрощение задачи с отделения центра масс и разделения переменных.

Итак, необходимо выделить в гамильтониане слагаемые, связанные с движением центра масс, то есть движением молекулы как целого. Начнём с поступательного движения: требуется подобрать новую систему координат $\{\mathbf{q}_i\}$, в которой одна из переменных является радиус-вектором центра масс. Для этой цели хорошо подходят *переменные Якоби*, выстраиваемые по принципу

$$\mathbf{q}_1 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \quad \mathbf{q}_2 = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \mathbf{r}_3, \dots, \quad \mathbf{q}_k = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + \dots + m_k \mathbf{r}_k}{m_1 + \dots + m_k} - \mathbf{r}_{k+1}, \dots \quad (2.1.2)$$

(здесь \mathbf{r}_i – старые координаты); способ построения достаточно прост – k -ый вектор соединяет $(k+1)$ -ую частицу с центром масс системы первых k частиц. Очевидно, что в данном случае \mathbf{q}_N будет координатой центра масс всей системы (N – общее число частиц). Убедимся в том, что переход к координатам Якоби позволит отделить в гамильтониане слагаемые, связанные с \mathbf{q}_N : пусть преобразование осуществляется матрицей \mathbb{B} : $\mathbf{q}_i = \sum_j \mathbb{B}_{ij} \mathbf{r}_j$, тогда

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} = \sum_k \frac{\partial \mathbf{q}_k}{\partial \mathbf{r}_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} = \sum_k \mathbb{B}_{kj} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k}, \quad (2.1.3)$$

$$\frac{1}{m_j} \Delta_j = \frac{1}{m_j} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j^2} = \sum_{k,l} \frac{1}{m_j} \mathbb{B}_{kj} \mathbb{B}_{lj} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_l} = \sum_{k,l} \mathbb{G}_{kl} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_l}, \quad (2.1.4)$$

где $\mathbb{G} = \mathbb{B} \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+$, а \mathbf{m} – диагональная матрица, составленная из m_j (элементы матрицы \mathbb{B} вещественны, поэтому знак эрмитова сопряжения эквивалентен простому транспонированию). Особенно удобен переход к диагональной матрице \mathbb{G} , поскольку в этом случае (2.1.1), записанный в переменных \mathbf{q}_i , не будет содержать смешанные вторые частные производные); в случае переменных Якоби

$$\mathbb{B} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ \frac{m_1}{M_2} & \frac{m_2}{M_2} & -1 & \dots & 0 \\ \frac{m_1}{M_3} & \frac{m_2}{M_3} & \frac{m_3}{M_3} & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \\ \frac{m_1}{M_N} & \frac{m_2}{M_N} & \frac{m_3}{M_N} & \dots & \frac{m_N}{M_N} \end{pmatrix}, \quad (2.1.5)$$

где $M_k = \sum_{i=1}^k m_i$. Непосредственной подстановкой легко убедиться в том, что $\mathbb{B} \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+ = \mathbf{m}_r^{-1}$, где \mathbf{m}_r – диагональная матрица, составленная из приведённых масс, заданных условием

$$\mu_k : \frac{1}{\mu_k} = \frac{1}{M_k} + \frac{1}{m_{k+1}} \quad (\mu_N = M_N). \quad (2.1.6)$$

Итак, в переменных Якоби координаты центра масс \mathbf{q}_N выделяются в отдельное слагаемое оператора кинетической энергии.

Проверим отделимость координат центра масс в потенциале; заметим, что потенциал обладает трансляционной инвариантностью, то есть не изменяется при увеличении всех координат на произвольный вектор. $\mathbf{r}_i = \sum_k \mathbb{A}_{ik} \mathbf{q}_k$, где $\mathbb{A} = \mathbb{B}^{-1} = \mathbf{m}^{-1} \mathbb{B}^+ \mathbf{m}_r$, поскольку $\mathbb{B} = \mathbf{m}_r^{-1} (\mathbb{B}^+)^{-1} \mathbf{m}$. Таким образом, $\mathbf{r}_i = \sum_k \frac{1}{m_i} (\mathbb{B}^+)_{ik} \mu_k \mathbf{q}_k = \sum_k \frac{1}{m_i} \mathbb{B}_{ki} \mu_k \mathbf{q}_k$. Теперь легко определить коэффициент, с которым \mathbf{q}_N входит в выражение для \mathbf{r}_i : согласно (2.1.5) и (2.1.6), $\frac{1}{m_i} \mathbb{B}_{Ni} \mu_N = \frac{1}{m_i} \frac{m_i}{M_N} \mu_N = \frac{\mu_N}{M_N} = 1$. Итак, $\forall i \mathbf{r}_i = f_i(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N-1}) + \mathbf{q}_N$: \mathbf{q}_N осуществляет трансляцию координат молекулы и не влияет на потенциал $V(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N-1})$.

Между тем, переходить к переменным Якоби для всех частиц системы (и ядер, и электронов) неудобно: в этом случае существенно усложняется учёт симметрии Н (см. 5.1). Обычно выделяют центр масс подсистемы ядер Σ , переходя от \mathbf{R} к \mathbf{Q}_α ($\alpha = 1, k-1$), и центр масс подсистемы электронов η , переходя от \mathbf{r} к \mathbf{q}_i ($i = 1, N-1$). В операторе кинетической энергии будут отделены две переменные (Σ и η):

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{k-1} \frac{1}{\mu_{\alpha,n}} \Delta_{\mathbf{Q}_\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_{i,e}} \Delta_{\mathbf{q}_i} - \frac{1}{2M} \Delta_{\Sigma} - \frac{1}{2N} \Delta_{\eta}, \quad (2.1.7)$$

где M – общая масса ядер, N – число электронов, а через $\mu_{\alpha,n}$ и $\mu_{i,e}$ обозначены приведённые массы (2.1.6) для ядер и электронов соответственно.

Теперь перейдём к переменным Якоби для Σ и η : $\lambda = \eta - \Sigma$, $\mathbf{R}_{cm} = \frac{M \Sigma + N \eta}{M + N}$. Оператор кинетической энергии (2.1.7) принимает вид

$$T = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{k-1} \frac{1}{\mu_{\alpha,n}} \Delta_{\mathbf{Q}_\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_{i,e}} \Delta_{\mathbf{q}_i} - \frac{1}{2(M+N)} \Delta_{\mathbf{R}_{cm}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{N} \right) \Delta_{\lambda}. \quad (2.1.8)$$

Как было показано при рассмотрении потенциала, в выражениях для \mathbf{R}_α , \mathbf{r}_i отделяются радиус-векторы соответствующих центров масс:

$$\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) + \Sigma = \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) + \mathbf{R}_{cm} - \frac{N}{M+N} \lambda, \quad (2.1.9)$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \eta = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \mathbf{R}_{cm} + \frac{M}{M+N} \lambda, \quad (2.1.10)$$

поэтому слагаемые потенциала V_{ee} и V_{nn} вообще не будут зависеть от \mathbf{R}_{cm} и λ , а для V_{ne} останется лишь зависимость от λ . Для устранения этой зависимости сделаем замену $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \lambda = \mathbf{r}_i - \eta + \lambda = \mathbf{r}_i - \Sigma$ ($i = 1, N$), то есть сместим начало отсчёта электроной подсистемы в точку центра масс ядер. Подобная замена переменных, очевидно, не меняет форму V_{ee} , V_{nn} , а V_{ne} также перестаёт зависеть от λ , поскольку, согласно (2.1.9) и (2.1.10)

$$\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha = \mathbf{r}_i(\mathbf{q}) + \mathbf{R}_{cm} + \frac{M}{M+N} \lambda - \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}) - \mathbf{R}_{cm} + \frac{N}{M+N} \lambda = \tilde{\mathbf{r}}_i - \mathbf{R}_\alpha(\mathbf{Q}). \quad (2.1.11)$$

Осталось рассмотреть преобразование оператора кинетической энергии электронов при замене $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i - \boldsymbol{\Sigma}$; заметим, что к одним и тем же переменным Якоби \mathbf{q}_i можно перейти как от \mathbf{r}_i , так и от $\tilde{\mathbf{r}}_i$; в первом случае центр масс системы имеет радиус-вектор $\boldsymbol{\eta}$, во втором – радиус-вектор $\boldsymbol{\lambda}$. Таким образом, для оператора кинетической энергии электронов можно записать

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\tilde{\mathbf{r}}_i} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{\mu_{i,e}} \Delta_{\mathbf{q}_i} - \frac{1}{2N} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}}. \quad (2.1.12)$$

Преобразуя с использованием этого соотношения (2.1.8), находим

$$\mathbb{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{1}{\mu_{\alpha,n}} \Delta_{\mathbf{Q}_{\alpha}} - \frac{1}{2(M+N)} \Delta_{\mathbf{R}_{cm}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{1}{2M} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}}. \quad (2.1.13)$$

Соответственно,

$$\mathbb{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{1}{\mu_{\alpha,n}} \Delta_{\mathbf{Q}_{\alpha}} - \frac{1}{2(M+N)} \Delta_{\mathbf{R}_{cm}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{1}{2M} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}} + V(\mathbf{Q}_{\alpha}, \tilde{\mathbf{r}}_i). \quad (2.1.14)$$

Таким образом, в гамильтониане (2.1.1) отделён центр масс молекулы; тем не менее, нарушен простой вид оператора кинетической энергии электронной подсистемы, поскольку N независимых электронных переменных представлены $\tilde{\mathbf{r}}_i$, а $\boldsymbol{\lambda}$ является лишь их линейной комбинацией. Впрочем, это обстоятельство оказывается несущественным, поскольку в дальнейшем будет введено приближение Борна-Оппенгеймера (см. 2.2), позволяющее пренебречь слагаемым, содержащим $\Delta_{\boldsymbol{\lambda}}$.

Наконец, обозначим гамильтониан, из которого исключена переменная центра масс, через

$$\tilde{\mathbb{H}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{n-1} \frac{1}{\mu_{\alpha,n}} \Delta_{\mathbf{Q}_{\alpha}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\tilde{\mathbf{r}}_i} - \frac{1}{2M} \Delta_{\boldsymbol{\lambda}} + V(\mathbf{Q}_{\alpha}, \tilde{\mathbf{r}}_i). \quad (2.1.15)$$

В дальнейшем будем работать только с $\tilde{\mathbb{H}}$, а потому отбросим тильды. Отметим, что разделение переменных приведёт к уравнению на координаты центра масс

$$-\frac{1}{2(M+N)} \Delta_{\mathbf{R}_{cm}} \varphi(\mathbf{R}_{cm}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2(M+N)} \varphi(\mathbf{R}_{cm}),$$

где \mathbf{P} – импульс центра масс; решение этого уравнения позволяет найти волновую функцию центра масс $\varphi(\mathbf{R}_{cm}) = e^{i(\mathbf{P} \mathbf{R}_{cm})}$ – при необходимости, решения уравнения Шредингера для $\tilde{\mathbb{H}}$ могут быть домножены на трансляционную составляющую $\varphi(\mathbf{R}_{cm})$.

Теперь рассмотрим вращательное движение молекулы как целого; потребовать $\mathbf{L} = 0$ (\mathbf{L} – момент импульса системы) здесь нельзя – подобный подход используется только для очень простых систем, поскольку уравнения вида $\sum_{i,\alpha} m_k [\mathbf{r}_k \dot{\mathbf{r}}_k] = 0$ обычно неинтегрируемы.

По этой причине вместо $\mathbf{L} = 0$ используют *условия Эккарта* $\mathbf{L}_{\alpha 0} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} [\mathbf{r}_{\alpha 0} \dot{\mathbf{r}}_{\alpha}]$, то есть требуют равенства нулю углового момента системы относительно фиксированной (обычно равновесной) конфигурации ядер. В некоторых случаях необходимо использовать модифицированные условия Эккарта или *условия Эккарта-Сейвица*: сумма берётся не по всем ядерным переменным, а лишь по ядрам, отклонения которых от положения равновесия достаточно малы, то есть по тем ядрам, чьё положение можно с определённой степенью точности считать фиксированным.

2.2. Отделение ядерной подсистемы.

Масса ядер существенно превышает массу электронов, а потому можно считать, что движение ядерной подсистемы слабо зависит от состояния электронной подсистемы. Между тем, электронная подсистема сохраняет зависимость от ядерной – полное разделение переменных \mathbf{Q} и \mathbf{r} просто неразумно, поскольку оно означает пренебрежение в (2.1.1) кулоновским притяжением V_{ne} и представление молекулы в виде системы одноимённо заряженных, а потому отталкивающихся друг от друга частиц, не способных удерживаться в конечном объёме. Искомый подход реализуется при представлении волновой функции системы в виде

$$\Psi(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) = \chi(\mathbf{Q}) \cdot \Phi(\mathbf{Q}, \mathbf{r}). \quad (2.2.1)$$

Заметим, что для нормированной ($\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{Q}, \mathbf{r}} = 1$) функции Ψ такое представление возможно всегда: выберем $\chi(\mathbf{Q}) = \sqrt{\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}}}$, $\Phi(\mathbf{Q}, \mathbf{r}) = \frac{\Psi}{\chi}$, тогда

$$\langle \chi | \chi \rangle_{\mathbf{Q}} = \langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{Q}, \mathbf{r}} = 1, \quad \langle \Phi | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} = \frac{\langle \Psi | \Psi \rangle_{\mathbf{r}}}{\chi^2} = \frac{\chi^2}{\chi^2} = 1. \quad (2.2.2)$$

Подставим (2.2.1) в уравнение Шредингера $\mathbf{H} \Psi = E \Psi$, где $\mathbf{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + V$, причём \mathbf{T}_e включает в себя слагаемое, связанное с центром масс электронной подсистемы (переменная λ – см. 2.1).

$$\mathbf{T}_n \Psi = \mathbf{T}_n(\chi \Phi) = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi - \sum_{\alpha} \frac{1}{\mu_{\alpha}} \frac{\partial \chi}{\partial \mathbf{Q}_{\alpha}} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}_{\alpha}} = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + L(\chi, \Phi), \quad (2.2.3)$$

поскольку \mathbf{T}_n есть сумма вторых производных по \mathbf{Q}_{α} . Оставшаяся часть гамильтониана ($\mathbf{T}_e + V$) называется *электронным гамильтонианом* и обозначается через \mathbf{H}_e – её действие на переменные \mathbf{Q} является, очевидно, мультипликативным. С учётом (2.2.2)

$$\mathbf{H} \Psi = \Phi \cdot \mathbf{T}_n \chi + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + L(\chi, \Phi) + \chi \cdot \mathbf{H}_e \Phi = E(\chi \Phi). \quad (2.2.4)$$

Домножим это уравнение на Φ и, имея в виду (2.2.2), усредним по переменным \mathbf{r} :

$$\mathbf{T}_n \chi + \chi (\langle \Phi | \mathbf{T}_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \Phi | (\mathbf{T}_e + V) | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}) = \langle \Phi | \mathbf{H} | \Psi \rangle_{\mathbf{r}} = E \chi \quad (2.2.5)$$

$\left(\langle \Phi | L \rangle_{\mathbf{r}} = 0 \right)$, поскольку $0 = \frac{\partial \langle \Phi | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}}{\partial \mathbf{Q}} = 2 \left\langle \Phi \left| \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}} \right. \right\rangle_{\mathbf{r}}$ – это равенство верно лишь для действительной Φ ; в общем случае к аналогичному результату можно прийти путём надлежащего выбора фазового множителя. Обозначая

$$U(\mathbf{Q}) = \langle \Phi | \mathbf{T}_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \Phi | (\mathbf{T}_e + V) | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.2.6)$$

приходим к уравнению на χ :

$$\mathbf{T}_n \chi + U(\mathbf{Q}) \chi = E \chi \quad (2.2.7)$$

– так называемому *ядерному уравнению*. Выражая из него $\mathbf{T}_n \chi$ и подставляя в (2.2.4), получим *электронное уравнение*

$$\begin{aligned} \Phi(E \chi - U(\mathbf{Q}) \chi) + \chi \cdot \mathbf{T}_n \Phi + L(\chi, \Phi) + \chi \cdot \mathbf{H}_e \Phi &= \mathbf{H} \Psi = E \Phi \chi \Rightarrow \\ \Rightarrow \mathbf{H}_e \Phi + \mathbf{T}_n \Phi + \frac{1}{\chi} L(\chi, \Phi) &= U(\mathbf{Q}) \Phi. \end{aligned} \quad (2.2.8)$$

Электронное и ядерное уравнения точны, однако они имеют более сложную форму, чем исходное уравнение Шредингера $\mathbf{H} \Psi = E \Psi$. Тем не менее, именно при разделении

ядерного и электронного уравнений особенно удобно введение приближений, связанных с независимостью ядерной подсистемы. В первую очередь можно пренебречь в электронном уравнении (2.2.8) всеми слагаемыми, содержащими массы ядер (*приближение Борна-Оппенгеймера*), что приведёт (2.2.7), (2.2.8) к уравнениям

$$H_e \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = U_1(\mathbf{Q})\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}); T_n \chi + U_1(\mathbf{Q})\chi = E\chi \quad (U_1(\mathbf{Q}) = \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}). \quad (2.2.9)$$

(из $U(\mathbf{Q})$, входящего в ядерное уравнение, естественным образом исключается $\langle \Phi | T_n | \Phi \rangle$, поскольку $U(\mathbf{Q})$ имеет смысл энергии электронной подсистемы). Иногда ядерное уравнение вообще не решают, а электронное уравнение рассматривают при фиксированной конфигурации ядер, что приводит к *грубому приближению Борна-Оппенгеймера*. Отметим, что в обоих случаях в T_e отсутствует слагаемое содержащее \mathbf{A} (см. 2.1, (2.1.13)).

Адиабатическими приближениями называют допущения, приводящие к отсутствию в электронном уравнении производных $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{Q}_\alpha}$. Простейшим примером адиабатического приближения является приближение Борна-Оппенгеймера. Рассмотрение T_n как возмущения гамильтониана электронной подсистемы H_e позволяет вводить в ядерное уравнение поправки стационарной теории возмущений (см. лекции по квантовой механике, 3.2), что приводит к адиабатическим приближениям различных порядков. Например, в *адиабатическом приближении первого порядка* электронное и ядерное уравнения принимают вид

$$H_e \Phi = U_1(\mathbf{Q})\Phi; T_n \chi + (U_1(\mathbf{Q}) + \langle \Phi | T_n | \Phi \rangle_{\mathbf{r}}) \chi = E\chi. \quad (2.2.10)$$

Заметим, что функция $U_1(\mathbf{Q})$ задаёт зависимость энергии электронной подсистемы молекулы от расположения ядер (при данной электронной конфигурации); эту зависимость называют *поверхностью потенциальной энергии* или *термом* (энергетическим уровнем) молекулы.

Для выхода за рамки адиабатического приближения необходимо получить полный ортонормированный набор решений электронного уравнения $\{\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q})\}$, по которому можно разложить всякое точное решение молекулярного уравнения Шредингера:

$$\Psi = \sum_k \chi_k(\mathbf{Q})\Phi_k(\mathbf{r}, \mathbf{Q}). \quad (2.2.11)$$

Для отыскания $\chi_k(\mathbf{Q})$ достаточно подставить (2.2.11) в уравнение $H\Psi = E\Psi$, домножить его на Φ_l^* и проинтегрировать по переменным \mathbf{r} , имея в виду $H_e \Phi_k = U_k \Phi_k$; получим систему уравнений

$$\sum_k \langle \Phi_l | T_n | \Phi_k \rangle_{\mathbf{r}} \chi_k + U_l(\mathbf{Q})\chi_l = E\chi_l. \quad (2.2.12)$$

В дальнейшем будем считать, что введено приближение Борна-Оппенгеймера и сосредоточимся на решении электронного уравнения, не обращая внимания на зависимость энергии электронной подсистемы от расположения ядер. Отметим, что в этом случае H_e имеет достаточно простой вид (см. (2.1.1), (2.1.15))

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{r}_i} + V_{nn} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{Q}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.2.13)$$

2.3. Определители Слэтера.

Гамильтониан электронной подсистемы (2.2.13) можно записать в виде

$$H_e = a_o + \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i<j} \hat{g}(i, j), \quad (2.3.1)$$

где $\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_{\mathbf{r}_i} - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{Q}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|}$ – одноэлектронные, а $\hat{g}(i, j) = \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ – двухэлектронные операторы; $a_0 = V_{nn}$. Для отыскания решения методами теории возмущений или вариационными методами нас будет интересовать энергия системы – среднее значение H_e , то есть интегралы $\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle$. Симметрия H_e относительно перестановок тождественных частиц (см. 5.1) позволяет показать, что все $\langle \Phi | \hat{h}(i) | \Phi \rangle$ одинаковы (достаточно сделать перестановку $1 \leftrightarrow i$ – знак при каждой из Φ изменится, то есть всего изменится дважды); аналогично одинаковы все $\langle \Phi | \hat{g}(i, j) | \Phi \rangle$. Таким образом,

$$\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = a_0 + N \langle \Phi | \hat{h}(1) | \Phi \rangle + \frac{N(N-1)}{2} \langle \Phi | \hat{g}(1, 2) | \Phi \rangle \quad (2.3.2)$$

– необходимо искать интегралы Φ лишь на одно- и двухэлектронных операторах, что позволяет записывать уравнения вариационных методов с использованием матриц плотности первого и второго порядка (см. (2.5.3)).

Здесь же остановимся на другом способе описания многоэлектронных систем – построении волновых функций в виде определителей Слэтера. Обозначим $\Pi_{\mathbf{k}} = \prod_{i=1}^N \varphi_{k_i}(i)$, где $\mathbf{k} = (k_1, \dots, k_N)$; $\varphi_{k_i}(i)$ – одноэлектронные волновые функции, решения уравнений Шредингера для отдельных электронов $\hat{h}(i) \varphi_{k_i}(i) = \varepsilon_{k_i} \varphi_{k_i}(i)$, то есть волновые функции электрона в поле ядер (обозначение k_i не случайно, поскольку одноэлектронное уравнение имеет бесконечное число решений, и, вообще говоря, использование всего N решений для построения многоэлектронной функции – одноэлектронное приближение (см. 3.1) – не является точным). Функции φ_{k_i} зависят только от пространственных переменных и называются *орбиталями*. Спин электрона может быть учтён путём домножения на спиновую функцию (см. 2.4). Симметрия электронного гамильтониана относительно перестановок тождественных частиц позволяет расклассифицировать собственные функции H по неприводимым представлениям группы S_N перестановок N частиц (см. 4.1). Для электронов – частиц с полуцелым спином, то есть фермионов – нас будет интересовать одномерное антисимметричное представление, построенное как 1 для чётных и -1 для нечётных перестановок. Соответственно, характер такого представления равен $(-1)^{[p]}$, где p – чётность перестановки, а проектирование на пространство этого представления осуществляется оператором $P_{as} = \frac{1}{N!} \cdot \sum_{p \in S_N} (-1)^{[p]} P$ (см. 1.2, теорема 5), где $|S_N| = N!$, а оператор P изменяет нумерацию частиц в соответствии с перестановкой p .

