

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

О ПРИМЕНИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТОДОВ
ДЛЯ РАСЧЕТА АТОМОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

© 1996 г. Г. Т. Климко

Национальная академия наук Украины, Институт физико-органической химии и углехимии, Донецк

Поступила в редакцию 08.11.94 г.

Молекулярный подход к расчету состояний вырожденной открытой оболочки с двухиндексными коэффициентами векторной связи (КВС) в функционале энергии и в фокиане обобщен на конфигурации d^N и f^N атома. Дан критерий, выделяющий атомные состояния с КВС, независимыми от номера вырожденной орбитали. Обсуждены особенности уравнений самосогласованного поля для вещественных функций. Показано, что предложенный подход сохраняет сферическую симметрию и в расчетной схеме с несимметричными КВС.

Если теорию электронных атомных оболочек, послужившую источником квантовой механики, рассматривать как частный случай для современных *ab initio* методов расчета молекул [1, 2], основной становится проблема симметрии, внутренне присущей атому. Для молекул она обычно играет вспомогательную роль, так как одноэлектронное приближение используется в основном для состояний с замкнутой оболочкой. Но для атомов основным часто является состояние с открытой оболочкой из вырожденных орбиталей. Поэтому для указанной цели необходим, по возможности, наиболее общий вариант теории для молекул с открытой оболочкой.

Существенным продвижением в этой области явился метод Рутана [3], согласно которому молекулярные орбитали (МО) необходимо определять из вариационного принципа, применяемого к средней энергии $E^{\Gamma s}$ молекулярного термина $2s+1\Gamma$

$$E^{\Gamma s} = \sum_{k, M_s} E_{kM_s}^{\Gamma s} / \sum_{k, M_s} 1, \quad (1)$$

а не к энергии $E_{kM_s}^{\Gamma s}$ его компоненты, где s и M_s — полный спин и его проекция, Γ и k — неприводимое представление (НП) точечной группы и его компонента соответственно. Такой подход гарантирует правильную симметрию орбиталей, определяемых из вариационных уравнений, что уже в [3] было проверено для термов p -оболочки атома и для линейных молекул. Для них получался функционал энергии

$$E = E' + f^2 \sum_{p, q} (2aJ_{pq} - bK_{pq}), \quad (2)$$

$$E' = 2 \sum_i H_i + \sum_{i, j} (2J_{ij} - K_{ij}) + 2f \left[\sum_p H_p + \sum_{i, p} (2J_{ip} - K_{ip}) \right]. \quad (3)$$

Здесь используются те же обозначения, что в [3, 4] и в последующих работах [5-7]. В частности, индексы i, j и p, q нумеруют соответственно орбитали замкнутой и открытой оболочек, a и b — коэффициенты векторной связи (КВС). Минимизация отдельно энергии $E_{kM_s}^{\Gamma s}$ не дает в общем случае правильную симметрию МО. Так, для атома отделение в $E_{kM_s}^{Ls}$ угловых переменных является дополнительным упрощением [8].

Среди обобщений [2, 9, 10] функционала (2) выделяется форма

$$E = E' + \sum_{p, q} (\alpha_{pq} J_{pq} + \beta_{pq} K_{pq}), \quad (4)$$

выведенная Годдардом в [10]. Отличительная черта (4) — зависимость КВС от индексов p, q : $\alpha_{pq} = 2f^2 a_{pq}$ и $\beta_{pq} = -f^2 b_{pq}$. Вследствие этого каждой вырожденной орбитали ϕ_p , принадлежащей многомерному НП, отвечает свой фокиан F_p , в то время как уравнения Хартри-Фока для атома [11, 12] содержат один фокиан для всех таких орбиталей. Для каждого фокиана F_p возникают дополнительные затруднения с ортогонализацией и заполнением орбиталей [13], отсутствующие в атомной теории и для функционала (2).

Противоречие между (4) и функционалом общего вида, отвечающим усреднению (1), заключается в появлении для ряда состояний четырехиндексных интегралов

$$\langle qr|pt \rangle = \int \phi_q^*(1) \phi_p(1) r_{12}^{-1} \phi_r^*(2) \phi_t(2) dV_1 dV_2. \quad (5)$$

Но для (1) переход к обычной атомной теории [12, 14] через радиальные функции уже не является дополнительным ограничением. Ниже сформулированы условия, когда это верно и для

функционала (4). Возможно, описанные усложнения породили пессимистическое замечание: "нет никакого способа (по крайней мере, авторы не нашли), за исключением случая состояний, изолированных по спиновой мультиплетности, чтобы эти выражения соответствовали уравнениям типа (4)" [15, p. 120]. Авторы [15] имели в виду выражения с четырехиндексными интегралами для ряда термов в d -оболочке). Нами дано общее решение этой проблемы и вычислены КВС для d - и f -оболочек, а также обсуждена обоснованность теории с несимметричными КВС ($\alpha_{pq} \neq \alpha_{qp}$ и/или $\beta_{pq} \neq \beta_{qp}$) [16, 17] для расчета атомных и молекулярных термов.

