

УДК 547.121.2

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ГРУПП В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

*И. Г. Каплан*

Дан обзор теоретико-групповых методов, применяемых в квантовой химии. Подробно рассмотрен метод построения базисных функций неприводимых представлений конечных групп с помощью проекционных операторов. Особое внимание уделяется применению теории групп перестановок для построения собственных функций оператора квадрата полного спина  $\hat{S}^2$  и получению замкнутых формул для матричных элементов гамильтониана в состоянии с определенным значением  $S$ . Изложен метод нахождения разрешенных молекулярных состояний и порядков секулярных уравнений, возникающих в вариационных квантовохимических расчетах. Обсуждается применение математического аппарата непрерывных групп в квантовохимических расчетах.

Библиография — 60 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1027
II. Группы симметрии уравнения Шредингера. Построение базисных функций неприводимых представлений	1029
III. Перестановочная симметрия	1032
IV. Построение антисимметричных волновых функций, являющихся собственными функциями $\hat{S}^2$ . «Квантовая химия без спина»	1034
V. Квазидиагонализация секулярного уравнения. Нахождение разрешенных молекулярных мультиплетов	1038
VI. Вычисление матричных элементов гамильтониана в состоянии с определенным полным спином	1042
VII. Спин-спроектированные уравнения самосогласованного поля	1046
VIII. Использование аппарата непрерывных групп в квантовохимических расчетах	1050

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Методы теории групп в настоящее время широко применяются в химии. В основе применения абстрактного аппарата теории групп к конкретным вопросам строения молекул лежат свойства симметрии исследуемых объектов. Можно выделить два типа симметрии: а) симметрия относительно пространственных преобразований, б) симметрия относительно перестановок тождественных частиц. Оба эти типа симметрии вытекают из свойств уравнения Шредингера для многоэлектронных систем.

Помимо симметрии относительно преобразований координат реального трехмерного пространства для ряда задач уравнение Шредингера может обладать симметрией относительно преобразования переменных в некотором фиктивном  $n$ -мерном пространстве. В таких случаях говорят о скрытой или динамической симметрии. Хорошим изученным примером такой симметрии является открытая Фоком симметрия записанного в импульсном представлении уравнения Шредингера для атома водорода в четырехмерном пространстве динамических переменных.

Многие привычные понятия, используемые в квантовой химии, основаны на теоретико-групповых свойствах многоэлектронных систем. Так, принцип Паули связан с запретом для многоэлектронных систем всех неприводимых представлений группы перестановок электронов, кроме антисимметричного. Сохранение во времени различных величин, характеризующих состояние молекулы, таких, как спин, импульс и орбитальный момент изолированной молекулы, связано с тем, что эти величины характеризуют неприводимые представления групп, операции которых оставляют инвариантным гамильтониан системы.

Привлечение аппарата теории групп дает возможность качественно выяснить ряд свойств рассматриваемых систем, не прибегая к численным расчетам: например, определить степень вырождения и симметрию разрешенных состояний, вероятность квантовых переходов (правила отбора). В то же время теория групп существенно упрощает и количественный расчет, поскольку позволяет получить эффективные расчетные формулы для матричных элементов искомых физических величин.

В настоящем обзоре уделено внимание обоим аспектам применения аппарата теории групп. Подробно рассмотрено построение базисных функций неприводимых представлений с помощью операторов проектирования. Такая методика позволяет полностью стандартизировать эту процедуру и не требует решения систем уравнений, либо привлечения интуитивных соображений для выбора независимых функций, как это еще часто предлагается во многих квантовохимических руководствах.

Особое внимание уделено в данном обзоре построению собственных функций оператора квадрата полного спина  $\hat{S}^2$ . В случае сохранения спина антисимметричная полная волновая функция, являющаяся собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ , может быть представлена в виде линейной комбинации произведений координатной и спиновой функций, преобразующихся по сопряженным неприводимым представлениям группы перестановок. В результате удастся развить эффективные методы классификации молекулярных состояний, получающихся при конкретном квантовохимическом расчете, т. е. найти разрешенные типы точечной симметрии и отвечающие им значения электронного спина (см. гл. V). Секулярное уравнение вариационной задачи разбивается на секулярные уравнения для каждого молекулярного мультиплета.

Для расчета свойств молекулы, не зависящих от спиновых взаимодействий, достаточно знать только координатную волновую функцию, перестановочная симметрия которой однозначно связана со значением полного электронного спина. Такой подход был предложен автором данного обзора<sup>1-3</sup> (метод координатных волновых функций) и независимо Матсеном<sup>4,5</sup> (*spin-free quantum chemistry*). Использование координатных волновых функций вместо детерминантов Слейтера позволяет получить замкнутые формулы для матричных элементов гамильтониана в состояниях с определенным значением спина  $S$ . В главе VI данного обзора приведены такие выражения в случае конфигурации неортогональных орбиталей. Формулы для конфигураций ортогональных орбиталей получаются как частные случаи общих формул. Эти формулы используются далее (гл. VII) для вывода спин-спроектированных уравнений самосогласованного поля в случае произвольной молекулярной конфигурации, содержащей как закрытые, так и открытые оболочки.

В последние годы в квантовой химии помимо традиционных точечных групп, а также группы перестановок, получили применение унитарные группы<sup>6-9</sup>. В заключительном разделе данного обзора излагается подход к расчету многоэлектронных систем, основанный на применении аппарата унитарных групп, и обсуждаются его возможности.

## II. ГРУППЫ СИММЕТРИИ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА. ПОСТРОЕНИЕ БАЗИСНЫХ ФУНКЦИЙ НЕПРИВОДИМЫХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ

В основе всех применений теории групп в квантовой механике лежит результат, полученный Вигнером в 1927 г.<sup>10</sup> и называемый часто теоремой Вигнера, а именно: волновые функции, принадлежащие к одному уровню энергии, преобразуются по представлению группы симметрии уравнения Шредингера, т. е. по представлению группы, операции которой оставляют уравнение Шредингера инвариантным.

Уравнение Шредингера изолированной квантовомеханической системы инвариантно относительно операций следующих групп:

а) группы перемещений в пространстве системы как целого; неприводимые представления этой группы характеризуются значением импульса системы,

б) группы ортогональных преобразований в трехмерном пространстве, состоящей из поворотов вокруг любой оси, проходящей через центр тяжести системы, выбранный за начало координат, и инверсии относительно начала координат; неприводимые представления этой группы характеризуются значениями момента количества движения системы и четностью базисных функций,

в) группы перестановок тождественных частиц; о характеристике неприводимых представлений группы перестановок речь пойдет ниже.

Если система помещена во внешнее потенциальное поле, то группами симметрии уравнения Шредингера являются:

а) группа симметрии внешнего поля,

б) группа перестановок тождественных частиц.

В адиабатическом приближении движение электронов в молекуле можно рассматривать происходящим во внешнем поле неподвижных ядер, расположенных в положениях равновесия\*. Потенциальное поле в этом случае обладает симметрией точечной группы молекулы. Следовательно, согласно теореме Вигнера, электронные волновые функции молекулы, принадлежащие к одному уровню энергии, должны преобразовываться по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы и группы перестановок электронов. Однако, если в отношении возможных неприводимых представлений точечной группы никаких запретов нет, то из неприводимых представлений группы перестановок электронов осуществляется только антисимметричное. Последнее ограничение принято называть принципом Паули.

Для того чтобы найти базисную функцию представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  некоторой конечной группы  $G$  порядка  $g$  достаточно подействовать оператором

$$\varepsilon_{ik}^{(\alpha)} = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \quad (1)$$

на произвольную функцию  $\psi_0$ ,

$$\psi_{ik}^{(\alpha)} = \varepsilon_{ik}^{(\alpha)} \psi_0 = \frac{f_{\alpha}}{g} \sum_R \Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)^* R \psi_0. \quad (2)$$

\* В вырожденном электронном состоянии адиабатическое приближение становится неприменимым. Симметричные расположения ядер теперь не отвечают минимуму энергии (теорема Яна — Теллера). Вследствие электронно-колебательного взаимодействия вместо одного минимума при симметричной конфигурации ядер появляется несколько минимумов при несимметричных конфигурациях ядер. Потенциальная поверхность становится многолистной, ядра совершают сложное движение вдоль этой поверхности (подробнее см.<sup>11-13</sup>).

В формуле (2) через  $\Gamma_{ik}^{(\alpha)}(R)$  обозначен элемент матрицы представления  $\Gamma^{(\alpha)}(R)$ , отвечающей операции  $R \in G$ ; суммирование проводится по всем элементам  $R$  группы;  $f_\alpha$  — размерность представления.

Легко показать<sup>14</sup>, что для произвольной операции  $Q \in G$

$$Q\psi_{ik}^{(\alpha)} = \sum_l \Gamma_{il}^{(\alpha)}(Q^{-1})^* \psi_{lk}^{(\alpha)}. \quad (3)$$

Для унитарных представлений

$$Q\psi_{ik}^{(\alpha)} = \sum_l \Gamma_{li}^{(\alpha)}(Q) \psi_{lk}^{(\alpha)}, \quad (4)$$

т. е. функции  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  преобразуются под действием операций группы по  $i$ -му столбцу неприводимого представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ , а совокупность  $f_\alpha$  функции  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  с фиксированным индексом  $k$  образует базис неприводимого представления  $\Gamma^{(\alpha)}$ . Таким способом, меняя значения индекса  $k$ , можно образовать  $f_\alpha$  независимых базисов. Последнее осуществляется, если  $\psi_0$  не обладает свойствами симметрии по отношению к операциям группы  $G$ . В противном случае результат действия на нее оператора  $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$  может давать нуль. Оператор  $\epsilon_{ii}^{(\alpha)}$  переводит функцию  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  в себя саму. Операторы, обладающие этим свойством, называются операторами проектирования. Для них справедливо операторное равенство

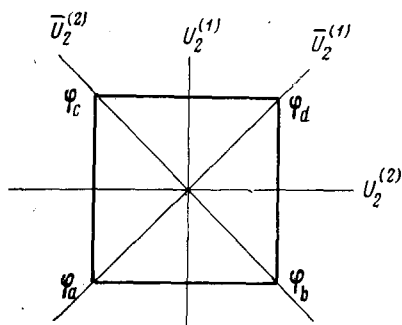
$$\epsilon_{ii}^{(\alpha)} \epsilon_{ii}^{(\alpha)} = \epsilon_{ii}^{(\alpha)}. \quad (5)$$

Отметим, что принятая обычно в квантовой химии процедура построения базисов неприводимых представлений с помощью характеров<sup>15, 16</sup> не позволяет различать базисные функции в случае кратных неприводимых представлений. В книге Эйринга, Уолтера, Кимбалла<sup>15</sup> для выделения независимых базисных функций предлагается решать систему уравнений. Стрейтвизер<sup>16</sup> пишет о необходимости использовать интуицию для решения этой задачи. Между тем метод, использующий проектирующие операторы (1), позволяет полностью стандартизировать процедуру нахождения базисов неприводимых представлений и не требует никакой интуиции.