Подействуем P_{as} на $\Pi_{\mathbf{k}}$:

$$P_{as} \Pi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N!} \sum_{(l_1, \dots, l_N)} (-1)^{[(l_1, \dots, l_N)]} \varphi_{k_1}(l_1) \dots \varphi_{k_N}(l_N) = \frac{1}{N!} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(1) & \varphi_{k_1}(2) & \dots & \varphi_{k_1}(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{k_N}(1) & \varphi_{k_N}(2) & \dots & \varphi_{k_N}(N) \end{vmatrix}.$$

Полученная функция $P_{as} \Pi_{\mathbf{k}}$ антисимметрична относительно перестановок электронных переменных; для удобства выкладок в дальнейшем будем рассматривать $\Phi_{\mathbf{k}} = \sqrt{N!} P_{as} \Pi_{\mathbf{k}}$ – нормированные (как будет показано ниже) определители.

Одноэлектронные функции $\{\varphi_{k_i}\}$ могут быть выбраны в виде полного ортонормированного набора; тогда все строки формируемого ими определителя будут взаимно ортогональны, приводя при антисимметризации к так называемым *определятелям Слэтера* или *слэтеровским детерминантам*. Выделим "нулевую" перестановку $\mathbf{0} = (1, 2, \dots, N)$ и рассмотрим основные правила расчёта интегралов, образуемых определителями Слэтера (правила Слэтера). Будем использовать не только $\Phi_{\mathbf{k}}$, но и так называемые *возбуждённые определители Слэтера* $\Phi_{n_1 \dots n_l}^{m_1 \dots m_l}$ – определители, получаемые из $\Phi_{\mathbf{0}}$ заменой $\varphi_{n_1}, \dots, \varphi_{n_l}$ в $\Phi_{\mathbf{0}}$ на $\varphi_{m_1}, \dots, \varphi_{m_l}$ с сохранением порядка.

Правила Слэтера: рассмотрим произвольный оператор A , являющийся суммой одно- и двухэлектронных операторов $A = \sum_i \hat{a}(i) + \sum_{i<j} \hat{b}(i, j)$. Введём обозначения $\langle i | \hat{a} | j \rangle = \langle \varphi_i(1) | \hat{a}(1) | \varphi_j(1) \rangle$, $\langle ij | \hat{b} | kl \rangle = \langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) | \hat{b}(1, 2) | \varphi_k(1) \varphi_l(2) \rangle$, тогда

$$1. \langle \Phi_0 | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = \det || \langle \varphi_i | \varphi_{k_j} \rangle ||_{i,j=1}^N \quad (2.3.3)$$

$$2. \langle \Phi_0 | A | \Phi_0 \rangle = \sum_i \langle i | \hat{a} | i \rangle + \sum_{i<j} (\langle ij | \hat{b} | ij \rangle - \langle ij | \hat{b} | ji \rangle) \quad (2.3.4)$$

$$3. \langle \Phi_0 | A | \Phi_{n_1}^{m_1} \rangle = \langle n_1 | \hat{a} | m_1 \rangle + \sum_{j \neq n_1} (\langle n_1 j | \hat{b} | m_1 j \rangle - \langle n_1 j | \hat{b} | j m_1 \rangle) \quad (2.3.5)$$

$$4. \langle \Phi_0 | A | \Phi_{n_1 n_2}^{m_1 m_2} \rangle = \langle n_1 n_2 | \hat{b} | m_1 m_2 \rangle - \langle n_1 n_2 | \hat{b} | m_2 m_1 \rangle \quad (2.3.6)$$

$$5. \langle \Phi_0 | A | \Phi_{n_1 \dots n_l}^{m_1 \dots m_l} \rangle = 0 \text{ при } l > 2. \quad (2.3.7)$$

Δ Пусть B – произвольный оператор, коммутирующий с P . Тогда

$$\langle \Phi_0 | B | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = N! \cdot \langle P_{as} \Pi_0 | B | P_{as} \Pi_{\mathbf{k}} \rangle = N! \cdot \langle \Pi_0 | P_{as}^+ B P_{as} | \Pi_{\mathbf{k}} \rangle.$$

$P_{as}^+ = P_{as}$, $P_{as}^2 = P_{as}$ (см. 1.2, теорема 5); $B P_{as} = P_{as} B$, поэтому $P_{as}^+ B P_{as} = B P_{as}$. Соответственно,

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | B | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle &= N! \cdot \langle \Pi_0 | B P_{as} | \Pi_{\mathbf{k}} \rangle = \\ &= \sum_{(p_1, \dots, p_N)} (-1)^{[p_1, \dots, p_N]} \langle \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) | B | \varphi_{k_1}(p_1) \dots \varphi_{k_N}(p_N) \rangle. \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

Пусть $B = 1$, тогда (2.3.8) сводится к

$$\langle \Phi_0 | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{(p_1, \dots, p_N)} (-1)^{[p_1, \dots, p_N]} \langle \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) | \varphi_{k_1}(p_1) \dots \varphi_{k_N}(p_N) \rangle =$$

$= \det || \langle \varphi_i | \varphi_{k_j} \rangle ||_{i,j=1}^N$, что соответствует (2.3.3). Отметим ортогональность

$$\langle \Phi_0 | \Phi_{n_1}^{m_1} \rangle = \det \begin{pmatrix} \langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & \dots & \langle \varphi_{n_1} | \varphi_{m_1} \rangle & \dots & 0 \\ \vdots & & & & \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \langle \varphi_N | \varphi_N \rangle \end{pmatrix} = 0, \quad (2.3.9)$$

поскольку $\langle \varphi_{n_1} | \varphi_{m_1} \rangle = 0$; $\langle \Phi_{\mathbf{k}} | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle = \prod_{i=1}^N \langle \varphi_{k_i} | \varphi_{k_i} \rangle = 1$ – определители Слэтера действительно нормированы.

Пусть теперь $B = \sum_i \hat{a}(i)$; (2.3.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \sum_i \hat{a}(i) | \Phi_0 \rangle &= \\ &= \sum_i \sum_{(p_1, \dots, p_N)} (-1)^{[p_1, \dots, p_N]} \langle \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) | \hat{a}(i) | \varphi_{p_1}(1) \dots \varphi_{p_N}(N) \rangle = \\ &= \sum_i \sum_{(p_1, \dots, p_N)} (-1)^{[p_1, \dots, p_N]} \langle \varphi_1(1) | \varphi_{p_1}(1) \rangle \dots \langle \varphi_N(N) | \varphi_{p_N}(N) \rangle \cdot \langle \varphi_i(i) | \hat{a}(i) | \varphi_{p_i}(i) \rangle \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

(из произведения вынесен интеграл с φ_i , поскольку на эту орбиталь действует $\hat{a}(i)$; перестановки (p_1, \dots, p_N) перемещены в номера функций для удобства выписывания сомножителей). Одноэлектронные волновые функции ортонормированы, поэтому выражение, стоящее под знаком суммы, отлично от нуля только в случае $p_j = j \forall j \neq i$; задание $(N - 1)$ индексов перестановки задаёт всю перестановку N чисел, поэтому $p_i = i$ и, по аналогии с (2.3.2),

$$\langle \Phi_0 | \sum_i \hat{a}(i) | \Phi_0 \rangle = \sum_i \langle i | \hat{a}(i) | i \rangle = \sum_i \langle \varphi_i(i) | \hat{a}(i) | \varphi_i(i) \rangle = \sum_i \langle i | \hat{a} | i \rangle. \quad (2.3.11)$$

Если один из определителей Слэтера, входящих в интеграл, возбуждён более чем однократно, то реализация требования равенства индексов невозможна, поэтому

$$\langle \Phi_0 | \sum_i \hat{a}(i) | \Phi_{n_1 \dots n_l}^{m_1 \dots m_l} \rangle = 0 \quad \forall l > 2. \quad (2.3.12)$$

Для однократно возбуждённого определителя $\Phi_{n_1}^{m_1}$ от нуля отличается только слагаемое с $i = n_1$, $p_i = m_1$; значит,

$$\langle \Phi_0 | \sum_i \hat{a}(i) | \Phi_{n_1}^{m_1} \rangle = \langle n_1 | \hat{a} | m_1 \rangle. \quad (2.3.13)$$

Аналогично рассмотрим $B = \sum_{i < j} \hat{b}(i, j)$: из (2.3.8) $\langle \Phi_0 | B | \Phi_0 \rangle =$

$$= \sum_{i < j} \sum_{(p_1, \dots, p_N)} \langle \varphi_1(1) | \varphi_{p_1}(1) \rangle \cdot \dots \cdot \langle \varphi_N(N) | \varphi_{p_N}(N) \rangle \cdot \langle \varphi_i(i) \varphi_j(j) | \hat{b}(i, j) | \varphi_{p_i}(i) \varphi_{p_j}(j) \rangle.$$

Отличны от нуля лишь те слагаемые, в которых $p_q = q \forall q \neq i, j$. Таким образом, в случае невозбуждённых определителей Слэтера возможны лишь ситуации, отвечающие перестановкам $\begin{pmatrix} i & j \\ i & j \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} i & j \\ j & i \end{pmatrix}$, причём вторая из них нечётна. Значит,

$$\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{b}(i, j) | \Phi_0 \rangle = \sum_{i < j} (\langle ij | \hat{b} | ij \rangle - \langle ij | \hat{b} | ji \rangle). \quad (2.3.14)$$

Для однократно возбуждённого определителя Слэтера получаем

$$\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{b}(i, j) | \Phi_{n_1}^{m_1} \rangle = \sum_{j \neq n_1} (\langle n_1 j | \hat{b} | m_1 j \rangle - \langle n_1 j | \hat{b} | j m_1 \rangle). \quad (2.3.15)$$

Для двукратно возбуждённого определителя Слэтера

$$\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{b}(i, j) | \Phi_{n_1 n_2}^{m_1 m_2} \rangle = \langle n_1 n_2 | \hat{b} | m_1 m_2 \rangle - \langle n_1 n_2 | \hat{b} | m_2 m_1 \rangle. \quad (2.3.16)$$

Для более чем двукратно возбуждённых определителей Слэтера интеграл обращается в ноль:

$$\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{b}(i, j) | \Phi_{n_1 \dots n_l}^{m_1 \dots m_l} \rangle = 0 \quad \text{при } l > 2. \quad (2.3.17)$$

Комбинируя (2.3.10) – (2.3.17), получим искомые равенства (2.3.4) – (2.3.7). ■

Итак, мы получили одноэлектронное (одноконфигурационное, то есть соответствующее одной электронной конфигурации) представление волновых функций многоэлектронных систем в виде определителей Слэтера; реальные функции могут, в зависимости от конкретной задачи, выбираться в виде $\Phi = \Phi_0$, $\Phi = \Phi_0 + \sum_i \Phi_{n_i}^{m_i}$, и так далее (с учётом возбуждений более высоких порядков и необходимой точности).

2.4. Учёт спина.

Введение спина в нерелятивистскую волновую функцию Φ может быть осуществлено как путём построения спинора, так и при помощи формализма спиновых функций. Пусть α , β – собственные функции S_z с собственными значениями $\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ соответственно; α , β не зависят от пространственных переменных и являются функциями формальной спиновой переменной σ . В соответствии с этим α , β называют спиновыми функциями, а зависимость только от σ определяет их инвариантность относительно H . Тогда $\Psi_1 = \Phi \cdot \alpha$ и $\Psi_2 = \Phi \cdot \beta$ – волновые функции с одинаковыми пространственными составляющими, описывающие электроны с разными направлениями спина. Если $\varphi_{k_i}(i)$ – орбиталь, то функции вида $\psi_{k_i}(i) = \varphi_{k_i}(i)\gamma(\sigma_i)$, где $\gamma(\sigma_i)$ – спиновая функция i -ой частицы, называются *спин-орбиталями*.

Для корректного решения электронной задачи необходимо учесть наличие у электронов спина, то есть определители Слэтера реальных систем должны быть образованы не орбиталями φ , а спин-орбиталями ψ . Если пространственные части всех спин-орбиталей образуют ортонормированный набор, то введение в определитель Слэтера спиновых функций никак не отразится на правилах Слэтера и расчёте интегралов энергии $\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle$. Тем не менее, возникнет другая проблема – всякая электронная конфигурация характеризуется определённым значением спина, то есть волновая функция системы должна быть собственной для операторов $S^2 = \left(\sum_{i=1}^N S_i \right)^2$, $S_z = \sum_{i=1}^N S_{iz}$ (говорят также, что волновая функция должна быть *чистой по спину*). Пусть в определителе Слэтера n раз встречаются спин-орбитали со спиновыми функциями α и $(N - n)$ раз – со спиновыми функциями β , то есть

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \sqrt{N!} \cdot \sum_{P \in S_N} (-1)^{|P|} P_{as} (\varphi_{k_1}(1) \cdot \dots \cdot \varphi_{k_N}(N) \alpha(1) \cdot \dots \cdot \alpha(n) \beta(n+1) \cdot \dots \cdot \beta(N)). \quad (2.4.1)$$

Действие S_z на каждое слагаемое $\Psi_{\mathbf{k}}$ приведёт к

$$\begin{aligned} & S_z(\alpha(1) \cdot \dots \cdot \alpha(n) \beta(n+1) \cdot \dots \cdot \beta(N)) = \\ & = \left(\frac{1}{2} \cdot n - \frac{1}{2} \cdot (N - n) \right) \alpha(1) \cdot \dots \cdot \alpha(n) \beta(n+1) \cdot \dots \cdot \beta(N) = \\ & = \frac{2n - N}{2} \alpha(1) \cdot \dots \cdot \alpha(n) \beta(n+1) \cdot \dots \cdot \beta(N), \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

то есть всякий определитель Слэтера, составленный из спин-орбиталей, является собственной функцией S_z .

Ситуация с оператором S^2 несколько сложнее – не всякий определитель Слэтера является собственной функцией такого оператора:

$$\begin{aligned} S^2 &= \sum_{i,j} S_i S_j = \sum_i S_i^2 + \sum_{i \neq j} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy} + S_{iz} S_{jz}) = \\ &= \sum_i S_i^2 + \sum_{i < j} (S_{i+} S_{j-} + S_{i-} S_{j+} + 2 S_{iz} S_{jz}), \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

поскольку $S_{ix} = \frac{1}{2}(S_{i+} + S_{i-})$, $S_{iy} = -\frac{i}{2}(S_{i+} - S_{i-})$. На электроны i и j действует оператор $S^2(i, j) = S_i^2 + S_j^2 + S_{i+} S_{j-} + S_{i-} S_{j+} + 2 S_{iz} S_{jz}$; рассмотрим его действие на различные

комбинации спиновых функций:

$$S^2(i, j)\alpha(i)\alpha(j) = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + 0 + 0 + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \alpha(i)\alpha(j) = 2\alpha(i)\alpha(j),$$

$$S^2(i, j)\beta(i)\beta(j) = 2\beta(i)\beta(j),$$

$$S^2(i, j)\alpha(i)\beta(j) = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) \alpha(i)\beta(j) + \beta(i)\alpha(j) =$$

$$= \alpha(i)\beta(j) + \beta(i)\alpha(j), \quad S^2(i, j)\beta(i)\alpha(j) = \beta(i)\alpha(j) + \alpha(i)\beta(j).$$

(как показано в лекциях по квантовой механике (4.2),

$$S_{i+} \beta(i) = \sqrt{S(S+1) - S_{iz}(S_{iz}+1)}\alpha(i) = \alpha(i),$$

$$S_{i-} \alpha(i) = \sqrt{S(S+1) - S_{iz}(S_{iz}-1)}\beta(i) = \beta(i).$$

Таким образом, при действии S^2 на $\alpha(i)\beta(j)$ возникает дополнительное слагаемое со спиновой частью $\beta(i)\alpha(j)$; значит, необходимо проектирование определителя Слэтера на собственные функции оператора S^2 .

Рассмотрим Ψ_1, Ψ_2 – собственные функции S^2 с собственными значениями $S_1(S_1+1)$ и $S_2(S_2+1)$ соответственно. Если Ψ является линейной комбинацией $\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, то оператор $P = \frac{S^2 - S_2(S_2+1)}{S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)}$ проектирует Ψ на Ψ_1 . Действительно,

$$P\Psi = \frac{c_1 S_1(S_1+1)\Psi_1 + c_2 S_2(S_2+1)\Psi_2 - S_2(S_2+1)(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2)}{S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)} = c_1\Psi_1, \quad P\Psi_1 = \Psi_1.$$

В более общем случае произвольного количества Ψ_i можно ввести проектор

$$P = \prod_{i \neq j} \left(\frac{S^2 - S_i(S_i+1)}{S_j(S_j+1) - S_i(S_i+1)} \right) \quad (2.4.4)$$

на состояние со спином S_j . Таким образом, для достижения спиновой чистоты определителя Слэтера необходимо проектировать на собственные функции S^2 , отвечающие необходимому значению спина. Между тем, в некоторых случаях (закрытые электронные оболочки) учёт спина вообще не требуется – этот вопрос обсуждается подробнее в 3.1.

2.5. Матрицы плотности и натуральные орбитали

Введём матрицу плотности электронной подсистемы молекулы согласно известному определению квантовой механики (см. лекции по квантовой механике, 4.9); если $\Psi(1, \dots, N)$ – волновая функция, то

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = N \int \Psi^*(\mathbf{r}', \sigma_1, 2, \dots, N) \Psi(\mathbf{r}, \sigma_1, 2, \dots, N) d\sigma_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, \quad (2.5.1)$$

где σ_1 – спиновая переменная первого электрона, обозначения $2, \dots, N$ и $d\tau_2, \dots, d\tau_N$ включают спиновые переменные, а множитель N возникает из-за тождественности электронов системы. Полученная функция $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ называется *матрицей плотности первого порядка*; по аналогии с ней могут быть введены *матрица плотности второго порядка*

$$\rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) =$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \int \Psi^*(\mathbf{r}'_1, \sigma_1, \mathbf{r}'_2, \sigma_2, 3, \dots, N) \Psi(\mathbf{r}_1, \sigma_1, \mathbf{r}_2, \sigma_2, 3, \dots, N) d\sigma_1 d\sigma_2 d\tau_3 \dots d\tau_N \quad (2.5.2)$$

и, при необходимости, матрицы плотности более высоких порядков. Очевидно, что "диагональная" часть матрицы плотности первого порядка $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$ задаёт функцию распределения электронной плотности; аналогично $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ является вероятностью обнаружить два электрона в точках $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$.

Введение матриц плотности позволяет записать выражение для энергии системы (2.3.2) в виде

$$\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = a_0 + \int [\hat{h}(\mathbf{r})\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})]_ = d\tau_1 + \int \hat{g}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2.5.3)$$

где символ $[]_ =$ обозначает приравнивание \mathbf{r}' к \mathbf{r} после действия оператора на матрицу плотности; во втором интеграле $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2$, поскольку действие \hat{g} является мультипликативным. Запись энергии в виде (2.5.3) позволяет решать электронную задачу путём варьирования $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ и $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, что приводит к *уравнениям Боголюбова*. В большинстве случаев эти уравнения оказываются сложнее, чем уравнения Хартри-Фока (3.1.9), к которым приводит запись энергии (3.1.1) через орбитали, входящие в определитель Слэтера. Хорошие практические результаты были достигнуты лишь при минимизации энергии в результате варьирования электронной плотности (методы DFT, которым посвящена глава 4).

Рассмотрим возможность диагонализации матрицы плотности первого порядка. Пусть волновая функция системы выбрана в виде $\Phi = \sum_{\mathbf{k}} \Phi_{\mathbf{k}}$, где $\Phi_{\mathbf{k}}$ – определители Слэтера. Тогда матрица плотности запишется как линейная комбинация произведений орбиталей:

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{i,j} C_{ij} \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (2.5.4)$$

причём пределы суммирования определяются набором $\Phi_{\mathbf{k}}$ и для рассматриваемой задачи непринципальны. Из определения следует, что матрица плотности "эрмитова" (то есть $\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \rho_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$), поэтому $C_{ij} = C_{ji}^*$, и матрица C также эрмитова. Это означает, что существует унитарное преобразование, диагонализующее C (а, значит, диагонализующее в базисе одноэлектронных функций и матрицу плотности). Пусть такое преобразование осуществляется матрицей U , позволяющей перейти к φ_i от набора $\{v_k\}$; подставляя в (2.5.4) $\varphi_i = \sum_k U_{ik} v_k, \varphi_j = \sum_l U_{jl} v_l$, получим

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_{i,j} \sum_{k,l} C_{ij} (U^+)_{ki} U_{jl} v_k^*(\mathbf{r}') v_l(\mathbf{r}) = \sum_{k,l} (U^+ C U)_{kl} v_k^*(\mathbf{r}') v_l(\mathbf{r}) = \sum_k n_k v_k^*(\mathbf{r}') v_k(\mathbf{r}),$$

поскольку матрица $(U^+ C U)$ диагональна.

Полученные функции $\{v_k\}$ называют *натуральными орбиталями*. Это название связано с тем, что орбитали, входящие в определители Слэтера, определены с точностью до унитарного преобразования (не изменяющего значение определителя), а потому не имеют физического смысла; в частности, нельзя говорить о наличии на какой-либо орбитали определённого числа электронов. Натуральные орбитали удобны тем, что количества сосредоточенных на них электронов строго заданы числами n_k (так называемыми *заселённостями по Малликену*). В частности, выбирая орбитали как линейные комбинации атомных (см. 3.2), можно выделить в матрице C блок, соответствующий орбиталям одного атома, блок, соответствующий орбиталям пары атомов, и так далее. Проводя диагонализацию каждого из таких блоков, придём к набору натуральных орбиталей, разделённому на натуральные орбитали остова (внутренних электронных оболочек атома), натуральные орбитали атома (неподелённые электронные пары) и *натуральные связевые орбитали*, то есть орбитали, соответствующие химическим связям (NBO – *natural bonding orbitals*). Метод построения NBO в настоящее время является одним из основных способов анализа химической связи.