Результаты настоящей работы имеют не только академический интерес, но и будут полезными при рассмотрении высокосимметричных молекул, например, икосаэдрической C_{60} , степени вырождения верхней занятой МО которой и d -оболочки совпадают [7, 18], или для проведения тестовых для молекулярных программ расчетов атомных состояний.

СИММЕТРИЯ И ФУНКЦИОНАЛ ГОДДАРДА

Сейчас функционал (4) применяется для расчета атомных состояний даже чаще [2], чем традиционные атомные методы [12, 14, 19], основанные на отделении угловых переменных с самого начала. Для сравнения этих подходов рассмотрим бесспиновую двухчастичную редуцированную матрицу плотности (РМП-2) $R_{uv}^{\Gamma s}(12|1'2')$ между состояниями $2s+1\Gamma_u$ и $2s+1\Gamma_v$. Дополнительные квантовые числа u и v выделяют разные состояния одинаковой симметрии. В случае d -оболочки $2u$ и $2v$ – старшинства и $\Gamma \equiv L$ – полный орбитальный момент. Ниже индексы Γ , s , u и v будем опускать, если их положение очевидно.

Усреднение (1) дает полносимметричную РМП-2 – инвариант групп симметрии системы. Ее часть, относящаяся только к открытой оболочке, имеет вид

$$R_{uv}^{\Gamma s}(12|1'2') = \sum_{L=0}^{2l} \lambda_{Luv}^{\Gamma s} I_L(12|1'2'), \quad (6)$$

$$I_L(12|1'2') = \sum_{M=-L}^L g_{LM}(12) g_{LM}^*(1'2').$$

Разложение (6) следует из теоремы Вигнера [20, 21], применяемой здесь к полносимметричному оператору $R(12)$ с ядром $R(12|1'2') = R(21|2'1')$. Общие для рассматриваемых состояний базисные геминиалы

$$g_{LM}(12) = \sum_{p,t=-l}^l C_{pt}^{LM} \varphi_p(1) \varphi_t(2) \quad (7)$$

строятся из МО $\{\varphi_p\}$ с помощью действительных коэффициентов Клебша–Гордана (ККГ) ($lp, lt|LM) = C_{pt}^{LM}$. Они симметричны $g_{LM}(12) = g_{LM}(21)$ для четных L и антисимметричны $g_{LM}(12) = -g_{LM}(21)$ для нечетных L . Информация о состояниях и конфигурации заключена в не зависящих от M числах $\lambda_L = \lambda_{Luv}^{\Gamma s}$. Когда оба состояния одинаковы, λ_L – двухчастичные числа заполнения в натуральном разложении (6) для РМП-2.

Подстановка (7) в (6) дает орбитальное разложение для РМП-2

$$R(12|1'2') = \sum_{p,q,r} \alpha_{piqr} \varphi_p(1) \varphi_i(2) \varphi_q^*(1') \varphi_r^*(2') \quad (8)$$

с четырехиндексными коэффициентами

$$\alpha_{piqr} = \sum_{LM} \lambda_L C_{pt}^{LM} C_{qr}^{LM}, \quad (9)$$

отсутствующими в функционалах (2) и (4). Здесь λ_L – собственные значения и ККГ – собственные векторы, диагонализующие матрицу α_{piqr} .

Ситуации, когда РМП-2 (8) сводится к рутановскому случаю (2), рассмотрены в [4–7]. В [7] КВС a и b определены через квантовые числа s , u , $2l+1$ и число частиц N в открытой оболочке. Старшинства $2u$ не являются "хорошим квантовым числом" [7, с. 762], поэтому для $u \neq v$ невозможно существование и переходных РМП-2, и $E_{uv}^{\Gamma s} \neq 0$.

Упрощение более общего вида

$$\alpha_{piqr} = \alpha_{pi} \delta_{pq} \delta_{ir} + \beta'_{pq} \delta_{pr} \delta_{iq} + \beta''_{pq} \delta_{pi} \delta_{qr}, \quad (10)$$

когда из (8) следует функционал Годдарда (4) с $\beta_{pq} = \beta'_{pq} + \beta''_{pq}$, характерно для состояний открытой оболочки со степенью вырождения МО не выше 3. Тогда в α_{piqr} (см. (9)) два индекса обязательно одинаковы. Оставшиеся два также будут равны друг другу, если орбитали открытой оболочки принадлежат различным одномерным НП подгруппы симметрии системы. Такими подгруппами будут C_{2v} для группы C_{4v} или D_2 – для всех остальных тетрагональных, кубических и икосаэдрических точечных групп. Важно, что для этих подгрупп все НП являются вещественными, и тождественное НП содержится в прямом произведении двух таких НП только при их совпадении. Поэтому для полносимметричной РМП-2 с обязательным равенством в α_{piqr} индексов двух МО, дающих тождественное НП, оставшиеся орбитали должны дать тождественное НП тоже, для чего необходимо их совпадение.

