

Т
Ф

С-38
15407

теоретическая
физика

О. СИНАНОГЛУ

**МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ
ТЕОРИЯ
АТОМОВ, МОЛЕКУЛ
И ИХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

MANY-ELECTRON THEORY OF ATOMS,
MOLECULES AND THEIR INTERACTIONS

by

OKTAY SINANOĞLU

Sterling Chemistry Laboratory,
Yale University, New Haven, Connecticut

Advances in chemical physics,
volume VI, 315—412, 1964

INTERSCIENCE PUBLISHERS
A DIVISION OF JOHN WILEY AND SONS LTD.,
LONDON—NEW YORK—SYDNEY

О. Синаноглу

**МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ
ТЕОРИЯ
АТОМОВ, МОЛЕКУЛ
И ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ**

*Перевод с английского
В. К. ФЕДЯНИНА*

*Под редакцией
С. В. ТЯБЛИКОВА*

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1966**

Настоящая книга посвящена методам расчета различных характеристик атомов и молекул (полных энергий, потенциалов ионизации, энергий диссоциации, теплот образования, сил связи и т. д.). В основу изложения положен один из вариантов теории систем многих частиц, разработанный автором в применении к решению конкретных задач квантовой химии. Особое внимание уделено последовательному учету корреляционных эффектов.

Книга рассчитана на научных работников и аспирантов — физиков и химиков, специалистов в области теоретической и квантовой химии, теоретической физики, химической физики и т. п.

Книга может также служить дополнительным пособием для студентов и преподавателей физических и химических факультетов университетов по курсам квантовой механики и квантовой химии.

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Для квантовой химии существенное значение имеет расчет различных характеристик атомов и молекул. Для этого в первую очередь требуется знать волновые функции и собственные значения энергии электронных оболочек атомов и молекул. Однако, когда число электронов велико, прямое решение соответствующей квантовомеханической задачи оказывается делом весьма сложным, а подчас и невозможным. В таких случаях более эффективными являются методы теории систем многих тел. Синаноглу настойчиво подчеркивает необходимость именно многоэлектронной трактовки задач квантовой химии и в связи с этим необходимость более полного учета эффектов корреляций между электронами.

Автор развивает один из вариантов теории многих тел и на его основе при расчетах важнейших характеристик атомов и молекул последовательно проводит многоэлектронную трактовку. Речь идет главным образом об определении волновых функций и собственных энергий и расчете с их помощью следующих величин:

- 1) полных энергий, потенциалов ионизации, энергий диссоциации;
- 2) теплот образования, изомеризации, изменения формы для больших молекул;
- 3) межмолекулярных сил.

Автор отмечает, что расчеты других характеристик атомов и молекул можно также улучшить при применении волновых функций данной теории.

В качестве нулевого приближения берется, как обычно, приближение Хартри — Фока, Однако в

отличие от многих аналогичных исследований далее делается попытка включить явным образом корреляции между комплексами из двух, трех и т. д. электронов. Такой подход к учету корреляционных эффектов аналогичен известным разложениям по групповым интегралам в теории неидеальных газов. Поскольку основная идея метода представляется весьма интересной, остановимся на этом вопросе несколько подробнее, чтобы яснее представить себе сильные и слабые стороны метода (см. § 8—10).

Обозначим через ψ и E соответственно волновые функции и собственные значения энергии точного гамильтониана ¹⁾ системы из N электронов, находящихся в поле атомных ядер α :

$$H\psi = E\psi, \quad (1)$$

$$H = \sum_i h_i^0 + \sum_{i < j} g_{ij}. \quad (2)$$

Здесь $g_{ij} = 1/|x_i - x_j|$ — кулоновская энергия взаимодействия i -го и j -го электронов, h_i^0 — оператор одночастичной энергии электрона:

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_{x_i}^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}, \quad (3)$$

где Z_{α} — заряд (в единицах e) ядра α , а $R_{i\alpha}$ — расстояние от i -го электрона до ядра α .

Рассмотрим предварительно приближение Хартри — Фока для данной задачи. Выпишем обычные уравнения Хартри — Фока:

$$\begin{aligned} h_i^0 \psi_i(x_i) + \sum_j (\psi_j(x_j), g_{ij} \psi_j(x_j)) \psi_i(x_i) - \\ - \sum_j (\psi_j(x_j), g_{ij} \psi_j(x_j)) \psi_j(x_i) = \\ = \varepsilon_i \psi_i(x_i) \quad (i, j = 1, 2, \dots, N); \quad (4)^2 \end{aligned}$$

величина ε_i играет роль собственного значения энергии электрона, находящегося в состоянии i . Обо-

¹⁾ Используется система единиц, в которой $\hbar = e = m = 1$.

²⁾ Круглые скобки здесь означают скалярное произведение $(\phi(x), \psi(x)) \equiv \int \phi^*(x) \psi(x) dx$ и т. д.

значим через V_i самосогласованный потенциал для i -го электрона, включающий в себя кулоновскую и обменную части:

$$V_i(x_i) = \sum_j \{(\psi_j(x_j), g_{ij}\psi_j(x_j)) - (\psi_j(x_j), g_{ij}\psi_i(x_i))\}. \quad (5)$$

Составим из функций $\psi_i(x_i)$ антисимметризованное произведение

$$\phi_0(x_1, \dots, x_N) = A \prod_i \psi_i(x_i), \quad (\phi_0, \phi_0) = 1, \quad (6)$$

где \mathcal{A} — оператор антисимметризации¹⁾ (по координатам электронов). Функцию ϕ_0 , определенную выражением (6), можно рассматривать как волновую функцию данной системы в приближении Хартри — Фока. Далее можно ввести гамильтониан H_0 , для которого ϕ_0 является собственной функцией

$$H_0\phi_0 = E_0\phi_0, \quad (7)$$

$$H_0 = \sum_i (h_i^0 + V_i), \quad (8)$$

где h_i^0 и V_i определяются формулами (3) и (5). Собственное значение E_0 энергии электронной системы равно, как легко показать, сумме энергий ϵ_i

$$E_0 = (\phi_0, H_0\phi_0) = \sum_i \epsilon_i. \quad (9)$$

Сопоставляя выражения (1), (2) и (10), (11), видим, что величины H_0 , ϕ_0 , E_0 в приближении Хартри — Фока можно рассматривать как нулевое приближение для точных H , ψ , E , если, конечно, соответствующие отклонения будут малы.