2.6. Точные соотношения в квантовой химии

Завершая описание многоэлектронных волновых функций, рассмотрим две важные теоремы, задающие некоторые точные соотношения квантовой химии. Первая из этих теорем связана с изменением энергии системы при масштабном преобразовании, то есть преобразовании $\mathbf{r} \rightarrow \alpha \mathbf{r}$, $\mathbf{Q} \rightarrow \alpha \mathbf{Q}$ ($\alpha > 0$). Пусть $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ – нормированное решение электронного уравнения Шредингера; тогда $\forall \alpha > 0 \Psi_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = \alpha^{\frac{3N}{2}} \Phi(\alpha \mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q})$ – также нормированная функция, поскольку $\langle \Psi_\alpha | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha^{3N} \langle \Phi(\alpha \mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) | \Phi(\alpha \mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) \rangle_{\mathbf{r}} = 1$. Будем искать среднее значение H_e на функции Ψ_α .

Заметим, что из явного вида потенциала в (2.2.13) $V(\alpha \mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) = \frac{1}{\alpha} \cdot V(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$, поэтому

$$\langle \Psi_\alpha | V(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha \langle \Psi_\alpha | V(\alpha \mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha \int \Phi^*(\mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) V(\mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) \Phi(\mathbf{r}, \alpha \mathbf{Q}) d\mathbf{r}, \quad (2.6.1)$$

где в последнем интеграле переменные $\alpha \mathbf{r}$ заменены на \mathbf{r} . Обозначая

$$U(\mathbf{Q}) = \langle \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | V(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle_{\mathbf{r}}, \quad (2.6.2)$$

получим

$$\langle \Psi_\alpha | V(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha U(\alpha \mathbf{Q}). \quad (2.6.3)$$

Аналогично обозначим

$$T(\mathbf{Q}) = \langle \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) | T | \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) \rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.6.4)$$

и, замечая, что

$$\langle \Psi_\alpha | T | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = -\frac{1}{2} \left\langle \Psi_\alpha \left| \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_{\gamma,i}^2} \right| \Psi_\alpha \right\rangle = -\frac{1}{2} \cdot \alpha^2 \left\langle \Psi_\alpha \left| \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial (\alpha \mathbf{r}_{\gamma,i}^2)} \right| \Psi_\alpha \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.6.5)$$

($\gamma = x, y, z$), после замены $\alpha \mathbf{r}$ на \mathbf{r} придём к соотношению

$$\langle \Psi_\alpha | T | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha^2 T(\alpha \mathbf{Q}). \quad (2.6.6)$$

Из (2.6.3), (2.6.6)

$$\langle \Psi_\alpha | H_e | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = \alpha^2 T(\alpha \mathbf{Q}) + \alpha U(\alpha \mathbf{Q}). \quad (2.6.7)$$

Согласно вариационному принципу, точному решению соответствует минимум $\langle \Psi_\alpha | H_e | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}}$ по α :

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} \langle \Psi_\alpha | H_e | \Psi_\alpha \rangle_{\mathbf{r}} = 2\alpha T(\alpha \mathbf{Q}) + \alpha^2 \mathbf{Q} \frac{dT}{d\mathbf{Q}} + U(\alpha \mathbf{Q}) + \alpha \mathbf{Q} \frac{dU}{d\mathbf{Q}} = 0. \quad (2.6.8)$$

С другой стороны, точному решению Φ соответствует $\alpha = 1$, что позволяет переписать (2.6.8) в виде:

$$2T(\mathbf{Q}) + \mathbf{Q} \frac{dT}{d\mathbf{Q}} + U(\mathbf{Q}) + \mathbf{Q} \frac{dU}{d\mathbf{Q}} = 0 \Rightarrow 2T + U + \mathbf{Q} \frac{dE}{d\mathbf{Q}} = 0, \quad (2.6.9)$$

где $E(\mathbf{Q})$ – полная энергия электронной подсистемы. Соотношение (2.6.9) является *теоремой вириала* для электронной подсистемы; в том случае, когда E слабо зависит от \mathbf{Q} , (2.6.9) принимает особенно простой вид $2T + V = 0$.

Второе утверждение относится к случаю введения в гамильтониан параметра λ : если $H = H(\lambda)$, то $E = E(\lambda)$ и $\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi | \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} | \Psi \rangle$ – *теорема Гельмана-Фейнмана*.

△ Разложим гамильтониан в сумму оператора H_0 , инвариантного относительно λ , и H' , зависящего от λ . Вводя гамильтониан $H = H_0 + \zeta H'(\lambda)$, рассмотрим задачу с точки зрения теории возмущений; в приближении первого порядка $E = E_0 + \zeta E'(\lambda)$, где $E'(\lambda) = \langle \Psi | H'(\lambda) | \Psi \rangle$ (см. лекции по квантовой механике, 3.2), причём Ψ – не зависящая от λ собственная функция H_0 . Таким образом,

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta} = E' = \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left. \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right| \Psi \rangle. \quad (2.6.10)$$

С другой стороны,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{\partial E}{\partial \zeta} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi | \left. \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right| \Psi \rangle = \langle \Psi | \left. \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{\partial H}{\partial \zeta} \right| \Psi \rangle = \langle \Psi | \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right| \Psi \rangle, \quad (2.6.11)$$

поскольку Ψ не зависит от λ . Соотношение (2.6.11) доказывает теорему. ■

Применяя теорему Гельмана-Фейнмана к системе с

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} \quad (2.6.12)$$

и рассматривая координату одного из ядер (X_γ) как параметр λ , получим

$$\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = - \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^3} (X_{\gamma, \alpha} - X_{\gamma, \beta}) - Z_\alpha \int \rho(\mathbf{r}) \frac{x - X_{\gamma, \alpha}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|} d\mathbf{r}, \quad \gamma = x, y, z \quad (2.6.13)$$

– электростатическую теорему Фейнмана.

3. Методы квантовой химии

3.1. Метод Хартри-Фока

Выберем волновую функцию электронной подсистемы в виде нормированного определителя Слэтера Ψ_0 , составленного из спин-орбиталей (см. 2.3), пространственные части которых будем (для начала) считать взаимно ортогональными. Такой выбор приводит к одноконфигурационному приближению (учёту только одной электронной конфигурации), которое иногда называют *одноэлектронным*. Согласно (2.3.4), с точностью до постоянного слагаемого a_0

$$E = \langle \Phi | H^e | \Phi \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i < j} (\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle) \quad (\hat{h} = \hat{h}(1), \hat{g} = \hat{g}(1,2)). \quad (3.1.1)$$

Будем искать минимум энергии при условии $\langle i | j \rangle = \delta_{ij}$, используя метод неопределённых множителей Лагранжа, то есть решая уравнение

$$\delta \left(E - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle i | j \rangle \right) = 0. \quad (3.1.2)$$

Проварьируем $|i\rangle$, переходя к векторам $|i\rangle + |\delta i\rangle$. Заметим, что варьирование $\langle i |$ или $|i\rangle$ приводит к одинаковым (с точностью до комплексного сопряжения) коэффициентам при вариациях, что позволяет рассмотреть варьирование только одного вектора (для удобства записи – бра-вектора). Вариации независимы, поэтому можно приравнять к нулю коэффициент при каждом $\langle \delta i |$:

$$\begin{aligned} \sum_i \langle \delta i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i < j} \left(\langle \delta i | j \rangle \hat{g} | ij \rangle - \langle \delta i | j \rangle \hat{g} | ji \rangle - \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \langle \delta i | j \rangle \right) = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \forall i \hat{h} | i \rangle + \sum_j (\langle j | \hat{g} | j \rangle_2 | i \rangle - \langle j | \hat{g} | i \rangle_2 | j \rangle - \varepsilon_{ij} | j \rangle) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

где нижний индекс "2" обозначает интегрирование по переменным второго электрона.

Запишем $|i\rangle$ и $|j\rangle$ в виде линейной комбинации других ортонормированных базисных векторов $|i\rangle = \sum_k \mathbb{U}_{ik} |k\rangle$, $|j\rangle = \sum_m \mathbb{U}_{jm} |m\rangle$, $\langle j| = \sum_n \mathbb{U}_{jn}^* \langle n|$, где матрица \mathbb{U} , обеспечивающая переход между ортонормированными базисами, унитарна. (3.1.3) примет вид

$$\sum_k \mathbb{U}_{ik} \hat{h} |k\rangle + \sum_{j,m} \left(\sum_{k,n} \mathbb{U}_{jn}^* \mathbb{U}_{jm} \mathbb{U}_{ik} (\langle n | \hat{g} | m \rangle_2 |k\rangle - \langle n | \hat{g} | k \rangle_2 |m\rangle) - \varepsilon_{ij} \mathbb{U}_{jm} |m\rangle \right) = 0.$$

Матрица \mathbb{U} унитарна, поэтому $\mathbb{U}^+ \mathbb{U} = \mathbb{E}$, то есть $\sum_j \mathbb{U}_{jn}^* \mathbb{U}_{jm} = (\mathbb{U}^+ \mathbb{U})_{nm} = \delta_{mn}$, и

$$\sum_k \mathbb{U}_{ik} \hat{h} |k\rangle + \sum_{k,m} \mathbb{U}_{ik} (\langle m | \hat{g} | m \rangle_2 |k\rangle - \langle m | \hat{g} | k \rangle_2 |m\rangle) - \sum_{j,m} \varepsilon_{ij} \mathbb{U}_{jm} |m\rangle = 0. \quad (3.1.4)$$

Домножим уравнение на \mathbb{U}_{il}^* и просуммируем по i ; как уже отмечалось, $\sum_i \mathbb{U}_{il}^* \mathbb{U}_{ik} = \delta_{kl}$, а (3.1.4) примет вид

$$\hat{h} |l\rangle + \sum_m (\langle m | \hat{g} | m \rangle_2 |l\rangle - \langle m | \hat{g} | l \rangle_2 |m\rangle) - \sum_{i,j,m} \mathbb{U}_{il}^* \varepsilon_{ij} \mathbb{U}_{jm} |m\rangle = 0. \quad (3.1.5)$$

Заметим, что $\sum_{i,j} U_{il}^* \varepsilon_{ij} U_{jm} = (U^+ \mathbf{e} U)_{lm}$; $\langle j|i \rangle^* = \langle i|j \rangle$, поэтому матрица \mathbf{e} коэффициентов ε_{ij} эрмитова, а унитарную матрицу U всегда можно выбрать так, что $\tilde{\mathbf{e}} = U^+ \mathbf{e} U$ диагональна. Соответственно,

$$\sum_m (U^+ \mathbf{e} U)_{lm} = \sum_m \tilde{\mathbf{e}}_{lm} = \sum_m \tilde{\mathbf{e}}_{lm} \delta_{lm} = \varepsilon_l, \quad (3.1.6)$$

а последнее слагаемое в левой части (3.1.5) принимает вид $\varepsilon_l |l \rangle$.

Теперь рассмотрим второе слагаемое из (3.1.5): $\langle m | \hat{g} | m \rangle_2 |l \rangle$ можно считать результатом действия *кулоновского оператора* J_m на вектор $|l \rangle$, где J_m задан соотношением

$$J_m |l \rangle = \langle m | \hat{g} | m \rangle_2 |l \rangle = \int \frac{|\bar{\psi}_m(2)|^2 \psi_l(1)}{r_{12}} d\tau_2 d\sigma_2 \quad (3.1.7)$$

и имеет смысл потенциала взаимодействия первого и второго электронов, усреднённого по всем положениям второго электрона; иначе говоря, это потенциал взаимодействия зафиксированного первого электрона с распределённой электронной плотностью второго. Аналогично

$$\langle m | \hat{g} | l \rangle_2 |m \rangle = \int \frac{\bar{\psi}_m^*(2) \bar{\psi}_l(2)}{r_{12}} \cdot \bar{\psi}_m(1) d\tau_2 d\sigma_2 = K_m |l \rangle, \quad (3.1.8)$$

где K_m – так называемый *обменный оператор* (меняет индекс l на m при волновой функции первого электрона).

Подставляя (3.1.6) – (3.1.8) в (3.1.5), приходим к системе *уравнений Хартри-Фока*

$$\hat{h} |l \rangle + \sum_m (J_m - K_m) |l \rangle = \varepsilon_l |l \rangle. \quad (3.1.9)$$

Оператор $F = \hat{h}(1) + \sum_m (J_m - K_m)$ называется *оператором Фока* (фокианом); уравнения Хартри-Фока являются уравнениями на собственные значения F . (3.1.9) можно решать при помощи итераций: выбираются стартовые спин-орбитали; на их основе строится оператор Фока и решаются уравнения Хартри-Фока, позволяющие найти новые спин-орбитали. Процедура повторяется до достижения сходимости (обычно по энергии). Подобный способ решения квантовохимических задач называется *методом Хартри-Фока*. Иногда говорят, что электрон находится в поле действия оператора F , поэтому процесс итерационной сходимости приближённых решений считают согласованием поля F , а метод Хартри-Фока называют *методом самосогласованного поля* (ССП или SCF – *self-consistent field*). Орбитали ψ_l – решения уравнений Хартри-Фока – называют *каноническими*; отметим, что орбитали, получаемые в результате унитарного преобразования канонических, также являются каноническими, поскольку определитель Слэтера не изменяется в результате унитарного преобразования.

Исторически методу Хартри-Фока предшествовал *метод Хартри*, разработанный для электронных оболочек атомов: функции Φ выбираются в форме произведения одноэлектронных функций (а не определителей Слэтера), в результате чего обменный оператор просто не возникает, а уравнение на собственные значения имеет, по аналогии с (3.1.9), вид

$$\hat{h} |l \rangle + \sum_{m \neq l} J_m |l \rangle = \varepsilon_l |l \rangle. \quad (3.1.10)$$

Разновидности метода Хартри-Фока: в наиболее общем случае определитель Слэтера Ψ_0 формируется из произвольных спин-орбиталей со взаимно ортогональными пространственными частями – такой подход называется *неограниченным методом Хартри-Фока* или методом РОРС (*разные орбитали для разных спинов*: UHF – *unrestricted Hartree-Fock method*, или DODS – *different orbitals for different spins*). Если все занятые электронные

оболочки полностью заселены, то определитель Слэтера Ψ_0 выстраивается из $\frac{N}{2}$ пространственных частей волновых функций, а N спин-орбиталей могут быть записаны в виде $\psi_i = \varphi_i \alpha$, $\psi_{i+N/2} = \varphi_i \beta$ ($i = 1, \frac{N}{2}$). Соответственно, интеграл энергии

$$\langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i < j} (4 \langle ij | \hat{g} | ij \rangle - 2 \langle ji | \hat{g} | ij \rangle) \quad (3.1.11)$$

(коэффициент при обменном слагаемом $\langle ij | \hat{g} | ji \rangle$ вдвое меньше, чем при кулоновском, поскольку в первом попадают интегралы $\int \alpha(1)\beta(1)d\sigma_1 = 0$). Уравнения Хартри-Фока принимают вид

$$\hat{h} | l \rangle + \sum_{m=1}^{N/2} (2 J_m - K_m) | l \rangle = \varepsilon_l | l \rangle \quad (3.1.12)$$

этот подход реализуется в рамках *ограниченного метода Хартри-Фока* или *метода Хартри-Фока для замкнутых оболочек* (RHF – *restricted Hartree-Fock method*). Наконец, рассмотрение систем, в которых некоторые оболочки заполнены целиком, а некоторые – частично приводит к необходимости расчёта замкнутых оболочек по RHF и открытых – по UHF.

Неограниченный метод Хартри-Фока требует проектирования волновых функций на собственные функции оператора S^2 (например, при помощи оператора, определённого (2.4.4)). Проектирование решения уравнений Хартри-Фока реализуется в *спин-спроектированном методе Хартри-Фока*, а проектирование исходного определителя Слэтера Ψ_0 – в *спин-расширенном методе Хартри-Фока*.

Расчёт энергии: как уже отмечалось, в рамках одноэлектронного приближения полная энергия системы определена (3.1.1)

$$E_{HF} = \langle \Phi | H_e | \Phi \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i < j} (\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle).$$

С другой стороны, сумма орбитальных энергий может быть найдена как среднее значение оператора Фока

$$E_{orb} = \sum_i \varepsilon_i = \sum_i \langle i | F | i \rangle = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{i \neq j} (\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle). \quad (3.1.13)$$

Таким образом,

$$E_{HF} = E_{orb} - \sum_{i < j} (\langle ij | \hat{g} | ij \rangle - \langle ij | \hat{g} | ji \rangle) = \frac{1}{2} E_{orb} + \frac{1}{2} \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle. \quad (3.1.14)$$

Отметим также, что разность между реальной энергией системы и энергией, рассчитанной в одноэлектронном приближении, $(E - E_{HF})$ называют *энергией корреляции*.

Вообще говоря, несовпадение E_{HF} с суммой орбитальных энергий ожидаемо, поскольку орбитали, получаемые при решении уравнений Хартри-Фока (*канонические орбитали*), определены с точностью до унитарного преобразования и не имеют прямого физического смысла. Между тем, в рамках одноэлектронного приближения уравнения Хартри-Фока точны, то есть причина несоответствия энергий – неточность самого одноэлектронного приближения. Метод Хартри-Фока описывает поведение электрона в потенциале усреднённого поля остальных электронов молекулы, то есть не учитывает электронные корреляции – влияние одних электронов на поведение других. Между тем, подобные эффекты часто оказывают влияние на результаты вычислений – например, в случае систем с полностью заселёнными оболочками два электрона с разными спинами находятся на одной орбитали,

то есть описываются одной пространственной волновой функцией; их взаимное влияние связано с кулоновским отталкиванием, которое приводит к появлению зависимости одного электрона от другого.

Расчёт электронной плотности: с учётом $\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r})$ (2.5.1) приводит к

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi_0^*(\mathbf{r}, \sigma_2, 2, \dots, N) \Psi_0(\mathbf{r}, \sigma_1, 2, \dots, N) d\sigma_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (3.1.15)$$

Раскладывая Ψ_0 по первому столбцу

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_i (-1)^{i+1} \psi_i(\mathbf{r}, \sigma_1) M_i(2, \dots, N) \quad (3.1.16)$$

(M_i – соответствующий минор, получаемый вычёркиванием из Ψ_0 первого столбца и i -ой строки), найдём

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{N}{N!} \cdot \int \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \psi_j^*(\mathbf{r}, \sigma_1) \psi_i(\mathbf{r}, \sigma_1) M_j^*(2, \dots, N) M_i(2, \dots, N) d\sigma_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \quad (3.1.17)$$

Согласно (2.3.3), $\langle M_j | M_i \rangle = (N-1)! \cdot \delta_{ij}$; поэтому

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}, \sigma_1) \psi_i(\mathbf{r}, \sigma_1) d\sigma_1 = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1.18)$$

– электронная плотность складывается из вероятностей заселения отдельных канонических орбиталей. Аналогично определяется матрица плотности первого порядка

$$\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (3.1.19)$$

Матрицу плотности второго порядка можно найти путём разложения определителя Слэтера по первым двум столбцам:

$$\Psi_0 = \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \cdot \begin{vmatrix} \psi_i(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_i(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \\ \psi_j(\mathbf{r}_1, \sigma_1) & \psi_j(\mathbf{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \cdot M_{ij}(3, \dots, N). \quad (3.1.20)$$

Тогда

$$\rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \cdot \begin{vmatrix} \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) & \rho_1(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1) \\ \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2) & \rho_1(\mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (3.1.21)$$

В частности,

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \cdot (\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) - \rho_1^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)). \quad (3.1.22)$$

Расчёт потенциалов ионизации: вычислим в приближении Хартри-Фока *вертикальный потенциал ионизации*, то есть энергию, необходимую для перехода $M-e \rightarrow M^+$, при котором не изменяется ядерная конфигурация. Построим Ψ_i – определители Слэтера, получаемые из Ψ_0 вычёркиванием i -ой строки; волновая функция M^+ может быть найдена в виде линейной комбинации $\Psi = \sum_k c_k \Psi_k$. Найдём коэффициенты c_k , используя вариационный метод Ритца, который приводит к уравнению

$$(\mathbb{H} - E^* \mathbb{S}) \mathbf{c} = 0 \Rightarrow \sum_j (\langle \Psi_i | \mathbb{H}_e | \Psi_j \rangle - E^* \cdot \delta_{ij}) c_j = 0 \quad \forall i, \quad (3.1.23)$$

где E^* – энергия M^+ , а $S_{ij} = \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ согласно (2.3.3). Можно записать $\Psi_j = \Psi_j^i$, то есть считать, что определитель Ψ_j получен из Ψ_i путём замены j -ой строки на i -ую (необходимую перестановку строк всегда можно осуществить без смены знака определителя). Тогда, исходя из (2.3.5), получим

$$\begin{aligned} \forall j \neq i \quad \langle \Psi_i | H_e | \Psi_j \rangle &= \langle j | \hat{h} | i \rangle + \sum_{m=1}^N (\langle jm | \hat{g} | im \rangle - \langle jm | \hat{g} | mi \rangle) = \\ &= \langle \psi_j | \hat{h} + \sum_m (J_m - K_m) | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | F | \psi_i \rangle = \varepsilon_i \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0, \end{aligned} \quad (3.1.24)$$

поскольку ψ_i является собственной функцией оператора Фока.

Таким образом, единственным ненулевым интегралом оказывается $\langle \Psi_i | H_e | \Psi_i \rangle$, который легко вычислить с использованием (2.3.4):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i | H_e | \Psi_i \rangle &= \sum_{j \neq i} \langle j | \hat{h} | j \rangle + \sum_{k,l \neq i, k < l} (\langle kl | \hat{g} | kl \rangle - \langle kl | \hat{g} | lk \rangle) = \\ &= E - \langle i | \hat{h} | i \rangle - \sum_{k \neq i} (\langle ik | \hat{g} | ik \rangle - \langle ik | \hat{g} | ki \rangle) = E - \varepsilon_i, \end{aligned} \quad (3.1.25)$$

где через E обозначена полная энергия M в одноэлектронном приближении, а через ε_i – энергия i -ой канонической орбитали. Подставляя (3.1.24), (3.1.25) в (3.1.23), получим, $\forall i \quad c_i(E - \varepsilon_i - E^*) = 0 \Rightarrow \exists i: c_i \neq 0$, поэтому

$$E^* = E - \varepsilon_i \Rightarrow I_i = E^* - E = -\varepsilon_i \quad (3.1.26)$$

– вертикальный потенциал ионизации. Таким образом, в рамках метода Хартри-Фока вертикальный потенциал ионизации электрона с i -ой канонической орбитали равен энергии этой орбитали, взятой с обратным знаком; последнее утверждение известно как *теорема Купманса*.

