

УРАВНЕНИЯ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ВЫРОЖДЕННОГО ПО СПИНУ СОСТОЯНИЯ ПРОИЗВОЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНФИГУРАЦИИ

И. Г. Каплан и А. Ф. Максимов

Получены уравнения самосогласованного поля для произвольной конфигурации невырожденных молекулярных орбиталей. Учитываются все независимые многоэлектронные функции, принадлежащие к состоянию с заданным значением спина S . Отдельно рассмотрен случай однократного заполнения орбиталей, соответствующий методу «разные орбитали для разных спинов».

Постановка вопроса

Метод самосогласованного поля (ССП), предложенный и развитый в работах Хартри [1] и Фока [2] еще в 1928—1930 гг., практическое применение к расчету молекул получил только после появления работы Рутана [3]. В этой работе Рутаном были рассмотрены уравнения SSP для молекулярных конфигураций с замкнутыми оболочками и развит метод решения таких уравнений путем сведения их к системе алгебраических уравнений разложением искомых орбиталей на заданном базисе из одноэлектронных функций. Все орбитали конфигурации замкнутых оболочек должны быть собственными функциями некоторого одноэлектронного гамильтониана \mathcal{H}_0 (гамильтониана Хартри—Фока), который в свою очередь сам зависит от искомых орбиталей. Уравнения SSP могут быть записаны в виде

$$\mathcal{H}_0 \varphi_a = \varepsilon_a \varphi_a \quad (1)$$

и представляют собой нелинейные интегро-дифференциальные уравнения. Искомый набор минимизирующих орбиталей находится из решения проблемы псевдособственных значений эрмитовского оператора \mathcal{H}_0 (псевдо потому, что оператор \mathcal{H}_0 сам зависит от искомых орбиталей).

В случае конфигурации, содержащей открытые оболочки, уравнения (1) заменяются системой зацепляющих уравнений

$$\mathcal{H}_a \varphi_a = \sum_b \varepsilon_{ba} \varphi_b, \quad a = 1, 2, \dots \quad (2, 3)$$

Каждой орбитали φ_a отвечает свой одноэлектронный гамильтониан \mathcal{H}_a . В отличие от \mathcal{H}_0 набор операторов \mathcal{H}_a неинвариантен относительно унитарного преобразования орбиталей φ_a . Поэтому матрицу множителей Лагранжа ε нельзя диагонализировать. Вследствие недиагональности матрицы ε задача решения системы уравнения (2) уже не является проблемой псевдособственных значений, что существенно усложняет процесс решения.

В первых работах [4, 5], посвященных проблеме SSP для конфигураций с открытыми оболочками, был предложен ряд приближенных подходов, сводящих уравнения SSP к задаче на псевдособственные значения. Параллельно Лефевр [6] для конфигураций с одной и двумя открытыми оболочками разработал методику, позволяющую после сведения уравне-

ний ССП к алгебраической системе метода ЛКАО решать последнюю непосредственно, не приводя к задаче на псевдосообственные значения. Рутаном [7] был предложен способ сведения уравнений ССП к проблеме на псевдосообственные значения путем включения членов с недиагональными множителями Лагранжа в гамильтониан Хартри—Фока. Возникающие при этом операторы были названы Рутаном связывающими. В работе Рутана [7] сформулированы уравнения ССП только для некоторых частных состояний конфигурации с одной открытой оболочкой. Худинага [8] распространил метод связывающих операторов на конфигурации с двумя открытыми оболочками разной симметрии. В работе Бирса и Фрага [9] был введен обобщенный связывающий оператор, позволяющий свести к задаче на псевдосообственные значения уравнения ССП для конфигураций с произвольным числом открытых оболочек. Наиболее общий вид таких операторов был дан в работах Дядюши и Куприевича [10].

Однако практические расчеты, использующие метод связывающих операторов, были выполнены только для простых конфигураций с одной и двумя открытыми оболочками. В случае более сложных конфигураций самосогласованная процедура решения задачи на псевдосообственные значения обычно медленно сходится, либо вообще расходится [11, 12]. По-видимому, предпочтительнее при решении иметь дело непосредственно с уравнениями ССП, содержащими недиагональные множители Лагранжа. В работах [11, 12] развит квадратично сходящийся итерационный метод решения таких уравнений.