Отмеченные случаи исчерпывают все ситуации (при отсутствии случайных вырождений), когда функционал (4) (или (2) [4, 7]) появляется вследствие требований симметрии. Соответствующие КВС a, b и $\alpha_{pq} = 2f^2 a_{pq}, \beta_{pq} = -f^2 b_{pq}$ затабулированы в [6, 7].

В общем случае нет очевидных причин, как отмечалось в [15], для перехода от четырехиндексных коэффициентов α_{ptqr} к двухиндексным α_{pq} и β_{pq} .

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ДВУХИНДЕКСНЫХ КВС
ДЛЯ d - И f -ОБОЛОЧЕК**

Для произвольного атомного состояния исходим из функционала

$$E_{uv}^{\Gamma_s} = E' \delta_{uv} + \sum_{ptqr} \alpha_{ptqr} \langle qr | pt \rangle, \quad (11)$$

отвечающего РМП-2 общего вида (8), (9), а саму возможность применения функционала Годдарда (4) для моделирования результатов точного подхода (5), (11) считаем допустимой, если только тождественно равны соответствующие матрицы градиентов энергии, т.е. уравнений Эйлера. Ниже показано, что следствием такого равенства являются и правильное вырождение МО, и совпадение значений (4) и (11).

Уравнения Эйлера для функционала (4)

$$F_c |\chi_i\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \theta_{ti}, \quad (12)$$

$$F_p |\phi_p\rangle = (fF + A_p) |\phi_p\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle \theta_{ip},$$

в которых

$$\begin{aligned} F_c &= F + 2fG \left(\sum_{q=-l}^l |\phi_q\rangle \langle \phi_q| \right), \\ F &= H + 2G \left(\sum_j |\chi_j\rangle \langle \chi_j| \right), \\ G(Y) &= J(Y) - K(Y)/2, \end{aligned} \quad (13)$$

$$A_p = \sum_{q=-l}^l (\alpha_{pq} J(|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) + \beta_{pq} K(|\phi_q\rangle \langle \phi_q|)),$$

а ортонормированность орбиталей $\{\psi_i\} = \{\chi_i\} \cup \{\phi_p\}$ учтена с помощью множителей Лагранжа $\theta_{ii} = \theta_{it}^*, \theta_{ip} = \theta_{pt}^*$ и КВС симметричны: $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ и

$\beta_{pq} = \beta_{qp}$, отличаются от аналогичных уравнений для (5), (11) только заменой A_p на оператор $A_{(p)}$

$$F_p = fF + A_{(p)}, \quad A_{(p)} |\phi_p\rangle = \sum_q A_{pq} |\phi_q\rangle, \quad (14)$$

$$A_{pq}(1) = \sum_{L'} \lambda_{L'} \sum_{M'rt} C_{pt}^{L'M'} C_{qr}^{L'M'} \int \phi_t^*(2) \phi_r(2) r_{12}^{-1} dV_2.$$

Вследствие полносимметричности $A_{(p)}$ (независимость от p для $A_{(p)} |\phi_p\rangle$ проверена ниже), стандартный способ отделения угловых переменных [12, 19] и в (5), (11), и (12), (14)

$$\phi_m(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Omega) / r \quad (15)$$

не ведет к дополнительным ограничениям: угловая часть в вариационных уравнениях сокращается так же, как это продемонстрировано в [8] для замкнутой оболочки. Действительно, в наиболее сложной их части $A_{(p)} |\phi_p\rangle, p = nlm$, также остается одно слагаемое, пропорциональное $Y_{lm}, A_{(p)} |\phi_m\rangle = \sum_{m'} A_{nlm, nlm'} |\phi_{m'}\rangle = A_{nl} |\phi_m\rangle,$

$$A_{nl} = \sum_{k=0}^l C_{uv}^{(2k)} F^{(2k)} / (2l+1). \quad (16)$$

Значение $F^{(2k)}$ объясняется ниже (см. (20)). В (16) ККГ из (9) просуммированы с ККГ, появляющимися после учета (15) в (14), что отразилось на зависимости $C^{(2k)}$ от $6j$ -коэффициентов Вигнера

$$\begin{Bmatrix} 2k & l & l \\ L & l & l \end{Bmatrix}$$

$$\begin{aligned} C_{uv}^{(2k)} &= \sum_L (2l+1)(2L+1) \lambda_{Luuv} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} 2k & l & l \\ L & l & l \end{Bmatrix} (-1)^L (C_{l0, 2k0}^{l0})^2. \end{aligned} \quad (17)$$

Из (12), (14) и (16) следует $\theta_{it} = \theta_{nl, n'l'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$.

Для тождественности градиентов (12), (13) и (12), (14) необходимо равенство как диагональных, так и недиагональных матричных элементов соответствующих фокианов, в результате чего

$$\langle \phi_q | A_p | \phi_p \rangle = \langle \phi_q | A_{(p)} | \phi_p \rangle = \delta_{pq} A_{nl}, \quad (18)$$

$p = 1, 2, \dots, 2l+1.$

Во всех рассматриваемых ниже случаях равенство нулю недиагональных матричных элементов (18) выполняется автоматически. Из тождеств (18)

и полносимметричности оператора F следует вырождение МО открытой оболочки для фокиана (12).