Замечание: согласно вариационному принципу (см. лекции по квантовой механике, 3.4), оценка потенциала ионизации по теореме Купманса всегда оказывается завышенной. С другой стороны, расчёты в рамках метода Хартри-Фока не учитывают электронные корреляции, повышающие реальный потенциал ионизации. Таким образом, ошибки обычно компенсируются, и оценка в рамках теоремы Купманса оказывается достаточно точной.

Замечание: возможен иной способ расчёта потенциалов ионизации; если по отдельности рассчитать методом Хартри-Фока полные энергии M и M^+ в одноэлектронном приближении, то их разность приведёт к так называемому *adiaбатическому потенциалу ионизации*, который всегда меньше вертикального (поскольку адиабатический потенциал ионизации соответствует равновесной конфигурации ядер в M^+ , в то время как вертикальный потенциал ионизации в общем случае ей не соответствует).

3.2. Метод Хартри-Фока-Рутана и приближение МО ЛКАО

Заметим, что уравнения на орбитали $\hat{h}(i) \varphi(i) = \epsilon_i \varphi_i$ по форме похожи на уравнение Шредингера для атома водорода; соответственно, орбитали в методе Хартри-Фока должны быть "похожи" на орбитали атома водорода, то есть атомные орбитали. Идея задания φ_i через атомные орбитали реализована в *методе Хартри-Фока-Рутана* (Roothaan), который также называют приближением молекулярных орбиталей – линейных комбинаций атомных орбиталей (МО ЛКАО).

Выбор атомных орбиталей: угловая компонента атомных орбиталей вводится сферическими гармониками, которые соответствуют заданным значениям квантовых чисел

l , m . Радиальная составляющая может быть построена различными способами; наиболее простой и очевидный путь связан с *орбиталями слэтеровского типа* (ОСТ или STO – *Slater type orbitals*) $\chi_\nu = r^k e^{-\zeta_\nu r} \cdot Y_{lm}$; оптимальные значения параметров ζ_ν и k табулированы. Поведение этих функций соответствует орбиталям атома водорода при $r \rightarrow +\infty$; при $r \rightarrow 0$ атомные орбитали стремятся к нулю, однако на STO рассматриваемого атома накладываются базисные орбитали других атомов, из-за чего общая волновая функция принимает на ядрах ненулевые значения. Последнего, однако, в рамках базиса атомных орбиталей избежать вообще не удаётся. Расчёт интегралов STO достаточно сложен, поэтому орбитали слэтеровского типа почти не используют в расчётах.

Для вычисления интегралов гораздо удобнее *орбитали гауссова типа* (ОГТ или GTO – *Gaussian type orbitals*) $\chi_\nu = x^m y^n z^p e^{-\zeta_\nu r^2}$ (значение $(m + n + p)$ соответствует квантовому числу l ; при расчёте интегралов в показателях экспонент находятся суммы квадратов расстояний, выписывать которые проще, чем суммы расстояний). Однако и эти функции неоптимальны, поскольку их поведение не соответствует орбиталям атома водорода ни при $r \rightarrow 0$, ни при $r \rightarrow +\infty$. Лучшим решением оказалась аппроксимация каждой STO линейной комбинацией орбиталей гауссова типа. Полученные таким путём базисы обозначают *ОСТ- n ГФ* (STO- n G – *Slater type orbitals contracted from n Gaussians*). Для молекул, составленных из элементов первого и второго периодов, базисы иногда обозначают r - st G, где r , s и t – число орбиталей гауссова типа, аппроксимирующих STO $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояний соответственно.

Для получения более надёжных результатов к базисам STO- n G вводят различные поправки; простейшие из них – так называемые *диффузные* орбитали, то есть орбитали гауссова типа с очень малыми значениями ζ_ν , исправляющие слишком быстрое убывание GTO на бесконечности. Результаты расчёта могут быть сделаны более корректными путём введения в расчёт *поляризованных* орбиталей – атомных орбиталей, которые в основном электронном состоянии свободны. "Исправленные" наборы обозначают звёздочкой в названии базиса (STO- n G*).

Матричная форма уравнений Хартри-Фока: выберем молекулярную орбиталь

$$\varphi_i = \sum_{\nu} c_{i\nu} \chi_{\nu} \quad (3.2.1)$$

и подставим её в уравнение ограниченного метода Хартри-Фока (3.1.12). Домножим это уравнение на χ_{μ}^* и проинтегрируем по пространственным переменным:

$$\sum_{\nu} c_{i\nu} (\langle \chi_{\mu} | F | \chi_{\nu} \rangle - \varepsilon_i \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle) = 0 \Rightarrow \sum_{\nu} c_{i\nu} (\mathbb{F}_{\mu\nu} - \varepsilon_i \mathbb{S}_{\mu\nu}) = 0, \quad (3.2.2)$$

где \mathbb{S} – матрица перекрывания базисных функций ($\mathbb{S}_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$). Полученное уравнение может быть записано в матричной форме $(\mathbb{F} - \varepsilon_i \mathbb{S}) \mathbf{c}_i = 0$; всего существует $\frac{N}{2}$ таких соотношений (по числу молекулярных орбиталей – собственных функций оператора Фока), то есть

$$\mathbb{F} \mathbf{C} = \boldsymbol{\varepsilon} \mathbb{S} \mathbf{C}, \quad (3.2.3)$$

где матрица \mathbf{C} составлена из столбцов векторов \mathbf{c}_i , а $\boldsymbol{\varepsilon}$ – диагональная матрица энергий, введённая в 3.1. (3.2.3) является матричной формой уравнений Хартри-Фока и называется *уравнением Рутана*.

Выпишем элементы матрицы оператора Фока в базисе атомных орбиталей:

$$\mathbb{F}_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \hat{h} | \chi_{\nu} \rangle + \sum_{j=1}^N (2 \langle \chi_{\mu} \varphi_j | \hat{g} | \chi_{\nu} \varphi_j \rangle - \langle \chi_{\mu} \varphi_j | \hat{g} | \varphi_j \chi_{\nu} \rangle). \quad (3.2.4)$$

Представляя молекулярную орбиталь в виде линейной комбинации атомных

$$|\varphi_j\rangle = \sum_{\gamma} c_{j\gamma} |\chi_{\gamma}\rangle, \quad \langle \varphi_j| = \sum_{\delta} c_{j\delta}^* \langle \chi_{\delta}|$$

и упрощая обозначения ($|\chi_{\tau}\rangle = |\tau\rangle \forall \tau$), получим

$$\mathbb{F}_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle + \sum_{j,\delta,\gamma} (2 \langle \mu\delta | \hat{g} | \nu\gamma \rangle - \langle \mu\delta | \hat{g} | \gamma\nu \rangle) c_{j\delta}^* c_{j\gamma}. \quad (3.2.5)$$

В этом выражении присутствуют как одно-, так и двухэлектронные интегралы (то есть интегралы с одно- или двухэлектронными операторами). В зависимости от того, к каким атомам(центрам) принадлежат орбитали χ_{μ} , χ_{γ} , χ_{ν} , χ_{δ} , различают *одно-, двух-, трёх- и четырёхцентровые интегралы*.

Заряды и порядки связей: подставим (3.2.1) в выражение для электронной плотности в методе Хартри-Фока (3.1.18)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_i \left(\sum_{\mu,\nu} c_{i\mu}^* c_{i\nu} \right) \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} = \sum_{\mu,\nu} \mathbb{P}_{\mu\nu} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu}, \quad (3.2.6)$$

где введена *матрица порядков связей* $\mathbb{P}_{\mu\nu} = \sum_i c_{i\mu}^* c_{i\nu}$.

Пусть Ω – область локализации атома A , то есть область, вне которой центрированные на A орбитали принимают значения, не превышающие заданное; заряд на атоме может быть вычислен как $Q_A = Z_A - \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, где Z_A – заряд ядра. Согласно (3.2.6),

$$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu,\nu} \mathbb{P}_{\mu\nu} \cdot \int_{\Omega} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\mathbf{r}. \quad (3.2.7)$$

Считая все атомные орбитали локализованными либо внутри, либо вне Ω , получим, что $\int_{\Omega} \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\mathbf{r} = \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} d\mathbf{r} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle = \mathbb{S}_{\mu\nu}$. Обозначим локализацию атомной орбитали μ в Ω как $\mu \in A$ и, полагая базис атомных орбиталей ортоормированным ($\mathbb{S}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$), получим

$$Q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} \mathbb{P}_{\mu\mu}. \quad (3.2.8)$$

Эти значения зарядов достаточно условны, поскольку в общем случае $\sum_A Q_A \neq 0$; выполнение условия электронейтральности требует введения дополнительных ограничений на вид \mathbb{P} . В частности, неточность подхода приводит к некорректным результатам – дипольные моменты, рассчитанные, исходя из Q_A , существенно отличаются от экспериментальных значений.

Порядок связи является крайне условным понятием, которое может быть определено различными способами: например, формальными порядками связей иногда считают элементы соответствующей матрицы ($\mathbb{P}_{\mu\nu}$). Однако чаще (в рамках подхода МО ЛКАО) порядок связи вводится как "число электронов, располагающихся между ядрами" (то есть в области Δ). Пусть орбитали, центрированные на одном атоме, взаимно ортогональны; тогда, по аналогии с (3.2.8), порядок связи

$$\int_{\Delta} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \mathbb{P}_{\mu\nu} \mathbb{S}_{\mu\nu} + \sum_{\mu \in B, \nu \in A} \mathbb{P}_{\mu\nu} \mathbb{S}_{\mu\nu} = 2 \sum_{\mu \in A, \nu \in B} \mathbb{P}_{\mu\nu} \mathbb{S}_{\mu\nu}. \quad (3.2.9)$$

3.3. Учёт возбуждённых состояний: методы СИ и СС

Вообще говоря, совершенно необязательно составлять всего один определитель Слэтера из N занятых спин-орбиталей, как это было сделано в 3.1; можно, используя различные комбинации ψ_i (соответствующих как занятым, так и свободным в основном электронном состоянии уровням), выстроить однодетерминатные (одноконфигурационные, то есть соответствующие одной электронной конфигурации) волновые функции Ψ_k ($k = \overline{1, M}$). Согласно (2.3.3) такие функции образуют ортонормированный набор, который может быть использован в качестве базиса при решении задачи линейным вариационным методом: выбирая $\Psi = \sum_{k=1}^M C_k \Psi_k$, ищем экстремум функционала энергии $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$ при условии сохранения нормировки $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. Таким образом, используя общее решение вариационной задачи (см. лекции по квантовой механике, 3.4), приходим к уравнениям на C_k

$$\sum_k C_k (\langle \Psi_l | H_e | \Psi_k \rangle - E \langle \Psi_l | \Psi_k \rangle) = 0 \Rightarrow \sum_k C_k (\langle \Psi_l | H_e | \Psi_k \rangle - E \delta_{kl}) = 0. \quad (3.3.1)$$

Условием разрешимости этой системы линейных уравнений является обращение в ноль детерминанта: $\det \{ \langle \Psi_l | H_e | \Psi_k \rangle - E \delta_{kl} \}_{kl} = 0$ – данное вековое уравнение позволяет найти M значений энергии E_i , которые приводят к соответствующим наборам C_{ik} ; интегралы $\langle \Psi_l | H_e | \Psi_k \rangle$ вычисляются по правилам Слэтера (2.3.4) – (2.3.7). Таким образом, использование базиса M электронных конфигураций позволяет описать M энергетических уровней системы.

Покажем, что эти M уровней будут представлять собой оценки сверху точных M низших уровней системы. Пусть E_1, E_2, \dots – точные энергетические уровни, а $\{ \Psi_l \}$ – соответствующий им ортонормированный набор собственных функций H_e . $\tilde{E}_1, \tilde{E}_2, \dots, \tilde{E}_k$ и $\{ \tilde{\Psi}_l \}_{l=1}^k$ – энергии и ортонормированный набор волновых функций, получаемых при приближённом решении задачи вариационным методом в базисе k функций. Пусть $\Psi = c_1 \tilde{\Psi}_1 + c_2 \tilde{\Psi}_2$ – нормированная волновая функция ($c_1^2 + c_2^2 = 1$), которая может быть выбрана ортогональной к Ψ_1 ; соответственно, Ψ не может отвечать низшему энергетическому уровню, то есть $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \geq E_2$; с другой стороны,

$$\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle = \langle c_1 \tilde{\Psi}_1 + c_2 \tilde{\Psi}_2 | H_e | c_1 \tilde{\Psi}_1 + c_2 \tilde{\Psi}_2 \rangle = c_1^2 \tilde{E}_1 + c_2^2 \tilde{E}_2 \leq (c_1^2 + c_2^2) \tilde{E}_2 = \tilde{E}_2.$$

Таким образом, $E_2 \leq \tilde{E}_2$; по индукции легко показать, что $\forall l \leq k \ E_l \leq \tilde{E}_l$.

Теперь выясним, как изменяется решение задачи при расширении базиса: обозначим через $E_l^{(k)}$ энергию l -ого уровня при решении вариационной задачи в базисе k функций Φ_i . Если \mathbb{H}_0 – матрица H_e в базисе k функций, то задача на собственные значения ($E_l^{(k+1)}$) матрицы электронного гамильтониана в базисе $(k+1)$ функций принимает вид

$$\begin{pmatrix} \mathbb{H}_0 & \mathbf{a} \\ \mathbf{a}^+ & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ c_0 \end{pmatrix} = E^{(k+1)} \begin{pmatrix} \mathbf{c} \\ c_0 \end{pmatrix}, \quad (3.3.2)$$

откуда

$$\mathbb{H}_0 \mathbf{c} + c_0 \mathbf{a} = E^{(k+1)} \mathbf{c}, \quad \mathbf{a}^+ \mathbf{c} + b c_0 = E^{(k+1)} c_0. \quad (3.3.3)$$

Из первого уравнения получим $\mathbf{c} = -c_0 (\mathbb{H}_0 - E^{(k+1)})^{-1} \mathbf{a}$ и, подставляя во второе,

$$E^{(k+1)} = b - \mathbf{a}^+ (\mathbb{H}_0 - E^{(k+1)})^{-1} \mathbf{a}, \quad (3.3.4)$$

где $\mathbb{E}^{(k+1)} = E^{(k+1)} \mathbb{E}$, а \mathbb{E} – единичная матрица. Матрицу \mathbb{H}_0 можно привести к диагональному виду, причём на диагонали будут стоять собственные значения $E_l^{(k)}$, поэтому (3.3.4) приводит к неявному соотношению на $E^{(k+1)}$

$$E^{(k+1)} = b + \sum_l \frac{|a_l|^2}{E^{(k+1)} - E_l^{(k)}}, \quad (3.3.5)$$

которое можно интерпретировать как пересечение прямой $y = x$ и графика функции $f(x) = b + \sum_l \frac{|a_l|^2}{x - E_l^{(k)}}$. Заметим, что $f(x)$ имеет k особенностей в точках $x = E_l^{(k)}$, причём $\forall l = \overline{1, k} f(E_l^{(k)} - 0) = -\infty$, а $f(E_l^{(k)} + 0) = +\infty$. Значит, на интервалах между двумя соседними особенностями $(E_l^{(k)}, E_{l+1}^{(k)})$ $f(x)$ принимает все возможные значения; таким образом, $y = x$ пересекает $y = f(x)$ в $(k - 1)$ точках, каждая из которых лежит в одном из интервалов $(E_l^{(k)}, E_{l+1}^{(k)})$

$$E_1^{(k+1)} < E_1^{(k)} < E_2^{(k+1)} < E_2^{(k)} < \dots < E_k^{(k)} < E_{k+1}^{(k+1)}.$$

Кроме этого, существуют решения при $x < E_1^{(k)}$ и $x > E_k^{(k)}$, поэтому, увеличивая набор базисных функций, мы повышаем точность оценки энергетических уровней системы.

Решение электронной задачи путём поиска минимума функционала

$$E(C_1, \dots, C_k) = \left\langle \sum_k C_k \Phi_k \left| H_e \right| \sum_k C_k \Phi_k \right\rangle \quad (3.3.6)$$

получило название *метода конфигурационного взаимодействия* (CI – *configuration interaction*); название является скорее историческим, поскольку речь идёт не о взаимодействии электронных конфигураций, а лишь об их наложении, совместном использовании в расчёте. На практике задачу решают в приближении МО ЛКАО, то есть подставляют в выражение для энергии линейные комбинации атомных орбиталей.

Наиболее логичным кажется построение базиса метода конфигурационного взаимодействия из определителя Слэтера основного состояния Φ_0 , а также однократно, двукратно и т. д. возбуждённых определителей Слэтера (см. 2.3). Основной проблемой в данном случае оказывается плохая сходимость, не позволяющая использовать в расчёте большие базисные наборы. Часто приходится ограничиваться Φ_0 и однократно возбуждёнными определителями, решая задачу методом конфигурационного взаимодействия первого порядка (FOCI – *first-order configuration interaction*). В последнее время повышение скорости вычислений позволило искать минимум функционала энергии при одновременном варьировании коэффициентов c_k в линейной комбинации определителей Слэтера (как в методе CI) и орбиталей (как в методе Хартри-Фока); подобный подход получил название многоконфигурационного метода самосогласованного поля (МК ССП, MC SCF – *multi-configurational self-consistent field*).

Тем не менее, все методы, основанные на рассмотрении CI, имеют один существенный недостаток – большие ошибки в энергии при отклонении межъядерных расстояний от равновесных (так называемая *проблема размерной согласованности*). Так, метод CI приводит к большим погрешностям при оценке энергии диссоциации молекул. По этой причине был разработан несколько иной подход к рассмотрению возбуждённых состояний, сочетающий CI и методы теории возмущений.

Пусть две системы характеризуются, в отсутствие взаимодействия, волновыми функциями ψ_1, ψ_2 , а для взаимодействующих систем вводятся малые поправки φ_1, φ_2 : $\tilde{\psi}_1 = \psi_1 + \varphi_1$, $\tilde{\psi}_2 = \psi_2 + \varphi_2$. Если учитывать только члены первого порядка малости и считать функции $\tilde{\psi}_i$ нормированными, то

$$\langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_i \rangle = \langle \psi_i | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | \psi_i \rangle = 1 \Rightarrow \langle \psi_i | \varphi_i \rangle = 0 \quad (i = 1, 2).$$

Заметим, что операторы $P_i = |\varphi_i\rangle \langle \psi_i|$ переводят ψ_i в φ_i , то есть

$$P_i |\psi_i\rangle = |\varphi_i\rangle, \quad |\tilde{\psi}_i\rangle = (1 + P_i) |\psi_i\rangle.$$

Соответственно, состояния обеих систем характеризуются вектором

$$|\tilde{\psi}_1\rangle |\tilde{\psi}_2\rangle = (1 + P_1)|\psi_1\rangle \cdot (1 + P_2)|\psi_2\rangle = (1 + P_1 + P_2 + P_1 P_2)|\psi_1\rangle |\psi_2\rangle = \left(1 + P_1 + P_2 + \frac{1}{2}(P_1 + P_2)^2\right) |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle = P |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle,$$

поскольку $P_i^2 = 0$. По аналогии, для трёх взаимодействующих систем получим

$$P = 1 + P_1 + P_2 + P_3 + \frac{1}{2}(P_1 + P_2 + P_3)^2 + \frac{1}{3}(P_1 + P_2 + P_3)^3.$$

При рассмотрении большого числа слабо связанных систем ряд для P будет сходиться к $P = e^{\sum_i P_i}$, а общая волновая функция примет вид $\tilde{\Psi} = P \psi$, где $\psi = \prod_i \psi_i$ – произведение невозмущённых волновых функций отдельных систем.

Разбиение системы на слабо взаимодействующие между собой части получило название *метода связанных кластеров* (СС – *coupled clusters*); этот метод является размерно согласованным, поскольку величина возмущения напрямую определяется взаимодействием между частями системы, которое зависит, в первую очередь, от расстояний между ними. Метод может быть особенно полезен для учёта возбуждённых состояний молекулы и позволяет получить приемлемые значения энергий диссоциации. В этом случае

$$\sum_i P_i = \sum_{i \leq N, k > n} T_i^k + \sum_{i, j \leq N, u, v > N, i < j, u < v} T_{ij}^{uv}, \quad (3.3.7)$$

где T_i^k – оператор, соответствующий переходу от Φ_0 к однократно возбуждённому Φ_i^k ; аналогично определяются операторы двухкратного и более высоких возбуждений. Разновидность метода СС, позволяющая учитывать однократные и двухкратные возбуждения получила название CCSD; учёт трёхкратных возбуждений в самом начале расчёта обычно невозможен, поэтому добиваются сходимости в методе CCSD, а затем добавляют к $\sum_i P_i$ операторы трёхкратного возбуждения, обозначая такой путь расчёта скобками в названии – CCSD(T).

3.4. Полуэмпирические методы

Для упрощения вычислительных процедур при расчёте матричных элементов оператора Фока в методе МО ЛКАО часто пренебрегают некоторыми интегралами; оставшиеся слагаемые вычисляют, исходя из экспериментальных данных (потенциалов ионизации, энтальпий образования, энергий диссоциации). Такой подход позволяет существенно ускорить расчёт и улучшить сходимость, однако точность результатов при этом закономерно падает с ростом скорости вычислений. Методы, работающие на основе частичного пренебрежения электронными интегралами, называют *полуэмпирическими*, а введение в расчёт экспериментальных данных – *параметризацией расчёта*. Обычно полуэмпирические методы реализуют в рамках так называемого *валентного приближения*, то есть рассматривают волновую функцию только валентных электронов, описывая электроны остова эффективным потенциалом.