¹⁾ Оператор \mathcal{A} имеет вид

$$\mathcal{A} = (N!)^{-1/2} \sum_P (-1)^P P,$$

где P — символ перестановки координат электронов; как обычно, $(-1)^P = +1$, если перестановка четная, и $(-1)^P = -1$, если перестановка нечетная.

Заметим, что обычно под значением энергии в приближении Хартри — Фока понимают величину

$$E_{\text{н. ф.}} = (\phi_0, H\phi_0) = E_0 + E_1,$$

где

$$E_1 = (\phi_0, [H - H_0]\phi_0), \quad H - H_0 = \sum g_{ij} - \sum V_i.$$

Основная идея метода, развиваемого в данной книге, состоит в том, чтобы в точной волновой функции N электронов выделить в явном виде слагаемые, которые представляли бы корреляции комплексов из двух, трех и т. д. электронов; за основное приближение берется приближение Хартри — Фока. В соответствии с этой идеей точная волновая функция системы записывается в виде

$$\psi = \phi_0 + \chi, \quad (10)$$

где ϕ_0 — волновая функция в приближении Хартри — Фока. Без нарушения общности можно считать, что функция χ ортогональна к ϕ_0 и что ϕ_0 нормирована на единицу. Тогда

$$(\phi_0, \chi) = 0, \quad (\phi_0, \phi_0) = 1, \quad (\psi, \psi) = 1 + (\chi, \chi). \quad (11)$$

Представим функцию χ в виде ряда

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 + \dots, \quad (12)$$

где

$$\chi_n = \frac{\mathcal{A}}{n!} \sum_{i_n > \dots > i_1 > 1}^N (\psi_{i_1} \dots \psi_{i_n}, \phi_0) U_{i_1 \dots i_n}(x_1, \dots, x_n). \quad (13)$$

Новые неизвестные функции $U_i(x_1)$, $U_{ij}(x_1, x_2)$, ... описывают искомые дополнительные корреляции комплексов из одного, двух и т. д. электронов. Можно заметить, что уже представление волновой функции в виде (10) — (13) позволяет провести анализ различных корреляционных эффектов в наблюдаемых величинах. Для функций U_i , U_{ij} , ... можно построить полную систему уравнений, которая будет эквивалентна исходному уравнению Шредингера. Однако для конкретных расчетов она будет не проще

исходного волнового уравнения. Поэтому задача состоит в том, чтобы для построения функций U_i, U_{ij}, \dots использовать приближенные методы, которые позволяли бы получать решение достаточно просто и в то же время обеспечивали необходимую точность. Автор обсуждает несколько таких возможностей.

Первая из них состоит в использовании вариационного принципа (см. § 12) для пробной функции $\tilde{\psi}$, взятой в виде

$$\tilde{\psi} = \phi_0 + \tilde{\chi}. \quad (14)$$

Использование разложений вида (12) и (13) для пробной функции $\tilde{\chi}$ позволяет разделить различные корреляционные эффекты в выражении для энергии и изучать их порознь (см. § 13). Дальнейшее усовершенствование этой методики состоит в использовании представлений теории возмущений наряду с вариационным методом (см. § 14). Таким путем оказывается возможным для волновой функции и собственной энергии построить разложения, аналогичные соответствующим разложениям теории возмущений Релея — Шредингера.

Сохраняя в выражении (12) для χ и в (13) члены, содержащие одиночные возмущения $\{f_i\}$ и какую-то одну парную функцию U_{ij} , можно получить путем минимизации выражения для энергии систему уравнений для этих величин. Самосогласованные решения для них будут аналогом решения по методу Бракнера для одной пары. Если удержать все корреляции $\{U_{ij}\}$, получим аналог соответствующего решения для всей электронной системы. Как показано, наибольшие вклады в энергию дают парные корреляции $\{U_{ij}\}$, тогда как влияние одиночных корреляций $\{f_i\}$ и более высоких многочастичных корреляций $\{U_{ijk}\}, \{U_{ijkl}\}, \dots$ можно рассматривать как возмущение (см. § 15—18). В этом, собственно, состоит основное упрощение в общей схеме, используемое автором при построении «многоэлектронной» теории атомов и молекул.

По существу прогресс, достигнутый автором в его многоэлектронной теории атомов и молекул, обязан

учету именно парных корреляций в волновой функции всей системы. В связи с этим заметим, что предположение о важности подобных членов в волновой функции системы не является особенно новым. Впервые соображения такого рода, хотя, может быть, и не в столь явной форме, были высказаны в известной работе Вигнера¹⁾ по расчету корреляционной энергии электронного газа, а применительно к теории атомов они были высказаны в работе Фока, Веселова и Петрашень²⁾. Заслугой автора является, по-видимому, последовательный учет парных корреляций при исследовании конкретных атомных и молекулярных систем.

Таким образом, многоэлектронная теория Синаноглу представляет собой метод самосогласованного поля Хартри — Фока, усовершенствованного введением поправок на двухэлектронные корреляции в волновой функции. Простота основной идеи не должна вводить в заблуждение, поскольку для проведения конкретных расчетов, как всегда, требуется затрата значительного труда. Однако это оправдывается, поскольку учет корреляций позволяет провести анализ различных корреляционных поправок в энергии и получить ряд интересных результатов при рассмотрении конкретных систем.

Книгу Синаноглу можно рассматривать как хороший обзор и краткое руководство по некоторым существенным вопросам квантовой химии. В ней рассмотрено большое число конкретных примеров и приведена подробная библиография оригинальных статей, обзоров и монографий по затронутым вопросам.

По содержанию книга Синаноглу распадается на три части. В § 1—7 обсуждается вопрос о том, насколько необходима многоэлектронная теория атомов и молекул, и дается постановка задачи. В § 8—17 развивается общий метод многоэлектронной трактовки таких систем и рассматривается вопрос о его ме-

¹⁾ Wigner E. P., Trans. Farad. Soc., 34, 678 (1938).