Применение в (18) той же техники отделения угловых переменных [8], как в (15)–(17), ведет к равенству

$$\sum_{k=0}^l \sum_q (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) F^{2k} = \sum_{k=0}^l C_{uv}^{(2k)} F^{2k} / (2l+1) = A_{nl} \quad (19)$$

для каждого p , где F^{2k} – параметр Слэтера–Кондона, получающийся из $F^{(2k)}$ в (16) после умножения на $|R_{nl}(r)|^2$ и интегрирования по r ,

$$F^{2k} = \iint dr dr' r_{<}^{2k} / r_{>}^{2k+1} |R_{nl}(r)|^2 |R_{nl}(r')|^2, \quad (20)$$

$$k = 0, 1, \dots, l.$$

Величины $T_{qp}^{(2k)}$ и $Q_{qp}^{(2k)}$ известны, они затабулированы в [19], как коэффициенты при параметрах F^{2k} в кулоновских (J_{pq}) и обменных (K_{pq}) интегралах соответственно. Здесь важна их связь с ККГ

$$T_{qp}^{(2k)} = t_q^{(2k)} t_p^{(2k)} / (4k+1)^2, \quad (21)$$

$$t_p^{(2k)} = (-1)^p (2l+1) C_{p,-p}^{2k,0} C_{0,0}^{2k,0},$$

$$Q_{qp}^{(2k)} = ((2l+1) C_{q,-p}^{2k,q-p} C_{0,0}^{2k,0} / (4k+1))^2. \quad (22)$$

Из тождеств (19) немедленно следует равенство между (4) и (11)

$$\sum_{k=0}^l F^{2k} \sum_{p=-lq=-l}^l (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) = E_{uv}^{Ls} - E' \delta_{uv} = \sum_{k=0}^l C^{(2k)} F^{2k}. \quad (23)$$

Таким образом, задача построения модельного функционала (4) в общем случае свелась к определению α_{pq} и β_{pq} из системы уравнений

$$\sum_q (\alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)} + \beta_{pq} Q_{qp}^{(2k)}) = C^{(2k)} / (2l+1), \quad (24)$$

$$k = 0, 1, \dots, l, \quad -l \leq p \leq l,$$

следующей из равенства множителей при параметрах F^{2k} в (19).

Чтобы проанализировать допустимые (наиболее близкие к (2)) решения системы (24) и уменьшить количество неизвестных КВС, которых в общем случае $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ и $\beta_{pq} = \beta_{qp}$ вдвое больше

числа уравнений, положим $\alpha_{pq} = \alpha$. Тогда, учитывая независимость от p суммы $\sum_q \alpha_{pq} T_{qp}^{(2k)}$ (24) $2l-2k$

$$\sum_q t_q^{(2k)} = (2l+1) \delta_{k,0}, \quad (25)$$

$$(t_q^{(0)} = 1, \quad t_m^{(2k)} = t_{-m}^{(2k)}),$$

параметр α перенесем в правую часть (24) и получим систему из $(l+1)(2l+1)$ уравнений для такого же числа неизвестных $\beta_{pq} = \beta_{qp}$

$$\sum_q \beta_{pq} (C_{q,-p}^{0,q-p})^2 = C^{(0)} / (2l+1) - (2l+1) \alpha, \quad (26)$$

$$\sum_q \beta_{pq} (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2 = \frac{(4k+1)^2 C^{(2k)}}{(2l+1)^3} (C_{0,0}^{2k,0})^{-2}, \quad (27)$$

$$k = 1, \dots, l; \quad p = 0, \dots, \pm l.$$

Матрица этой системы строится из квадратов ККГ $\sim (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2$, которых в каждой строке ровно $2l+1$ (остальные нули), и имеет в итоге линейно независимые столбцы. Поэтому она неособенная, и решение системы (26), (27) однозначно определяется ее правой частью.

Наоборот, из предположения $\beta_{pq} = \beta$ и $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ (в базисе комплексных МО (15)) следует линейная зависимость уравнений для α_{pq} , неимеющих поэтому решения в общем случае. Действительно, равенства

$$\sum_q (C_{q,-p}^{2k,q-p})^2 = \frac{4k+1}{2l+1}, \quad (28)$$

позволяют перенести β в правую часть уравнений (24) и, учитывая определение (21) для $T_{qp}^{(2k)}$, получить систему уравнений

$$\sum_q \alpha_{pq} t_q^{(2k)} / (4k+1)^2 = a^{(2k)} / (2l+1) t_p^{(2k)}, \quad (29)$$