В наиболее грубом приближении *нулевого дифференциального перекрытия* (НДП, ZDO – *zero differential overlap*) полагают

$$\chi_\mu^*(1)\chi_\nu(1)d\tau_1 = 0 \quad \forall \mu \neq \nu, \quad (3.4.1)$$

где χ_ν , χ_μ – атомные орбитали. Расчитаем матричные элементы $F_{\mu\nu}$ для случая ограниченного метода Хартри-Фока в приближении ZDO; в соответствии с (2.3.1) и (3.1.12)

$$\begin{aligned} \mathbb{F}_{\mu\mu} = & \langle \chi_\mu \left| \hat{h}(1) + \sum_m (2J_m - K_m) \right| \chi_\mu \rangle = \langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_M}{R_{1M}} \right| \chi_\mu \rangle + \\ & + \langle \chi_\mu \left| -\sum_{B \neq M} \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \chi_\mu \rangle + \sum_{\gamma, \delta \neq \mu} \mathbb{P}_{\gamma\delta} (2 \langle \mu\gamma | \hat{g} | \mu\delta \rangle - \langle \mu\gamma | \hat{g} | \delta\mu \rangle), \end{aligned} \quad (3.4.2)$$

где M – ядро, на котором центрирована χ_μ , R_{1B} – расстояние от ядра B до первого электрона, \mathbb{P} – матрица порядков связей (см. 3.2). Условие (3.4.1) упрощает последнее слагаемое:

$$\begin{aligned} \mathbb{F}_{\mu\mu} = & \langle \chi_\mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_M}{R_{1M}} \right| \chi_\mu \rangle + \langle \chi_\mu \left| -\sum_{B \neq M} \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \chi_\mu \rangle + 2 \sum_{\gamma \neq \mu} \mathbb{P}_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \hat{g} | \mu\gamma \rangle - \\ & - \mathbb{P}_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \hat{g} | \mu\mu \rangle = \langle \mu \left| \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_M}{R_{1M}} + 2 \sum_{\gamma \in M, \gamma \neq \mu} \mathbb{P}_{\gamma\gamma} J_\gamma \right) \right| \mu \rangle - \\ & - \langle \mu \left| \sum_{B \neq M} \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \mu \rangle + 2 \sum_{\gamma \notin M} \mathbb{P}_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \hat{g} | \mu\gamma \rangle + \mathbb{P}_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \hat{g} | \mu\mu \rangle, \end{aligned} \quad (3.4.3)$$

где J – кулоновский оператор (см. (3.1.7)). Замечая, что выражение в первом интеграле является оператором Фока для атома M , получим, по теореме Купманса, (3.1.26)

$$\mathbb{F}_{\mu\mu} = -I_\mu + \mathbb{P}_{\mu\mu} \langle \mu\mu | \mu\mu \rangle + \sum_{B \neq M} \left(2 \sum_{\gamma \notin M} \mathbb{P}_{\gamma\gamma} \langle \mu\gamma | \mu\gamma \rangle - \langle \mu \left| \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \mu \rangle \right). \quad (3.4.4)$$

Таким образом, в приближении ZDO диагональный матричный элемент оператора Фока содержит атомный потенциал ионизации, одноцентровые и небольшое количество двухцентровых интегралов. Аналогично

$$\begin{aligned} \mathbb{F}_{\mu\nu} = & \langle \mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \nu \rangle + \sum_{\gamma, \delta \neq \mu} \mathbb{P}_{\gamma\delta} (2 \langle \mu\gamma | \hat{g} | \nu\delta \rangle - \langle \mu\gamma | \hat{g} | \delta\nu \rangle) = \\ & = \langle \mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \sum_B \frac{Z_B}{R_{1B}} \right| \nu \rangle - \mathbb{P}_{\gamma\mu} \langle \mu\gamma | \hat{g} | \mu\gamma \rangle. \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

Первое слагаемое является двухцентровым интегралом, однако пренебречь им, исходя из приближения ZDO, нельзя. По этой причине принимается, что $\mathbb{F}_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} \mathbb{S}_{\mu\nu} - \mathbb{P}_{\gamma\mu} \langle \mu\gamma | \hat{g} | \mu\gamma \rangle$, где $\beta_{\mu\nu}$ рассматривается как параметр, а $\mathbb{S}_{\mu\nu} = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$.

Замечание: введение приближения ZDO приводит к ряду дополнительных условий на электронные интегралы. Например, $\langle p_x | p_z \rangle = 0$; выбор направлений трёх p -орбиталей произволен, поэтому для

$$\bar{p}_x = p_x \cos \varphi + p_z \sin \varphi, \quad \bar{p}_y = p_y, \quad \bar{p}_z = -p_x \sin \varphi + p_z \cos \varphi$$

$$\langle \bar{p}_x | \bar{p}_z \rangle = 0. \quad \text{Отсюда } 0 = \langle p_x | p_z \rangle (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) + (-\langle p_x | p_x \rangle + \langle p_z | p_z \rangle) \sin \varphi \cos \varphi =$$

$$= (-\langle p_x | p_x \rangle + \langle p_z | p_z \rangle) \sin \varphi \cos \varphi \Rightarrow \langle p_x | p_x \rangle = \langle p_z | p_z \rangle.$$

Приближение ZDO для расчёта элементов матрицы оператора Фока приводит к методу *полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием* (ППДП, CNDO – *complete neglect of differential overlap*). Сравнение результатов такого расчёта с экспериментальными данными привело к необходимости введения ряда сугубо эмпирических уточнений –

например, вместо атомного потенциала ионизации в $\mathbb{F}_{\mu\mu}$ может быть использована полусумма потенциала ионизации и сродства к электрону для того атома, на котором центрирована χ_μ . Параметры $\beta_{\mu\nu}$ могут быть параметризованы как для молекулы в целом, так и для отдельных атомов, после чего $\beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2}(\beta_\mu + \beta_\nu)$, и т. д. Разумеется, точность расчётов по методу CNDO очень низка, поэтому приближение ZDO может быть сделано менее грубым – например, путём введения нулевого дифференциального перекрывания только для орбиталей, центрированных на разных атомах. Так возникают методы *частичного пренебрежения нулевым дифференциальным перекрыванием* (ЧПДП, INDO – *intermediate neglect of differential overlap*), *модифицированного пренебрежения дифференциальным перекрыванием* (МПДП, MNDO – *modified neglect of differential overlap*) и другие.

3.5. Метод Хюккеля

Метод Хюккеля основан на ещё более грубой оценке интегралов участием атомных орбиталей. Впервые метод Хюккеля был введён для плоских молекул в рамках *π -электронного приближения*. Плоская молекула (или плоский фрагмент молекулы) обладает точечной симметрией C_s , а потому молекулярные орбитали преобразуются по одному из двух одномерных неприводимых представлений этой группы симметрии (см. 5.2). В соответствии с этим определением орбитали, преобразующиеся по представлению с $\chi(\sigma) = 1$, называются *σ -орбиталями*, а орбитали, преобразующиеся по представлению с $\chi(\sigma) = -1$ – *π -орбиталями*. Согласно теореме Вигнера-Эккарта (см. 5.3), элементы матрицы Фока на орбиталях разных типов симметрии равны нулю, поэтому матрица \mathbb{F} разбивается на два диагональных блока \mathbb{F}_σ и \mathbb{F}_π , и уравнения Хартри-Фока-Рутана можно рассматривать по отдельности для σ - и π -электронов. Большинство систем, для которых π -электронное приближение оправдано, являются органическими соединениями, содержащими сопряжённые атомы углерода.

В π -электронном приближении матричные элементы оператора Фока отличны от нуля только для соседних атомов: $\mathbb{F}_{\mu\mu} = \alpha$, если μ – атом углерода; $\mathbb{F}_{\mu\mu} = \alpha + \delta_\mu\beta$, если μ – гетероатом. $\mathbb{F}_{\mu\nu} = \beta$, если μ и ν – соседние атомы углерода; $\mathbb{F}_{\mu\nu} = \beta + k_\nu\beta$, если μ – атом углерода, а ν – гетероатом; $\mathbb{F}_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu}$, если μ, ν – гетероатомы. Указанные параметры определяются из экспериментальных данных и позволяют непосредственно записать матрицу Фока для того, чтобы искать её собственные значения (орбитальные энергии) и собственные функции (молекулярные орбитали) путем решения векового уравнения. В частности, могут быть полезны методы теории возмущений, позволяющие перейти от более простых π -систем к более сложным. Эти подходы реализуются в рамках так называемого *простого метода Хюккеля*.

Пример (молекула этилена): для простейшей системы, содержащей 2 π -электрона на атомах углерода, матрица оператора Фока имеет вид

$$\mathbb{F} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \alpha \end{pmatrix}.$$

Собственные значения этой матрицы $E = \alpha \pm \beta$, а соответствующие им собственные векторы

$$\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \psi_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (3.5.1)$$

В основном состоянии два π -электрона находятся на нижнем по энергии уровне, а верхний уровень (отличающийся от нижнего симметрией относительно середины C–C связи) свободен. Подобный анализ очень удобен при рассмотрении вопроса о наличии или отсутствии запрета по симметрии на протекание той или иной химической реакции (см. 5.4).

Альтернантные углеводороды: удобным объектом для применения простого метода Хюккеля являются системы, в которых атомы углерода могут быть обозначены двумя символами так, что любые два соседних атома имеют разные символы (*альтернантные системы*). Подобное разделение позволяет представить матрицу Фока в виде

$$\mathbb{F} = \begin{pmatrix} \alpha \mathbb{E} & \mathbb{T} \\ \mathbb{T}^+ & \alpha \mathbb{E} \end{pmatrix}. \quad (3.5.2)$$

Пусть $\bar{\mathbb{F}} = \mathbb{F} - \alpha \mathbb{E}$ – матрица, диагональные блоки которой равны нулю; ε_i – собственные значения \mathbb{F} , тогда $x_i = \varepsilon_i - \alpha$ – собственные значения $\bar{\mathbb{F}}$. \mathbf{c}_i – собственный вектор $\bar{\mathbb{F}}$, который, по аналогии со структурой $\bar{\mathbb{F}}$, может быть представлен в виде

$$\mathbf{c} = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{i+} \\ \mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix}.$$

Условие $\bar{\mathbb{F}} \mathbf{c}_i = x_i \mathbf{c}_i$ распадается на $-x_i \mathbf{c}_{i+} + \mathbb{T} \mathbf{c}_{i-} = 0$, $\mathbb{T}^+ \mathbf{c}_{i+} - x_i \mathbf{c}_{i-} = 0$. Рассмотрим

$$\mathbf{c}'_i = \begin{pmatrix} \mathbf{c}_{i+} \\ -\mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix}; \quad (\bar{\mathbb{F}} + x_i \mathbb{E}) \mathbf{c}'_i = \begin{pmatrix} x_i \mathbf{c}_{i+} - \mathbb{T} \mathbf{c}_{i-} \\ \mathbb{T}^+ \mathbf{c}_{i+} - x_i \mathbf{c}_{i-} \end{pmatrix} = 0,$$

то есть \mathbf{c}'_i является собственным вектором $\bar{\mathbb{F}}$ с собственным значением $(-x_i)$. Таким образом, значения энергий π -орбиталей альтернатных углеводородов симметричны относительно величины α .

Подход простого метода Хюккеля был распространён на произвольные молекулярные системы Хоффманом, Поплом и Сантри и получил название *расширенного метода Хюккеля* (ЕНТ – *extended Huckel theory*). По аналогии с π -системами

$$\mathbb{F}_{\mu\mu} = \alpha_\mu, \quad \mathbb{F}_{\mu\nu} = \frac{K}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\nu) \mathbb{S}_{\mu\nu}, \quad (3.5.3)$$

если μ и ν центрированы на одном и том же или соседних атомах; $\mathbb{F}_{\mu\nu} = 0$, если μ и ν центрированы не на соседних атомах. Приближение ЕНТ не имеет прямого физического смысла, однако соответствующие выражения для матричных элементов оператора Фока могут быть получены при рассмотрении движения электрона с эффективным гамильтонианом

$$\mathbb{H}(1) = -\frac{1}{2}\Delta + \sum_{\sigma} U_{\sigma}(1), \quad (3.5.4)$$

где U_{σ} – потенциал взаимодействия электрона с остовом атома σ .

$$\begin{aligned} \mathbb{F}_{\mu\nu} = & \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu} | \left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\mu} \right) + \left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\nu} \right) | \chi_{\nu} \rangle + \\ & + \frac{1}{2} \langle \chi_{\mu} | U_{\mu} + U_{\nu} | \chi_{\nu} \rangle + \langle \chi_{\mu} | \sum_{\sigma \neq \mu, \nu} U_{\sigma} | \chi_{\nu} \rangle. \end{aligned} \quad (3.5.5)$$

Операторам $\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\mu} \right)$, $\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{\nu} \right)$ можно придать смысл гамильтонианов свободного атома и считать χ_{μ} , χ_{ν} их собственными функциями. Тогда первое слагаемое в (3.5.5) равно $\frac{1}{2}(\varepsilon_{\mu} + \varepsilon_{\nu}) \mathbb{S}_{\mu\nu}$, а остальные можно считать пренебрежимо малыми.

4. Теория функционала плотности

4.1. Теорема и вариационный принцип Хоэнберга-Кона

Теорема (Хоэнберга-Кона): энергия всякой электронной системы является функционалом электронной плотности этой системы.

△ Докажем теорему для случая невырожденного основного состояния; комментарии о случае вырожденного основного состояния приведены ниже. Энергия системы равна сумме кинетической и потенциальной энергий. Кинетическая энергия зависит от числа частиц, которое является простым функционалом плотности ($N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$). Предположим, что существуют две N -электронные системы, имеющие в основном состоянии одинаковую электронную плотность, но различающиеся своими потенциалами ($H = T + V$, $H' = T + V'$). Если волновые функции систем заданы как Ψ и Ψ' , то Ψ' можно рассматриваться как пробную функцию для первой системы. Значит, согласно вариационному принципу (см. лекции по квантовой механике, 3.4),

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (H - H') | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (4.1.1)$$

Аналогично

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r})(V(\mathbf{r}) - V'(\mathbf{r}))d\mathbf{r}. \quad (4.1.2)$$

Складывая эти неравенства, получим $E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$, что невозможно. Таким образом, $\Psi = \Psi'$, $V = V'$, то есть электронная плотность однозначно задаёт энергию системы. ■

Эта простая теорема позволяет переформулировать вариационный принцип, используя вместо волновых функций электронную плотность: для всякой функции $\rho(\mathbf{r})$ такой, что $\forall \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, энергия основного состояния $E_0 \leq E[\rho]$. Последнее утверждение получило название *вариационного принципа Хоэнберга-Кона*. Оно, очевидно, существенно упрощает решение электронной задачи, позволяя минимизировать энергию поиском оптимальной функции трёх переменных (ρ), а не $3N$ переменных (Ψ). Тем не менее, на пути столь простого решения стоят два препятствия.

Во-первых, точная форма функционала $E[\rho]$ неизвестна; по аналогии с (2.2.13) можно записать

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] = T[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{ee}[\rho] = F[\rho] + \int V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (4.1.3)$$

где представление $V_{ne}[\rho]$ в виде интеграла позволяет обобщить формулу, учитывая в $V(\mathbf{r})$ не только потенциал кулоновского притяжения электронов и ядер, но и внешний потенциал произвольной природы. Сравнивая (4.1.3) с (2.5.3), можно заметить, что

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \int [\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1)]_d \mathbf{r}_1, \quad V_{ee}[\rho] = \iint \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2; \quad (4.1.4)$$

тем не менее, аналитическая запись $T[\rho]$ и $V_{ee}[\rho]$ как функционалов ρ неизвестна; различные пути решения этой проблемы представлены в 4.2-4.4. Здесь же остановимся на другом вопросе: из теоремы Хоэнберга-Кона следует, что всякая функция $\rho(\mathbf{r})$, которая принимает неотрицательные значения, удовлетворяет условию $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ и является точной электронной плотностью какой-либо реальной системы, соответствует определённому потенциалу $V(\mathbf{r})$, то есть является V -представимой. Таким образом, вариационный принцип Хоэнберга-Кона касается только для V -представимых функций ρ ; между тем, далеко не всякая функция $\rho(\mathbf{r})$: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$, $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ является V -представимой. Выработка математического критерия V -представимости функции ρ оказалась крайне сложной

задачей; тем не менее, несложные рассуждения, проведённые Леви, позволили расширить круг функций, рассматриваемых в вариационном принципе Хоэнберга-Кона.

Заметим, что, согласно вариационному принципу для волновых функций, из всех Ψ_{ρ_0} , соответствующих электронной плотности основного состояния ρ_0 , минимум энергии доставляет лишь та, которая соответствует реальному основному состоянию системы (Ψ_0): $\langle \Psi_{\rho_0} | H | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0$. Отсюда

$$\langle \Psi_{\rho_0} | (T + V_{ee}) | \Psi_{\rho_0} \rangle + \int \rho_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | (T + V_{ee}) | \Psi_0 \rangle + \int \rho_0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \Rightarrow$$

$\Rightarrow \langle \Psi_{\rho_0} | (T + V_{ee}) | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | (T + V_{ee}) | \Psi_0 \rangle = F[\rho_0]$ – таким образом, при заданной электронной плотности основного состояния точная волновая функция минимизирует среднее значение оператора $(T + V_{ee})$. Другими словами,

$$F[\rho_0] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | (T + V_{ee}) | \Psi \rangle \quad (4.1.5)$$

($\Psi \rightarrow \rho_0$ обозначает все волновые функции, задающие электронную плотность ρ_0). Этот результат снимает требование невырожденности основного электронного состояния, введённое при доказательстве теоремы Хоэнберга-Кона: действительно, для заданной электронной плотности ρ_0 набор базисных функций вырожденного основного состояния выбирается однозначно – в соответствии с требованием минимума $F[\rho_0]$; последнее позволяет воспроизвести процедуру, описанную в доказательстве теоремы Хоэнберга-Кона для случая невырожденного основного состояния.

Наконец, запишем с учётом последнего замечания вариационный принцип Хоэнберга-Кона:

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\Psi} \langle \Psi | (T + V_{ee} + V_{ne}) | \Psi \rangle = \min_{\rho} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \left(\langle \Psi | (T + V_{ee}) | \Psi \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \right) = \\ &= \min_{\rho} \left(F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = \min_{\rho} E[\rho]. \end{aligned}$$

При таком подходе становится ясно, что в ходе минимизации выбираются те функции ρ , которые соответствуют волновым функциям электронных систем, то есть антисимметричным N -частичным волновым функциям. Соответствующие функции ρ называют N -представимыми, а требование V -представимости вообще снимается. N -представимость является достаточно мягким условием и приводит к всего трём ограничениям на вид ρ :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \int |\nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})}|^2 d\mathbf{r} < \infty. \quad (4.1.6)$$

4.2. Теория Томаса-Ферми и модель свободного электронного газа

Первая попытка расчёта электронной структуры с использованием вариационного принципа Хоэнберга-Кона была связана со свободным (идеальным) электронным газом, для которого из (4.1.4) может быть получено аналитическое выражение функционала $T[\rho]$.

Свободный электронный газ определяется как система N невзаимодействующих частиц, находящихся в потенциальном ящике с ребром l ; решение этой модельной задачи хорошо известно (см. лекции по квантовой механике, 2.4):

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (4.2.1)$$

где квантовые числа n_x, n_y, n_z принимают целые значения. Соответствующая волновая

функция имеет вид плоской волны

$$\psi(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot e^{i \mathbf{k} \mathbf{r}}, \quad (4.2.2)$$

где $k_\alpha = \frac{2\pi}{l} n_\alpha$ – энергетические уровни индексируются волновыми векторами \mathbf{k} . Тогда, считая общий спин системы электронов нулевым, можно записать матрицу плотности первого порядка по аналогии с (3.1.19)

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} e^{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}, \quad (4.2.3)$$

где множитель 2 отвечает двум возможным направлениям спина, суммирование ведётся по всем \mathbf{k} , соответствующим занятым электронным состояниям; использование формулы, полученной в рамках одноэлектронного приближения, возможно, поскольку рассматривается основное состояние свободного электронного газа, то есть строго определённая электронная конфигурация. Эта конфигурация отвечает абсолютному нулю температуры и соответствует полному заселению всех уровней с энергией, не превышающей ε_F (так называемая энергия Ферми), и нулевому заселению всех более высоких энергетических уровней. Энергии Ферми отвечает волновое число k_F . Полагая число энергетических уровней достаточно большим (что легко достигается путём увеличения l), перейдём от суммирования к интегрированию:

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} d\mathbf{k} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \iint e^{i \mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (4.2.4)$$

где в первом равенстве использована связь \mathbf{k} и $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ $d\mathbf{n} = \left(\frac{l}{2\pi}\right)^3 d\mathbf{k}$, а во втором совершён переход к сферическим координатам в пространстве векторов \mathbf{k} . k_F легко выразить через электронную плотность, поскольку

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{12\pi^3} \cdot 4\pi = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \Rightarrow k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}}. \quad (4.2.5)$$

Перейдём к новым пространственным координатам: $\mathbf{r} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$, $\mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; направляя ось z вдоль вектора \mathbf{s} , получим

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_0^\pi \sin \theta \cdot e^{i k s \cos \theta} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = (\cos \theta = \tau) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk \int_{-1}^1 e^{i k s \tau} d\tau = \frac{1}{\pi^2 s} \int_0^{k_F} k \sin(k s) dk = -\frac{1}{\pi^2 s^2} \left(k \cos(k s) \Big|_0^{k_F} - \int_0^{k_F} \cos(k s) dk \right) = \\ &= \frac{1}{\pi^2 s^3} (-k_F s \cos(k_F s) + \sin(k_F s)) = \frac{k_F^3}{\pi^2} \cdot \frac{\sin t - t \cos t}{t^3} = \\ &= 3\rho(\mathbf{r}) \frac{\sin t - t \cos t}{t^3} = 3\rho(\mathbf{r}) f(t) = \rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{s}), \end{aligned} \quad (4.2.6)$$

где $t = k_F(\mathbf{r})s$, а в последнем равенстве использовано (4.2.5). $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} + \frac{1}{2} \mathbf{s}$, поэтому оператор

Лапласа преобразуется как $\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 = \frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}}\nabla_s$, откуда

$$-[\nabla_{\mathbf{r}_1}^2\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2} = -\left[\left(\frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}}\nabla_s\right)\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{s})\right]_{s=0}. \quad (4.2.7)$$

ρ_1 зависит только от s , и, записывая оператор Лапласа ∇_s^2 в сферических координатах, достаточно учесть лишь действие радиальной составляющей: с учётом (4.2.5) и правила Лопиталья

$$\begin{aligned} \nabla_s^2\rho_1(\mathbf{r}, s) &= \left(\frac{d^2}{ds^2} + \frac{2}{s}\frac{d}{ds}\right)\rho_1 = 3k_F^2\rho(\mathbf{r}) \cdot \left(\frac{d^2f}{dt^2} + \frac{2}{t}\frac{df}{dt}\right) = \\ &= 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) \cdot \frac{t^3 \cos t - 3t^2 \sin t + 6 \sin t - 6t \cos t}{t^5} \longrightarrow -\frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}), \quad t \longrightarrow 0. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

$\nabla_s\rho_1(\mathbf{r}, s) = 3\rho(\mathbf{r})k_F \cdot \frac{df}{dt} \mathbf{e}_s$ (\mathbf{e}_s – единичный вектор, направленный вдоль направления \mathbf{s}), поэтому, согласно правилу Лопиталья,

$$\nabla_s\rho_1(\mathbf{r}, s) = 3\rho(\mathbf{r})k_F \cdot \frac{t^2 \sin t - 3 \sin t + 3t \cos t}{t^4} \cdot \mathbf{e}_s \longrightarrow \mathbf{0}, \quad t \longrightarrow 0 \quad (4.2.9)$$

Таким образом, (4.2.7) преобразуется к виду

$$-[\nabla_{\mathbf{r}_1}^2\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_2} = -\frac{1}{4}\nabla_{\mathbf{r}}^2\rho(\mathbf{r}) + \frac{3}{5}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}). \quad (4.2.10)$$

Интегрируя по \mathbf{r} и накладывая дополнительное условие гладкости $\int \nabla_{\mathbf{r}}^2\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = 0$, получим кинетическую энергию свободного электронного газа как функционал электронной плотности (в атомной системе единиц с $\hbar = 1$, $m_e = 1$):

$$T_s[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}. \quad (4.2.11)$$

Теперь необходимо определить форму потенциала $V_{ee}[\rho]$; для свободного электронного газа $V_{ee}[\rho] = 0$, поскольку частицы взаимодействуют друг с другом только в момент столкновения; тем не менее, ни в одной реальной электронной системе нельзя полностью пренебречь электрон-электронным отталкиванием, поэтому необходимо, по меньшей мере,

считать, что $V_{ee}[\rho] = J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ – потенциал кулоновского отталкивания электронов. Поиск энергии путём минимизации функционала

$$E_{TF}[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] \quad (4.2.12)$$

получил название *метода Томаса-Ферми* и широко использовался для металлических систем задолго до появления вариационного принципа Хоэнберга-Кона.