²⁾ Фок В. А., Веселов, Петрашень М. И., ЖЭТФ, 10, 723 (1940).

сте среди других методов, используемых в квантовой химии; особо рассмотрены выражения для волновой функции и энергии. В последующих параграфах книги обсуждаются более конкретные вопросы, такие, как роль многоэлектронных корреляций и локализаций связей, влияние ионных остовов, свойства атомов и молекул (см. § 18—27), расчет вандерваальных притяжений для случаев внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий и, наконец, роль релятивистских эффектов (см. § 28, 29).

Нужно заметить, что, хотя книга Синаноглу написана довольно сжато и многие вопросы в ней только упоминаются, ее можно рекомендовать вниманию научных работников и аспирантов — физиков и химиков, интересующихся этими вопросами, и студентов университетов в качестве дополнительного пособия по курсам квантовой механики, квантовой химии, химической физики и т. п. Можно думать, что обзор Синаноглу будет в равной мере полезен, как специалистам по теоретической химии, так и физикам-теоретикам, занимающимся задачей многих тел в тех или иных ее аспектах.

С. В. Тябликов

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Эта работа содержит расчет волновых функций и энергий многоэлектронных атомов и молекул. Основное внимание уделяется следующим свойствам:

1) полным энергиям, потенциалам ионизации, электронным спектрам и энергиям диссоциации молекул;

2) теплотам образования, изомеризации и изменений формы больших молекул;

3) межмолекулярным силам при различных расстояниях между молекулами.

Расчет других свойств, как, например, поляризуемостей, магнитной экранировки и т. д., непосредственно здесь не производится, однако его можно улучшить, используя волновые функции данной теории.

Для расчета большинства из перечисленных характеристик требуется высокая степень точности, поскольку эти характеристики связаны с малыми разностями энергий между большими величинами. Пригодная для химии теория должна быть достаточно точной и в то же время достаточно простой при применении к великому множеству молекул, содержащих одинаковые группы. По этой причине мы рассматриваем и полуэмпирическую и неэмпирическую схемы. Наша цель — воспользоваться «химическими» упрощениями в неэмпирической «молекулярной квантовой механике» (но делать это не от случая к случаю) и, таким образом, получить количественную основу для полуэмпирической «квантовой химии».

§ 2. НЕОБХОДИМОСТЬ «МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ»

Квантовая химия основывается на орбиталях: достаточно упомянуть метод Гайтлера — Лондона (H. L.) или метод молекулярных орбиталей (МО).

Рассматривая какую-либо проблему, можно с равным правом применять оба метода; и если мы внесем достаточное количество поправок, то придем к эквивалентным результатам. Метод Гайтлера — Лондона оказывается весьма громоздким для больших молекул, особенно при применении в теории спектров. Наилучшими молекулярными орбиталями являются орбитали, полученные с помощью метода Хартри — Фока [1], который дает уравнение для волновой функции каждого электрона в самосогласованном среднем поле всех других электронов. В качестве исходных мы возьмем хартри-фоковские молекулярные орбитали (H.F. MO) или же аппроксимации к ним, например молекулярные орбитали — линейные комбинации атомных орбиталей (LCAO MO). Это приведет к максимальному упрощению теории остающихся эффектов.

В орбиталях не учитываются одновременные отталкивания — «столкновения» — между электронами. Результирующая ошибка, т. е. «разница между точной нерелятивистской энергией и хартри-фоковской энергией» многоэлектронной системы, определяется как «корреляционная энергия» [1]. Как подчеркнули Лёвдин [1] и Питцер [2], эти ошибки по величине сравнимы с энергией, которой мы интересуемся. По этой причине, по-видимому, нам придется иметь дело со сложной многоэлектронной проблемой и отказаться от приближения с помощью орбиталей. Однако по двум причинам ситуация не настолько плоха, как может показаться на первый взгляд. Во-первых, на некоторые свойства, например на распределения заряда, корреляция влияет гораздо слабее, нежели на разности энергий. Во-вторых, принцип исключения и влияние атомного остова приводят к тому, что, несмотря на большой радиус кулоновского отталкивания, в каждый момент «сталкиваются» в основном два электрона. «Многоэлектронная» проблема в таком случае представляет собой в действительности ряд «малоэлектронных» проблем.

Электронная корреляция ответственна за следующие эффекты:

1. Ошибку приблизительно от 1 до 2 эв на дважды занятое хартри-фоковское состояние. Например, для $1s^2$ -состояния в He ошибка составляет $-1,142$ эв [1], для H_2 (при равновесном межъядерном расстоянии $r=r_e$) $-1,06$ эв [1] и для $(2p_z)^2$ -пары Ne — около $-1,6$ эв [81]. Относительная ошибка сравнима с энергией связи, например, в N_2 (см. § 25).

2. «Поляризацию остова» валентными электронами. Так, например, π -электрон мгновенно поляризует сигма-остов; подобные же эффекты вызывают сдвиг уровней в спектрах щелочей. Такого рода $(1s)(2s)$ -корреляция в литии составляет около $-0,05$ эв [4].

3. Если при вычислении энергии диссоциации использовать для всех межъядерных расстояний r потенциальную кривую $(1\sigma_g)^2$ -состояния молекулы H_2 , полученную методом Хартри — Фока, то это приведет к ошибке, составляющей около 7,74 эв. Если одну и ту же электронную конфигурацию рассматривать в рамках метода Хартри — Фока как при больших r , так и вблизи равновесного значения r_e , то окажется, что большинство молекул будет диссоциировать в неверные состояния (см. пример с N_2 ; работа [5]).

4. Зачастую для электронных спектров, например, для которых правила Хунда выполняются, хартри-фоковские молекулярные орбитали приводят к правильной схеме уровней. Каждый уровень, однако, оказывается сдвинутым вверх на величину ошибок корреляции («adiaбатические» сдвиги уровней).