Результат действия операции  $R$  на исходный несимметризованный базис находится из простых геометрических соображений. При этом исходный базис разбивается на отдельные наборы, таким образом, что функции, принадлежащие одному и тому же набору, при действии операций группы  $G$  преобразуются только друг через друга. Каждый из таких наборов индуцирует представление группы  $G$ . Эти представления очевидно не могут быть шире, чем регулярное, и, следовательно, содержат неприводимое представление  $\Gamma^{(\alpha)}$  не большее число раз, чем его размерность  $f_\alpha$ . Это обстоятельство и делает однозначной процедуру построения базиса с помощью операторов  $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$ , поскольку имеется  $f_\alpha$  независимых наборов операторов  $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$  различающихся значением индекса  $k$ . Матрицы неприводимых представлений всех точечных групп и групп перестановок  $\pi_3$ — $\pi_6$ , которые необходимы для того, чтобы использовать формулу (2) в конкретных расчетах, приведены в книге автора данного обзора<sup>14</sup>, там же разобраны примеры построения базисных функций.

Рассмотрим процедуру построения базисных функций, основанную на методе проектирующих операторов, на простом примере системы четырех эквивалентных атомов, расположенных в вершинах квадрата  $a, b$ ,

$c, d$ . Предположим, что на каждом атоме задана орбиталь одного и того же типа:



Данная атомная конфигурация инвариантна относительно операций точечной группы  $D_4$ . Четыре орбитали  $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c, \varphi_d$  образуют базис четырехмерного приводимого представления  $\Gamma$  группы  $D_4$ . Характеры  $\chi^\Gamma(R)$  этого представления равны числу орбиталей, остающихся инвариантными при действии на них соответствующей операции  $R$  группы  $D_4$ :

$R$	$E$	$C_2$	$2C_4$	$2U_2$	$2\bar{U}_2$
$\chi^\Gamma(R)$	4	0	0	0	2

Разложение представления  $\Gamma$  на неприводимые представления группы  $D_4$  легко осуществляется с помощью таблиц характеров неприводимых представлений  $\Gamma^{(\alpha)}$  группы  $D_4$ . Согласно теории представлений, кратность вхождения представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  в разложение представления  $\Gamma$  определяется по следующей формуле:

$$a^{(\alpha)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^\Gamma(R) \chi^{(\alpha)}(R)^*. \quad (6)$$

В результате находим, что \*

$$\Gamma = A_1 + B_2 + E. \quad (7)$$

Построение базисных функций неприводимых представлений, входящих в разложение (7), осуществляется действием соответствующих операторов  $\varepsilon_{ik}^{(\alpha)}$  (1) на любую из орбиталей. Выберем для определенности орбиталь  $\varphi_a$ . Приведем орбитали, в которые переходит орбиталь  $\varphi_a$  при действии восьми операций группы  $D_4$ :

$R$	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$U_2^{(1)}$	$U_2^{(2)}$	$\bar{U}_2^{(2)}$	$\bar{U}_2^{(1)}$
$R\varphi_a$	$\varphi_a$	$\varphi_b$	$\varphi_d$	$\varphi_c$	$\varphi_b$	$\varphi_c$	$\varphi_a$	$\varphi_d$

Для построения базисных функций одномерных представлений  $A_1, B_2$  достаточно таблицы характеров. Для построения базиса двумерного неприводимого представления  $E$  необходимо знать его матричные элементы. Ниже приведены матричные элементы для неприводимых пред-

\* Точка над знаком равенства означает, что это не буквальное алгебраическое равенство; представления, входящие в правую часть (7), содержатся в представлении  $\Gamma$ .

ставления группы  $D_4$ :

	$E$	$C_4$	$C_2$	$C_4^3$	$U_2^{(1)}$	$U_2^{(2)}$	$\bar{U}_2^{(1)}$	$\bar{U}_2^{(2)}$
$A_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$B_2$	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
$E$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & \\ & 1 \end{pmatrix}$

Так как каждое представление  $\Gamma^{(\alpha)}$  входит в разложение (7) по одному разу, то в данном примере кратные представления не появляются. Для построения базиса представления  $E$  достаточно использовать любой из двух наборов проектирующих операторов:  $(\varepsilon_{11}^E, \varepsilon_{21}^E)$  или  $(\varepsilon_{12}^E, \varepsilon_{22}^E)$ . В результате получаем следующие нормированные функции:

$$\sigma^{A_1} = \frac{1}{2} (\varphi_a + \varphi_b + \varphi_c + \varphi_d),$$

$$\sigma^{B_2} = \frac{1}{2} (\varphi_a - \varphi_b - \varphi_c + \varphi_d),$$

$$\begin{cases} \sigma_1^E = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a - \varphi_d), \\ \sigma_2^E = \frac{1}{\sqrt{2}} (-\varphi_b + \varphi_c). \end{cases}$$

В связи с важностью перестановочной симметрии в квантовой теории многоэлектронных систем рассмотрим ее отдельно.

### III. ПЕРЕСТАНОВОЧНАЯ СИММЕТРИЯ

В теории группы перестановок <sup>15, 17, 18</sup> доказывается, что каждому неприводимому представлению группы перестановок  $N$  объектов, обозначаемой  $\pi_N$ , может быть сопоставлено одно из разбиений числа  $N$  на целые положительные слагаемые (*partition numbers*). Эти слагаемые располагают в невозрастающем порядке:

$$\lambda^{(1)} + \lambda^{(2)} + \dots + \lambda^{(m)} = N, \quad \lambda^{(1)} \geq \lambda^{(2)} \geq \dots \geq \lambda^{(m)}. \quad (8)$$

Количество неэквивалентных неприводимых представлений группы  $\pi_N$  равно числу таких разбиений. Так, например, для  $N=3$  имеются три разбиения:

$$3, 2+1, 1+1+1. \quad (9)$$

Наглядным изображением разбиений (8), (9) являются так называемые схемы Юнга, в которых каждому числу  $\lambda^{(i)}$  сопоставляется строка с числом клеток, равным  $\lambda^{(i)}$ . Так, для  $N=3$  в соответствии с (9) возможны три схемы Юнга:



Схемы Юнга будем в дальнейшем обозначать символом  $[\lambda] \equiv [\lambda^{(1)} \lambda^{(2)} \dots \lambda^{(m)}]$ ; наличие нескольких одинаковых по величине строк  $\lambda^{(i)}$  для крат-

кости будет отмечаться в виде степени при  $\lambda^{(i)}$ . Так, схемы Юнга, изображенные выше, обозначаются следующим образом: [3], [21], [1<sup>3</sup>].

Схемы Юнга характеризуют симметрию базисных функций относительно перестановки аргументов. Схеме Юнга, состоящей из одной строки, соответствует функция, симметричная по всем своим аргументам; схеме Юнга, состоящей из одного столбца, соответствует функция, антисимметричная по всем аргументам. Все остальные схемы Юнга характеризуют промежуточные типы симметрии. Существуют правила, позволяющие находить матрицы неприводимых представлений группы  $\pi_N$  только по схемам Юнга. Эти правила особенно просты в случае так называемого стандартного ортогонального представления\* (представление Юнга — Яманути<sup>14, 17</sup>). Приведем матрицы стандартного представления для  $N=3$ . В данном случае существуют три неприводимых представления, два из них одномерны;  $\Gamma^{[31]}(P)=1$ , а  $\Gamma^{[1^3]}(P)=(-1)^p$ , где  $p$  — четность перестановки. Представление  $\Gamma^{[21]}$  двумерно и дается следующими матрицами:

$$\begin{matrix} & 1 & P_{12} & P_{23} & P_{13} & P_{123} & P_{132} \\ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1 & \\ & -1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Базисные функции неприводимых представлений  $\Gamma^{[\lambda]}$  находятся действием операторов проектирования (1) на несимметризованную функцию  $\Phi_0$ , которая может быть взята в виде произведения орбиталей, геминалей, либо в любом другом кластерном виде. В случае группы перестановок вместо оператора (1) удобнее использовать так называемый оператор Юнга\*\*

$$\omega_{rl}^{[\lambda]} = \sqrt{\frac{f_\lambda}{N!}} \sum_P \Gamma_{rl}^{[\lambda]}(P) P, \quad (11)$$

где  $f_\lambda$  — размерность представления  $\Gamma^{[\lambda]}$ . Правая часть формулы (11) отличается от правой части формулы (1) множителем, который выбран таким образом, чтобы действие  $\omega_{rl}^{[\lambda]}$  на ортонормированное произведение  $\Phi_0$  одночастичных функций давало нормированную функцию.

Для представлений, характеризуемых однострочной  $[N]$  либо однострочной  $[1^N]$  схемами Юнга, оператор (11) является обычным оператором симметризации либо антисимметризации:

$$\omega^{[N]} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P P, \quad (12)$$

$$\omega^{[1^N]} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^p P. \quad (13)$$

Найдем базисные функции

$$\Phi_{rl}^{[\lambda]} = \omega_{rl}^{[\lambda]} \Phi_0 = \sqrt{\frac{f_\lambda}{N!}} \sum_P \Gamma_{rl}^{[\lambda]}(P) P \Phi_0 \quad (14)$$

для неприводимых представлений группы  $\pi_3$  в случае, когда  $\Phi_0$  является

\* Матрицы ортогонального представления удовлетворяют условию:

$$\Gamma_{rl}(P^{-1}) = \Gamma_{tr}(P) \quad (10)$$

\*\* Оператор (11) не нужно путать с оператором симметризации по строкам и антисимметризации по столбцам схемы Юнга, который также часто называют оператором Юнга<sup>17, 18</sup>.

произведением орбиталей. Для представления  $\Gamma^{[21]}$  можно построить два независимых базисных набора. Это объясняется тем, что 3! функций  $P\Phi_0$  образуют в данном случае базис регулярного представления группы  $\pi_3$ , в разложении же регулярного представления каждое неприводимое представление содержится столько раз, какова его размерность. Используя явный вид матричных элементов  $\Gamma_{ii}^{[21]}$ , получим:

$$\begin{aligned} \Phi^{[3]} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \varphi_c(3) + \\ &+ \varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) + \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) + \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \} \\ \Phi^{[1^3]} &= \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) - \varphi_a(2) \varphi_b(1) \varphi_c(3) - \\ &- \varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) - \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) + \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \}, \\ \left\{ \begin{aligned} \Phi_{11}^{[21]} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \{ 2\varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) + 2\varphi_a(2) \varphi_b(1) \varphi_c(3) - \\ &- \varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) - \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) - \\ &- \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) - \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \} \\ \Phi_{21}^{[21]} &= \frac{1}{2} \{ -\varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) + \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) - \\ &- \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) + \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \}, \\ \left\{ \begin{aligned} \Phi_{12}^{[21]} &= \frac{1}{2} \{ -\varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) + \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) + \\ &+ \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) - \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \} \\ \Phi_{22}^{[21]} &= \frac{1}{\sqrt{12}} \{ 2\varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) - 2\varphi_a(2) \varphi_b(1) \varphi_c(3) + \\ &+ \varphi_a(3) \varphi_b(2) \varphi_c(1) + \varphi_a(1) \varphi_b(3) \varphi_c(2) - \\ &- \varphi_a(2) \varphi_b(3) \varphi_c(1) - \varphi_a(3) \varphi_b(1) \varphi_c(2) \}. \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

#### IV. ПОСТРОЕНИЕ АНТИСИММЕТРИЧНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ СОБСТВЕННЫМИ ФУНКЦИЯМИ $\hat{S}^2$ . «КВАНТОВАЯ ХИМИЯ БЕЗ СПИНА»

Хотя введение понятия спина позволило объяснить химическую связь, непосредственного участия в образовании химической связи спины электронов не принимают; взаимодействия, обуславливающие химическую связь, имеют чисто электростатическую природу. Координатные и спиновые переменные в электронной волновой функции разделяются, и она может быть представлена в виде произведения координатной волновой функции на спиновую. Зависимость энергии системы электронов от значения их суммарного спина  $S$  обусловлена существованием однозначного соответствия между перестановочной симметрией координатной волновой функции и значением спина  $S$ .