Можно попытаться определить $V_{ee}[\rho]$ несколько точнее; подставим (3.1.22) в (4.1.4):

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_1^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J[\rho] - K[\rho], \quad (4.2.13)$$

где второе слагаемое логично интерпретировать как обменную энергию, которая берётся с коэффициентом $\frac{1}{2}$ из тех же соображений, что и при переходе к ограниченному методу

Хартри-Фока в (3.1.11). Минимизация функционала

$$E_{TFD}[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] - K[\rho] \quad (4.2.14)$$

проводится в рамках *метода Томаса-Ферми-Дирака*. Расчёт $K[\rho]$ может быть осуществлён с использованием (4.2.6):

$$\begin{aligned} K[\rho] &= \frac{1}{4} \iiint \frac{\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{4} \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}, s)^2}{s} d\mathbf{r} ds = \\ &= 9\pi \int \rho^2(\mathbf{r})d\mathbf{r} \left(\int_0^{+\infty} s^2 \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^6} ds \right) = 9\pi \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{k_F^2} d\mathbf{r} \left(\int_0^{+\infty} \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \right), \end{aligned}$$

где во втором равенстве совершён переход к сферическим координатам в пространстве векторов \mathbf{s} , приводящий к появлению множителей 4π и s^2 . Интеграл по t может быть вычислен при помощи подстановки $q = \frac{\sin t}{t}$:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{\sin t - t \cos t}{t^2}, \quad \frac{d^2q}{dt^2} = -\frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q,$$

поэтому

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt &= \int_0^{+\infty} \frac{dq}{dt} \cdot \frac{1}{t} \frac{dq}{dt} dt = \int_0^{+\infty} \frac{dq}{dt} \left(-\frac{1}{2}q - \frac{1}{2} \frac{d^2q}{dt^2} \right) dt = \\ &= -\frac{1}{4} \int_0^{+\infty} \frac{d}{dt} \left(q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right) dt = -\frac{1}{4} \cdot (g(+\infty) - g(0)) = \frac{1}{4}, \quad g(t) = q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \end{aligned}$$

(пределы при $t \rightarrow 0$ и $t \rightarrow +\infty$ вычисляются по правилам Лопиталья). Таким образом,

$$K[\rho] = C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.2.15)$$

Тем не менее, введение поправки Дирака $K[\rho]$ практически не улучшает результаты расчёта для случая конечных систем, поскольку основной причиной ошибок являлось использование функционалов, рассчитанных в приближении свободного (и, в частности, однородного) электронного газа: например, при попытке расчёта электронной структуры атомов метод Томаса-Ферми не приводил к уровневой системе, неоднократно наблюдавшейся в эксперименте. Для практического использования DFT потребовалось внедрение нового подхода.

4.3. Принцип Кона-Шэма и приближение локальной плотности

Пусть $\rho(\mathbf{r})$ – электронная плотность, соответствующая основному состоянию с плотностью $\rho(\mathbf{r})$ исследуемой системы N электронов; подберём систему N невзаимодействующих электронов, находящуюся во внешнем потенциале $v_s(\mathbf{r})$ и имеющую ту же электронную плотность основного состояния $\rho(\mathbf{r})$ (разумеется, подобная система существует не для всякой функции $\rho(\mathbf{r})$; введённое предположение накладывает на $\rho(\mathbf{r})$ условие ещё более жёсткое, чем V -представимость (см. 4.1); тем не менее, от этого условия удастся отказаться несколько ниже).

Итак, система N невзаимодействующих электронов описывается простым одночастич-

ным уравнением $\hat{h}_s \psi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$; волновая функция системы является определителем Слэтера Ψ_s , составленным из N взаимно ортогональных функций ψ_i , а среднее значение кинетической энергии определяется (2.3.4):

$$T_s[\rho] = \langle \Psi_s \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_s \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \rangle \quad (4.3.1)$$

– это функционал электронной плотности, которая задаёт (возможно, неоднозначно) саму систему N невзаимодействующих электронов, то есть орбитали ψ_i . *Принцип Кона-Шэма* состоит в представлении функционала энергии реальной системы в виде:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (4.3.2)$$

где введён *функционал обменно-корреляционной энергии*, определяемый соотношением

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]. \quad (4.3.3)$$

Подобное представление является формальным и, само по себе, никак не упрощает решение электронной задачи; тем не менее, введение точного функционала $T_s[\rho]$ сразу снимает часть неопределённости – теперь необходимо искать приближённые соотношения только для $E_{xc}[\rho]$. Минимизируя $E[\rho]$ в соответствии с вариационным принципом Хоэнберга-Кона при условии постоянства числа электронов ($\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$), найдём

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) = 0, \quad (4.3.4)$$

где μ – множитель Лагранжа. Из условия экстремума получим

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho} + V_{eff}(\mathbf{r}), \quad (4.3.5)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (4.3.6)$$

где $V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ – *обменно-корреляционный потенциал*. Заметим, что точно такое же уравнение может быть получено при применении вариационного принципа Хоэнберга-Кона к системе N невзаимодействующих электронов, находящихся в потенциале $V_{eff}(\mathbf{r})$. Итак,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (4.3.7)$$

а электронная плотность определяется соотношением (3.1.18) $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Последние два уравнения задают систему *уравнений Кона-Шэма*, которая может быть решена итерационно, путём подбора оптимальной функции $\rho(\mathbf{r})$. Процедура такого решения является самосогласованием, поэтому применительно к расчётам DFT часто применяют термин "самосогласование поля" (SCF). Между тем, необходимо отметить одно существенное различие между уравнениями Кона-Шэма и уравнениями Хартри-Фока: первые точны и, при известном $V_{xc}(\mathbf{r})$, позволяют получить точную энергию системы; уравнения Хартри-Фока в принципе являются приближёнными. Решения ψ_i уравнений Кона-Шэма (*орбитали Кона-Шэма*) не имеют физического смысла; отметим, что подстановка

$E = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{eff}(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ позволяет прийти к уравнениям Кона-Шэма при минимизации энергии путём варьирования ортонормированного набора N одноэлектронных функций ψ_i (как это было сделано в 3.1 при выводе уравнений Хартри-Фока), то есть, несмотря на отсутствие явного физического смысла, орбитали ψ_i относятся не только к модельной системе невзаимодействующих электронов, но и к исследуемой системе.

Ограничение на $\rho(\mathbf{r})$, связанное с подбором подходящей системы невзаимодействующих электронов, может быть снято по аналогии с 4.1: в соответствии с (4.1.5),

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (T + V_{ee}) | \Psi \rangle.$$

В нашем случае вклад $\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle$ учтён эффективным потенциалом $V_{eff}(\mathbf{r})$, поэтому $T_s[\rho]$ можно найти путём минимизации:

$$T_s[\rho] = \min_{\Psi_D \rightarrow \rho} \langle \Psi_D | T | \Psi_D \rangle, \quad (4.3.8)$$

где индекс D обозначает все однодетерминантные волновые функции, поскольку нас интересуют лишь те системы, для которых возможно представление волновых функций в виде определителя Слэтера. При таком подходе на ρ вновь накладывается только одно, достаточно мягкое, ограничение – N -представимость, а $T_s[\rho]$ и орбитали системы невзаимодействующих электронов определяются однозначно.

Теперь в решении электронных задач методом DFT остаётся лишь одна проблема – определение обменно-корреляционного потенциала. Простейшим подходом в данном случае является использование модели свободного электронного газа; с точки зрения принципа Кона-Шэма форма $T_s[\rho]$, полученная в 4.2, является точной, поэтому необходимо определить только $E_{xc}[\rho]$. Представляя функционал обменно-корреляционной энергии в виде $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$ ($\varepsilon_{xc}(\rho)$ – плотность обменно-корреляционной энергии), получим обменно-корреляционный потенциал

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho}. \quad (4.3.9)$$

$\varepsilon_{xc}(\rho)$ можно разложить на обменное и корреляционное слагаемые, причём первое из них уже было получено в 4.2: $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$, а согласно (4.2.15) $\varepsilon_x(\rho) = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r})$. Отметим, что плотность обменной энергии также можно представить в виде

$$\varepsilon_x(r_s) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{4\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s}, \quad (4.3.10)$$

где r_s – эффективный радиус электрона, определяемый условием $4\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho}$.

Точная форма $\varepsilon_c(r_s)$ неизвестна даже для электронного газа (неидеального, поскольку в случае свободного электронного газа $\varepsilon_c = 0$), но приближённая зависимость $\varepsilon_c(r_s)$ часто может быть определена методом Монте-Карло. В частности, для электронного газа с высокой точностью найдено $\varepsilon_c = \frac{C_1}{r_s + C_2}$. Использование ε_{xc} электронного газа в уравнениях Кона-Шэма получило название *приближения локальной плотности* (LDA – *local density approximation*), поскольку в этом случае основным допущением является "однородность" электронной системы молекулы (медленное изменение $\rho(\mathbf{r})$).

Пренебрегая в рамках LDA корреляционной составляющей $E_{xc}[\rho]$, получим точное уравнение Кона-Шэма для электронного газа в отсутствие корреляций. Схожее построение

было выполнено ещё до появления DFT и известно как *метод Х α* или *метод Хартри-Фока-Слэтера*. В этом методе рассматриваются уравнения вида

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{X\alpha}(\mathbf{r})\right) \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad V_{X\alpha}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{2}\alpha \left(\frac{3}{\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.3.11)$$

с подгоночным параметром α , равным $\frac{2}{3}$ для случая $K[\rho]$, рассчитанного в модели свободного электронного газа.

Заметим, что принцип Кона-Шэма легко распространяется на спин-поляризованный случай: достаточно отдельно рассмотреть по отдельности функции $\rho^\alpha(\mathbf{r})$, $\rho^\beta(\mathbf{r})$ – электронные плотности, соответствующие двум возможным направлениям спина. В общем случае двум этим функциям соответствуют различные наборы пространственных орбиталей, поэтому функционал кинетической энергии определяется сразу двумя функциями ($T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta]$) путём минимизации $\langle \Psi_D | T | \Psi_D \rangle$ при заданных $\rho = \rho^\alpha + \rho^\beta$, $N = N^\alpha + N^\beta$ (общий спин в принципе может варьироваться). Таким образом, в спин-поляризованном случае задача сводится к минимизации функционала

$$E[\rho^\alpha, \rho^\beta] = T_s[\rho^\alpha, \rho^\beta] + \int (\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}))V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho^\alpha + \rho^\beta] + E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (4.3.12)$$

по N -представимым функциям $\rho^\alpha(\mathbf{r})$, $\rho^\beta(\mathbf{r})$ при условии $\int (\rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} = N$. Введение приближения локальной плотности, позволяет задать

$$E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{\frac{1}{3}}C_x \int \left((\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right) d\mathbf{r}, \quad E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c(\rho, \zeta) d\mathbf{r}, \quad (4.3.13)$$

где $\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho}$ – параметр поляризации (обсуждение выбора функционала именно в этой форме опустим). Решение спин-поляризованной электронной задачи в рамках LDA получило название *приближения локальной спиновой плотности* (LSDA – *local spin density approximation*).

4.4. Уточнение приближения локальной плотности

Одним из заметных недостатков уравнений Кона-Шэма является завышение кулоновской энергии электронного отталкивания $J[\rho]$, которая, в отличие от V_{ee} в молекулярном гамильтониане (см. 2.1) включает в себя отталкивание электрона от самого себя. Этот факт обычно не обращает на себя внимание, однако хорошо заметен при рассмотрении одного электрона, описываемого волновой функцией $\varphi(\mathbf{r})$. Согласно (3.1.18), для такой системы $\rho(\mathbf{r}) = |\varphi(\mathbf{r})|^2$, и $V_{ee}[|\varphi(\mathbf{r})|^2] = 0$, однако $J[|\varphi(\mathbf{r})|^2] = \frac{1}{2} \int \frac{|\varphi(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 > 0$.

В общем, спин-поляризованном случае устранение взаимодействия электрона с самим собой приводит к требованию $V_{ee}[\rho_i^\gamma, 0] = J[\rho_i^\gamma] + E_{xc}[\rho_i^\gamma, 0] = 0$, где ρ_i^γ – плотность распределения электрона, занимающего i -ую орбиталь, $\gamma = \alpha, \beta$. Кроме этого, в одноэлектронной системе невозможна электронная корреляция, поэтому приведённое условие разбивается на два: $J[\rho_i^\gamma] + E_x[\rho_i^\gamma, 0] = 0$, $E_c[\rho_i^\alpha, 0] = 0$. Выполнение этих условий легко достигается при выборе функционала обменно-корреляционной энергии в виде

$$E_{xc}^{SIC}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] - \sum_{i,\gamma} (J[\rho_i^\gamma] + E_{xc}[\rho_i^\gamma, 0]), \quad (4.4.1)$$

где буквы SIC обозначают поправку (*self-interaction correction*). Заметим, что введение этой поправки отражается лишь на приближённой форме функционала, в то время как для

точного $E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ поправка обращается в ноль. Кроме этого, SIC приводит к различным обменно-корреляционным потенциалам (и, соответственно, различным уравнениям Кона-Шэма) для электронов с различными спиновыми функциями.

Теперь обсудим возможные приближения для функционала обменно-корреляционной энергии; для этого вернёмся к точному выражению (4.1.4) для $V_{ee}[\rho]$ и свяжем диагональную часть матрицы плотности второго порядка с электронной плотностью:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)(1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)), \quad (4.4.2)$$

где $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ называется *парной корреляционной функцией*. Заметим, что непосредственно из определения матриц плотности первого и второго порядков (2.5.1), (2.5.2) следует

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2, \quad (4.4.3)$$

то есть, в частности,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (4.4.4)$$

Подставляя в это соотношение (4.4.2), получим

$$\frac{N-1}{2}\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{N}{2}\rho(\mathbf{r}_1) + \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{2} \int \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \Rightarrow \int \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (4.4.5)$$

Подинтегральную функцию $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ можно рассматривать как плотность распределения *обменно-корреляционной дырки* электрона, находящегося в точке \mathbf{r}_1 (название "дырка" связано с нормировкой $\int \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$, соответствующей положительному заряду). (4.4.2) позволяет переписать (4.1.4) в виде

$$V_{ee}[\rho] = \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = J[\rho] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4.4.6)$$

Теперь выразим $E_{xc}[\rho]$ через ρ_{xc} ; для этого, используя обозначения 4.1, введём

$$F_\lambda[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | (T + \lambda V_{ee}) | \Psi \rangle = \langle \Psi_\rho^\lambda | (T + \lambda V_{ee}) | \Psi_\rho^\lambda \rangle. \quad (4.4.7)$$

В соответствии с (4.3.8) и (4.1.5) $F_0[\rho] = T_s[\rho]$, $F_1[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$; значит, (4.3.3) можно записать в виде

$$E_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] = F_1[\rho] - F_0[\rho] - J[\rho] = \int_0^1 \frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} d\lambda - J[\rho]. \quad (4.4.8)$$

Остаётся определить производную $\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda}$; заметим, что Ψ_ρ^λ минимизирует энергию, соответствующую гамильтониану $H_\lambda = T + \lambda V_{ee}$, а потому (согласно вариационному принципу) является его собственной функцией: $H_\lambda |\Psi_\rho^\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_\rho^\lambda\rangle$. По теореме Гельмана-Фейнмана

(см. 2.6) $\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\rho^\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\rho^\lambda \rangle = \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle$, но $E_\lambda = \langle \Psi_\rho^\lambda | (T + \lambda V_{ee}) | \Psi_\rho^\lambda \rangle = F_\lambda[\rho]$, поэтому $\frac{\partial F_\lambda[\rho]}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle$. Таким образом,

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \int_0^1 \langle \Psi_\rho^\lambda | V_{ee} | \Psi_\rho^\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] = \iint \frac{\bar{\rho}_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - J[\rho] = \\ &= \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (4.4.9)$$

где по аналогии с (4.4.6) введены усреднённая по λ парная корреляционная функция $\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и плотность распределения обменно-корреляционной дырки $\overline{\rho_{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ($\bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ задана условием

$$\int_0^1 \rho_2^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\lambda = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) (1 + \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)), \quad (4.4.10)$$

где $\rho_2^\lambda(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ – диагональная часть матрицы плотности второго порядка, определённой по волновой функции Ψ_ρ^λ , а $\overline{\rho_{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) \bar{h}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Отметим, что для $\overline{\rho_{xc}}$ сохраняется условие нормировки $\int \overline{\rho_{xc}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1$.

Наконец, представим $E_{xc}[\rho]$ в виде

$$E_{xc}[\rho] = -\frac{1}{2} \int \rho(\mathbf{r}) R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [\rho(\mathbf{r})]) d\mathbf{r}, \quad R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [\rho(\mathbf{r})]) = - \int \frac{\overline{\rho_{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.4.11)$$

(для общности записи введены $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}' = \mathbf{r}_2$; R_{xc} является функцией только переменной \mathbf{r} , а запись $[\rho(\mathbf{r})]$ в качестве второго аргумента "напоминает", что R_{xc} определяется электронной плотностью $\rho(\mathbf{r})$). Введение функции R_{xc} позволяет, в частности, связать плотность обменно-корреляционной энергии $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ (см. 4.3) с ρ_{xc} через соотношение

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = -\frac{1}{2} R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}, [\rho(\mathbf{r})]). \quad (4.4.12)$$

В принципе, представление различных обменно-корреляционных параметров через $\overline{\rho_{xc}}$ оказывается крайне удобным для анализа точности и границ применимости оценок $E_{xc}[\rho]$. Кроме этого $R_{xc}(\mathbf{r}, [\rho(\mathbf{r})])$ может быть представлена в виде разложения по степеням градиента ρ .

Разложим $\rho(\mathbf{r})$ в ряд Тейлора в точке начала координат:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(0) + (\mathbf{r}, \nabla \rho|_{\mathbf{r}=0}) + \frac{1}{2} (\nabla \rho|_{\mathbf{r}=0})^2 \mathbf{r}^2 + \dots, \quad (4.4.13)$$

тогда $R_{xc}(\mathbf{r}, [\rho(\mathbf{r})])$ можно рассматривать как функцию $\nabla \rho|_{\mathbf{r}=0}$ или, в более общем случае, просто $\nabla \rho$, что позволяет ввести разложение по степеням градиента

$$R_{xc}^{-1}(\mathbf{r}) = F_0(\rho(\mathbf{r})) + F_{21}(\rho(\mathbf{r})) \nabla^2 \rho + F_{22}(\rho(\mathbf{r})) (\nabla \rho)^2 + \dots \quad (4.4.14)$$

– нечётные степени отсутствуют, поскольку R_{xc} является скалярной величиной. Подстановка (4.4.14) в (4.4.11) позволяет представить $E_{xc}[\rho]$ в виде суммы

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{(0)}[\rho] + E_{xc}^{(1)}[\rho] + E_{xc}^{(2)}[\rho] + \dots, \quad (4.4.15)$$

где слагаемые имеют вид

$$E_{xc}^{(0)} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = E_{xc}^{LDA}, \quad (4.4.16)$$

$$E_{xc}^{(1)} = \int \rho(\mathbf{r}) f^{(1)}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = E_{xc}^{GGA}, \quad (4.4.17)$$

$$E_{xc}^{(2)} = \int \rho(\mathbf{r}) f^{(2)}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|, \nabla^2 \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (4.4.18)$$

Итак, для выхода за пределы LDA достаточно искать в приближённой форме функцию распределения обменно-корреляционной энергии по электронной плотности и модулю её градиента; при необходимости достижения более высокой точности можно привлекать слагаемые более высоких порядков. Подобный подход получил название *обобщённого градиентного приближения* (GGA – *generalized gradient approximation*); именно он используется в настоящее время для повышения точности расчётов методом DFT.

5. Симметрия в квантовой химии

5.1. Симметрия уравнения Шредингера

Определение: в квантовой химии *операциями симметрии* называются любые невырожденные преобразования переменных, относительно которых инвариантно уравнение Шредингера рассматриваемой системы. К таким операциям относятся перестановки переменных тождественных частиц, операции точечной симметрии (см. 5.2), трансляции, преобразование времени (в нерелятивистском случае). Ниже будут рассмотрены лишь те виды симметрии уравнения Шредингера, которые существенны для решения стационарных задач в молекулярных системах, – перестановка переменных и точечная симметрия.

Замечание: операции симметрии уравнения Шредингера образуют группу, называемую *группой симметрии уравнения Шредингера* (естественное задание произведения операций симметрии как результата последовательного применения этих операций приводит к очевидному выполнению (1.1.1) – (1.1.3)).

Замечание: пусть G – группа симметрии уравнения Шредингера; D – её линейное представление в гильбертовом пространстве L_2 ; тогда $DH = HD$, а собственные функции H преобразуются D в собственные функции H с теми же собственными значениями.