5. «Почти вырождение», или «резонанс», между конфигурациями может изменить схему уровней, даваемую методом Хартри — Фока, что проявляется в нарушении правил Хунда, например, в случае $(3s3d)$ -уровней Mg [55]. Такие «неadiaбатические» сдвиги уровней возникают из-за эффектов «конфигурационного взаимодействия (C. I.) первого порядка» [6]¹⁾. Эффект, описанный в п. 3, такого же типа.

¹⁾ Поскольку это не вызывает путаницы, нами везде оставлен термин оригинала «конфигурационное взаимодействие» вместо более определенного (введенного Хартри [97]) термина «наложение конфигураций». — Прим. перев.

6. Вандерваальсово притяжение лондоновского дисперсионного типа, например, между двумя атомами аргона или между двумя концами *n*-бутана является строго корреляционным эффектом [2]. Такие взаимодействия имеют порядок 10^{-3} эв. Корреляцию между различными оболочками атома или молекулы (описанные в п. 2) можно также рассматривать как «вандерваальсово» притяжение.

7. В металлах и высокосопряженных молекулах красителей многие электроны коррелируют одновременно и ведут себя как «электронный газ» с коллективными эффектами экранировки и колебаний [7].

8. При обосновании применимости самих орбиталей в качественных вопросах квантовой химии важно выяснить, меняет ли корреляция хартри-фоковские орбитали? То есть являются ли орбитали (полученные с учетом корреляционных эффектов) лучшим приближением к точной волновой функции, нежели хартри-фоковские молекулярные орбитали?

Чтобы разобраться в эффектах, перечисленных выше, необходимо изучить электронную корреляцию.

Лёвдин [1] сделал обзор состояния теории вплоть до 1959 г., акцентируя внимание на методах, которые давали высокую точность для двухэлектронных систем. Питцер [2] рассмотрел корреляцию между перекрывающимися оболочками электронов и дал полуэмпирическую оценку меж- и внутримолекулярных притяжений Лондона — ван дер Ваальса.

Данная работа представляет собой обзор «многоэлектронной теории», развитой за последние несколько лет [8—12]. Сходные приближения обсуждаются по ходу дела. Предварительное рассмотрение принятых полу- и неэмпирических схем делают ясным цели и причины специфического направления атаки, выбранного «многоэлектронной теорией».

§ 3. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Полуэмпирические теории электронных спектров основываются на орбиталях (хартри-фоковских или же аппроксимирующих их). И в случае атомных, и

в случае π -электронных спектров пренебрегают эффектами остова и эффектами мгновенной «поляризации остова» внешними электронами. Для π -электронов, как правило, берут эмпирический « Π -электронный гамильтониан» [13, 14] H_{Π} , который зависит от статического поля сигма-остова, полагаемого неизменным для различных электронных состояний.

Выражения для энергий, получаемые с помощью теорий, основывающихся на орбиталях, содержат некие параметры. В случае атомных спектров за полуэмпирические параметры принимают F и G интегралы [15], а в случае Π -электронного спектра — α , β и одно- и двухцентровые кулоновские интегралы. Эмпирические значения этих интегралов приводят к вполне удовлетворительному согласию с экспериментом, однако согласия уже не будет, если параметры рассчитать с помощью орбиталей. Их эмпирические значения, несомненно, включают эффекты электронной корреляции [14, 16, 17].

Относительные энергии насыщенных молекул можно рассчитать с помощью полуэмпирических теорий вполне удовлетворительно, если подобрать постоянные энергии связи, учесть нулевые колебания и притяжения Лондона — ван дер Ваальса между несвязанными областями молекулы [2]. Теплоты образования и изомеризации насыщенных углеводородов, полученные таким способом, составляют около 0,01 эв, или же 0,2 ккал/моль [2].

Общей чертой этих моделей является постулированное разделение электронов на определенные группы (электроны внутренних и внешних оболочек, электроны связей и т. д.) и сохранение таких групп при переходе от одних атомов или молекул к другим. Эти приближения справедливы (см. ниже) для орбитальных моделей как таковых, но их следует обосновывать при рассмотрении корреляционных эффектов. Полуэмпирические теории должны основываться на некоей теории, которая с самого начала включает электронную корреляцию, что дает в итоге для параметров вполне определенные выражения.

§ 4. НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Точную многоэлектронную волновую функцию можно разложить в бесконечный ряд по всем «упорядоченным» слэтеровским определителям, которые можно образовать из одноэлектронного базисного набора. Обычно расчеты для систем, состоящих более чем из двух электронов, производят, беря в качестве линейной пробной функции конечное число подобных конфигураций (метод конфигурационного взаимодействия [1]). Обобщенную форму обычной теории возмущений также можно рассматривать с помощью приближений, полученных методом конфигурационного взаимодействия [1, 18].

Метод конфигурационного взаимодействия хорошо работает при устранении реальных вырождений или при применении к почти вырожденным состояниям [6] (метод конфигурационного взаимодействия первого порядка). Однако ряды, получаемые с помощью этого метода, слабо сходятся [19] для других типов корреляционных эффектов, как, скажем, в атоме гелия.

Когда число электронов N или же число орбиталей M , которые берутся в конечном базисном наборе в методе конфигурационного взаимодействия, растет, то число конфигураций, соответствующих виртуальным возбуждениям трех, четырех, ... электронов, одновременно растет как N^3 , N^4 , ... или же M^3 , M^4 , ..., т. е. даже для молекулы типа CH_4 оно быстро становится порядка тысячи.

Точные расчеты двухэлектронных систем, например He и H_2 , оказались возможными благодаря использованию непосредственно в волновой функции межэлектронных координат r_{12} ¹⁾. Такие методы «замкнутого вида» обсуждались детально Лёвдиным [1].

¹⁾ Сравнение метода конфигурационного взаимодействия и «метода координаты r_{12} » для He см. в работе [19], стр. 48.

Делались многочисленные попытки [1, 20—22] распространить метод координаты r_{12} на случай N электронов¹⁾. Для этого детерминантную волновую функцию домножали на корреляционный фактор, содержащий все r_{ij} . Основная трудность была связана с вычислением интегралов [22], содержащих различные r_{ij} , возникающие от многоэлектронных членов в энергии.