Электронная волновая функция молекулы должна удовлетворять трем условиям симметрии:

- 1) принципу запрета, т. е. должна быть антисимметричной относительно перестановок электронов;
- 2) должна принадлежать к одному из неприводимых представлений группы вращений в спиновом пространстве, т. е. быть собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ ;



3) должна принадлежать одному из неприводимых представлений  $\Gamma^\alpha$  точечной группы симметрии молекулы.

Состояния молекулы, характеризующиеся определенными  $S$  и  $\Gamma^{(\alpha)}$ , принято называть электронными молекулярными мультиплетами и обозначать  $^{2S+1}\Gamma^{(\alpha)}$ .

Для того, чтобы найти функцию, удовлетворяющую третьему условию, достаточно воспользоваться оператором  $\varepsilon_{ik}^{(\alpha)}$ , определяемым формулой (1). Для того чтобы выполнялись первые два условия, вместо громоздкой процедуры построения соответствующих линейных комбинаций детерминантов Слейтера удобно использовать аппарат группы перестановок. Представление полной волновой функции в виде произведения координатной и спиновой волновых функций, симметризованных по неприводимым представлениям  $\Gamma^{[\lambda]}$  группы перестановок, позволяет автоматически удовлетворить первым двумя условиями. Для этого координатная и спиновая схемы Юнга должны быть дуальны друг другу, т. е. получаться одна из другой заменой строк столбцами. Представление  $\Gamma^{[\tilde{\lambda}]}$  ( $[\tilde{\lambda}]$  — схема Юнга, дуальная схеме  $[\lambda]$ ) сопряженно по отношению к представлению  $\Gamma^{[\lambda]}$ , что означает, что их матричные элементы связаны соотношением

$$\Gamma_{rr}^{[\tilde{\lambda}]}(P) = (-1)^P \Gamma_{rr}^{[\lambda]}(P), \quad (15)$$

где  $P$  — четность перестановки  $P$ .

Покажем, что функция

$$\Psi^{[\lambda^N]} = \frac{1}{V\tilde{f}_\lambda} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]} \Omega_r^{[\tilde{\lambda}]}, \quad (16)$$

где  $\Phi_r^{[\lambda]}$  — многоэлектронная координатная, а  $\Omega_r^{[\tilde{\lambda}]}$  — спиновая функция, антисимметрична относительно одновременной перестановки пространственных и спиновых переменных. Подействуем на (16) произвольной перестановкой  $P \in \pi_N$ . Из формулы (4) следует, что

$$P\Psi^{[\lambda^N]} = \frac{1}{V\tilde{f}_\lambda} \sum_{u,v} \sum_r \Gamma_{ur}^{[\lambda]}(P) \Gamma_{vr}^{[\tilde{\lambda}]}(P) \Phi_u^{[\lambda]} \Omega_v^{[\tilde{\lambda}]}. \quad (17)$$

Учитывая определение сопряженного представления (15) и свойства ортогональности матриц представления  $\Gamma^{[\lambda]}$ , получим

$$\begin{aligned} P\Psi^{[\lambda^N]} &= \frac{1}{V\tilde{f}_\lambda} \sum_{u,v} \left[ \sum_r \Gamma_{ur}^{[\lambda]}(P) \Gamma_{vr}^{[\lambda]}(P) \right] (-1)^P \Phi_u^{[\lambda]} \Omega_v^{[\tilde{\lambda}]} = \\ &= \frac{1}{V\tilde{f}_\lambda} \sum_u (-1)^P \Phi_u^{[\lambda]} \Omega_u^{[\tilde{\lambda}]} = (-1)^P \Psi^{[\lambda^N]}, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Построение симметризованной координатной функции  $\Phi_r^{[\lambda]}$  осуществляется, как описано в предыдущем разделе, с помощью операторов Юнга. При этом для несимметризованной функции  $\Phi_0$ , состоящей из произведения  $N$  разных орбиталей, можно получить  $f_\lambda^2$  независимых функций  $\Phi_{rt}^{[\lambda]}$ , распадающихся на  $f_\lambda$  базисных наборов, которым соответствуют различные значения индекса  $t$ .

Аналогично спинная функция  $\Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N}^{[\tilde{\lambda}]}$  получается действием оператора Юнга  $\omega_{\tilde{r} \tilde{t}}^{[\tilde{\lambda}]}$  на произведение одноэлектронных двухкомпонентных спинных функций  $\chi_{\sigma}$ , являющихся спинорами<sup>19</sup>:

$$\Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N} = \chi_{\sigma_1}(1) \chi_{\sigma_2}(2) \dots \chi_{\sigma_N}(N). \quad (18)$$

Совокупность  $2^N$  величин  $\Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N}$  образует тензор  $N$ -го ранга в двухмерном спинорном пространстве. При поворотах системы координат на компонентах (18) индуцируется  $2^N$ -мерное представление группы вращений. Оно разбивается на неприводимые части в результате действия операторов Юнга на функции (18) (см. раздел 4 — 2 в<sup>14</sup>). Получающиеся при этом спинные функции

$$\Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N}^{[\tilde{\lambda}]} = \omega_{\tilde{r} \tilde{t}}^{[\tilde{\lambda}]} \Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \quad (19)$$

при фиксированном наборе  $\sigma_1 \dots \sigma_N$  преобразуются по неприводимому представлению группы перестановок  $\Gamma^{[\tilde{\lambda}]}$ , а при фиксированном  $\tilde{r}$  — по неприводимому представлению  $D^{(s)}$  группы трехмерных вращений, т. е. число независимых функций (19) с фиксированным  $\tilde{r}$  равно  $2S+1$  (этим объясняется отсутствие индекса  $\tilde{t}$  в левой части формулы (19); для того чтобы найти один из  $f_{\lambda}$  базисных наборов, соответствующих представлению  $D^s$ , достаточно выбрать любое фиксированное  $\tilde{t}$ , при котором действие  $\omega^{[\tilde{\lambda}]}$  на  $\Omega_{\sigma_1 \dots \sigma_N}$  не дает нуля).

Спинные переменные для электрона могут принимать только два значения. Поскольку антисимметричная функция обращается в нуль при совпадении переменных, спинные схемы Юнга для электронов не могут содержать более двух клеток в столбце, т. е. спинная схема  $[\tilde{\lambda}]$  содержит не более двух строк. Если проекция спина электрона в одной клетке столбца спинной схемы Юнга равна  $1/2$ , то проекция спина электрона в другой клетке должна быть равна  $-1/2$ , т. е. спины этих электронов спарены. Очевидно, что вклад в суммарный спин системы будут давать лишь неспаренные спины, их число определяется как разность строк схемы Юнга  $(\tilde{\lambda}^{(1)} - \tilde{\lambda}^{(2)})$ . В результате значение полного спина, соответствующего функции (19), однозначно определяется спинной схемой Юнга  $[\tilde{\lambda}]$  и равно\*:

$$S = \frac{1}{2} (\tilde{\lambda}^{(1)} - \tilde{\lambda}^{(2)}), \quad (20)$$

где  $\tilde{\lambda}^{(i)}$  — длина  $i$ -й строки, а значение проекции спина определяется по формуле

$$M_S = \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (21)$$

Так, например, для трех электронов две независимые спинные функции, преобразующиеся по представлению  $\Gamma^{[21]}$  группы  $\pi_3$  и описывающие состояние с  $S=1/2$  и  $M_S=1/2$ , находятся действием оператора Юнга

\* Такое однозначное соответствие между схемой Юнга и полным спином имеет место только для частиц со спином  $1/2$ . Для частиц с  $s > 1/2$  перестановочной симметрии данной схемы Юнга может соответствовать несколько значений  $S$ . Так, если спин частицы  $s=1$ , то схеме [31] отвечают значения полного спина  $S=1, 2, 3$  (см. <sup>14</sup>).

$\omega_{\tilde{r}\tilde{i}}^{[21]}$  на  $\Omega_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \equiv \alpha(1)\alpha(2)\beta(3)$ . Учитывая, что матрицы представления  $\Gamma^{[21]}$  связаны с матрицами представления  $\Gamma^{[21]}$  (стр. 1033) соотношением (15), получим:

$$\Omega_{1,\alpha\alpha\beta}^{[21]} = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) + \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)],$$

$$\Omega_{2,\alpha\alpha\beta}^{[21]} = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)].$$

В квантовой химии ковалентными структурами принято называть конфигурацию атомов с одним валентным электроном на каждом атоме, характеризуемую определенным способом сложения спинов валентных электронов в полный спин  $S$ . Количество таких способов определяет число независимых ковалентных структур со спином  $S$ . В классических руководствах по квантовой химии оно определяется по так называемому правилу Румера<sup>15</sup>. Поскольку конфигурация валентных электронов является фактически конфигурацией однократно заполненных орбиталей, описывающая ее волновая функция может быть записана в виде

$$\Psi_t^{[1^N]} = \frac{1}{\sqrt{f_\lambda}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]} \Omega_r^{[\lambda]}, \quad (22)$$

где индекс  $t$  нумерует независимые состояния, число которых равно размерности  $f_\lambda$  неприводимого представления  $\Gamma^{[\lambda]}$ . Формула для  $f_\lambda$  выражается через  $N$  и  $S$  (см<sup>14</sup>):

$$n(N, S) \equiv f_\lambda = \frac{N!(2S+1)}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!}. \quad (23)$$

Это и есть формула для числа ковалентных структур. Так, например, в случае синглетного состояния для шести  $\pi$ -электронов молекулы бензола имеется пять ковалентных структур (что отвечает трем структурам Кекуле и двум — Дьюара); для триплетного  $n(6,1)=9$ .

В задачах, не содержащих спиновых взаимодействий, для полного описания системы достаточно задания только координатной волновой функции. «Память» о спине сохраняется, так как она содержится в перестановочной симметрии координатной волновой функции. Так, для описания ковалентных структур достаточно задания координатных функций  $\Phi_n^{[\lambda]}$ , находимых по формуле (14). Использование координатных волновых функций удобно и в более сложных случаях (см. следующие разделы). Такая «квантовая химия без спина», как уже упоминалось во введении, была первоначально предложена в работах автора данного обзора<sup>1-3</sup> и Матсена<sup>4,5</sup>. В последние годы этот подход получил широкое распространение<sup>20-28</sup>.

Следует отметить, что расчеты с полной волновой функцией в форме (16) столь же удобны и в тех случаях, когда речь идет о характеристиках молекулы, связанных со спином. В первую очередь это относится к расчету спиновой плотности<sup>29,30</sup>. В случае расчета спин-орбитальных взаимодействий, поскольку в нерелятивистской теории эти расчеты проводятся по теории возмущений, волновые функции нулевого приближения также удобно брать в форме (16).