где

$$a^{(2k)} = C^{(2k)} - \beta (2l+1)^2 (C_{0,0}^{2k,0})^2 / (4k+1), \quad (30)$$

$$t_p^{(2k)} \neq 0,$$

для $k = 0, 1, \dots, l$ и $p = 0, \pm 1, \dots, \pm l$. После умножения (29) на $t_p^{(0)}$ ($=1$), суммирования по p и учета $\alpha_{pq} = \alpha_{qp}$ для повторного применения (29), вследствие равенств (25) для $k > 0$ имеем тождества:

$$a^{(2k)} \sum_p (1/t_p^{(2k)}) = a^{(0)} \sum_q t_q^{(2k)} \equiv 0.$$

Если бы в (29) $t_p^{(2k)} = 0$ для $k > 0$, то $a^{(2k)} \equiv 0$ из (24) и определения (21). Но равенство нулю всех параметров (30) с $k > 0$ возможно, если только

$$C^{(2k)} = C^{(2)} \binom{2k}{k} \binom{2l-2k}{l-k} (2l+3) \times \\ \times (4l^2-1) / \binom{2l+2k}{l+k} (2l+2k+1)(l+1)l, \quad (31) \\ k = 1, 2, \dots, l$$

и

$$\beta = \frac{(2l+3)(2l-1)}{l(l+1)(2l+1)} C^{(2)}. \quad (32)$$

Тогда, учитывая (25), из уравнений (29) получаем независимость КВС α_{pq} от индекса q и соответственно $\alpha_{pq} = \alpha_{qp} = \alpha$. Параметр α удовлетворяет уравнение с $k = 0$ в системе (29), правая часть $a^{(0)}$ которого определяется из (30), (32),

$$\alpha = \left(C^{(0)} - \frac{(2l+3)(2l-1)}{l(l+1)} C^{(2)} \right) / (2l+1)^2. \quad (33)$$

В (31)–(33) учтены явные выражения для ККГ [20].

Следовательно, предположение $\beta_{pq} = \beta$ применимо только для КВС (32) и $\alpha_{pq} = \alpha$ (33) рутановских состояний, параметры Слэтера которых удовлетворяют тождествам (31). Для $l = 1$ тождество (31) не дает дополнительных ограничений и для p -оболочки рутановское решение [3] является общим. Эти же параметры $\alpha = 2f^2a$ и $\beta = -f^2b$ описывают соответствующие состояния в конфигурациях r^N икосаэдрических молекул [7].

Если $C^{(0)}$ и $C^{(2k)}$ с $k > 0$ выразить через a и b из уравнений (31)–(33) и воспользоваться для a и b аналитическими формулами из [7], то получим явные выражения для параметров Слэтера

$$C^{(2k)} = \frac{\binom{2l-2k}{l-k} \binom{2k}{k} (2l+1)^2}{\binom{2l+2k}{l+k} 2l(2l+2k+1)} \times \\ \times \left\{ \frac{N(2l+2-N)}{4l+2} - \left(2s(s+1) + \frac{L(L+1)}{l+1} \right) / (2l+3) \right\}, \quad (34)$$

$$C^{(0)} = N(N-1)/2, \quad k = 1, 2, \dots, l.$$

где учтен критерий (для рутановского состояния)

$$L(L+1) = (l+1)(u(2l+2-u) - s(s+1)), \quad (35)$$

выделяющий в произвольной конфигурации r^N (по квантовым числам l, s, L и u) тот терм $2s+1 \quad {}^L_u$, для которого усреднение (1) ведет к функционалу (2). Стандартный путь вычисления коэффициентов $C^{(2k)}$ требует построения волновых функций для каждого термина.

Возвратимся к решению уравнений (26), (27) для d - и f -оболочек, которыми фактически исчерпываются все атомные состояния. Сохраняя для $\alpha_{pq} = \alpha$ выражение (33), имеем однозначное решение для каждого состояния открытой оболочки. После объединения полученных КВС $\beta_{pq} = \beta$ в матрицу \mathbf{V} , строки и столбцы которой упорядочены согласно $p, q = 0, +1, -1, +2, -2, \dots, +l, -l$, такое общее решение для любой d -оболочки имеет вид

$$\alpha = (2C^{(0)} - 7C^{(2)})/50, \\ \mathbf{V} = 7(C^{(2)}\mathbf{J} - (C^{(2)} - C^{(4)})\mathbf{D})/10, \\ \mathbf{D} = \begin{pmatrix} 0 & 24 & 24 & -6 & -6 \\ 24 & 0 & -8 & 4 & 24 \\ 24 & -8 & 0 & 24 & 4 \\ -6 & 4 & 24 & 0 & 7 \\ -6 & 24 & 4 & 7 & 0 \end{pmatrix}. \quad (36)$$

Здесь используется стандартное обозначение \mathbf{J} для матрицы, все элементы которой равны 1. Аналогичный результат для f -оболочки, $l = 3$,

$$\alpha = (4C^{(0)} - 15C^{(2)})/196, \\ \mathbf{V} = 15C^{(2)}\mathbf{J}/28 + ((15C^{(2)} - 22C^{(4)})\mathbf{U} + \\ + 0.26(125C^{(2)} - 143C^{(6)})\mathbf{V})/19600 \quad (37)$$