Помимо вычислительных трудностей, в этих методах существуют и другие — для каждого атома или молекулы решается некая особая численная задача. В них не используется раздельное поведение оболочек, связей и т. д., как это делается в полуэмпирических методах, не выясняется существование более чем одного типа корреляционных эффектов даже в рамках рассмотрения того же самого атома или молекулы.

Были сделаны другие попытки [23—25] разделить электроны на группы и ввести корреляцию в каждой группе. Полная волновая функция выбиралась в виде антисимметризованного произведения групп функций Λ_A , Λ_B и т. д. Полагалось, что они удовлетворяют произвольным и ограничивающим условиям ортогональности:

$$\langle \Lambda_A(i, j, k, \dots, N_A), \Lambda_B(i, m, n, \dots, N_B) \rangle_{x_i} = 0, \quad (1)$$

где $\langle \rangle_{x_i}$ означает интегрирование лишь по координатам i -го электрона x_i . Сигма — пи-разделение также основывалось на этом приближении [26].

Такой выбор волновых функций и условие (1) в совокупности эквивалентны постулированию желаемого результата, т. е. разделения электронов на группы, произведенного с самого начала. Здесь корреляции между группами, т. е. вандерваальсовы притяжения не включены. По-видимому, включить их невозможно, даже если развить [29, 30] этот метод (см.

¹⁾ По сообщению Пайерлса этим вопросом занимался также Ленц (1929 г.).

§ 28). И для *внутриоболочечных* эффектов этот формализм не приводит к успехам, подобным тем, которые имеют место при применении метода координаты r_{12} . Ограничения его обсуждаются в других работах [3, 27—31] (см. также § 27).

В течение последних лет были сильно развиты другие многочастичные методы физики, в частности теория ядерной материи (теория Бракнера) и теория электронного газа [1, 32]. Рассматривалась возможность применения этих теорий к атомным и молекулярным проблемам [1]. Однако оказалось, что рассмотрение атомов и большинства молекул в рамках многочастичной задачи физически весьма отлично от того, что мы имеем в иных проблемах [9].

Теория Бракнера является обобщенным методом самосогласованного поля (SCF) [32, 33, 59, 60, 65]; орбитали в этом методе «приспосабливаются» к корреляции. Почему подобное приспособление не является необходимым в случае атомов и молекул, показано в § 15 и 19. В § 15, 18 и 19 дается сравнение таких теорий с «многоэлектронной теорией», изложенной в этой работе.

§ 5. СХЕМА ПОСТРОЕНИЯ «МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ»

Обсуждение, проведенное выше, показывает:

- 1) полу- и неэмпирические модели должны быть обоснованы в равной мере;
- 2) в неэмпирической теории атомы или молекулы также должны постепенно конструироваться, но трудность такого метода не должна резко возрастать с увеличением числа электронов N .

Химические упрощения, которые должны быть введены, были интуитивно очевидны довольно давно. Сейчас необходимо ввести это химическое описание строгим и хорошо определенным путем. В действительности «картина», реально существующая в природе, должна следовать из квантовой механики, а не вводиться от случая к случаю.

В связи с этим приближения, делаемые ниже, исходят из точного выражения для волновой функции ψ и энергии E многоэлектронной системы. Такое выражение, конечно, эквивалентно исходному уравнению Шредингера. Но оно берется в такой детализированной форме, что в нем выявляются различные корреляционные эффекты и т. п. Из этого выражения не только видны главные корреляционные эффекты, но также и способ оценки всех членов, которыми пренебрегают. Полу- и неэмпирические теории, следовательно, отличаются лишь способом подсчета их главных частей. Такое приближение позволяет увидеть также связь между различными теориями, например проследить, какую часть точной функции ψ или E дает метод Бракнера.

Теория не связана с какими-либо разложениями в бесконечный ряд, так что там, где необходима «замкнутая форма», можно применить методы, подобные методу «координаты r_{12} », или же методу «незамкнутой оболочки» [1] и т. д. Однако следует признать, что не возникает особых преимуществ при обобщении [1, 20—22] метода Хиллерааса [1] с помощью прямого введения r_{ij} для всех электронных корреляций. Так как даже в рамках одного и того же метода существует много типов корреляционных эффектов, необходимо использовать различные способы оценки каждого из них, если только произведено определенное разделение эффектов.

Дальнейшее изложение ведется по следующему общему плану:

1. Исследование различных эффектов в точных ψ и E .

2. Методы получения корреляций в оболочках или электронных парах и между группами.

3. Физический смысл и оценка остающихся ошибок, обусловленных многоэлектронными членами и эффектами корреляции в орбиталях.

4. Методы расчета свойств, перечисленных в § 1 для больших атомов и молекул, основанные на общей теории.

Чтобы осуществить все это, мы будем исходить

из молекулярных орбиталей, даже когда будем иметь дело с большими насыщенными молекулами, подобными *n*-декану. Сначала разделим оболочки на внутренние и внешние. Для локализованных групп внутри одной и той же оболочки, например, таких, как С—Н- или С—С-связи, отдельные пары H_2O , NH_3 и т. д., нам не нужно будет строить заново специально приспособленную для них теорию. Простое и строгое преобразование выделяет корреляционные эффекты и соотносит их с общей теорией, которая исходит из молекулярно-орбитального описания.

Часть нижеразвитой теории посвящена изучению малых остающихся эффектов, так что приближения можно проконтролировать. Те читатели, которые заинтересованы только в практических приложениях и охотно считают само собой разумеющимися те выражения, к которым мы приходим в итоге развития нашей теории, могут сразу перейти к § 16, 17, 22 и последующим.

§ 6. ОРБИТАЛИ

Метод Хартри—Фока хорошо описывает зарядовые распределения, потому что в конечных системах в нем учитывается в основном дальнедействующая часть кулоновских отталкиваний между электронами [9], а это приводит к простым выражениям для остающихся корреляционных эффектов и к удобной теории для них. Следовательно, метод Хартри—Фока является блестящей исходной точкой.