# V. КВАЗИДИАГОНАЛИЗАЦИЯ СЕКУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ. НАХОЖДЕНИЕ РАЗРЕШЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МУЛЬТИПЛЕТОВ

Большая часть методик в современных квантовохимических расчетах базируется на одноэлектронном приближении. При расчетах, учитывающих возможность реализации в системе различных орбитальных конфигураций, возникает проблема решения секулярных уравнений очень высокого порядка (порядок уравнений определяется числом учитываемых многоэлектронных состояний). Общее число состояний в  $N$ -электронной системе при учете всех конфигураций на базисе из  $k$  орбиталей равно <sup>14</sup>

$$n(k, N) = \binom{2k}{N} = \frac{(2k)!}{(2k - N)! N!}. \quad (24)$$

Порядок получающегося секулярного уравнения в результате очень велик даже для небольших систем. Так, для шести электронов и шести орбиталей  $n(6, 6) = 924$ .

Однако если состояния системы описываются волновыми функциями, принадлежащими к базисам неприводимых представлений группы симметрии гамильтониана, секулярное уравнение квазидиагонализуется. Из теоремы Вигнера — Эккарта <sup>14</sup> следует, что, если функция  $\psi_{ik}^{(\alpha)}$  принадлежит к  $k$ -му базису представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  группы симметрии гамильтониана  $\mathcal{H}$ , то

$$\langle \psi_{ik}^{(\alpha)} | \mathcal{H} | \psi_{i'k'}^{(\alpha')} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'} \langle k | \mathcal{H} | k' \rangle^{(\alpha)}, \quad (25)$$

где  $\delta_{ik}$  — символ Кронекера ( $\delta_{ii} = 1$ ,  $\delta_{ik} = 0$  при  $i \neq k$ ). Диагональные члены, относящиеся к одному неприводимому представлению, равны. Все недиагональные члены обращаются в нуль, за исключением матричных элементов с функциями из разных базисов, преобразующимися по одному и тому же столбцу  $i$ ; двойная черта в матричном элементе означает независимость его от номера  $i$  базисной функции.

В результате исходное секулярное уравнение распадается на уравнения, относящиеся к отдельным неприводимым представлениям. Порядок секулярного уравнения, отвечающего представлению  $\Gamma^{(\alpha)}$ , равен суммарной кратности вхождения  $\Gamma^{(\alpha)}$  в разложение приводимого представления, индуцируемого исходным набором вариационных функций.

Поскольку гамильтониан молекулы инвариантен относительно перестановок электронов, при построении волновой функции по формуле (16) секулярное уравнение распадается на блоки, каждый из которых отвечает определенному неприводимому представлению  $\Gamma^{[A]}$  группы перестановок. Как показано в предыдущем разделе, представление  $\Gamma^{[A]}$  однозначно связано со значением полного электронного спина системы  $S$ .

Дальнейшая диагонализация секулярного уравнения происходит при построении из функций, отвечающих определенному значению  $S$ , линейных комбинаций, преобразующихся по неприводимым представлениям  $\Gamma^{(\alpha)}$  группы симметрии гамильтониана, т. е. построением собственных функций молекулярных мультиплетов  $^{2S+1}\Gamma^{(\alpha)}$ . Достигается это действием операторов  $\epsilon_{ik}^{(\alpha)}$  на функции  $\Phi_{ri}^{[A]}$ . Вариационная задача сводится к решению секулярного уравнения для каждого мультиплета.

Итак, прежде чем проводить вариационный расчет, целесообразно найти все возможные в данной задаче молекулярные мультиплеты и порядки соответствующих им секулярных уравнений. Рассмотрим эту задачу на примере системы из  $N$  эквивалентных атомов, на каждом из

которых задана одна вырожденная орбиталь  $\Phi_{m,a}^{(l)}$ , где  $a$  — номер атома;  $l, m$  — орбитальный момент и его проекция на ось  $z$  соответственно. Предполагается, что число электронов равно  $N$ . Общее количество не-симметризованных координатных состояний, описываемых функциями вида

$$\Phi_{m_1 \dots m_N}^{(l)} = \Phi_{m_1 a}^{(l)}(1) \Phi_{m_2 b}^{(l)}(2) \dots \Phi_{m_N g}^{(l)}(N), \quad (26)$$

равно, очевидно,  $(2l+1)^N$ . Построение из функций (26) базиса представления, однозначно связанного со спином  $S$ , осуществляется действием операторов Юнга  $\omega_{rt}^{[\lambda]}$  на  $\Phi_{m_1 \dots m_N}^{(l)}$ . Порядок приводимого представления, индуцируемого на этих функциях, равен  $f_\lambda (2l+1)^N$ . Для того чтобы найти характеры этого представления, подействуем операцией точечной группы симметрии (обозначим такую операцию, заданную в начале координат, через  $\mathfrak{R}$ ) на функцию  $\omega_{rt}^{[\lambda]} \Phi_{m_1 \dots m_N}^{(l)}$ . Действие  $\mathfrak{R}$  на конфигурацию локализованных орбиталей сводится к перестановке  $P$  центров орбиталей и операциям точечной симметрии  $R$  в атомной системе координат. Как показано в работе <sup>31</sup>, для операции  $\mathfrak{R}$ , которой соответствует перестановка  $P$  с циклической структурой  $\{1^{v_1} 2^{v_2} \dots k^{v_k}\}$ , где  $v_i$  — количество циклов длиной  $i$ , искомая формула для характера может быть представлена в следующем виде:

$$\chi^{[\lambda]}(\mathfrak{R}) = \chi^{[\lambda]}(P) [\chi^{(l)}(R)]^{v_1} [\chi^{(l)}(R^2)]^{v_2} \dots [\chi^{(l)}(R^k)]^{v_k}, \quad (27)$$

где  $\chi^{(l)}(R)$  — характер неприводимого представления  $D^{(l)}(R)$  группы ортогональных преобразований трехмерного пространства, отвечающий операции точечной симметрии  $R$ .

В случае задания на атомах орбиталей разного типа возможны несколько ковалентных конфигураций, различающихся перестановками орбиталей между идентичными атомами. Вклад в характер дают лишь те конфигурации, которые при действии операции  $\mathfrak{R}$  перейдут сами в себя. Обозначим число таких конфигураций  $\tau(\mathfrak{R})$ . Формула для характера имеет следующий вид:

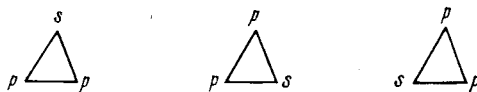
$$\chi^{[\lambda]}(\mathfrak{R}) = \chi^{[\lambda]}(P) [\chi^{(l_1)}(R)]^{v_1} [\chi^{(l_2)}(R^2)]^{v_2} \dots [\chi^{(l_k)}(R^k)]^{v_k} \tau(\mathfrak{R}). \quad (28)$$

Орбитальные моменты  $l_i$  для атомов, входящих в один цикл, должны совпадать, в противном случае характер обращается в нуль. Если все атомы эквивалентны, а  $l_i$  одинаковы, то  $\tau(\mathfrak{R})=1$  и формула (28) переходит в (27).

Разложение представления с характерами (28) на неприводимые представления  $\Gamma^{(\alpha)}$  дает разрешенные типы точечной симметрии. Отвечающие им значения электронного спина  $S$ , согласно (20), однозначно определяются видом спиновой схемы Юнга  $[\tilde{\lambda}]$ , дуальной координатной схеме Юнга  $[\lambda]$ . Последнее является следствием того, что между неприводимыми представлениями  $U_2^{[\tilde{\lambda}]}$  унитарной группы  $U_2$ , индуцируемыми на спиновых функциях  $\Omega^{[\tilde{\lambda}]}$ , и неприводимыми представлениями  $D^{(s)}$  группы вращений  $R_3$  существует однозначное соответствие (см. <sup>14</sup>). Схематически метод нахождения разрешенных молекулярных мультиплетов может быть представлен в следующем виде:

$$\begin{array}{ccc} U_{l_1 l_2 \dots l_k}^{[\lambda]} & \leftrightarrow & U_2^{[\tilde{\lambda}]} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \Gamma^{(\alpha)} & \longleftrightarrow & D^{(s)} \end{array} \quad (29)$$

Рассмотрим в качестве примера систему из трех эквивалентных атомов с точечной симметрией  $C_{3v}$ , на двух из которых заданы  $p$ -орбитали, а на одном  $s$ -орбиталь:



Возможны три ковалентные конфигурации. Рассмотрим состояние системы с  $S=3/2$ . Ему соответствует спиновая схема Юнга  $[\tilde{\lambda}]=[3]$ . Перестановочная симметрия координатной волновой функции в этом состоянии характеризуется схемой Юнга  $[1^3]$ . Группа  $C_{3v}$  содержит три класса операций. Для единичного класса  $E$  все три конфигурации дают вклад в характер, т. е.  $\tau(E)=3$ . Каждая из операций класса  $\sigma_v$  оставляет инвариантной одну из конфигураций, поэтому  $\tau(\sigma_v)=1$ . При действии операций  $C_3$  конфигурации переходят одна в другую, т. е.  $\tau(C_3)=0$ . Перестановки, соответствующие операциям точечной группы, имеют следующую циклическую структуру:

$$\begin{array}{ccc} E & C_3 & \sigma_v \\ \{1^3\} & \{3\} & \{12\} \end{array}$$

Из формулы (28) и равенства  $\tau(C_3)=0$  следует, что

$$X^{[1^3]}(E) = \chi^{[1^3]}(\{1^3\}) \chi^0(E) [\chi^{(1)}(E)]^2 \tau(E),$$

$$X^{[1^3]}(C_3) = 0,$$

$$X^{[1^3]}(\sigma_v) = \chi^{[1^3]}(\{12\}) \chi^{(0)}(\sigma_v) \chi^{(1)}(\sigma_v^2 \equiv E) \tau(\sigma_v).$$

Учитывая, далее, что  $\chi^{(0)}(E) = \chi^{(0)}(\sigma_v) = 1$ ,  $\chi^{(1)}(E) = 3$  и  $\chi^{[1^3]}(\{12\}) = -1$ , находим характеры приводимого представления:

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3\sigma_v \\ 27 & 0 & -3 \end{array}$$

Из разложения этого представления на неприводимые представления группы  $C_{3v}$  определяем разрешенные квартеты и их кратности:  $3^4A_1$ ,  $6^4A_2$ ,  $9^4E$ . Максимальный порядок секулярного уравнения соответствует терму  $^4E$  и равен девяти.

Применение методов теории групп позволяет решить и более общую задачу, а именно найти разрешенные молекулярные состояния, которые могут быть образованы из заданных атомных. Впервые решение этой задачи было дано Котани<sup>32</sup> и обобщено на случай комплексов примесных ионов в кристалле в работах<sup>33, 34</sup>. Однако метод Котани требует громоздкого вычисления спинового фактора. В работах автора данного обзора<sup>35, 36</sup> было показано, что нахождение разрешенных состояний системы существенно упрощается при разбиении полной волновой функции на координатную и спиновую (16). На основе такого подхода были развиты общие методы классификации состояний многоэлектронных систем при заданных состояниях подсистем<sup>31, 37</sup>. В этих методах перестановки подсистем сводились к перестановкам частиц между подсистемами. Для систем с числом частиц  $N \geq 10$  это уже неэффективно. Поскольку в данной задаче внутренняя структура подсистемы

несущественна, более естественно рассматривать каждую подсистему как единое целое. Такой подход был развит в работах<sup>38-41</sup>. Опишем вкратце суть метода, предложенного в<sup>39</sup>.