Во всех цитированных выше работах (за исключением [11]) при выводе уравнений ССП варьируется диагональный матричный элемент гамильтониана по рассматриваемому состоянию, т. е. неявно предполагается, что состояние является невырожденным. Между тем даже при отсутствии пространственного вырождения в случае конфигураций с открытыми оболочками обычно существует несколько независимых способов сложения спинов оболочек в полный спин S и соответственно несколько независимых собственных функций оператора S^2 . Такая ситуация является типичной для метода «разные орбитали для разных спинов» [13]. Уравнения ССП в приближении этого метода были недавно получены Годдардом [14]. Из совокупности независимых состояний с данным S Годдард выбирает одно, предполагая, что его вес в истинной волновой функции является наибольшим.

В настоящей работе выводятся уравнения ССП для произвольной молекулярной конфигурации с учетом всех независимых состояний с заданным значением спина. Пространственная симметрия системы не учитывается. Варьируемая функция строится в виде линейной комбинации независимых координатных волновых функций $\Phi_r^{[\lambda]}$, симметризованных в соответствии со схемой Юнга $[\lambda]$, однозначно связанной со значением спина S [15, 16]. Все коэффициенты в полученных уравнениях даны в явном виде. Вначале рассмотрена конфигурация однократно заполненных орбиталей, реализующаяся, например, при расчетах по методу «разные орбитали для разных спинов». Далее выводятся уравнения ССП для произвольной конфигурации невырожденных молекулярных орбиталей. В последнем разделе приводятся алгебраические эквиваленты уравнений ССП.

Конфигурация однократно заполненных орбиталей

Обозначим конфигурацию N ортонормированных орбиталей φ_a , на каждой из которых находится по одному электрону, через K_1 . Независимые состояния такой конфигурации, отвечающие схеме Юнга $[\lambda]$ и соответственно полному электронному спину S , нумеруются таблицами Юнга r , характеризующими симметрию координатных волновых функций независимых состояний $\Phi_r^{[\lambda]}$ относительно перестановок орбиталей [15, 16].

Число таких состояний равно размерности f_λ неприводимого представления $\Gamma^{[\lambda]}$ группы перестановок электронов и дается формулой

$$f_\lambda = \frac{N! (2S + 1)}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!} \quad (4)$$

Координатную волновую функцию состояния со спином S ищем в виде суперпозиции функции $\Phi_r^{[\lambda]}$ ¹

$$\Phi^{[\lambda]}(K_1) = \sum_r A_r \Phi_r^{[\lambda]}(K_1). \quad (5)$$

Искомые наборы коэффициентов A_r и орбиталей φ_a находятся из требования минимума среднего значения энергии в состоянии с координатной функцией (5)

$$\bar{E} = \langle K_1 | \mathcal{H} | K_1 \rangle^{[\lambda]} = \sum_{r, \bar{r}} A_r^* A_{\bar{r}} \mathcal{H}_{r\bar{r}}^{[\lambda]}(K_1). \quad (6)$$

В [16] формула (8.57) с помощью метода координатных генеалогических коэффициентов получен явный вид матричных элементов $\mathcal{H}_{r\bar{r}}^{[\lambda]}(K_1)$ через кулоновские и обменные интегралы. Запишем это выражение в симметричном по индексам a, b виде

$$\mathcal{H}_{r\bar{r}}^{[\lambda]}(K_1) = \delta_{r\bar{r}} \sum_a h_a + \frac{1}{2} \sum_{a, b} (\delta_{r\bar{r}} \alpha_{ab} + N_{ab}^{r\bar{r}}), \quad 1 \leq a, b \leq N, \quad (7)$$

где h_a обозначает энергию электрона, описываемого орбиталью φ_a , в поле молекулярного остова

$$h_a = \langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_a \rangle \equiv \left\langle \varphi_a \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_c \frac{z_c}{R_c} \right| \varphi_a \right\rangle, \quad (8)$$

R_c — расстояние между электроном и ядром c с зарядом z_c , α_{ab} , β_{ab} — кулоновские и обменные интегралы соответственно

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ab} &= \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_a \varphi_b \right\rangle, \\ \beta_{ab} &= \left\langle \varphi_a \varphi_b \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \varphi_b \varphi_a \right\rangle, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Коэффициенты $N_{ab}^{r\bar{r}}$ зависят от перестановочной симметрии состояния. Их явный вид через матрицы нестандартного представления группы перестановок для $a \neq b$ приведен в [16], формула (7.22); $N_{aa}^{r\bar{r}} = -\delta_{r\bar{r}}$.