Хартри-фоковские результаты быстро и без особых усложнений приспособляются для атомов и небольших молекул [34, 35]. Но получение хартри-фоковских орбиталей для больших систем все еще представляет затруднение. Тем не менее теория многоэлектронных систем, исходящая из метода Хартри—Фока, используется даже для молекул, для которых еще не доступны точные хартри-фоковские результаты. Это обусловлено тем обстоятельством, что метод Хартри—Фока играет роль формальной основы,

приводящей к простым выражениям для точных ψ и E . Общие выводы, например выводы в полуэмпирическом случае, основанные на этих формальных результатах относительно корреляции, оказываются справедливыми, даже если детальные хартри-фоковские орбитали неизвестны. Далее, на основе выражений, которые даются теорией для волновой функции и энергии, можно исследовать дополнительные эффекты, возникающие в том случае, если хартри-фоковские орбитали аппроксимируются молекулярными орбиталями — линейной комбинацией атомных орбиталей. Корреляционные эффекты оказываются не слишком чувствительными к тому, насколько хороши хартри-фоковские орбитали. Однако необходимо иметь в виду, что в собственно орбитальной части проблемы применение простых слэтеровских орбиталей вместо хартри-фоковских приводит обычно к ошибкам, сравнимым с корреляцией [36].

Для системы замкнутых оболочек имеется лишь единственный вариант метода Хартри — Фока. Для системы незамкнутых оболочек возможны, однако, различные варианты метода Хартри — Фока. Для одной и той же незамкнутой конфигурации получаются различные орбитали в зависимости от того, какой терм используется [например, 3P или 1D , или 1S в случае $C (1s^2 2s^2 2p^2)$]. Следовательно, возможны различные приближения для устранения недиагональных энергетических параметров λ_{ij} , которые нельзя убрать с помощью преобразования, как в случае замкнутой оболочки.

В литературе обсуждалось около девяти вариантов подобных методов Хартри — Фока. Перечисление и обсуждение всех их заведет нас слишком далеко, поэтому мы отсылаем читателя к другим обзорам, которые посвящены в основном методам Хартри — Фока [19, 37, 38]. К счастью, эти варианты часто дают энергии, отличающиеся одна от другой менее чем на 0,01 эв. Заметим, однако, что «корреляционная энергия» системы незамкнутых оболочек зависит от того, какой из вариантов метода Хартри — Фока применялся.

Различные орбитали для каждого мультиплетта с наибольшей точностью получены в работе [34]. Чтобы большие системы, а значит, и формулировка теории корреляций были простыми, необходимо выполнение следующих требований:

1. Одни и те же орбитали должны применяться во всех возбужденных состояниях, возникающих из одной и той же конфигурации.

2. Хартри-фоковский потенциал V_i , действующий на некий i -й электрон, должен быть одним и тем же для всех электронов.

3. Орбитали должны быть ортонормированы.

4. Параметры λ_{ij} должны быть опущены в одно-электронных уравнениях.

Метод [39], который удовлетворяет этим требованиям, является комбинацией метода Шортли и Слэтера [15] и метода «симметричных и эквивалентных ограничений» Несбета [18]. Варьируется средняя энергия конфигурации [15] [например, средняя энергия конфигурации $(1s^2 2s^2 2p^2)$]. В получаемых хартри-фоковских уравнениях потенциалы V_i делаются одинаковыми путем добавления необходимых долей кулоновского или обменного потенциалов. Эти малые члены рассматриваются затем как возмущения в корреляционной части проблемы.

Похожие исходные рассуждения были предложены Рюденбергом [40] для π -электронных систем.

Существуют также случаи, промежуточные между замкнутыми и незамкнутыми оболочками. В частности, существенны два типа таких «почти вырожденных»:

а. Для определенности рассмотрим изоэлектронный ряд Be, B^+, C^{2+}, \dots . Когда атомный номер $Z \rightarrow \infty$, внешняя оболочка $2s^2$ и оболочка $2p^2$ становятся [41] вырожденными.

б. Состояния почти вырожденные возникают в двухатомных молекулах вблизи диссоциации [1]. Состояния $(1\sigma_g)^2$ и $(1\sigma_u)^2$ молекулы H_2 вырождаются, когда межъядерное расстояние $r \rightarrow \infty$.

Каким образом используется «обобщенный» [1] метод Хартри — Фока и какая часть рассматривается

в качестве «корреляций» — дело удобства в таких промежуточных случаях. Эти вопросы обсуждаются в § 19—21.

§ 7. АНТИСИММЕТРИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Ортогональность орбиталей в замкнутых оболочках является следствием антисимметрии. Это объединяет электроны в оболочечную структуру («концентрические» оболочки). Однако эффекты действия оператора антисимметризации \mathcal{A} , заключающиеся в локализации электронов, выходят за рамки правила «два электрона на состояние».

С одной стороны, хартри-фоковские орбитали или же в молекулах молекулярные орбитали метода самосогласованного поля (SCF MO) пригодны в отдельности для описания электронных возбуждений и ионизации. С другой стороны, одна орбиталь сама по себе не должна давать вероятности пространственного распределения одного электрона относительно другого [42—44]. Такое распределение можно получить лишь с помощью полной хартри-фоковской волновой функции после перемножения и антисимметризации спин-орбиталей.

Например, в атоме неона с конфигурацией ($1s^2 2s^2 2p^6$) нет электронов, распределение которых выглядело бы подобно $2s$ или подобно $2p_z$. Операция \mathcal{A} в хартри-фоковской волновой функции приводит к тому, что электроны с одинаковыми спинами располагаются настолько далеко друг от друга, насколько это возможно. Таким образом, в Ne имеются два тетраэдра, свободно вращающиеся относительно друг друга [42—44].

В насыщенных молекулах подобная спиновая корреляция или эффекты антисимметрии вместе с геометрией расположения ядер, приводят к локализации электронов в отдельные пары и электронные парные связи. Таким образом, хартри-фоковская молекуляр-

ная орбитальная волновая функция неявно передает локализационные свойства ¹⁾).