Рассмотрим многочастичную систему, состоящую из  $n$  многочастичных подсистем, в качестве которых могут выступать атомы, ионы, совокупности ионов (лиганды) и т. п. С точки зрения интересующих нас трансформационных свойств волновой функции системы, каждая из подсистем может рассматриваться как единая частица со спином  $S_a$ . В зависимости от того, является ли  $S_a$  целым или полуцелым, подсистемы подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна либо Ферми—Дирака, а полная волновая функция системы симметрична либо антисимметрична по отношению к перестановкам подсистем. Волновая функция системы, обладающая правильной перестановочной симметрией, может быть представлена в виде

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{h}} \sum_r \Phi_r^{[\lambda]} \bar{\Omega}_r^{[\bar{\lambda}]}, \quad (30)$$

где

$$[\bar{\lambda}] = \begin{cases} [\lambda] & \text{для подсистем-бозонов,} \\ [\tilde{\lambda}] & \text{для подсистем-фермионов,} \end{cases}$$

$[\tilde{\lambda}]$ , так же как в формуле (16), — схема Юнга, дуальная схеме  $[\lambda]$ .

Координатная функция с симметрией, соответствующей схеме Юнга  $[\lambda]$ , строится с помощью операторов Юнга из координатных функций подсистем, каждая из которых принадлежит к некоторому неприводимому представлению  $\Gamma^{(\alpha_a)}$  локальной группы симметрии подсистемы  $G_a$ . В качестве группы  $G_a$  может быть либо группа ортогональных преобразований в трехмерном пространстве  $O_3 = R_3 \times C_i$  (подсистемы считаются свободными), либо группа точечной симметрии (подсистемы рассматриваются во внешнем, обычно кристаллическом, поле). Выражение для характера приводимого представления  $U_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{[\lambda]}$ , индуцируемого на координатных функциях всей системы, аналогично (28), равно

$$\chi^{[\lambda]}(g) = \chi^{[\lambda]}(P) [\chi^{(\alpha_1)}(R)]^{v_1} [\chi^{(\alpha_2)}(R)]^{v_2} \dots [\chi^{(\alpha_k)}(R)]^{v_k} \tau(g). \quad (31)$$

Из разложения представления (31) на неприводимые находим разрешенные типы точечной симметрии. Для того чтобы определить соответствующие им значения суммарного электронного спина системы  $S$ , необходимо разложить представления  $U_{2S_a+1}^{[\bar{\lambda}]}$  унитарной группы  $U_{2S_a+1}$ , индуцируемые в  $(2S_a+1)$ -мерном спиновом пространстве на функциях  $\Omega_r^{[\bar{\lambda}]}$ , на неприводимые представления группы  $R_3$ . В отличие от случая  $S_a = 1/2$ , когда имеется однозначное соответствие представлений  $U_2^{[\tilde{\lambda}]}$  и  $D^{(S)}$ , в случае  $S_a > 1$  одной схеме Юнга может отвечать уже несколько разных значений полного спина  $S$ . Таблицы этих величин приведены в<sup>14</sup> (приложение 3).

Таким образом, процедура нахождения разрешенных мультиплетов может быть схематически представлена в следующем виде:

$$\begin{array}{ccc} U_{\alpha_1 \dots \alpha_k}^{[\lambda]} & \leftrightarrow & U_{2S_a+1}^{[\bar{\lambda}]} \\ \downarrow & & \downarrow \\ \Gamma^{(\alpha)} & \longleftrightarrow & D^{(S)} \end{array} \quad (32)$$

Поскольку, за исключением случая  $S_a=1/2$ , схеме Юнга  $[\tilde{\lambda}]$  может отвечать несколько значений  $S$ , процедура (32) последовательно проводится для всех разрешенных схем Юнга из  $n$  клеток, после чего одинаковые термины суммируются.

Нетрудно получить выражение для характеров приводимого представления, содержащего все термины данной мультиплетности. Как показано в<sup>38-41</sup>, формулы для характеров могут быть выражены через введенные Литтлвудом<sup>42</sup> коэффициенты плетизма унитарных групп. С другой стороны, эти же формулы выражаются через  $3nj$ -символы группы трехмерных вращений. В результате удается получить связь между коэффициентами плетизма и  $3nj$ -символами<sup>39-41</sup>.

Обобщение этой методики на случай спин-орбитальной связи и примеры для различных конкретных систем см. в работах<sup>39-41</sup>.

## VI. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГАМИЛЬТОНИАНА В СОСТОЯНИИ С ОПРЕДЕЛЕННЫМ ПОЛНЫМ СПИНОМ $S$

Представление собственных функций оператора  $\hat{S}^2$  в замкнутом виде (16), вместо линейных комбинаций детерминантов Слейтера, позволяет получить формулы для матричных элементов не зависящего от спина гамильтониана<sup>43</sup> в случае произвольной конфигурации неортогональных орбиталей. Коэффициенты в этих формулах явно включают зависимость от спина, так как содержат матричные элементы неприводимого представления  $\Gamma^{[A]}$ , однозначно связанного с  $S$ . Выражения для обычно употребляемых конфигураций ортогональных орбиталей получаются как частные случаи.

Приведем соответствующие формулы для конфигурации однократно заполненных неортогональных орбиталей\*:

$$K: \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_N, \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = s_{ab} \neq 0, \quad (33)$$

применяемой в спин-спроектированном методе «разные орбитали для разных спинов». Обозначим несимметризованную координатную функцию такой конфигурации через  $\Phi_0$ :

$$\Phi_0(K) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N).$$

Вследствие неортогональности орбиталей симметризованную координатную функцию  $\Phi_{it}^{[A]}$ , получающуюся в результате применения  $\omega_{it}^{[A]}$  к  $\Phi_0$ , надо нормировать:

$$\Phi_{it}^{[A]} = N_i^{[A]}(K) \omega_{it}^{[A]} \Phi_0(K). \quad (34)$$

Нетрудно показать<sup>44</sup>, что нормировочный множитель  $N_i^{[A]}(K)$  определяется из следующего равенства:

$$\begin{aligned} [N_i^{[A]}(K)]^{-2} &= \sum_P \Gamma_{it}^{[A]}(P) \langle \Phi_0(K) | P \Phi_0(K) \rangle = \\ &= 1 + \sum_{P_{ab}} \Gamma_{it}^{[A]}(P_{ab}) s_{ab}^2 + \sum_{P_{abc}} \Gamma_{it}^{[A]}(P_{abc}) s_{ac} s_{ba} s_{cb} + \dots \end{aligned} \quad (35)$$

\* Во избежание недоразумений подчеркнем, что индексы  $a, b$  нумеруют орбитали и не имеют отношения к нумерации атомов, т. е. орбиталь  $\varphi_a$  может обозначать как атомную (если применяется метод валентных схем), так и молекулярную орбиталь, включающую вклады от всех атомов.



Индекс  $t$  нумерует различные состояния, отличающиеся способом сложения спинов отдельных электронов в полный спин  $S$ . Число таких состояний равно  $f_\lambda$ . Среднее значение гамильтониана для конфигурации (33) и частного выбора способов сложения спинов электронов было получено Годдардом<sup>20</sup>, также применившим аппарат группы перестановок. Однако формулы в работе Годдарда имеют очень сложный вид. Геррат<sup>23</sup> (см. также<sup>44</sup>) получил значительно более компактные выражения для произвольного способа сложения спинов. Поскольку гамильтониан молекулы является суммой одноэлектронных и двухэлектронных операторов

$$\mathcal{H} = F + G = \sum_{i=1}^N f_i + \sum_{i<j}^N g_{ij}, \quad (36)$$

приведем выражения для матричных элементов операторов  $F$  и  $G$ . Эти матричные элементы могут быть представлены в следующем виде:

$$\langle Kt | F | K\bar{t} \rangle^{[\lambda]} = N_t^{[\lambda]}(K) N_{\bar{t}}^{[\lambda]}(K) \sum_{a,b} N_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(K_a, K_b) f_{ab}, \quad (37)$$

$$N_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(K_a, K_b) = \sum_{P'} \Gamma_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(P' P_b^{i_a}) \langle \Phi_0(K_a) | P' \Phi_0(K_b) \rangle, \quad (38)$$

где  $K_a$  — конфигурация, получающаяся из конфигурации  $K$  удалением орбитали  $\varphi_a$ ; перестановка  $P_b^{i_a}$  переводит в функции  $\Phi_0(K)$  электрон орбитали  $\varphi_a$  на орбиталь  $\varphi_b$ ; перестановки  $P'$  принадлежат к группе  $\pi_{N-1}$ , получаемой из  $\pi_N$  удалением электрона  $i_a$ ;  $f_{ab} = \langle \varphi_a | f | \varphi_b \rangle$  — одноэлектронный матричный элемент.

$$\begin{aligned} \langle Kt | G | K\bar{t} \rangle^{[\lambda]} &= \frac{1}{2} N_t^{[\lambda]}(K) N_{\bar{t}}^{[\lambda]}(K) \times \\ &\times \sum_{a,b} \sum_{c,d} \gamma_{ac} \gamma_{bd} N_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ac}, K_{bd}) g_{ac,bd}, \end{aligned} \quad (39)$$

$$N_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ac}, K_{bd}) = \sum_P \Gamma_{t\bar{t}}^{[\lambda]}(P'' P_{bd}^{i_a i_c}) \langle \Phi_0(K_{ac}) | P'' \Phi_0(K_{bd}) \rangle. \quad (40)$$

В формуле (39)  $\gamma_{ac} = 1 - \delta_{ac}$ , что соответствует однократному заполнению орбиталей конфигурации  $K$ . Перестановка  $P_{bd}^{i_a i_c}$  переводит электроны с орбитали  $\varphi_a$  на  $\varphi_b$  и с  $\varphi_c$  на  $\varphi_d$ ; перестановки  $P''$  принадлежат к группе  $\pi_{N-2}$ , получаемой из  $\pi_N$  удалением электронов  $i_a, i_c$ . Двухэлектронный матричный элемент  $g_{ac,bd} = \langle \varphi_a(i) \varphi_c(j) | g_{ij} | \varphi_b(i) \times \varphi_d(j) \rangle$ .

Для антисимметричных координатных состояний с  $[\lambda] = [1^N]$ , соответствующих максимальному значению спина, нетрудно показать, что формулы (37) (39) переходят в известные формулы Левдина<sup>45</sup> для однодетерминантной волновой функции, построенной на неортогональных спин-орбиталях:

$$\langle K | F | K \rangle^{[1^N]} = \frac{1}{\det | s_{mn} |} \sum_{a,b} (-1)^{i_a - i_b} \det | s_{mn} |_{ab} f_{ab}, \quad (41)$$

$$\langle K | G | K \rangle^{[1^N]} = \frac{1}{\det | s_{mn} |} \sum_{a<c} \sum_{b<d} (-1)^{i_a + i_b + i_c + i_d} \det | s_{mn} |_{ac,bd} (g_{ac,bd} - g_{ac,db}), \quad (42)$$

где  $\det|s_{mn}|_{ab}$  — минор детерминанта  $\det|s_{mn}|$ , получаемый вычеркиванием  $a$ -й строки и  $b$ -го столбца.