Введем, следуя Рутану [3], кулоновский и обменный операторы, определив их соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \hat{\alpha}_b(i) \varphi_a(i) &= \left[\int \varphi_b^*(j) \varphi_b(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_j \right] \varphi_a(i), \\ \hat{\beta}_b(i) \varphi_a(i) &= \left[\int \varphi_b^*(j) \varphi_a(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_j \right] \varphi_b(i). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Операторы $\hat{\alpha}_b$, $\hat{\beta}_b$ позволяют записать двухэлектронные кулоновский и обменный интегралы как одноэлектронные. А именно

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ab} &= \langle \varphi_a | \hat{\alpha}_b | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \hat{\alpha}_a | \varphi_b \rangle, \\ \beta_{ab} &= \langle \varphi_a | \hat{\beta}_b | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \hat{\beta}_a | \varphi_b \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

¹ Отметим, что в отличие от многоконфигурационного метода ССП [17, 18] все $\Phi_r^{[\lambda]}$ входящие в правую сторону равенства (5), принадлежат к одной конфигурации.

Среднее значение энергии

$$\bar{E} = \sum_{r, \bar{r}} A_r^* A_{\bar{r}} \left\{ \delta_{r\bar{r}} \sum_a \langle \varphi_a | \hat{f} | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a, b} \langle \varphi_a | \delta_{r\bar{r}} \hat{a}_b + N_{ab}^{r\bar{r}} \hat{\beta}_b | \varphi_a \rangle \right\} \quad (12)$$

содержит два класса варьируемых величин: f_λ коэффициентов A_r и N орбиталей φ_a . На эти величины накладываются следующие условия связи:

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = \delta_{ab}, \quad (13)$$

$$\sum_{r, \bar{r}} A_r^* A_{\bar{r}} \delta_{r\bar{r}} = \sum_r |A_r|^2 = 1. \quad (14)$$

Условие (13) необходимо для справедливости выражения (7). Условие (6) следует из ортонормированности функций $\Phi_r^{[\lambda]}$ и требования нормировки функции (5).

Варьирование коэффициентов A_r может быть произведено независимо от варьирования орбиталей, хотя решение получающихся систем уравнений должно проводиться согласованно. Для нахождения коэффициентов A_r получаем обычную систему однородных алгебраических уравнений

$$\sum_{\bar{r}} A_{\bar{r}} (\mathcal{H}_{r\bar{r}} - E \delta_{r\bar{r}}) = 0, \quad (15)$$

параметр E которой определяется из решения секулярного уравнения

$$|\mathcal{H}_{r\bar{r}}^{[\lambda]} - E \delta_{r\bar{r}}| = 0. \quad (16)$$

Получим теперь уравнения, которым должны удовлетворять орбитали, минимизирующие среднюю энергию (12) при условии (13). Предварительно обозначим

$$\sum_r |A_r|^2 = B, \quad (17)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{r, \bar{r}} A_r^* A_{\bar{r}} N_{ab}^{r\bar{r}} = M_{ab}. \quad (18)$$

Задача сводится к нахождению безусловного экстремума функционала

$$J = \sum_a \left\langle \varphi_a \left| B \hat{f} + \sum_b \left(\frac{1}{2} B \hat{a}_b + M_{ab} \hat{\beta}_b \right) \right| \varphi_a \right\rangle - \sum_{a, b} \epsilon_{ba} \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle, \quad (19)$$

где ϵ_{ba} — коэффициенты Лагранжа.

Учет эрмитовости операторов \hat{a}_b и $\hat{\beta}_b$ и равенства $M_{ab} = M_{ba}$ позволяет представить вариацию функционала (19) в виде

$$\begin{aligned} \delta J = & \sum_a \langle \delta \varphi_a | B \hat{f} + \sum_b (B \hat{a}_b + 2M_{ab} \hat{\beta}_b) | \varphi_a \rangle - \sum_{a, b} \langle \delta \varphi_a | \epsilon_{ba} \varphi_b \rangle + \\ & + \sum_a \langle \epsilon \varphi_a^* | B \hat{f}^* + \sum_b (B \hat{a}_b^* + 2M_{ab} \hat{\beta}_b^*) | \varphi_a^* \rangle - \sum_{a, b} \langle \delta \varphi_a^* | \epsilon_{ab} \varphi_b^* \rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Приравнявая δJ нулю из условия независимости вариаций $\delta \varphi_a$ и $\delta \varphi_a^*$, приходим к двум системам уравнений