содержит уже две симметричные матрицы \mathbf{U} и \mathbf{V} с нулевыми диагоналями $U_{pp} = V_{pp} = 0$, что позволяет объединить их для краткости в одну

$$\begin{pmatrix} 0 & -900 & -900 & 90 & 90 & 210 & 210 \\ 300 & 0 & -1450 & 1160 & 1755 & 1920 & -2235 \\ 300 & 4150 & 0 & 1755 & 1160 & -2235 & 1920 \\ -30 & -3320 & -5535 & 0 & -556 & -768 & -2325 \\ -30 & -5535 & -3320 & -218 & 0 & -2325 & -768 \\ -1170 & -5040 & 3495 & 2016 & 5505 & 0 & 999 \\ -1170 & 3495 & -5040 & 5505 & 2016 & -3303 & 0 \end{pmatrix}. \quad (38)$$

В (38) под нулевой диагональю расположены элементы матрицы \mathbf{U} , а над диагональю – матрицы \mathbf{V} . Общая для оболочки структура КВС сосредоточена в постоянных матрицах \mathbf{D} и \mathbf{U} , \mathbf{V} , а конкретные значения КВС и для диагональных, и для недиагональных по квантовым числам u, v

матричных элементов энергии (23) зависят от соответствующих $C_{uv}^{(2k)}$. Из (31) для рутановских термов d -оболочки следует $C^{(2)} = C^{(4)}$ [16], а для f -оболочки имеем $15C^{(2)} = 22C^{(4)}$ и $125C^{(2)} = 143C^{(6)}$. В результате множители при матрицах D и U , V в формулах (36) и (37) обращаются в нуль и они дают для α и $\beta_{pq} = \beta$ рутановского состояния те же значения, что и выражения (32)–(34).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Применение комплексного базиса (15) существенно для получения общего решения уравнений (26), (27). Переход от него к вещественному базису, используемому в стандартных программах [1, 2], связан с разложением

$$\varphi_{\pm m} = (\chi_m \pm i\vartheta_m) / \sqrt{2},$$

где $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ – действительные орбитали, $m = 1, 2, \dots, l$, и $\varphi_0 = \chi_0, \vartheta_0 = 0$. Тогда аксиально симметричные плотности $|\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|$ в (4), (12), (13) заменяются на инварианты подгруппы вращений вокруг оси OZ

$$\rho_0(1|2) = \varphi_0(1)\varphi_0(2);$$

$$\rho_m(1|2) = \chi_m(1)\chi_m(2) + \vartheta_m(1)\vartheta_m(2),$$

$$\tau_m(1|2) = \chi_m(1)\vartheta_m(2) - \vartheta_m(1)\chi_m(2),$$

$$m = 1, 2, \dots, l.$$

В вещественном базисе $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ функционал энергии теряет форму (4), но в нем появляются четырехиндексные интегралы только определенного типа:

$$\langle\chi_m\chi_n|\vartheta_n\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_m\vartheta_n|\chi_n\chi_m\rangle \text{ и}$$

$$\langle\chi_m\vartheta_n|\chi_n\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_m\chi_n|\vartheta_n\chi_m\rangle,$$

а в уравнениях (12) для χ_m и ϑ_m вместо $F_p|\varphi_p\rangle, p = \pm m$, имеем

$$\begin{aligned} F_m|\chi_m\rangle &= \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta'_{mn} K(\rho_n)) \right) \times \\ &\times |\chi_m\rangle - \sum_{n=1}^l \beta''_{mn} K(\tau_n) |\vartheta_m\rangle, \\ F_m|\vartheta_m\rangle &= \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta'_{mn} K(\rho_n)) \right) \times \\ &\times |\vartheta_m\rangle + \sum_{n=1}^l \beta''_{mn} K(\tau_n) |\chi_m\rangle, \end{aligned} \quad (40)$$

$m = 1, 2, \dots, l$. В F_m появляются обменные операторы K , зависящие от инвариантов τ_n , и модифицированные КВС

$$\beta'_{mn} = (\beta_{-mn} + \beta_{mn})/2, \quad (41)$$

$$\beta''_{mn} = (\beta_{-mn} - \beta_{mn})/2, \quad m, n = 1, 2, \dots, l.$$

Их симметрия $\beta'_{mn} = \beta'_{nm}, \beta''_{mn} = \beta''_{nm}$ следует из тождеств $\beta_{mn} = \beta_{-m,-n}$ и $\beta_{-mn} = \beta_{m,-n}$, обусловленных аналогичными равенствами для коэффициентов $Q_{qp}^{(2k)}$ (22). Естественно, что в F_0 плотность τ_n не появляется

$$F_0|\chi_0\rangle = \left(fF_c + \sum_{n=0}^l (\alpha J(\rho_n) + \beta_{0n} K(\rho_n)) \right) |\chi_0\rangle. \quad (42)$$