Столь простые формулы, как (41), (42), имеют место лишь в случае максимального спина либо для однодетерминантной волновой функции, в общем случае не отвечающей определенному значению  $S$ . Для произвольного спина необходимо пользоваться формулами (37)—(40). Наибольшую сложность представляет расчет коэффициентов неортогональности  $N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_a, K_b)$  и  $N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ac}, K_{bd})$ . Эти коэффициенты связаны между собой простым соотношением

$$N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_a, K_b) = \sum_d \gamma_{ac} \gamma_{bd} N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ac}, K_{bd}) S_{cd}, \quad (43)$$

которое выполняется для любого  $c \neq a$ . Аналогично (43) справедливо равенство

$$N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ac}, K_{bd}) = \sum_f \gamma_{ace} \gamma_{bdf} N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ace}, K_{bdf}) S_{ef}, \quad (44)$$

которое выполняется для любого  $e \neq a, c$ . Символ  $\gamma_{abc} = (1 - \delta_{ab}) \cdot (1 - \delta_{ac}) (1 - \delta_{bc})$ . Величины  $N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ace}, K_{bdf})$  определяются по формулам, аналогичным (38), (40):

$$N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ace}, K_{bdf}) = \sum_{P'''} \Gamma_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(P''' P_{bdf}^{i_a i_c i_e}) \langle \Phi_0(K_{ace}) | P''' \Phi_0(K_{bdf}) \rangle. \quad (45)$$

Аналогичные величины могут быть определены и для конфигурации с четырьмя «отщепленными» орбиталями и т. д., включая предельный случай, соответствующий «отщеплению» всех  $N$  орбиталей конфигурации:

$$N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(K_{ace\dots q}, K_{bdf\dots r}) = \Gamma_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}(P_{bdf\dots r}^{i_a i_c i_e \dots i_q}). \quad (46)$$

Цепочку рекуррентных соотношений (43)—(46) удобно использовать для вычисления  $N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}$  на ЭВМ. Для этого достаточно задать матрицу интегралов перекрывания и матрицы транспозиций  $\Gamma^{[\lambda]}(P_{i, i+1})$ , поскольку все остальные перестановки выражаются через произведения транспозиций такого вида. При этом следует учитывать, что вид коэффициентов  $N_{\bar{t}\bar{t}}^{[\lambda]}$  не меняется при одинаковой перестановке индексов в обеих конфигурациях, стоящих в аргументе.

В случае конфигурации ортогональных орбиталей выражения для матричных элементов существенно упрощаются. Рассмотрим произвольную конфигурацию ортогональных орбиталей

$$K: \varphi_a^{n_a} \varphi_b^{n_b} \dots \varphi_q^{n_q}, \sum_a n_a = N, \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (47)$$

Приведем выражения для диагональных по конфигурации матричных элементов операторов  $F$  и  $G$ . Матричный элемент оператора  $F$  не зависит от симметрии состояния:

$$\langle Kt | F | K\bar{t} \rangle^{[\lambda]} = \delta_{\bar{t}\bar{t}} \sum_a n_a f_{aa}. \quad (48)$$

Для оператора  $G$  получаем изящный результат: вся зависимость от спина заключена в коэффициенте перед обменным интегралом:

$$\langle Kt | G | Kt \rangle^{[\lambda]} = \delta_{tt} \sum_a' g_{aa,aa} + \sum_{a < b} n_a n_b [\delta_{tt} g_{ab,ab} + \Gamma_{tt}^{[\lambda]}(P_{ab}) g_{ab,ba}]. \quad (49)$$

Штрих у суммы по  $a$  означает, что сумма берется только по двукратно заполненным орбиталиям. Коэффициенты перед обменными интегралами равны матричным элементам транспозиции  $P_{ab}$  между орбиталиями. Если орбитали  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$  двукратно заполнены, в качестве  $P_{ab}$  можно взять любую перестановку электронов между орбиталиями  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ , так как для этих перестановок  $\Gamma_{tt}^{[\lambda]}(P_{ab})$  одинаковы.

Обозначим для краткости

$$g_{ab,ab} = \alpha_{ab}, \quad g_{ab,ba} = \beta_{ab}.$$

Формулы (48) и (49) позволяют представить матричные элементы гамильтониана  $\mathcal{H} = F + G$  в виде суммы двух членов. Первый из них содержит одноэлектронные и кулоновские интегралы, второй является суммой только обменных интегралов:

$$\langle Kt | \mathcal{H} | Kt \rangle^{[\lambda]} = \delta_{tt} Q + J_{tt}^{[\lambda]}, \quad (50)$$

где

$$Q = \sum_a n_a f_{aa} + \sum_a' \alpha_{aa} + \sum_{a < b} n_a n_b \alpha_{ab}, \quad (51)$$

$$J_{tt}^{[\lambda]} = \sum_{a < b} n_a n_b \Gamma_{tt}^{[\lambda]}(P_{ab}) \beta_{ab}. \quad (52)$$

В недиагональные элементы энергетической матрицы входят только обменные интегралы с коэффициентами, зависящими от спина состояния. Поскольку вклад в спин дают только неспаренные электроны, коэффициенты перед обменными интегралами могут быть определены на группе перестановок не всех, а только неспаренных электронов. Для этого надо конфигурацию  $K$  представить в виде  $K_0 K_1$ , расположив вначале двукратно заполненные орбитали (конфигурация  $K_0$ ), затем — однократно заполненные (конфигурация  $K_1$ ). Схема Юнга, характеризующая симметрию конфигурации  $K_1$ , получается из схемы Юнга  $[\lambda]$  удалением  $m$  верхних строк ( $m$  — число двукратно заполненных орбиталей), обозначим ее  $[\lambda^{(m)}]$ . Для нижеследующей формулы условимся буквами  $a, b$  обозначать орбитали конфигурации  $K_0$ , буквами  $c, d$  — орбитали конфигурации  $K_1$ . В результате, используя свойства стандартного представления группы перестановок<sup>14</sup> для зависящих от спина недиагональных элементов гамильтониана (52), получаем следующее выражение:

$$J_{it}^{[\lambda]} = - \sum_{a < b} 2\beta_{ab} - \sum_{a,c} \beta_{ac} + \sum_{c < d} \Gamma_{it}^{[\lambda^{(m)}]}(P_{cd}) \beta_{cd}. \quad (53)$$

Как правило, в молекулярных расчетах количество однократно заполненных молекулярных орбиталей невелико. Матрицы  $\Gamma^{[\lambda]}(P_{ab})$  для всех транспозиций групп  $\pi_3$ — $\pi_4$  и транспозиций типа  $P_{i, i+1}$  групп  $\pi_5$ — $\pi_6$  приведены в приложении к<sup>14</sup>, матрицы всех транспозиций групп  $\pi_3$ — $\pi_6$  приведены в расширенном издании книги автора<sup>46</sup>.

# VII. СПИН-СПРОЕКТИРОВАННЫЕ УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В методе валентных схем и в простом методе молекулярных орбиталей одноэлектронные функции предполагаются известными. Можно, однако, в одночастичном приближении сформулировать многоэлектронную задачу, не накладывая заранее ограничения на одноэлектронные функции. Такой подход, впервые предложенный и развитый для атома в работах Хартри<sup>47</sup> и Фока<sup>48</sup> (см. также работу Слейтера<sup>49</sup>), принято называть методом Хартри — Фока или методом самосогласованного поля (ССП).

При выводе уравнений, которым должны удовлетворять искомые одноэлектронные функции, исходят из вариационного принципа

$$\bar{E} = \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi dV = \min \quad (54)$$

с дополнительным условием

$$\int \Psi^* \Psi dV = 1, \quad (55)$$

но в качестве конкурирующих функций допускаются только детерминанты из одноэлектронных функций. Поскольку при произвольных  $\Psi$  из вариационного принципа (54), (55) следует уравнение Шредингера (см., например,<sup>49</sup>) то, решив вариационную задачу с детерминантной волновой функцией, мы найдем наилучшую функцию такого вида.

В молекулярных расчетах уравнениями Хартри — Фока принято называть уравнения СПП, получаемые при описании системы одним детерминантом с двукратно заполненными орбиталями. Такой детерминант соответствует спину  $S=0$  и описывает основное состояние большинства молекул. Вывод уравнений Хартри — Фока может быть проведен и вне связи с детерминантным представлением волновой функции. Как отмечалось выше, все свойства молекулы, не зависящие от спиновых взаимодействий, описываются заданием только координатной волновой функции. Фактически для вывода уравнений СПП требуется только выражение для среднего значения энергии в рассматриваемом состоянии. С помощью разбиения полной волновой функции на координатную и спиновую такие выражения были получены в предыдущем разделе для произвольной конфигурации в состоянии с определенным значением спина  $S$ . Это дает возможность вывести уравнения СПП в общем случае и получить из них все частные случаи, а не выводить эти уравнения для каждого рассматриваемого состояния отдельно, как это приходится делать при оперировании с волновыми функциями в виде линейных комбинаций детерминантов.

Учитывая формулы (48), (49), запишем выражение для средней энергии в симметричном по индексам  $a$  и  $b$  виде:

$$\bar{E} = \mathcal{H}_{ii}^{[A]}(K) = \sum_a n_a f_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \beta(n_a, n_b) [\alpha_{ab} + \Gamma_{ii}^{[A]}(P_{ab}) \beta_{ab}], \quad (56)$$

$$\beta(n_a, n_b) = \begin{cases} n_a n_b & a \neq b, \\ 1 & a = b. \end{cases}$$

Отметим, что при  $a=b$   $\Gamma_{ii}^{[A]}(P_{ab})=1$ . Введем, следуя Рутану<sup>50</sup>, кулоновский  $\hat{\alpha}_b$  и обменный  $\hat{\beta}_b$  операторы, определив их соотношениями:

$$\begin{aligned}\hat{\alpha}_b(i) \varphi_a(i) &= \left[ \int \varphi_b^*(j) \varphi_b(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_a(i), \\ \hat{\beta}_b(i) \varphi_a(i) &= \left[ \int \varphi_b^*(j) \varphi_a(j) g_{ij} dV_j \right] \varphi_b(i).\end{aligned}\quad (57)$$

Нетрудно проверить, что операторы  $\hat{\alpha}_b$  и  $\hat{\beta}_b$  являются эрмитовыми, т. е. удовлетворяют соотношениям \*

$$\begin{aligned}\langle \psi | \hat{\alpha}_b | \varphi \rangle &= \langle \varphi^* | \hat{\alpha}_b^* | \psi^* \rangle, \\ \langle \psi | \hat{\beta}_b | \varphi \rangle &= \langle \varphi^* | \hat{\beta}_b^* | \psi^* \rangle.\end{aligned}\quad (58)$$

Операторы (57) позволяют записать кулоновский и обменный интегралы, как одноэлектронные:

$$\begin{aligned}\alpha_{ab} &= \langle \varphi_a | \hat{\alpha}_b | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \hat{\alpha}_a | \varphi_b \rangle, \\ \beta_{ab} &= \langle \varphi_a | \hat{\beta}_b | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \hat{\beta}_a | \varphi_b \rangle.\end{aligned}\quad (59)$$

Для средней энергии  $E$  (56) с учетом формул (59) получим выражение

$$\bar{E} = \sum n_a \langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} \beta(n_a, n_b) \langle \varphi_a | \hat{\alpha}_b + \Gamma_{ii}^{[\Lambda]}(P_{ab}) \hat{\beta}_b | \varphi_a \rangle. \quad (60)$$