$$\mathcal{H}_a \varphi_a = \sum_b \epsilon_{ba} \varphi_b, \quad (21a)$$

$$\mathcal{H}_a^* \varphi_a^* = \sum_b \epsilon_{ab} \varphi_b^*, \quad (21b)$$

где через \mathcal{H}_a обозначен оператор Хартри—Фока

$$\mathcal{H}_a = V\hat{f} + \sum_b (V\hat{\alpha}_b + 2M_{ab}\hat{\beta}_b). \quad (22)$$

Умножим (21а) на φ_b^* , (21б) на φ_a , предварительно переобозначив индексы уравнений (21б), и проинтегрируем по всему пространству. В результате получаем два выражения для множителей Лагранжа

$$\varepsilon_{ba} = \langle \varphi_b | \mathcal{H}_a | \varphi_a \rangle, \quad (23)$$

$$\varepsilon_{ba} = \langle \varphi_a^* | \mathcal{H}_b^* | \varphi_b^* \rangle = \langle \varphi_b | \mathcal{H}_b | \varphi_a \rangle. \quad (24)$$

Взяв полусумму (23) и (24), получим симметричное по индексам a , b выражение для ε_{ab}

$$\varepsilon_{ba} = \frac{1}{2} \langle \varphi_b | \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b | \varphi_a \rangle, \quad (25)$$

из каждого вследствие эрмитовости операторов \mathcal{H}_a сразу следует

$$\varepsilon_{ba} = \varepsilon_{ab}^*, \quad (26)$$

т. е. матрица коэффициентов Лагранжа ε является эрмитовой и уравнения (21а) и (21б) оказываются эквивалентными сопряженными уравнениями.

Таким образом, набор минимизирующих орбиталей должен быть решением систем N зацепляющихся интегро-дифференциальных уравнений (21а). Эта система содержит N неизвестных функций φ_a и N^2 неизвестных параметров ε_{ba} . Чтобы сделать систему замкнутой, ее необходимо дополнить N^2 уравнениями. Роль последних играют условия связи (13). Вместо них удобно использовать выражения множителей Лагранжа ε_{ab} через искомые орбитали в форме (25).

Произвольная конфигурация невырожденных молекулярных орбиталей

Рассмотрим конфигурацию N электронов, заполняющих произвольный набор невырожденных молекулярных орбиталей. В соответствии с принципом Паули на каждой орбитали может находиться не более двух электронов. Пусть m орбиталей двукратно заполнены, остальные $N-2m$ — однократно. Такую конфигурацию всегда можно представить в виде совокупности двух конфигураций: конфигурации K_0 из двукратно заполненных орбиталей и конфигурации K_1 из однократно заполненных орбиталей

$$K = K_0 K_1 : \varphi_1^2 \varphi_2^2 \cdots \varphi_m^2 \varphi_{m+1} \cdots \varphi_{N-m}. \quad (27)$$

Спин системы определяется только $N-2m$ электронами конфигурации K_1 . Количество независимых состояний со спином S равно размерности соответствующего неприводимого представления $\Gamma^{[\lambda^{(2m)}]}$ группы перестановок $N-2m$ электронов и дается формулой (6.70) из [16]

$$f_{\lambda^{[2m]}} = \frac{(N-2m)! (2S+1)}{\left(\frac{N}{2} - m + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - m - S\right)!}. \quad (28)$$

Перестановочная симметрия координатных волновых функций $\Phi_{r_0 r_1}^{[\lambda]}$, описывающих независимые состояния конфигурации $K = K_0 K_1$, характеризуется постоянной таблицей Юнга r_0 конфигурации K_0 и $f_{\lambda^{(2m)}}$

таблицами Юнга конфигурации K_1 . Искомая координатная волновая функция является суперпозицией функций $\Phi_{r_0 r_1}^{[1]}$

$$\Phi^{[1]}(K) = \sum_{r_1} A_{r_1} \Phi_{r_0 r_1}^{[1]}(K_0 K_1). \quad (29)$$

Коэффициенты A_{r_1} находятся из уравнений аналогичных (15). Уравнения ССП для нахождения орбиталей будут уже отличаться от (24).