Вырождение МО для КВС (41) следует из тождеств

$$\begin{aligned} \langle\chi_n|F_m|\chi_m\rangle &= \langle\vartheta_n|F_m|\vartheta_m\rangle = \\ &= \left(-H_m + \left(E' + \sum_k C^{(2k)} F^{(2k)} \right) / (2l+1) \right) \delta_{m,n}, \end{aligned} \quad (43)$$

$$\langle\vartheta_n|F_m|\chi_m\rangle = \langle\chi_n|F_m|\vartheta_m\rangle = \langle\vartheta_n|F_0|\chi_0\rangle = 0, \quad (44)$$

$m, n = 1, 2, \dots, l.$

Равенства (43) проверяются применением (41) и уравнений (26), (27) с учетом сферической симметрии основного гамильтониана H , а тождества (44) следуют из аксиальной симметрии плотностей ρ_n, τ_n и соответственно оператора F_m после применения теоремы Вигнера. Модельный подход (39)–(44) с вещественными МО не противоречит вариационному принципу – все фокианы (12) и (40)–(42) получаются варьированием функционала энергии

$$\begin{aligned} E &= E' + \sum_{m,n=0}^l \text{Sp}(\alpha J(\rho_n)\rho_m + \\ &+ \beta'_{mn} K(\rho_n)\rho_m + \beta''_{mn} K(\tau_n)\tau_m), \end{aligned} \quad (45)$$

имеющего те же КВС (41), $\beta'_{0n} = \beta_{0n}$ и $\beta''_{0n} = 0$.

Более сложная структура выражения (45) по сравнению с (4) связана с реализацией в базисе $\{\chi_m, \vartheta_m\}$ двумерного представления аксиальной группы симметрии с инвариантами ρ_m и τ_m (39), в то время как каждая комплексная орбиталь φ_m принадлежит одномерному НП.

Плотности τ_m исключаются из (45) и для функционала энергии восстанавливается форма (4), если

$$\begin{aligned} \alpha_{m,m'} &= \alpha_{-m,m'} = \alpha_{m,-m'} = \alpha_{-m,-m'}, \\ \beta_{m,m'} &= \beta_{-m,m'} = \beta_{m,-m'} = \beta_{-m,-m'}, \end{aligned} \quad (46)$$

где $m, m' \geq 0$. Оставшиеся проекторы ρ_m инвариантны относительно унитарных преобразований подпространства $\{\varphi_m, \varphi_{-m}\} = \{\chi_m, \vartheta_m\}$ и поэтому одинаковы для комплексных и вещественных МО. Вследствие (46) в системе (24) совпадут уравнения для $p = m$ и $p' = -m$ и их будет уже $(l + 1)^2$. Но неизвестных КВС $\alpha_{mm'} = \alpha_{m'm}$ и $\beta_{mm'} = \beta_{m'm}$ ста-

новится еще меньше $-2 \binom{l+1}{2}$. Поэтому в ве-

щественном базисе нельзя построить последовательную модель (4), (12), (13) с симметричными КВС, удовлетворяющими уравнениям (24), за исключением случаев (31).

Несимметричные КВС были впервые получены в работах [16, 17] решением на ЭВМ уравнений, которые отражают требование совпадения энергий, вычисляемых по атомной теории [12, 14] и по формуле (4), что эквивалентно (23), и предположение о вырождении МО в форме равенств $\langle \varphi_p | A_p | \varphi_p \rangle = \text{const}$ (ср. с (18)). Число таких уравнений оказалось значительно меньше числа неизвестных. Как показано выше, они являются следствием из (18). Поэтому полученные решения (36)–(38) будут удовлетворять уравнениям из [16], но не наоборот. В [16, 17] не учтены условия (18) на недиагональные матричные элементы фокианов. Так, выражения (12), (13) для симметричных КВС из [17], если в них $\beta = -0.7C^{(2)}/f^2$, переходят в (36). Но выполнение условий (46) для КВС, приведенных, например, в табл. 1 из [16], в вещественном базисе не предполагалось. Поэтому для таких КВС тождества (18) для недиагональных матричных элементов будут дополнительным ограничением. Ни равенства (18), ни уравнения (24) не выполняются для ряда КВС, предложенных для состояний d -оболочки в [2] (см. табл. 2 на с. 59). Трех параметров, через которые они определяются, достаточно, чтобы удовлетворить только равенство (23).

Для $\alpha_{mm'} \neq \alpha_{m'm}$ и/или $\beta_{mm'} \neq \beta_{m'm}$ возникает неприемлимое противоречие: КВС в функционале Годдарда должны быть симметричными, так как они суммируются в (4) с $J_{pq} = J_{qp}$ и $K_{pq} = K_{qp}$, и их асимметричная часть исчезает. Поэтому фокиан с несимметричными КВС не может быть получен варьированием функционала (4) (ср. [22]). Но как показано выше для любых КВС, удовлетворяющих (18), однозначно следуют и вырождение МО (19), и точная энергия (23) для атомного терма. Вследствие этого можно оправдать и применение несимметричных КВС для вещественных орбиталей в следующем модельном подходе. В нем последовательный путь построения расчетной схемы (от приближенных волновых функций состояния через усреднение типа (1) к РМП-2, функционалу энергии и вариационным уравнениям) заменяется

на другой. В последнем с помощью несимметричных КВС (для нерутановских состояний) моделируются точные вариационные уравнения (12)–(14), для чего достаточно удовлетворить условиям (18) (или в рассмотренных выше случаях уравнениям (24)), обеспечивая правильную симметрию МО. Затем с помощью (4), где асимметричная часть КВС уже исчезает, вычисляется энергия терма. Полученное для нее значение (23) будет тем же, что и в последовательной теории с четырехиндексными интегралами, оправдываемым в итоге все построение.