Таким образом, решение вариационной задачи (54), (55) заключается в нахождении набора орбиталей  $\varphi_a$ , минимизирующих энергию (60), при выполнении условий ортонормированности орбиталей

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (61)$$

Эта задача может быть решена методом Лагранжа и сводится к нахождению безусловного экстремума функционала

$$J = \sum_a \left\langle \varphi_a | n_a \hat{f} + \frac{1}{2} \sum_b \beta(n_a, n_b) [\hat{\alpha}_b + \Gamma_{ii}^{[\Lambda]}(P_{ab}) \hat{\beta}_b] | \varphi_a \right\rangle - \sum_{ab} \varepsilon_{ab} \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle, \quad (62)$$

где  $\varepsilon_{ab}$  множители Лагранжа. Для этого надо найти первую вариацию функционала  $J$ . При взятии вариации по  $\varphi_b^*$  и  $\varphi_b$  удобно воспользоваться эквивалентностью двух форм записи кулоновского и обменного интегралов (59). Учет эрмитовости операторов  $\hat{f}$ ,  $\hat{\alpha}_b$ ,  $\hat{\beta}_b$  позволяет представить вариацию в виде

$$\begin{aligned}\delta J &= \sum_a \left\langle \delta \varphi_a | n_a \hat{f} + \sum_b \beta(n_a, n_b) [\hat{\alpha}_b + \Gamma_{ii}^{[\Lambda]}(P_{ab}) \hat{\beta}_b] | \varphi_a \right\rangle - \sum_{a,b} \langle \delta \varphi_a | \varepsilon_{ba} \varphi_b \rangle + \\ &+ \sum_a \left\langle \delta \varphi_a^* | n_a \hat{f} + \sum_b \beta(n_a, n_b) [\hat{\alpha}_b^* + \Gamma_{ii}^{[\Lambda]}(P_{ab}) \hat{\beta}_b^*] | \varphi_a^* \right\rangle - \sum_{a,b} \langle \delta \varphi_a^* | \varepsilon_{ab} \varphi_b^* \rangle. \quad (63)\end{aligned}$$

Приравнявая  $\delta J$  нулю и учитывая независимость вариаций  $\delta \varphi_a$  и  $\delta \varphi_a^*$ , получим две комплексно-сопряженных системы уравнений, условием эквивалентности которых является эрмитовость матрицы коэффициентов Лагранжа:

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*. \quad (64)$$

Искомый набор минимизирующих орбиталей должен быть решением

\* Напомним, что  $\langle \psi | \hat{\alpha}_b | \varphi \rangle \equiv \int \psi^* \hat{\alpha}_b \varphi dV$ .

системы интегро-дифференциальных уравнений

$$\hat{\mathcal{H}}_a \varphi_a = \sum_b \varepsilon_{ba} \varphi_b, \quad a = 1, 2, \dots, N-m \quad (65)$$

с одноэлектронным гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}}_a = n_a \hat{f} + \sum_b \beta(n_a, n_b) [\hat{\alpha}_b + \Gamma_{it}^{[A]}(P_{ab}) \hat{\beta}_b]. \quad (66)$$

Система  $(N-m)$  уравнений (65), (66) содержит  $(N-m)$  неизвестных функций  $\varphi_a$  (для конфигурации однократно заполненных орбиталей имеем  $N$  функций, для конфигурации  $K_0$  со всеми двукратно заполненными орбиталями —  $N/2$  функции) и  $(N-m)^2$  неизвестных множителей Лагранжа  $\varepsilon_{ba}$ . Поэтому ее необходимо дополнить еще  $(N-m)^2$  уравнениями. Умножив (65) на  $\varphi_b^*$  и проинтегрировав по всему пространству, получим

$$\varepsilon_{ba} = \langle \varphi_b | \hat{\mathcal{H}}_a | \varphi_a \rangle. \quad (67)$$

На практике удобнее пользоваться более симметричной формой записи для множителей Лагранжа:

$$\varepsilon_{ba} = \frac{1}{2} \langle \varphi_b | \hat{\mathcal{H}}_a + \hat{\mathcal{H}}_b | \varphi_a \rangle. \quad (68)$$

Уравнения (65) описывают состояние произвольной молекулярной конфигурации со значением полного спина  $S$ . В этом общем случае каждой орбитали  $\varphi_a$  соответствует свой гамильтониан  $\hat{\mathcal{H}}_a$ ; коэффициенты  $\varepsilon_{ba}$  не имеют определенного физического смысла.

Для замкнутой электронной оболочки, когда все орбитали двукратно заполнены, уравнения (65) упрощаются. Такому состоянию отвечает спин  $S=0$ , а орбитальная схема Юнга  $[\lambda] = [2^m]$ . Учитывая, что  $\Gamma^{[2^m]}(P_{ab}) = -1/2$  (см. <sup>14</sup>),  $n_a = n_b = 2$  и  $\hat{\alpha}_b \hat{\beta}_b$  эквивалентны при  $a=b$ , получим, что все орбитали конфигурации  $K_0$  удовлетворяют одному уравнению

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \varphi_a = \sum_b \varepsilon_{ba} \varphi_b, \quad (69)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = 2\hat{f} + 2 \sum_b (2\hat{\alpha}_b - \hat{\beta}_b). \quad (70)$$

Нетрудно показать (см. <sup>50</sup>), что оператор (70) инвариантен относительно произвольного унитарного преобразования орбиталей. Используя в качестве унитарного преобразования преобразование, которое диагонализует эрмитову матрицу множителей Лагранжа (68), уравнения (69) можно преобразовать к виду задачи на собственные значения оператора  $\hat{\mathcal{H}}_0$ .

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \varphi_a = 2\varepsilon_a \varphi_a. \quad (71)$$

Множитель 2 перед  $\varepsilon_a$  введен для того, чтобы  $\varepsilon_a$  имела смысл энергии электрона на орбитали  $\varphi_a^*$ . Вынося аналогичный множитель из опера-

\* Необходимость введения множителя 2 для интерпретации  $\varphi_a$  как одноэлектронной энергии связана с тем, что при учете условий связи с помощью множителя Лагранжа в формуле (62) суммирование проводилось только по орбиталям без учета кратностей их заполнения. Поэтому в уравнениях СПП, представленных в виде задачи на собственные значения одноэлектронного оператора  $\hat{\mathcal{H}}_a(i)$ ,  $\varepsilon_a$  характеризует суммарную энергию всех электронов, находящихся на орбитали  $\varphi_a$ , т. е. для двукратно заполненной орбитали — энергию двух электронов.

тора  $\hat{\mathcal{H}}_0$  (70), получаем известное уравнение Хартри — Фока для замкнутой оболочки:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \Phi_a = \epsilon_a \Phi_a, \quad (72)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{f} + \sum_b (2\hat{\alpha}_b - \hat{\beta}_b). \quad (73)$$

Орбитали, удовлетворяющие уравнениям Хартри — Фока (72), являются собственными функциями одного гамильтониана. Отсюда сразу следует: а) самосогласованные орбитали, отвечающие различным собственным значениям уравнения (72), ортогональны друг другу; б) орбитали, отвечающие одному собственному значению, преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии гамильтониана (если нет случайного вырождения).

Оператор  $\hat{\mathcal{H}}_0$  состоит из одноэлектронного оператора  $\hat{f}$ , симметрия которого определяется равновесной конфигурацией ядер, т. е. совпадает с группой симметрии молекулы, и зависящей от орбиталей суммы кулоновского и обменного операторов. Последняя сумма, как уже упоминалось выше, является скаляром по отношению к операциям унитарной группы, а следовательно, и по отношению к операциям ее точечной подгруппы. Поэтому симметрия гамильтониана совпадает с симметрией оператора  $\hat{f}$ , и решения уравнения Хартри — Фока должны преобразовываться по неприводимым представлениям точечной группы симметрии молекулы.

Очевидно, что

$$\epsilon_a = \langle \Phi_a | \hat{\mathcal{H}}_0 | \Phi_a \rangle = f_{aa} + \sum_b (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}). \quad (74)$$

Если просуммировать теперь энергии  $\epsilon_a$  по всем электронам, то мы найдем что

$$2 \sum_a \epsilon_a = 2 \sum_a f_{aa} + 2 \sum_{a,b} (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}). \quad (75)$$

С другой стороны, полная энергия электронов для рассматриваемой конфигурации  $K_0$ , согласно (50), равна

$$E_0 = 2 \sum_a f_{aa} + \sum_{a,b} (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}), \quad (76)$$

т. е. сумма одноэлектронных энергий больше полной энергии системы на энергию взаимодействия электронов. Это связано с тем, что, суммируя по всем электронам, мы взаимодействие каждой пары электронов включаем дважды. Отметим, что именно из-за того, что полная энергия не равна сумме одноэлектронных, заполнение орбитальных состояний не всегда происходит в порядке возрастания  $\epsilon_a$ , так как член с взаимодействием  $\sum_{a,b} (2\alpha_{ab} - \beta_{ab})$  может компенсировать проигрыш в энергии,

получаемый при «неправильном» заполнении орбиталей.

Выражение для полной энергии (76) можно записать и в аддитивном виде:

$$E_0 = \sum_a \left( 2f_{aa} + \sum_b (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}) \right) = \sum_a \epsilon'_a, \quad (77)$$

$$\epsilon'_a = 2\epsilon_a - \sum_b (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}), \quad (78)$$

т. е. представить электронную энергию в виде суммы соответствующим образом перенормированных одноэлектронных энергий. Это объясняет, почему при соответствующем выборе параметров в некоторых полуэмпирических расчетах можно явно не учитывать взаимодействие электронов (например, в методе Хюккеля).

### VIII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АППАРАТА НЕПРЕРЫВНЫХ ГРУПП В КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ

Математический аппарат унитарных групп может быть использован не только для классификации состояний<sup>38-41, 51</sup>, но и непосредственно при расчете матрицы гамильтониана<sup>5-9, 59-60</sup>. Его применение базируется на следующих обстоятельствах.

Многочастичная волновая функция всегда может быть разложена в ряд по произведениям ортонормированных одноэлектронных функций (спин-орбиталей). Такое разложение является точным при учете всех конфигураций на полном (бесконечном) наборе одноэлектронных функций. В практических расчетах естественно исходят из конечного набора; обозначим его порядок  $2q$ . Такие  $2q$ -ортонормированные спин-орбитали могут рассматриваться как базисные орты некоторого  $2q$ -мерного векторного пространства. Полная многочастичная волновая функция строится из произведений  $N$  векторов такого пространства и является антисимметричным тензором ранга  $N$  в пространстве  $2q$ -измерений. На исходном одноэлектронном базисе может быть построен модельный гамильтониан, для которого данная многочастичная функция является не приближенной, а точной собственной функцией. В представлении вторичного квантования модельный гамильтониан имеет следующий вид:

$$\mathcal{H} = \sum_{k,l}^{2q} f_{kl} a_k^+ a_l + \frac{1}{2} \sum_{kl,m,n} g_{kl,m,n} a_k^+ a_m^+ a_n a_l, \quad (79)$$

где операторы рождения  $a_k^+$  и уничтожения  $a_k$  электрона в состоянии  $\phi_k = \Phi_a \chi_{\sigma_k}$  удовлетворяют фермионным соотношениям коммутации:

$$[a_k, a_l^+]_+ = \delta_{kl}, [a_k^+, a_l^+]_+ = [a_k, a_l]_+ = 0. \quad (80)$$

Для операторов  $f_i$  и  $g_{ij}$ , не зависящих от спина, матричные элементы равны

$$f_{kl} = \delta_{\sigma_k \sigma_l} f_{ab}, g_{kl,m,n} = \delta_{\sigma_k \sigma_l} \delta_{\sigma_m \sigma_n} g_{ab,cd}, \quad (81)$$

где одноэлектронные и двухэлектронные матричные элементы  $f_{ab}$  и  $g_{ab,cd}$  определены на орбиталях  $\phi_a$ , а не на спин-орбиталях  $\phi_k$ .