Вид энергетической матрицы конфигурации (27) найден в работе [19], см. также [16], формулы (8.72)—(8.73). Запишем все суммы в симметричном по индексам виде, введя коэффициенты $N_{cc}^{r_1 \bar{r}_1} = -\delta_{r_1 \bar{r}_1}$, и объединим формулы (8.72)—(8.73) в одну

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{r_0 r_1, r_0 \bar{r}_1}^{[1]}(K) = & 2\delta_{r_1 \bar{r}_2} \sum_a h_a + \delta_{r_1 \bar{r}_1} \sum_{a,b} (2\alpha_{ab} - \beta_{ab}) + \\ & + \delta_{r_1 \bar{r}_1} \sum_c h_c + \frac{1}{2} \sum_{c,d} (\delta_{r_1 \bar{r}_1} \alpha_{cd} + N_{cd}^{r_1 \bar{r}_1} \beta_{cd}) + \delta_{r_1 \bar{r}_1} \sum_{a_1 c} (2\alpha_{ac} - \beta_{ac}), \\ & 1 \leq a, b \leq m, \quad m+1 \leq c_1 d \leq N-m. \end{aligned} \quad (30)$$

В формуле (30) и в последующих формулах этого раздела индексы a, b пробегают только двукратно заполненные орбитали, c, d — однократно заполненные. Индексы, пробегающие все орбитали, будем обозначать буквами n, l .

Аналогично (17), (18) обозначим

$$\sum_{r_1} |A_{r_1}|^2 = B, \quad (31)$$

$$\frac{1}{2} \sum_{r_1, \bar{r}_2} A_{r_1}^* A_{\bar{r}_1} N_{cd}^{r_1 \bar{r}_1} = M_{cd}. \quad (32)$$

Уравнения ССП находятся из условия экстремума функционала

$$\begin{aligned} J = & \sum_a B \langle \varphi_a | 2\hat{f} + \sum_b (2\hat{\alpha}_b - \hat{\beta}_b) + \sum_c (2\hat{\alpha}_c - \hat{\beta}_c) | \varphi_a \rangle + \\ & + \sum_c \langle \varphi_c | B\hat{f} + \sum_d \left(\frac{1}{2} B\hat{\alpha}_d + M_{cd}\hat{\beta}_d \right) | \varphi_c \rangle - \sum_{n,l} \varepsilon_{nl} \langle \varphi_l | \varphi_n \rangle. \end{aligned} \quad (33)$$

Использование эрмитовости операторов и равенства $M_{cd} = M_{dc}$ приводит к системам уравнений

$$\mathcal{H}_0 \varphi_a = \sum_n \varepsilon_{na} \varphi_n, \quad a = 1, 2, \dots, m, \quad (34)$$

$$\mathcal{H}_c \varphi_c = \sum_n \varepsilon_{nc} \varphi_n, \quad c = m+1, \dots, N-m \quad (35)$$

с операторами Хартри—Фока

$$\mathcal{H}_0 = 2B\hat{f} + \sum_b 2B(2\hat{\alpha}_b - \hat{\beta}_b) + \sum_d B(2\hat{\alpha}_d - \hat{\beta}_d), \quad (36)$$

$$\mathcal{H}_c = B\hat{f} + \sum_b B(2\hat{\alpha}_b - \hat{\beta}_b) + \sum_d (B\hat{\alpha}_d + M_{cd}\hat{\beta}_d). \quad (37)$$

Оператор \mathcal{H}_0 в отличие от операторов \mathcal{H}_c инвариантен относительно унитарного преобразования орбиталей. Уравнения (36), (37) замыкаются $(N-m)^2$ соотношениями для коэффициентов Лагранжа

$$\varepsilon_{nl} = \frac{1}{2} \langle \varphi_n | \mathcal{H}_n + \mathcal{H}_l | \varphi_l \rangle, \quad (38)$$

операторы \mathcal{H}_n в которых определяются равенствами (36), (37); при $n = 1, 2, \dots, m$ $\mathcal{H}_n \equiv \mathcal{H}_0$.