△ Для произвольной ψ – собственной функции H

$$H\psi = E\psi \Rightarrow \forall g \in G \quad D(g)H\psi = E \cdot D(g)\psi;$$

с другой стороны, стационарное уравнение Шредингера инвариантно относительно $D(g)$, то есть

$$H(D(g)\psi) = E \cdot D(g)\psi = D(g)H\psi \Rightarrow HD(g) = D(g)H,$$

а $D(g)\psi$ является собственной функцией H с собственным значением E . ■

Таким образом, подпространство, порожденное собственными функциями H с одним и тем же значением E , инвариантно относительно G ; значит, каждая собственная функция H преобразуется по одному из неприводимых представлений G . Это обстоятельство накладывает дополнительные ограничения на решения уравнения Шредингера. В частности, симметрия относительно перестановки переменных для тождественных фермионных частиц (электронов) требует того, чтобы волновые функции преобразовывались по антисимметричному представлению группы перестановок S_N , что и было учтено при построении волновых функций в виде определителей Слэтера (см. 2.3). Подобные ограничения накладывают и другие типы симметрии уравнения Шредингера; значит, процедура поиска решений электронной задачи должна включать в себя проектирование на пространство одного из неприводимых представлений G ; такое проектирование может быть осуществлено различными способами – один из них представлен в теореме 5 (1.2).

5.2. Точечные группы симметрии

Определение: к операциям точечных групп симметрии относят все те ортогональные преобразования трёхмерного евклидова пространства, при которых остаётся неподвижной хотя бы одна его точка.

Операции симметрии: (здесь и далее приведены обозначения как в символах Шёнфлиса, так и по номенклатуре международного союза кристаллографов)

1. $C_n^k(n)$ – поворот вокруг оси симметрии на углы $\frac{2\pi}{n}k$ ($k = \overline{1, n}$); число n называется *порядком оси симметрии*; ось с максимальным значением n – *главной осью симметрии*. Отметим, что $C_n^{-k} = C_n^{n-k}$.

2. $\sigma_i(m)$ – отражение в плоскости; индексы v и d обозначают плоскости, проходящие через главную ось симметрии, индекс h – плоскости, перпендикулярные к главной оси.

3. $i(\bar{1})$ – отражение в точке (инверсия).

4. $S_n^k = \sigma_h C_n^k$ – зеркально-поворотные оси симметрии, то есть поворот с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной к оси. В кристаллографии обычно используют несколько иные – *инверсионные* – оси симметрии $\bar{n} = i \cdot n$, причём центр инверсии лежит на оси n .

Основные точечные группы симметрии:

1. $C_n(n)$ – одна ось порядка n ; $|C_n| = n$.

2. C_i или $C_h(\bar{1})$, $C_s(m)$ – один центр инверсии или одна плоскость симметрии; порядки обеих групп равны 2.

3. $C_{nv}(nmm)$ – одна ось n -го порядка и n проходящих через неё плоскостей симметрии; симметрия правильной n -угольной пирамиды. Для чётных n плоскости симметрии разбиваются на два класса: проходящие через противоположные вершины основания соответствующей правильной пирамиды (σ_d) и проходящие через середины её противоположных сторон (σ_v).

4. $C_{nh}(n/m)$ – одна ось n -го порядка, перпендикулярная к плоскости симметрии; заметим, что $C_{nh} = C_n \times C_s$, и наряду с поворотами или отражением в плоскости группа включает в себя зеркально-поворотную ось S_n . При чётных n дополнительно появляется центр инверсии в точке пересечения оси симметрии с плоскостью симметрии.

5. $D_n(n22)$ – одна ось n -го порядка и n перпендикулярных к ней осей второго порядка; симметрия поворотов (вращений) правильной n -угольной призмы. Для группы симметрии ромба (222) иногда используют специальное обозначение $D_2 = V$.

6. $D_{nh} = D_n \times C_s(n/m, n = 2k + 1; n/mmm, n = 2k)$ – одна ось n -го порядка, через которую проходят n плоскостей симметрии, а также плоскость симметрии, перпендикулярная к главной оси, в которой лежат n осей второго порядка; симметрия правильной n -угольной призмы. Вертикальные плоскости симметрии вновь (как и в группах C_{nv}) разделяются на σ_v и σ_d .

7. S_n – одна зеркально-поворотная ось n -го порядка; при нечётных n $S_n = D_n$, при чётных n $S_n = C_{n/2} \times C_i$ – такие группы могут быть обозначены как \bar{n} .

8. $D_{nd}(\bar{n}22)$ – одна зеркально-поворотная ось n -го порядка (n – чётное), перпендикулярная к ней плоскость симметрии и n осей второго порядка, которые перпендикулярны к главной оси и не лежат в σ_h .

9. T – группа вращений правильного тетраэдра (4 оси третьего порядка, проходящие через вершины тетраэдра и 3 оси второго порядка, проходящие через середины скрещивающихся рёбер). $T_d(\bar{4}3m)$ – полная группа симметрии правильного тетраэдра $|T_d| = 24$ (помимо элементов T T_d содержит шесть плоскостей симметрии и три оси S_4). Отметим также группу $T_h = T \times C_i$.

10. O , $O_h(m\bar{3}m)$ – группа вращений (3 оси четвёртого порядка, 4 оси третьего порядка и шесть осей второго порядка) и полная группа симметрии правильного октаэдра соответственно (к O добавляются 9 плоскостей симметрии, инверсия, 4 оси S_6 и 6 осей S_4 , $|O_h| = 48$); $O_h = O \times C_i$.

11. I , I_h – группа вращений и полная группа симметрии правильного икосаэдра.

12. $C_{\infty v}(\infty m)$, $D_{\infty h}(\infty m)$ – симметрия линейных и линейных гомоядерных молекул соответственно: содержат ось симметрии бесконечного порядка и бесконечное число проходящих через неё плоскостей симметрии; группа $D_{\infty h}$ также содержит плоскость симметрии, перпендикулярную к главной оси.

13. K – группа вращений шара (содержит все возможные повороты вокруг всех осей симметрии, то есть бесконечное число C_{∞}); $K_h = K \times C_i$ – полная группа симметрии шара.

Обозначение неприводимых представлений конечных групп: одномерные представления обозначают буквами A, B ; двумерные – E , трёхмерные – F или T ; для представлений более высокой размерности используют алфавитный порядок $G(n = 4)$, $H(n = 5)$, и

т. д. Если в одномерном представлении $\chi(C_n) = 1$, то используют букву A ; если $\chi(C_n) = -1$ – символ B ; для одномерных представлений с $\chi(\sigma_h) = 1$ к букве добавляют один штрих, а для представлений с $\chi(\sigma_h) = -1$ – два штриха. Наконец, представления с $\chi(i) = n$ (n – размерность представления) называют *чётными* и обозначают дополнительной буквой g (*gerade*) в нижнем индексе, представления с $\chi(i) = -n$ называют *нечётными* и обозначают буквой u (*ungerade*).

Таблицы характеров неприводимых представлений конечных групп: рассмотрим построение таблиц характеров на некоторых, наиболее важных примерах. При построении таблиц характеров используют свойство характеров одномерных представлений ($\chi_D(gh) = \chi_D(g)\chi_D(h)$), соотношения ортогональности (теорема 2, 1.2) и теорему Бернсайда (теорема 3, 1.2). Таблицу характеров неприводимых представлений прямого произведения групп строят как тензорное произведение соответствующих таблиц для подгрупп-сомножителей, рассматривая эти таблицы как матрицы. Напомним, что характер для единичного элемента всегда равен размерности представления.

1. C_s, C_i . Порядки групп равны двум, поэтому есть два одномерных неприводимых представления (симметричное и антисимметричное), определяемые условиями ортогональности.

$C_s (C_i)$	e	$\sigma(i)$
$A'(A_g)$	1	1
$A''(A_u)$	1	-1

2. C_3 . Порядок группы равен трём, поэтому существуют три одномерных неприводимых представления; одно из них является единичным. Пусть для второго $\chi_2(C_3) = \alpha \Rightarrow \chi_2(C_3^2) = \alpha^2, \chi_2(C_3^3) = \alpha^3 = 1$, поскольку $C_3^3 = e$; отсюда $\alpha = e^{i\frac{2\pi}{3}} = \varepsilon$; аналогично для третьего представления $\beta = e^{i\frac{4\pi}{3}} = \varepsilon^2$.

C_3	e	C_3	C_3^2
A_1	1	1	1
A_2	1	ε	ε^2
A_3	1	ε^2	ε

3. C_{3v} . Группа содержит 3 класса сопряжённых элементов: $e, 2C_3, 3\sigma_v$; всего 6 элементов, что соответствует двум одномерным и одному двумерному представлению. Первое из одномерных представлений является единичным, второе – определяется по аналогии с предыдущим примером $\chi_2(C_3) = \alpha, \chi_2(\sigma_v) = \beta; C_3\sigma_v = \sigma_v$, поэтому $\alpha\beta = \beta \Rightarrow \alpha = 1. \beta = -1$ определяется требованиями ортогональности и нормировки характеров. Эти же требования однозначно задают характеры двумерного представления $\chi_3(e) = 2, \chi_3(C_3) = \gamma, \chi_3(\sigma_v) = \delta \Rightarrow 2 + 2\gamma + 3\delta = 0, 2 + 2\gamma - 3\delta = 0 \Rightarrow \delta = 0, \gamma = -1$. Заметим, что точно такое же построение (с точностью до замены σ_v на C_2) может быть реализовано для группы D_3 .

$C_{3v}(D_3)$	e	$2C_3$	$3\sigma_v(3C_2)$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

4. $C_{2h} = C_2 \times C_s$ – группа имеет четыре одномерных неприводимых представления.

C_2	e	C_2	\otimes	C_s	e	σ	$=$	C_{2h}	e	σ_h	C_2	i
A	1	1		A'	1	1		A_g	1	1	1	1
B	1	-1		A''	1	-1		A_u	1	-1	1	-1
								B_u	1	1	-1	-1
						B_g	1	-1	-1	1		

5. $\mathbf{D}_{3h} = \mathbf{C}_s \times \mathbf{D}_3$. Вновь построим таблицу характеров как произведение

$$\begin{array}{c|cc} \mathbf{C}_s & e & \sigma \\ \hline A' & 1 & 1 \\ A'' & 1 & -1 \end{array} \otimes \begin{array}{c|ccc} \mathbf{D}_3 & e & 2C_3 & 3C_2 \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & 1 & -1 \\ E & 2 & -1 & 0 \end{array} = \begin{array}{c|ccccc} \mathbf{D}_{3h} & e & 2C_3 & 3C_2 & \sigma_h & 2S_3 & 3\sigma_v \\ \hline A'_1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ A'_2 & 1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ E' & 2 & -1 & 0 & 2 & -1 & 0 \\ A''_1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 \\ A''_2 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 \\ E'' & 2 & -1 & 0 & -2 & 1 & 0 \end{array}$$

6. $\mathbf{D}_{4h} = \mathbf{C}_s \times \mathbf{D}_4$ – симметрия плоского квадрата; группа \mathbf{D}_4 содержит 5 классов сопряжённых элементов, что соответствует четырём одномерным и одному двухмерному представлениям.

$$\begin{array}{c|cc} \mathbf{C}_s & e & \sigma_h \\ \hline A_1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & -1 \end{array} \otimes \begin{array}{c|ccccc} \mathbf{D}_4 & e & C_2 & 2C_4 & 2C'_2 & 2C''_2 \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ B_1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ B_2 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ E & 2 & -2 & 0 & 0 & 0 \end{array} = \begin{array}{c|cccccc} \mathbf{D}_{4h} & e & C_2 & 2C_4 & 2C'_2 & 2C''_2 & i & \sigma_h & 2S_4 & 2\sigma_v & 2\sigma_d \\ \hline A_{1g} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ A_{2g} & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ B_{1g} & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ B_{2g} & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ E_g & 2 & -2 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline A_{1u} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ A_{2u} & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ B_{1u} & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ B_{2u} & 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ E_u & 2 & -2 & 0 & 0 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

7. \mathbf{T} . Группа содержит 12 элементов, разделённых на 4 класса сопряжённых элементов: $e, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$, что соответствует трём одномерным и одному трёхмерному представлениям. Используя условие $C_3^3 = e$, находим, что $\chi_2(C_3) = e^{i\frac{2\pi}{3}} = \varepsilon$, $\chi_3(C_3) = e^{i\frac{4\pi}{3}} = \varepsilon^2$; нормировка требует, чтобы $\chi_2(C_2) = \chi_3(C_2) = 1$. Характеры трёхмерного представления определяются условиями ортогональности.

$$\begin{array}{c|cccc} \mathbf{T} & e & 4C_3 & 4C_3^2 & 3C_2 \\ \hline A_1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ A_2 & 1 & \varepsilon & \varepsilon^2 & 1 \\ A_3 & 1 & \varepsilon^2 & \varepsilon & 1 \\ F & 3 & 0 & 0 & -1 \end{array}$$

8. \mathbf{T}_d . Эта группа не представима в виде прямого произведения, поэтому нужно осуществлять полное построение таблицы характеров; 24 элемента разбиты на пять классов сопряжённых элементов $e, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_v$, что позволяет выделить два одномерных, одно двухмерное и два трёхмерных неприводимых представления. Условие ортогональности однозначно определяет характеры A_2 ($\chi_{A_2}(C_3) = 1$, поскольку $C_3^3 = e$). $\chi_E(e) = 2$, поэтому, для сохранения нормировки и ортогональности, $\chi_E(S_4) = \chi_E(\sigma_v) = 0$; характеры двухмерных представлений определяются ортогональностью к одномерным представлениям.

Наконец, $\chi_{F_1}(e) = 3$, поэтому, из тех же соображений, $\chi_F(C_3) = 0$, а остальные χ_F по модулю равны 1.

\mathbf{T}_d	e	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_v$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
F_1	3	0	-1	-1	1
F_2	3	0	-1	1	-1

9. \mathbf{O} , \mathbf{O}_h . Группа \mathbf{O} содержит 24 элемента, которые разбиты на 5 классов сопряжённых элементов: $e, 6C_4, 3C_2, 8C_3, 6C_2$ ($3C_2$ – повороты на π вокруг осей C_4). Таким образом, \mathbf{O} имеет два одномерных, одно двухмерное и два трёхмерных неприводимых представления; построение таблицы аналогично предыдущему случаю. $\mathbf{O}_h = \mathbf{C}_i \times \mathbf{O}$, что используется при построении таблицы для \mathbf{O}_h ..

\mathbf{C}_i		e	i	\otimes	\mathbf{O}	e	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$	$=$
A_g	1	1			A	1	1	1	1	1	
A_u	1	-1			B	1	-1	1	1	-1	
					E	2	0	2	-1	0	
					F_1	3	1	-1	0	-1	
					F_2	3	-1	-1	0	1	

\mathbf{O}_h	e	$6C_4$	$3C_2$	$8C_3$	$6C_2$	i	$6\sigma_d$	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6S_4$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_g	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	0	2	-1	0	2	0	2	-1	0
F_{1g}	3	1	-1	0	-1	3	1	-1	0	-1
F_{2g}	3	-1	-1	0	1	3	-1	-1	0	1
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
B_u	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
E_u	2	0	2	-1	0	-2	0	-2	1	0
F_{1u}	3	1	-1	0	-1	-3	-1	1	0	1
F_{2u}	3	-1	-1	0	1	-3	1	1	0	-1

Непрерывные группы: группы $\mathbf{C}_{\infty v}$, $\mathbf{D}_{\infty h}$, \mathbf{K} , \mathbf{K}_h не являются конечными, поэтому, вообще говоря, не могут быть рассмотрены с использованием теории, представленной в главе 1. Тем не менее, полное рассмотрение теории непрерывных бесконечных групп приведёт к крайне тяжёлым последствиям, поэтому ограничимся краткой сводкой основных её результатов.

Определение приводимых и неприводимых представлений без изменений распространяется на непрерывные группы; в качестве пространств представлений по-прежнему могут выступать конечномерные линейные пространства, а потому, как и для конечных групп, всякое представление в конечномерном пространстве может быть приведено к унитарному. Таким образом, леммы Шура выполняются для непрерывных групп. По аналогии с конечными группами могут быть введены функции на группе и, в частности, характеры; при вычислении скалярного произведения функций, определённых на группе, сумма заменяется на интегрирование по группе, осуществляемое в соответствии с определёнными правилами, рассматривать которые не будем. Важно лишь то, что число неэквивалентных неприводимых представлений непрерывной группы счётно, а характеры подчиняются соотношениям ортогональности, доказанным для конечных групп в теореме 2 (1.2).

Несмотря на кажущуюся сложность теории, неприводимые представления группы \mathbf{K} хорошо известны: операторы компонент углового момента J_x, J_y, J_z могут рассматриваться как операторы бесконечно малых поворотов, то есть собственные функции J^2 являются

базисами пространств неприводимых представлений \mathbf{K} . Таким образом, неприводимые представления \mathbf{K} индексируются орбитальными квантовыми числами l ; обычно их обозначают также, как орбитали атома водорода, но с заменой латинских букв на греческие: $\Sigma(l = 0)$, $\Pi(l = 1)$, $\Delta(l = 2)$, $\Phi(l = 3)$, $\Gamma(l = 4)$, и т. д. В принципе, могут быть рассмотрены и полуцелые l , однако для простоты изложения делать этого не будем. Классом сопряжённых элементов \mathbf{K} являются все возможные повороты на заданный угол φ . Для вычисления характера достаточно рассмотреть поворот вокруг одной из осей – например, z ; проекции на эту ось соответствует магнитное квантовое число m , а преобразование волновых функций при повороте осуществляется простым домножением на $e^{im\varphi}$. Тогда, используя формулу для суммы геометрической прогрессии, запишем

$$\begin{aligned}\chi_l(\varphi) &= \sum_{m=-l}^l e^{im\varphi} = e^{-il\varphi} \frac{e^{i(2l+1)\varphi} - 1}{e^{i\varphi} - 1} = \frac{e^{i(l+1)\varphi} - e^{-il\varphi}}{e^{i\varphi} - 1} = \\ &= \frac{e^{i(l+\frac{1}{2})\varphi} - e^{-i(l+\frac{1}{2})\varphi}}{e^{\frac{i\varphi}{2}} - e^{-\frac{i\varphi}{2}}} = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\varphi}{\sin \frac{\varphi}{2}}.\end{aligned}\tag{5.2.1}$$

Появление дополнительного элемента симметрии – центра инверсии – в \mathbf{K}_h удвоит число неприводимых представлений, поскольку $\mathbf{K}_h = \mathbf{K} \times \mathbf{C}_i$; половина из этих представлений являются чётными, половина – нечётными. $\chi_l(e) = 2l + 1$, поэтому $\chi_l(i) = \pm(2l + 1)$; характеры для $S(\varphi)$ определяются при помощи соотношения $S(\varphi) = i \cdot C(\pi + \varphi)$, то есть

$$\chi_l(S) = \pm \frac{\sin\left(\left(l + \frac{1}{2}\right)(\pi + \varphi)\right)}{\sin \frac{\pi + \varphi}{2}}.\tag{5.2.2}$$

5.3. Теорема Вигнера-Эккарта и правила отбора

Лемма: $D(g)$ – отличное от единичного неприводимое представление конечной группы G в пространстве $R \subset L_2$. $\{\psi_i(q_1, \dots, q_N)\}_i$ – ортонормированный базис R . Тогда $\forall i \int \psi_i(q_1, \dots, q_N) d\mathbf{q} = 0$ (интеграл берётся по всему конфигурационному пространству).

\triangle Как было показано в 1.1 (теорема 1), существует такая метрика R , в которой представление $D(g)$ унитарно; в этой метрике значение $\int \psi_i d\mathbf{q}$ инвариантно относительно всех преобразований $D(g)$, поскольку действие этих операторов сводится к повороту осей координат (якобиан: $\det \mathbb{D}(g) = 1$). Таким образом, $\forall g \in G$

$$\int \psi_i d\mathbf{q} = \int D(g)\psi_i d\mathbf{q} = \int \sum_k \mathbb{D}_{ki}(g)\psi_k d\mathbf{q};$$

суммируя эти равенства по $g \in G$, находим

$$|G| \cdot \int \psi_i d\mathbf{q} = \sum_k \int \psi_k \sum_{g \in G} \mathbb{D}_{ki}(g) d\mathbf{q}.$$

Замечая, что в соответствии с определением скалярного произведения (1.2.1) и теоремой 1 (1.2) $\sum_{g \in G} \mathbb{D}_{ki}(g) = |G| \cdot (\mathbb{E}_{11}, \mathbb{D}_{ki}) = 0$ (единица представлена как элемент матрицы единичного представления), получим $\int \psi_i d\mathbf{q} = 0$. ■

Следствие: $D(g)$ – произвольное представление конечной группы G в гильбертовом пространстве R . $\psi(q_1, \dots, q_N) \in R$, тогда $\int \psi d\mathbf{q} \neq 0$ только в том случае, когда $D(g)$ содержит в себе единичное представление G .

Теорема (Вигнера-Эккарта): матрица полносимметричного оператора (то есть оператора, преобразующегося по единичному представлению конечной группы G), записанная в

ортонормированном базисе функционального пространства L_2 имеет блочно-диагональный вид, причём каждый блок соответствует одному из неприводимых представлений. Матрица оператора A , преобразующегося по произвольному представлению, содержит лишь те блоки с элементами $\langle \psi_i | A | \psi_k \rangle$, в которых $A \psi_k$ преобразуется по представлению, содержащему неприводимое представление, преобразующее ψ_i .