Если матричные элементы (81) не вычисляются, а находятся из сравнения с экспериментальными данными, то (79) является полуэмпирическим модельным гамильтонианом. Так, в гамильтониане Паризера — Парра — Поппа

$$g_{ab,cd} = \delta_{ac} \delta_{bd} I_{ab}, \quad (82)$$

а в гамильтониане Хаббарда

$$g_{ab,cd} = \delta_{ac} \delta_{bd} \delta_{ab} I. \quad (83)$$

Используя антикоммутационные соотношения (80), нетрудно показать, что коммутатор

$$[a_k^+ a_l, a_m^+ a_n]_- = \delta_{lm} a_k^+ a_n - \delta_{kn} a_m^+ a_l. \quad (84)$$



Соотношения (84) совпадают с коммутационными соотношениями для инфинитезимальных генераторов унитарной группы, определяющих структурные константы соответствующей алгебры Ли<sup>6, 17</sup>:

$$[E_{kl}, E_{mn}]_- = \delta_{lm}E_{kn} - \delta_{kn}E_{ml}. \quad (85)$$

Следовательно, операторы  $a_k^+ a_l$  алгебраически эквивалентны инфинитезимальным генераторам  $E_{kl}$  унитарной группы и могут быть отождествлены с ними.

Поскольку

$$a_k^+ a_m^+ a_n a_l = a_k^+ a_l a_m^+ a_n - \delta_{lm} a_k^+ a_n, \quad (86)$$

гамильтониан (79) может быть выражен через генераторы  $E_{kl}$ . А именно

$$\mathcal{H} = \sum_{k,l}^{2q} f_{kl} E_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} g_{km,ln} [E_{kl} E_{mn} - \delta_{lm} E_{kn}]. \quad (87)$$

Как уже упоминалось выше, многоэлектронная волновая функция является антисимметричным тензором  $N$ -го ранга в пространстве  $2q$  измерений. Поскольку гамильтониан предполагается не зависящим от спиновых переменных, полная волновая функция может быть развита на координатную и спиновую, причем координатная волновая функция определена в пространстве  $q$  измерений. При унитарных преобразованиях пространства координатная волновая функция преобразуется по тензорному представлению группы  $U_q$ . Как известно<sup>14, 52</sup>, это представление разбивается на неприводимые представления  $U_q^{[\lambda]}$  при симметризации тензора в соответствии со схемой Юнга из  $N$  клеток. Еще в 1950 г. Гельфандом и Цейтлиным<sup>53, 54</sup> был определен канонический базис для неприводимых представлений унитарной группы, в котором имеют место простые формулы для матричных элементов инфинитезимальных генераторов унитарной группы. Поскольку гамильтониан (87) является полиномом второй степени относительно генераторов  $E_{kl}$ , проблема вычисления матричных элементов при использовании базиса Гельфанда — Цейтлина становится очень простой.

Подобный подход был предложен Матсеном<sup>6</sup> и реализован Палдусом<sup>8</sup> для расчета на ЭВМ в приближении метода конфигурационного взаимодействия. Составленная программа очень эффективна. Так, для шестиэлектронной задачи и гамильтониана Паризера — Парра — Попла время расчета на компьютере IBM 360/75 полной матрицы конфигурационного взаимодействия для синглетных состояний (порядок матрицы  $175 \times 175$ ) либо триплетных состояний (порядок матрицы  $198 \times 198$ ) составляет меньше 1 сек<sup>8</sup>.

Применение аналогичного подхода для расчета атомных состояний было предложено Патерой<sup>55</sup> и Хартером<sup>9, 56</sup>. Как известно<sup>14, 57</sup>, в центральном поле при орбитальном моменте электрона  $l \geq 2$  возникает проблема дополнительных квантовых чисел, идентифицирующих состояние, поскольку одно и то же значение полного орбитального момента  $L$  может встречаться несколько раз в конфигурации. Для однооболочечной конфигурации  $l^N$  пространство ортогональных орбиталей имеет размерность  $2l+1$ . При унитарных преобразованиях этого пространства многоэлектронная координатная функция преобразуется по тензорному представлению группы унитарных преобразований  $U_{2l+1}$ . Базис Гельфанда — Цейтлина выделяет неприводимые представления  $U_{2l+1}^{[\lambda]}$  и отвечает редукции в цепочке групп  $U_{2l+1} \supset U_{2l} \supset U_{2l-1} \supset \dots \supset U_1$ . Такая ре-

дукция обеспечивает получение полного набора квантовых чисел для всех многоэлектронных состояний.

Однако, хотя волновые функции в базисе Гельфанда — Цейтлина являются собственными функциями операторов  $\hat{S}^2$ ,  $\hat{S}_z$  и  $L_z$ , они не отвечают определенному значению орбитального момента  $L$ . Это приводит к большим порядкам секулярных уравнений. Для современных быстродействующих ЭВМ последнее не является проблемой, однако, для проведения аналитических расчетов общепринятая методика расчетов с помощью техники Рака нам представляется гораздо более удобной. Поэтому мы не видим достаточно оснований для высказываемого в книге Хартера и Патерсона<sup>9</sup> мнения, что метод расчета с помощью аппарата унитарных групп должен полностью заменить метод Рака. Более подробное сопоставление обоих методов содержится в рецензии<sup>58</sup> на книгу<sup>9</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Каплан, Литовский физич. сборник, **3**, 227 (1963).
2. И. Г. Каплан, Теор. эксперим. химия, **1**, 608 (1965).
3. И. Г. Каплан, Там же, **1**, 619 (1965).
4. F. A. Matsen, Adv. Quant. Chem., **1**, 60 (1964).
5. F. A. Matsen, J. Phys. Chem., **68**, 3282 (1964).
6. F. A. Matsen, Int. J. Quant. Chem., **S8**, 379 (1974).
7. F. A. Matsen, Там же, **10**, 525 (1976).
8. J. Paldus, J. Chem. Phys., **61**, 5321 (1974).
9. W. J. Harter, C. W. Patterson, A Unitary Calculus for Electronic Orbitals (Lecture Notes in Physics, v. 49) Springer Verlag, Berlin, N. Y., 1976.
10. E. Wigner, Z. Phys., **43**, 624 (1927).
11. Г. Лонге-Хиггинс, Успехи физич. наук, **83**, 137 (1964).
12. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
13. И. Б. Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, издание второе, «Химия», Л., 1976.
14. И. Г. Каплан, Симметрия многоэлектронных систем, «Наука», М., 1969.
15. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
16. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, «Мир», М., 1965.
17. М. Хаммермеш, Теория групп, «Мир», М., 1966.
18. М. И. Пеграшень, Е. Д. Трифонов, Применение теории групп в квантовой механике, «Наука», М., 1967.
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, «Наука», М., 1974.
20. W. A. Goddard III, J. Chem. Phys., **48**, 450 (1968).
21. J. A. Gallup, Там же, **48**, 1752 (1968).
22. F. A. Matsen, D. J. Klein, Adv. Photochem., **7**, 1 (1969).
23. J. Gerratt, Ann. Reports Progr. Chem., **A65**, 3 (1969).
24. J. Gerratt, Adv. Atom. Molec. Phys., **7**, 141 (1971).
25. I. G. Kaplan, O. B. Rodimova, Int. J. Quant. Chem., **5**, 669 (1971).
26. И. Г. Каплан, А. Ф. Максимов, Теор. эксперим. химия, **9**, 147 (1973).
27. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, Там же, **10**, 3 (1974).
28. T. Shibuja, O. Sinanoglu, Int. J. Quant. Chem., **7**, 1145 (1973).
29. F. A. Matsen, A. A. Cantu, J. Phys. Chem., **72**, 21 (1968).
30. G. A. Gallup, J. Chem. Phys., **52**, 893 (1970).
31. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, Ж. эксперим. теор. физики, **55**, 1881 (1968).
32. M. Kotani, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan, **19**, 469 (1937).
33. S. V. Vonsovskii, V. I. Cherepanov, A. N. Men, A. E. Nikiforov, Phys. Stat. Sol., **24**, 51 (1967).
34. С. В. Вонсовский, В. И. Черепанов, А. Н. Мень, А. Е. Никифоров, ДАН СССР, **174**, 783 (1967).
35. И. Г. Каплан, Ж. эксперим. теор. физики, **37**, 1050 (1959).
36. И. Г. Каплан, Там же, **51**, 169 (1966).
37. В. И. Черепанов, А. А. Щетков, Там же, **55**, 1805 (1968).
38. Б. А. Мень, А. Н. Мень, В. И. Черепанов, ДАН СССР, **209**, 333 (1973).
39. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, Ж. эксперим. теор. физики, **66**, 1560 (1974).
40. И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, Физика тв. тела, **16**, 3068 (1974).
41. I. G. Kaplan, O. B. Rodimova, Int. J. Quant. Chem., **10**, 696 (1976).
42. D. E. Littlewood, Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups, Oxford, 1958.

43. *I. G. Kaplan, O. B. Rodimova*, *Int. J. Quant. Chem.*, **7**, 1203 (1973).
44. *И. Г. Каплан*, *Теор. эксп. химии*, **7**, 435 (1971).
45. *P. O. Löwdin*, *Phys. Rev.*, **97**, 1474, 1490 (1955).
46. *I. G. Kaplan*, *Symmetry of Many-Electron Systems*, Acad. Press, N. Y.—L., 1975.
47. *D. R. Hartree*, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, **24**, 111 (1928).
48. *V. A. Fock*, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930).
49. *J. C. Slater*, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930).
50. *C. C. J. Roothaan*, *Revs. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
51. *B. G. Wybourne*, *Symmetry Principles and Atomic Spectroscopy*, Wiley Intersci, N. Y., 1970.
52. *Г. Вейль*, *Классические группы*, ИЛ, М., 1946.
53. *И. М. Гельфанд, М. Л. Цейтлин*, *ДАН СССР*, **71**, 825 (1950).
54. *И. М. Гельфанд, М. Л. Цейтлин*, Там же, **71**, 1017 (1950).
55. *J. Patera*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1400 (1972).
56. *W. G. Harter*, *Phys. Rev.*, **A8**, 2819 (1973).
57. *И. И. Собельман*, *Введение в теорию атомных спектров*, Физ.-мат. изд. М., 1962.
58. *И. Г. Каплан, Ю. Ф. Смирнов*, *Успехи физ. наук*, **124**, 362 (1978).
59. *J. Paldus*, *Theoretical Chemistry, Advances and Perspectives*, **2**, 131 (1976).
60. *J. Linderberg, Y. Öhrn*, *Int. J. Quant. Chem.*, **12**, 161 (1977).

Физико-химический институт им. Карпова, г. Москва

---