Алгебраическое приближение

Сложность решения найденных выше уравнений ССП усугубляется невозможностью в молекулярном поле разделения переменных. Практически осуществимым путем решения подобных задач является разложение искомых молекулярных орбиталей на заданном наборе базисных функций. Интегро-дифференциальные уравнения для молекулярных орбиталей переходят в этом случае в алгебраические уравнения для коэффициентов разложения. Найденные этим способом самосогласованные орбитали для атомов [20] во многих случаях оказались практически не отличимы от орбиталей, полученных численным решением уравнений Хартри—Фока.

Уравнения для коэффициентов разложения орбиталей могут быть получены непосредственно из выведенных выше уравнений для орбиталей. Получим вначале алгебраический эквивалент уравнений (21а). Запишем их в развернутом виде

$$B \hat{f} \varphi_a(i) + B \sum_b \varphi_a(i) \int \varphi_b^*(j) \varphi_b(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_j + \\ + 2 \sum_b M_{ab} \varphi_b(i) \int \varphi_b^*(j) \varphi_a(j) \frac{1}{r_{ij}} dv_j = \sum_b \varepsilon_{ba} \varphi_b(i). \quad (39)$$

Орбитали φ_a разложим на наборе ν базисных функций χ_q . Поскольку все N орбиталей φ_a являются независимыми, набор ν базисных функций χ_q должен быть не уже набора φ_a , т. е. $\nu \geq N$.

$$\varphi_a = \sum_q c_{qa} \chi_q, \quad \varphi_a^* = \sum_p c_{pa}^* \chi_p^*. \quad (40)$$

Подставим (40) в уравнение (39), умножим последние на $\chi_p^*(i)$ и проинтегрируем по dv_i . Обозначение

$$s_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle, \quad (41)$$

$$f_{pq} = \langle \chi_p | \hat{f} | \chi_q \rangle, \quad (42)$$

$$g_{pp', qq'} = \left\langle \chi_p \chi_{p'} \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \chi_q \chi_{q'} \right\rangle, \quad (43)$$

вместо N уравнений (39) для орбиталей φ_a получаем νN уравнений для коэффициентов c_{qa}

$$B \sum_q c_{qa} f_{pq} + B \sum_b \sum_{q, p', q'} c_{qa} c_{p'b}^* c_{q'b} g_{pp', qq'} + \\ + 2 \sum_b \sum_{q, p', q'} M_{ab} c_{qa} c_{p'b}^* c_{q'b} g_{pp', qq'} = \sum_b \sum_{q'} \varepsilon_{ba} c_{q'b} s_{pq'}. \quad (44)$$

Введем матрицы α_b и β_b

$$(\alpha_b)_{pq} = \sum_{p', q'} c_{p'b}^* g_{pp', qq'} c_{q'b}, \quad (45)$$

$$(\beta_b)_{pq} = \sum_{p', q'} c_{p'b}^* g_{pp', q'q} c_{q'b}. \quad (46)$$

Эти матрицы являются матричным аналогом операторов $\hat{\alpha}_b$ и $\hat{\beta}_b$, так как они позволяют представить выражения для кулоновского и обменного интегралов в виде, аналогичном равенствам (11)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{ab} &= \sum_{p, q} c_{p'q}^* (\alpha_b)_{pq} c_{qa}, \\ \beta_{ab} &= \sum_{p, q} c_{p'a}^* (\beta_b)_{pq} c_{qa}. \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

Уравнения (46) примут вид

$$B \sum_q f_{pq} c_{qa} + \sum_b \sum_q [B(\alpha_b)_{pq} c_{qa} + 2M_{ab}(\beta_b)_{pq} c_{qa}] = \sum_b \sum_{q'} s_{pq'} c_{q'b} \varepsilon_{ba}. \quad (48)$$