Теория, излагаемая ниже, показывает, что электронная корреляция (т. е. кулоновская корреляция, о которой и идет речь в данной работе, в отличие [1] от спиновой или же фермиевской корреляции, описанной выше и содержащейся уже в хартри-фоковской волновой функции) носит вполне локальный характер в большинстве молекул, в частности в насыщенных молекулах. Это означает, что относительные электронные распределения, а следовательно, и форма молекул определяются в основном хартри-фоковской частью волновой функции; корреляционная часть неэффективна (см. также работу [96]). Имеются в распоряжении хорошие хартри-фоковские расчеты [45] для H_2O , NH_3 и т. д. ²⁾). Гипотезы, сформулированные выше, были бы подтверждены, если бы они дали правильные валентные углы [45, 54].

Коулсон [46] и Леннард-Джонс [42, 47] показали, что *относительные* зарядовые распределения лучше передаются с помощью унитарно преобразованного хартри-фоковского молекулярного орбитального детерминанта; унитарное преобразование не меняет де-

¹⁾ Эти важные черты теории молекулярных орбиталей изучались Леннард-Джонсом [42] и Поплом [43]. Линнет [44] исследовал относительные зарядовые распределения, отыскивая максимум квадрата детерминантных волновых функций в зависимости от изменений относительных положений всех электронов. В этой работе, однако, использовались голые ядра, т. е. орбитали, в которых не учитывалась экранировка. Следовательно, отсутствие спиновой корреляции между α и β спинами в замкнутой системе оболочек не рассматривалось.

²⁾ Эти молекулы рассматриваются как претерпевшие искажения основной тетраэдрической формы. Два отдельных тетраэдра в неоновом-подобном ионе превращаются в один при добавлении протонов. Картина эта, однако, представляется очень упрощенной и не позволяет сделать количественных выводов, скажем, о причинах, по которым валентный угол приближается к 90° в ряду H_2O , H_2S , H_2Se и т. д. В ней содержится лишь гибридизация, обусловленная принципом исключения (в Ne), но не учитывается гибридизация поляризованного типа, обусловленная протонами. Конечно, оба типа неявно содержатся в расчетах, проводимых с применением полных хартри-фоковских молекулярных орбиталей самосогласованного поля [54].

терминант, но позволяет выразить его через локализованные или «эквивалентные» орбитали. В симметричном случае, подобном CH_4 , это преобразование [46, 47] единственно¹⁾. Однако в случае, где все связи неэквивалентны, как, например, в C_2H_6 , необходим некий критерий. Унитарное преобразование можно определить, например, потребовав, чтобы величина обменных членов была минимальна. Это давало бы большую часть локализованных и большинство почти классических связей [49, 50, 57]²⁾.

Для больших молекул теория Хартри — Фока находится все еще в незавершенном виде [52, 53]. Однако должны быть возможны некие упрощения для больших насыщенных молекул. Электроны движутся не только в хартри-фоковских (молекулярных орбитальных) потенциалах всех электронов, но также и в поле ядер. Результирующий потенциал, действующий на какой-либо электрон в одном конце молекулы, обусловленный, скажем, электронами в другой связи, является, таким образом, экранированным, т. е. короткодействующим потенциалом [40]. Например, в этане средний потенциал атома водорода, находящегося у одного атома углерода, спадает до нуля на малом расстоянии и, следовательно, не действует на атомы водорода, расположенные у другого атома углерода [54]. Это подсказывает следующую последовательность действий: можно получить C—H-часть волновой функции C_2H_6 из метана, затем, чтобы получить полную волновую функцию самосогласованного поля C_2H_6 , ввести поправки на самосогласованное поле между группами CH_3 и C—C, возможно, с помощью теории возмущений.

В многоэлектронной теории мы всегда будем ис-

¹⁾ Несбет [48] получил приближенные молекулярные орбитали самосогласованного поля с небольшим числом базисных функций для CH_4 , выбранных в гауссовом виде, а затем преобразовал их в эквивалентные орбитали.

²⁾ Аналогичный критерий, хотя по идее менее удовлетворительный, использует Бойз [51]. Он разделяет центры тяжести связей настолько, насколько это возможно,

ходить из молекулярных орбиталей самосогласованного поля, преобразовывая затем там, где это требуется, хартри-фоковскую волновую функцию к локализованному описанию.

§ 8. УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА

Рассмотрим систему из N электронов, описываемую точной волновой функцией,

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N),$$

где x_i означает набор пространственных и спиновых координат i -го электрона. В нерелятивистском случае имеем уравнение Шредингера:

$$H\psi = E\psi, \quad (2)$$

$$H = \sum_{i=1}^N h_i^0 + \sum_{i>j=1}^N g_{ij}, \quad (3)$$

$$h_i^0 = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{R_{\alpha i}}, \quad (4a)$$

где h_i^0 — гамильтониан i -го электрона без учета экранировки, $R_{\alpha i}$ — расстояние i -го электрона от ядра α

$$g_{ij} \equiv \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4b)$$

Для энергии используются атомные единицы ($1 \text{ ат. ед.} = 27,2 \text{ эв}$). Теория основывается на уравнениях (2) и (3); релятивистские эффекты обсуждаются в § 29. Сначала рассмотрим соответствующую хартрифоковскую задачу для системы с замкнутыми оболочками. В этом случае мы имеем¹⁾

¹⁾ Далее используются следующие обозначения.

Одноэлектронные функции обозначаются одной буквой:

$$i \equiv \psi_i(x) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, N).$$

Произведение N одноэлектронных функций записывается в виде

$$(1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \equiv \prod_{i=1}^N \psi_i(x_i),$$

$$H_0\phi_0 = E_0\phi_0 \quad (5)$$

и

$$\phi_0 = \mathcal{A}(1\ 2\ 3 \dots N); \quad (6a)$$

\mathcal{A} — оператор антисимметризации N электронов

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P P. \quad (6b)$$

Спин-орбитали нумеруются цифровым индексом i , начиная с наименьшей орбитали со спином α . В атомах имеем

$$1 \equiv (1s\alpha), \quad 2 \equiv (1s\beta), \quad 3 \equiv (2s\alpha), \dots \quad (6b)$$

В двухатомных молекулах

$$1 \equiv (1\sigma_g\alpha), \quad 2 \equiv (1\sigma_g\beta), \quad 3 \equiv (1\sigma_u\alpha), \dots$$

В больших молекулах индексом i по-прежнему нумеруются хартри-фоковские молекулярные орбитали самосогласованного поля. (По поводу преобразования функций ϕ_0 в эквивалентные орбитали и соответственно уравнений Хартри—Фока см. § 27.)