$\Delta \langle \psi_i | A | \psi_k \rangle = \int \psi_i^* A \psi_k d\mathbf{q}$; пусть ψ_i, ψ_k, A преобразуются по представлениям D_i, D_k, D_A соответственно, причём D_i, D_k неприводимы. Тогда подинтегральное выражение $(\psi_i^* A \psi_k)$ преобразуется по прямому (но не тензорному!) произведению представлений $D = D_i^* \times D_A \times D_k$ (см. 1.3), где D_i^* – представление, задаваемое матрицами, комплексно сопряжёнными к $D_i(g)$. Согласно следствию из леммы, матричный элемент $\langle \psi_i | A | \psi_k \rangle$ отличен от нуля только в том случае, когда D содержит единичное представление. Последнее определяется (см. 1.2, следствие из теоремы 2) значением скалярного произведения

$$(\chi_E, \chi_D) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \chi_D(g) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \overline{\chi_{D_i}(g)} \chi_{D_A}(g) \chi_{D_k}(g).$$

Для полносимметричного оператора $A \chi_{D_A}(g) = 1 \forall g \in G$, а потому отличны от нуля лишь те матричные элементы, для которых $\frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \overline{\chi_{D_i}(g)} \chi_{D_k}(g) = (\chi_{D_i}, \chi_{D_k}) \neq 0$, что возможно только для эквивалентных (в частности, совпадающих) D_i, D_k , поскольку эти представления неприводимы (см. теорему 2, 1.2). В общем случае произвольного $A \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \overline{\chi_{D_i}(g)} \chi_{D_A \times D_k}(g) = (\chi_{D_i}, \chi_{D_A \times D_k})$, то есть соответствующий матричный элемент отличен от нуля, если представление $D_A \times D_k$ содержит неприводимое представление D_i . ■

Правила отбора: теорема Вигнера-Эккарта позволяет рассчитать интегралы с участием операторов различных физических величин. В частности, вероятность перехода под действием внешнего электромагнитного поля в первом приближении пропорциональна квадрату модуля дипольного момента. Оператор дипольного момента не является полносимметричным, поэтому интенсивности тех переходов, которым соответствуют ненулевые матричные элементы, будут отличны от нуля – подобные переходы называются *разрешёнными*. Переходы между состояниями, для которых матричный элемент оператора дипольного момента равен нулю, в этом приближении невозможны – их называют *запрещёнными по симметрии*. В реальном спектре наблюдаются как разрешённые, так и запрещённые переходы, однако сигналы последних очень слабы, поскольку соответствующие интенсивности определяются оператором квадрупольного момента, симметрия которого отлична от симметрии оператора дипольного момента.

5.4. Симметрия орбиталей и энергетических уровней

Правило непересечения: рассмотрим решение электронного уравнения Шредингера (2.2.10) $H_e \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}) = E_e(\mathbf{Q}) \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$ вариационным методом в ортонормированном базисе двух функций Φ_1, Φ_2 . Подстановка $\Phi = C_1(\mathbf{Q}) \Phi_1 + C_2(\mathbf{Q}) \Phi_2$ приводит к уравнению $H \mathbf{C} = E_e \mathbf{C}$, разрешимому в случае

$$\begin{aligned} \det\{H - E_e E\} = 0 &\Rightarrow \begin{vmatrix} H_{11} - E_e & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E_e \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow E_{e1,e2}(\mathbf{Q}) &= \frac{(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4 H_{12} H_{21}}}{2}, \end{aligned} \quad (5.4.1)$$

где $H_{ij} = \langle \Phi_i | H_e | \Phi_j \rangle$ – элементы матрицы гамильтониана в базисе функций Φ_1, Φ_2 . Пересечение поверхностей потенциальной энергии произойдёт в случае равенства нулю дис-

криминанта, то есть при той конфигурации ядер, для которой

$$\mathbb{H}_{11}(\mathbf{Q}) = \mathbb{H}_{22}(\mathbf{Q}) = 0, \quad \mathbb{H}_{12}(\mathbf{Q}) \mathbb{H}_{21}(\mathbf{Q}) = 0. \quad (5.4.2)$$

Конфигурация двухатомных молекул задаётся одним параметром – длиной связи, поэтому в общем случае уравнения (5.4.2) несовместны. Тем не менее, в некоторых случаях одно из условий может выполняться автоматически: например, если Φ_1 и Φ_2 преобразуются по различным неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы, то $\mathbb{H}_{12} = \mathbb{H}_{21} = 0$ (см. 5.3, теорема Вигнера-Эккарта). Таким образом, поверхности потенциальной энергии для состояний одного типа симметрии обычно не пересекаются, в то время как поверхности потенциальной энергии для состояний с различными типами симметрии могут пересекаться – *правило непересечения*.

Конфигурация многоатомных молекул описывается большим числом координат Q_1, \dots, Q_n , поэтому выполнение условий, аналогичных (5.4.2), обычно возможно. Однако при построении потенциальных кривых вдоль одной из координат вновь реализуется ситуация двухатомной молекулы, то есть кривые состояний с разной симметрией могут пересекаться, а кривые состояний с одинаковой симметрией обычно не пересекаются.

Сохранение орбитальной симметрии: на основании анализа стереохимии и величин энергий активации многих органических реакций было сформулировано эмпирическое *правило сохранения орбитальной симметрии* или *правило Вудворда-Хофмана* – одностадийные реакции (элементарные акты), в которых заполненные орбитали реагентов и продуктов полностью соответствуют друг другу по симметрии на протяжении всей реакции, протекают в заданном электронном состоянии легче, чем те одностадийные реакции, в которых такое соответствие нарушается. Другими словами, на протяжении всей реакции симметрия занятых орбиталей сохраняется. Отметим, что эта закономерность выполняется лишь для одностадийных (простых) реакций, то есть для отдельных элементарных стадий.

В наиболее грубом приближении, известном как *теория граничных орбиталей*, возможен анализ симметрии только граничных орбиталей, то есть *верхней занятой* (ВЗМО) и *нижней свободной* (НСМО) орбиталей реагентов. В этом случае должно наблюдаться соответствие по симметрии между ВЗМО одного из реагентов и НСМО другого (которая приведёт к заполненной орбитали продукта) – иначе говоря, между этими орбиталями не должно быть узловой плоскости. Например, циклизация двух молекул этилена в циклобутан при обычной, термической активации затруднена, поскольку симметрия ВЗМО одной молекулы этилена и НСМО другой различны (см. 3.5). Реакция будет проходить значительно легче при фотохимической активации, когда один из электронов возбудится на π^* -орбиталь, имеющую симметрию НСМО невозбуждённой молекулы этилена.

Правило Хунда: наконец, рассмотрим с точки зрения симметрии волновой функции один из принципов заполнения электронных оболочек атома. Известно эмпирическое *правило Хунда*, утверждающее, что основное состояние атома всегда имеет максимально возможную мультиплетность. Простое теоретическое объяснение этой закономерности может быть дано при рассмотрении симметрии волновой функции системы двух электронов, имеющих возможность находиться как в синглетном ($S = 0$), так и в триплетном ($S = 1$) состояниях. В синглетном состоянии спиновая составляющая волновой функции антисимметрична, поэтому пространственная составляющая должна быть симметричной для достижения антисимметричности полной волновой функции. В триплетном состоянии пространственная часть волновой функции антисимметрична. Заметим, что потенциал межэлектронного отталкивания имеет особенность в точке совмещения двух электронов ($\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$). С другой стороны, пространственная часть волновой функции синглетного состояния в этой точке произвольна, а пространственная часть волновой функции триплетного

состояния – обязательно равна нулю. По этой причине триплетное состояние имеет более низкую энергию.

5.5. Теория кристаллического поля

Рассмотрим задачу об электронном строении комплексов переходных металлов; расчёт электронной структуры таких соединений может быть проведён по одному из методов, описанных в главах 3 и 4. Тем не менее, иногда, для качественных и полуколичественных оценок, бывает полезен и другой – значительно более простой – подход, известный как *теория кристаллического поля*. Будем считать, что центральный атом металла попадает в поле лигандов, то есть испытывает воздействие некоторого потенциала (потенциала кристаллического поля), симметрия которого определяется симметрией расположения лигандов. Характер расщепления (снятия вырождения) d -орбиталей металла может быть определён с использованием теории групп.

Пусть атом имеет сферическую симметрию \mathbf{K}_h , тогда d -орбиталям соответствует пятимерное неприводимое представление Δ_g , характеры которого были определены в 5.2; G – точечная группа симметрии кристаллического поля. Функции, преобразующиеся по Δ_g осуществляют какое-то представление G . Разложение этого представления по неприводимым представлениям G определит расщепление d -орбиталей металла в кристаллическом поле. Рассмотрим этот подход на нескольких примерах.

1. \mathbf{O}_h . Используя (5.2.1) и (5.2.2), получим, что функции, преобразующиеся по Δ_g , задают представление группы \mathbf{O}_h с характерами:

$$\frac{\mathbf{O}_h \mid e \quad 6C_4 \quad 3C_2 \quad 8C_3 \quad 6C_2 \mid i \quad 6\sigma_d \quad 3\sigma_h \quad 8S_6 \quad 6S_4}{\mid 5 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1 \mid 5 \quad -1 \quad 1 \quad -1 \quad 1}$$

($\chi(e) = 5$, поскольку исходное представление \mathbf{K}_h пятимерно). Составляя скалярные произведения характеров этого представления с характерами неприводимых представлений \mathbf{O}_h (см. 5.2), находим, что в октаэдрическом поле представление распадается на $E_g + F_{2g}$; соответствующие орбитали обычно обозначают строчными буквами: t_{2g} и e_g . Такому расщеплению может быть дана и качественная трактовка: орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ в октаэдрическом поле направлены "на" лиганды, а потому имеют более высокую энергию, чем орбитали d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , направленные "между" лигандами.

2. \mathbf{T}_d . Аналогично получим представление \mathbf{T}_d :

$$\frac{\mathbf{T}_d \mid e \quad 8C_3 \quad 3C_2 \quad 6S_4 \quad 6\sigma_v}{\mid 5 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \quad -1}$$

Представление распадается в сумму $E + F_2$, то есть вновь, как и в октаэдрическом поле, происходит расщепление на трёхкратно и двухкратно вырожденные уровни, соответствующие d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}(e)$ орбиталям, направленным "между" лигандами (лежат ниже по энергии), и d_{xy} , d_{xz} , $d_{yz}(t_2)$ орбиталям, направленным "на" лиганды.

3. \mathbf{D}_{4h} – симметрия плоского квадрата.

$$\frac{\mathbf{D}_{4h} \mid e \quad 2C_4 \quad C_2 \quad 2C'_2 \quad 2C''_2 \mid i \quad 2S_4 \quad \sigma_h \quad 2\sigma_v \quad 2\sigma_d}{\mid 5 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \mid 5 \quad -1 \quad 1 \quad 1 \quad 1}$$

Представление распадается в сумму $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ – орбиталь d_{z^2} преобразуется по A_{1g} (симметрична относительно C_4), $d_{x^2-y^2}$ преобразуется по B_{1g} (симметрична относительно σ_v), d_{xy} – по B_{2g} (симметрична относительно σ_d), d_{xz} , d_{yz} – по E_g .

Заметим, что при полном заселении d -оболочки расщепление в кристаллическом поле сохранится, однако сохранится и полная энергия электронов d -уровня, что накладывает

ограничение на энергии орбиталей в кристаллическом поле. Например, если в октаэдрическом поле лигандов принять энергию нерасщеплённых орбиталей за 0, то $3E_{t_{2g}} = 2E_{e_g}$. Обычно полную величину расщепления ($E_{e_g} - E_{t_{2g}}$) обозначают через Δ_o ; тогда

$$E_{t_{2g}} = -\frac{2}{5}\Delta_o, \quad E_{e_g} = \frac{3}{5}\Delta_o.$$

Аналогичные рассуждения могут быть применены к полю любой симметрии; полученное соотношение энергий расщеплённых орбиталей известно как *теорема центра тяжести*. Количественные оценки величины расщеплений могут быть получены с использованием теории возмущений; в качестве величины возмущения выступает V – общий потенциал поля лигандов.

Наконец, рассмотрим заполнение электронами d -орбиталей, находящихся в кристаллическом поле. Если орбитали с наименьшей энергией наполовину заселены, то следующий d -электрон может либо занять ту же орбиталь, либо занять орбиталь, более высокую по энергии. В первом случае электроны "спариваются", то есть к орбитальной энергии добавляется энергия обменного взаимодействия (см. 3.1); во втором случае электрон занимает свободную орбиталь; таким образом, порядок заполнения орбиталей определяется соотношением обменной энергии K и величины расщепления, которая зависит, в первую очередь, от природы лиганда. Комплексы с высокой энергией расщепления называют *высокоспиновыми* (поскольку мультиплетность центрального атома в этом случае максимальна), а соответствующие лиганды – *лигандами сильного поля*; комплексы, в которых энергия расщепления меньше K , называют *низкоспиновыми*, а лиганды – *лигандами слабого поля*.

5.6. Теорема Яна-Теллера

Рассмотрим высокосимметричную ядерную конфигурацию \mathbf{Q}_0 ; состояние системы задано волновой функцией $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q})$, причём $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{Q}_0) = \Phi(\mathbf{r})$; выясним, как изменяется электронная конфигурация при изменении положения ядер на вектор $\delta \mathbf{Q}$. Для удобства записи положим $Q_0 = 0$, $\delta \mathbf{Q} = \mathbf{Q}$. Гамильтониан для конфигурации \mathbf{Q}_0 равен H_0 ; гамильтониан для смещённой конфигурации $H_0 + \Delta H$. Будем решать задачу методами теории возмущений, считая возмущением системы оператор ΔH .

Если состояние системы в конфигурации \mathbf{Q}_0 невырождено, то поправка первого порядка к энергии задана интегралом $\Delta E = \langle \Phi | \Delta H | \Phi \rangle$. Как показано в 5.3 (лемма и теорема Вигнера-Эккарта), полученный интеграл отличен от нуля только в том случае, когда представление $\Gamma = D_{\Phi}^* \times D_{\Delta H} \times D_{\Phi}$ содержит единичное. Представления D_{Φ} и D_{Φ}^* одномерны, поэтому их прямое произведение также одномерно; кроме этого, D_{Φ} неприводимо, то есть (см. теорему 2, 1.2)

$$\frac{1}{|G|} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\chi_{D_{\Phi}}(g)} \chi_{D_{\Phi}}(g) = (\chi_{D_{\Phi}}, \chi_{D_{\Phi}}) = 1.$$

С другой стороны,

$$(\chi_E, \chi_{D_{\Phi}^* \times D_{\Phi}}) = \frac{1}{|G|} \cdot \sum_{g \in G} \overline{\chi_{D_{\Phi}}(g)} \chi_{D_{\Phi}}(g) = 1,$$

то есть представление $D_{\Phi}^* \times D_{\Phi}$ является единичным. Таким образом, если $D_{\Delta H}$ неприводимо, то Γ содержит единичное представление только в том случае, когда $D_{\Delta H}$ является единичным (полносимметричным) представлением. Соответственно, понижение энергии системы возможно только при полносимметричном изменении конфигурации ядер, то есть сохранении точечной симметрии молекулы – в приближении первого порядка теории возмущений высокосимметричная ядерная конфигурация устойчива в невырожденном электронном состоянии.

Пусть теперь высокосимметричная конфигурация вырождена; например, двукратно (то есть преобразуется по представлению E -типа). Тогда конфигурации \mathbf{Q}_0 соответствуют волновые функции Φ_1, Φ_2 , а смещённой конфигурации – волновые функции

$$\Phi_i = \sum_j C_{ij} \Phi_j + \Delta \Phi_i \quad (i, j = 1, 2).$$

Поправки к энергии определяются вековым уравнением

$$\begin{vmatrix} \langle \Phi_1 | \Delta H | \Phi_1 \rangle - \Delta E & \langle \Phi_1 | \Delta H | \Phi_2 \rangle \\ \langle \Phi_2 | \Delta H | \Phi_1 \rangle & \langle \Phi_2 | \Delta H | \Phi_2 \rangle - \Delta E \end{vmatrix} = 0,$$

то есть в общем случае ΔE_i зависят от интегралов $\langle \Phi_i | \Delta H | \Phi_j \rangle$. $D_{\Phi}^* \times D_{\Phi}$ четырёхмерно и содержит неполносимметричные представления. Непосредственной проверкой Ян и Теллер убедились в том, что для всех точечных групп симметрии, встречающихся в молекулах и кристаллах, существует неполносимметричное $D_{\Delta H}$, приводящее к отличным от нуля матричным элементам $\langle \Phi_i | \Delta H | \Phi_j \rangle$. Таким образом, при наличии вырождения рядом с высокосимметричной конфигурацией будет находиться несколько минимумов (их число равно кратности вырождения, поскольку если $\langle \Phi_i | \Delta H | \Phi_j \rangle \neq 0$, то и $\langle \Phi_j | \Delta H | \Phi_i \rangle \neq 0$). Соответствующий эффект называется *эффектом Яна-Теллера первого порядка* (поскольку рассматриваются поправки теории возмущений первого порядка), а утверждение (вырожденное электронное состояние молекулы, имеющей высокосимметричную конфигурацию ядер, неустойчиво по сравнению с невырожденным состоянием низкосимметричной конфигурации) – *теоремой Яна-Теллера*.

Заметим, что рассмотрение поправок теории возмущений более высокого порядка приводит к несколько иным результатам: в частности, даже для невырожденного электронного состояния высокосимметричная конфигурация ядер может оказаться менее устойчивой, чем низкосимметричная. Подобный эффект получил название *эффекта Яна-Теллера второго порядка*. Также необходимо иметь в виду, что схожее изменение геометрии может происходить в том случае, когда два уровня близки по энергии, но не совпадают – это так называемый *псевдоэффект Яна-Теллера*, отличить который от самого эффекта Яна-Теллера порой крайне сложно. Наконец, необходимо иметь в виду, что симметрия системы соответствует только геометрическому расположению ядер, в то время как электронные оболочки этих ядер (в частности, эффективный заряд остова) могут иметь более низкую симметрию. Эта ситуация приводит к понижению реальной симметрии системы, что может вызвать как усиление, так и нейтрализацию эффекта Яна-Теллера.

Предметный указатель

- CC, 33
- CCSD, 33
- CI, 32
- CNDO, 34
- DODS, 26
- FOCI, 32
- GGA, 46
- GTO, 29
- INDO, 35
- LDA, 43
- LSDA, 44
- MC SCF, 32
- MNDO, 35
- NBO, 21
- RHF, 26
- SCF, 25
- SIC, 44
- STO, 29
- UHF, 26
- $X\alpha$ метод, 44
- ZDO, 34
- Адиабатическое приближение, 15
 - первого порядка, 15
 - уточнение неадиабатических эффектов, 15
- Альтернантные системы, 36
- Бернсайда теорема, 6
- Боголюбова уравнения, 21
- Борна-Оппенгеймера приближение, 15
 - грубое, 15
- ВЗМО, 54
- Валентное приближение, 33
- Вигнера теорема, 5
- Вигнера-Эккарта теорема, 53
- Вириала теорема, 22
- Волновая функция
 - одноэлектронная, 16
- Вудворда-Хофмана правило, 54
- Гауссова типа орбитали, 29
- Гельмана-Фейнмана теорема, 22
- Гомоморфизм, 2
- Градиентное приближение обобщённое, 46
- Граничных орбиталей теория, 54
- Группа, 2
- Диффузные орбитали, 29
- Канонические орбитали, 25
- Комплексы
 - высокоспиновые, 56
 - низкоспиновые, 56
- Кона-Шэма
 - принцип, 42
- Конфигурационного взаимодействия
 - метод, 32
 - первого порядка, 32
- Корреляции энергия, 26
- Корреляционная функция парная, 45
- Кулоновский оператор, 25
- Купманса теорема, 28
- Лиганды
 - сильного поля, 56
 - слабого поля, 56
- Локальной плотности приближение, 43
 - спин-поляризованный случай, 44
- МО ЛКАО, 28
- Матрица плотности
 - второго порядка, 21
 - первого порядка, 21
- Машке теорема, 3
- Молекулярная орбиталь, 29
- НСМО, 54
- Натуральные орбитали, 21
- Натуральные связевые орбитали, 21
- Непересечения правило, 54
- Нулевое дифференциальное перекрывание, 34
- Обменно-корреляционный потенциал, 42
- Обменный оператор, 25
- Одноэлектронное приближение, 24
- Орбиталь, 16
- Ось симметрии
 - главная, 47
 - зеркально-поворотная, 48
 - инверсионная, 48
 - порядок, 47
- Параметризация расчёта, 33
- Переход
 - запрещённый по симметрии, 53
 - разрешённый по симметрии, 53
- Поверхность потенциальной энергии, 15
- Подпредставление, 2
- Подпространство
 - инвариантное относительно группы, 2
 - проектор, 7
- Полуэмпирические методы, 33

- Поляризациянные орбитали, 29
- Порядок связи, 30
 - матрица, 30
- Потенциал ионизации
 - адиабатический, 28
 - вертикальный, 28
- Правила отбора, 53
- Правило непересечения, 54
- Представление, 2
 - вполне приводимое, 3
 - квадрат
 - антисимметризованный, 8
 - симметризованный, 8
 - неприводимое, 3
 - нечётное, 49
 - приводимое, 3
 - пространство, 2
 - размерность, 2
 - регулярное, 3
 - степень, 2
 - унитарное, 2
 - чётное, 49
- Представления
 - изоморфные, 2
 - подобные, 2
 - точечных групп симметрии, обозначения, 49
 - эквивалентные, 2
- Пренебрежение дифференциальным
 - перекрыванием
 - модифицированное, 35
 - полное, 34
 - частичное, 35
- Прямая сумма представлений, 2
- Прямое произведение
 - групп, 9
 - представлений, 8
- Рутана уравнение, 29
- Самосогласованного поля метод, 25
 - многоконфигурационный, 32
- Связанных кластеров метод, 33
- Симметрия, 47
- Слэтера определитель, 16
 - возбуждённый, 16
- Слэтера правила, 17
- Слэтеровского типа орбитали, 29
- Сохранения орбитальной симметрии правило, 54
- Спин-орбиталь, 19
- Спиновая функция, 19
- Тензорное произведение
 - линейных пространств, 8
 - матриц, 8
 - представлений, 9
- Терм молекулы, 15
- Томаса-Ферми метод, 40
- Томаса-Ферми-Дирака метод, 41
- Точечная симметрия
 - группы, 48
 - таблицы характеров, 49
 - операции симметрии, 47
- Фейнмана теорема электростатическая, 23
- Фока оператор, 25
- Функция на группе, 4
 - скалярное произведение, 4
 - центральная, 4
- Характер представления
 - соотношения ортогональности, 5
- Хартри метод, 25
- Хартри-Фока
 - метод
 - неограниченный, 26
 - ограниченный, 26
 - спин-расширенный, 26
 - спин-спроектированный, 26
 - уравнения, 25
- Хартри-Фока-Рутана метод, 28
- Хартри-Фока-Слэтера метод, 44
- Хоэнберга-Кона
 - вариационный принцип, 37
 - теорема, 37
- Хунда правило, 55
- Хюккеля метод
 - простой, 35
 - расширенный, 36
- Центра тяжести теорема, 56
- Шура лемма
 - вторая, 3
 - первая, 3
- Эккарта условия, 13
- Эккарта-Сейвица условия, 13
- Якоби переменные, 11
- Яна-Теллера
 - псевдоэффект, 57
 - теорема, 57
 - эффект
 - второго порядка, 57
 - первого порядка, 57
- Заряд в приближении МО ЛКАО, 30
- Заселённости по Малликену, 21