Коэффициенты c_{qa} образуют прямоугольную матрицу C порядка $\nu \times N$, интегралы перекрытия s_{pq} — квадратную матрицу S порядка ν , а коэффициенты Лагранжа — квадратную матрицу ε порядка N . Матрицы f , α_b , β_b являются квадратными матрицами порядка ν . Очевидно, что (48) может быть записано как

$$B(fC)_{pa} + \sum_b [B(\alpha_b C)_{pa} + 2M_{ab}(\beta_b C)_{pa}] = (SC\varepsilon)_{pa}, \quad (49)$$

$$p = 1, 2, \dots, \nu, \quad a = 1, 2, \dots, N.$$

Имеем νN уравнений для νN неизвестных коэффициентов, составляющих матрицу C . Неизвестные коэффициенты входят также и в матрицы α_b , β_b . Обозначим a -тый столбец матрицы C через c_a и определим квадратную матрицу

$$\mathcal{H}_a = Bf + \sum_b (B\alpha_b + 2M_{ab}\beta_b). \quad (50)$$

νN уравнений для матричных элементов c_{qa} сводятся к N уравнениям для столбцов

$$\mathcal{H}_a c_a = S \sum_b c_b \varepsilon_{ba}. \quad (51)$$

Сравнение уравнений (21а) и (51) показывает, что переход от системы интегро-дифференциальных уравнений (21а) к системе алгебраических уравнений (51) совершается заменой оператора \mathcal{H}_a на матрицу \mathcal{H}_a и орбиталей φ_a на столбцы c_a , а также добавлением в правой части уравнений матрицы интегралов перекрытия S . Аналогично находятся и алгебраические эквиваленты уравнений (34), (35).

Подстановка разложений (40) в условия связи (13), накладываемые на орбитали, приводит к следующим условиям связи для коэффициентов:

$$\sum_{p,q} c_{pa}^* s_{pq} c_{qb} = \delta_{ab}. \quad (52)$$

Эквивалентом соотношений (52) для столбцов c_b и строк c_a^+ , полученных сопряжением столбцов c_a , будет

$$c_a^+ S c_b = \delta_{ab}. \quad (53)$$

Для коэффициентов Лагранжа вместо соотношения (25) получаем следующие N^2 соотношения:

$$\varepsilon_{ab} = \frac{1}{2} c_b^+ (\mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b) c_a, \quad ab = 1, 2, \dots, N. \quad (54)$$

Уравнения (51) и дополняющие их уравнения (54) составляют систему νN нелинейных алгебраических уравнений. Удобным методом решения таких уравнений является квадратично сходящийся итерационный метод, состоящий в последовательном уточнении исходной матрицы коэффициентов c^0 [11, 12]. Поправочная матрица коэффициентов δC находится из системы линейных неоднородных алгебраических уравнений, коэффициенты и свободные члены которых определяются матрицей C^0 . Отметим, что в процессе решения необходимо согласовывать наборы коэффициентов A_r и C .

Литература

- [1] D. R. Hartree. Proc. Cambr. Phil. Soc., 24, 89, 111, 1928.
[2] V. Fock. Zs. Phys., 61, 126, 1930; 62, 795, 1930.
[3] C. C. J. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
[4] R. K. Nesbet. Proc. Roy. Soc., A230, 312, 1955.
[5] E. McWeeny. Proc. Roy. Soc., A241, 239, 1957.
[6] R. Lefebvre. J. Chim. Phys., 54, 168, 1957.
[7] C. C. I. Roothaan. Rev. Mod. Phys., 32, 179, 1960.
[8] S. Huzinaga. Phys. Rev., 120, 866, 1960; 122, 131, 1961.
[9] F. W. Birs, S. Fraga. J. Chem. Phys., 38, 2552, 1963.
[10] Г. Г. Дядюша, В. А. Куприевич. УРСР, 1161, 1965.
[11] J. Hinze, C. C. I. Roothaan. Suppl. Progr. Theoret. Phys., № 40, 37, 1967.
[12] W. R. Wessel. J. Chem. Phys., 47, 3253, 1967.
[13] P. O. Löwdin. Phys. Rev., 97, 1509, 1955.
[14] W. A. Groddard. Phys. Rev., 157, 81, 1967. J. Ch. Phys., 48, 450, 5337, 1968.
[15] И. Г. Каплан. Теор. и эксп. химия, 1, 608, 619, 1965.
[16] И. Г. Каплан. Симметрия многоэлектронных систем. Изд. «Наука», М., 1969.
[17] А. П. Юцис. ЖЭТФ, 23, 129, 1952.
[18] E. Clementi. J. Chem. Phys., 46, 3842, 1967.
[19] И. Г. Каплан. Теор. и эксп. химия, 3, 150, 1967.
[20] E. Clementi. Tables of Atomic Function. Suppl. IBM J. Res. Develop., 9, 2, 1965.

Поступило в Редакцию 2 июня 1969 г.