Из уравнений (24) несложно получить несимметричные КВС, удовлетворяющие условию (46). Интересно, что допустимыми теперь будут и решения с $\beta_{mm'} = \beta$, запрещенные в общем случае для симметричных КВС. Если вычисленные $\alpha_{mm'} \neq \alpha_{m'm}$ объединить в матрицу A , строки и столбцы которой упорядочены согласно $m, m' = 0, 1, \dots, l$, то постоянные коэффициенты собираются в матрицы первого ранга. Например, для f -оболочки с $\beta = 15C^{(2)}/28$ из (32) решением (24) будут КВС

$$A = \{ (4C^{(0)} - 15C^{(2)})J + 3(22C^{(4)} - 15C^{(2)})I/14 + 0.13(143C^{(6)} - 125C^{(2)})\Gamma/5 \}/196, \quad (47)$$

где J (см. (36), (37)), I и Γ – матрицы первого ранга

$$I = \begin{pmatrix} 7 \\ 42 \\ -6 \\ 14 \end{pmatrix} (6, 1, -7, 3),$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} 3 \\ -4 \\ 10 \\ -60 \end{pmatrix} (20, -15, 6, -1).$$

Для d -оболочки имеется одна несимметричная матрица D'

$$\beta = 7C^{(2)}/10,$$

$$A = ((2C^{(0)} - 7C^{(2)})J - 21(C^{(2)} - C^{(4)})D'/4)/50, \quad (48)$$

$$D' = \begin{pmatrix} 2 \\ -3 \\ 12 \end{pmatrix} (6, -4, 1).$$

В заключение отметим, что определяемые из уравнений (24) КВС останутся неизменными для всех преобразований МО, индуцируемых группой трехмерных вращений. Это следует из аналогичной инвариантности ККГ (см. (3.49) в [8]),

обеспечивающей постоянство коэффициентов (21), (22) в уравнениях (24). Поэтому сферическая симметрия ССП уравнений (12), (13) сохраняется и для несимметричных КВС.

Автор благодарит М.М. Местечкина за постоянное внимание к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peterson M., Poirier R. MONSTERGAUSS-81, Department of Chemistry, University of Toronto and Memorial University of Newfoundland, St. John's, Newfoundland, Canada.
2. Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTECSS-90 / Ed. by Enrico Clement. Leiden, 1990.
3. Roothaan C.C.J. // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. № 2. P. 179.
4. Местечкин М.М., Климко Г.Т., Кузьмицкий В.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 6. С. 641.
5. Кузьмицкий В.А., Климко Г.Т., Местечкин М.М. и др. // Там же. 1986. Т. 22. № 2. С. 153.
6. Klimko G.T., Mestechkin M.M., Plakhutin B.N. et al. // Int. J. Quantum Chem. 1990. V. 37. № 1. P. 35.
7. Klimko G.T., Mestechkin M.M. // Ibid. 1990. V. 37. № 6. P. 753.
8. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома, строение электронных оболочек. М.: Наука, 1989. 327 с.
9. Davidson E.R. // Chem. Phys. Lett. 1973. V. 21. P. 565.
10. Hunt W.J., Hay P.J., Goddard W.A.(III) // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 2(1). P. 738.
11. Fock V. // Z. Phys. 1930. B. 61. S. 126; 1930. B. 62. S. 795.
12. Hartree D.R. The Calculation of Atomic Structures. N.Y.: John Wiley & Sons, 1957.
13. Hirao K., Nakatsuji H. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 3. P. 1457; Hirao K. // Ibid. 1974. V. 60. № 8. P. 3215.
14. Slater J.C. Quantum Theory of Atomic Structure. N.Y.: McGraw-Hill, 1960. V. I, II.
15. Domingo L.I., Burgos J.I. // Studies in Phys. and Theoret. Chem. 1989. V. 62. P. 103.
16. Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznicov A.V. // Int. J. Quantum Chem. 1992. V. 41. № 2. P. 311.
17. Арбузников А.В., Плахутин Б.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1173.
18. Klimko G., Mestechkin M., Whyman G. // Struct. Chem., 1991. V. 2. № 5. P. 489.
19. Condon E.U., Shortley G.H. The Theory of Atomic Spectra. L.: Cambridge Univ. Press, 1959.
20. Wigner E.P. Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra. L.; N.Y.: Acad. Press, 1959.
21. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. Применение теории групп в квантовой механике. М.: Наука, 1977. 307 с.
22. Арбузников А.В., Плахутин Б.Н. // Докл. РАН. 1992. Т. 324. № 2. С. 349.