Таким образом, все нечетные i относятся к спином α , а все четные i — к спином β .

В уравнении (6a) до применения оператора \mathcal{A} полагаем, что *спин-орбиталь* i занята электроном с координатами x_i . Следовательно,

$$\phi_0 = \mathcal{A}\{1(x_1)2(x_2) \dots N(x_N)\} \equiv \mathcal{A}\{1_1\ 2_2\ 3_3 \dots N_N\}, \quad (6\gamma)$$

так что вообще, если мы специально не подчеркиваем, как в случае (6a), индексом i нумеруются *как*

а соответствующие произведения, в которых опущена одна, две, ... одноэлектронные функции, — в виде

$$\frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{j} \equiv \prod_{i \neq j} \psi_i(x_i); \quad \frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{jk} \equiv \prod_{i \neq j, k} \psi_i(x_i); \dots$$

Скалярные произведения обозначаются угловыми скобками, например,

$$\begin{aligned} \langle \psi, k \rangle &\equiv (\psi(x_1, x_2, \dots, x_N), \psi_k(x_k)) = \\ &= \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi_k(x_k) dx_k \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

— Прим. ред.

спин-орбиталь, так и соответствующий ей электрон. Введем

$$H_0 = \sum_{i=1}^N (h_i^0 + V_i) \equiv \sum_{i=1}^N h_i^{*\Phi\Phi}. \quad (7)$$

Здесь V_i — хартри-фоковский потенциал N -электронной среды (хартри-фоковский „фон“), действующий на i -й электрон,

$$V_i(x_i) = \sum_{j=1}^N \bar{S}_j(i), \quad (8)$$

где $\bar{S}_j(i)$ — сумма кулоновского потенциала $S_j(x_i)$ и обменного потенциала $R_j''(x_i)$, действующего на i -й электрон (вычислены по спин-орбитали j -го электрона):

$$\bar{S}_j(i) = S_j(i) - R_j''(i), \quad (9a)$$

$$S_j(i) \equiv S_j(x_i) = \langle j(x_j), g_{ijj}(x_j) \rangle_{x_j}, \quad (9б)$$

$$R_j''(x_i) i(x_i) = \langle j(x_j), g_{ijj}(x_j) \rangle_{x_j} j(x_i). \quad (9в)$$

Символ $\langle \dots \rangle_{x_j}$ означает интегрирование лишь по координатам x_j . Уравнение (8) формально включает члены с $j=i$, т. е. „самодействие“.

Сумму V_i в уравнении (7) можно переписать как сумму по парным потенциалам

$$\sum_{k=1}^N V_k(x_k) = \sum_{i>j=1}^N [\bar{S}_i(j) + \bar{S}_j(i)] \equiv \sum_{i>j}^N \bar{S}_{ij}(i, j). \quad (10)$$

Из уравнения (7) имеем

$$E_0 = \langle \phi_0, H_0 \phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (11)$$

где ε_i — хартри-фоковская энергия, вычисленная с помощью орбитали i , приблизительно равная потенциалу ионизации [1] из этого состояния.

Спин-орбитали удовлетворяют уравнению

$$e_i i = 0, \quad (12)$$

где

$$e_i \equiv h_i^0 + V_i - \varepsilon_i.$$

Заметим, что обычно применяемая полная хартри-фоковская энергия не равна E_0 , а дается выражением

$$E_{\text{н. ф.}} = \langle \phi_0, H\phi_0 \rangle = E_0 + E_1, \quad (13a)$$

$$E_1 = \langle \phi_0, H_1\phi_0 \rangle = - \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K''_{ij}), \quad (13b)$$

где

$$H_1 = \sum_{i>j}^N g_{ij} - \sum_{i=1}^N V_i, \quad (14)$$

что следует из уравнений (3) и (7). Величины J_{ij} и K''_{ij} являются кулоновскими и обменными интегралами соответственно

$$J_{ij} = \langle ij, g_{ij}ij \rangle, \quad K''_{ij} = \langle ij, g_{ij}ji \rangle, \quad (15a)$$

$$J_{ij} - K''_{ij} = \bar{J}_{ij}. \quad (15b)$$

Комбинируя выражения (3), (7), (10) — (15), мы определяем

$$H - E_{\text{н. ф.}} = (H_0 - E_0) + (H_1 - E_1) = \sum_{i=1}^N e_i + \sum_{i>j}^N m_{ij}, \quad (16)$$

где

$$m_{ij} \equiv g_{ij} - \bar{S}_{ij} + \bar{J}_{ij}; \quad (17)$$

здесь m_{ij} представляет «мгновенное» отклонение потенциала между электронами i и j от соответствующего среднего значения, даваемого методом Хартри — Фока. Следовательно, m_{ij} можно назвать *флуктуационным потенциалом*. Потенциал m_{ij} , определяемый по отклонению от хартри-фоковского потенциала, отвечает за корреляции.

Для системы с незамкнутыми оболочками вместо выражения (6a) нужно брать линейную комбинацию различных вырожденных детерминантов. Уравнения Хартри — Фока и потенциал V_i в таком случае зависят от того, какой из методов Хартри — Фока (см. § 6) используется. Метод «симметричных и эквива-

лентных ограничений», основанный на «средней энергии конфигурации», дает те же самые H_0 и V_1 , что и уравнение (7), для всех мультиплетов, возникающих из той же конфигурации. Это упрощает рассмотрение корреляционной части.

Метод Хартри — Фока, примененный к наимизшим замкнутым и незамкнутым оболочечным конфигурациям, определяет некую схему электронных уровней. Весьма часто это взаимно однозначно соответствует экспериментально наблюдаемой последовательности состояний [19]. На основе лишь теории Хартри — Фока можно понять первые два правила Хунда. Подобные схемы уровней будут относиться к так называемым *адиабатическим схемам уровней*. Описанные выше уравнения Хартри — Фока применяются к ним непосредственно. В редких случаях, например в случае $Mg(3s, 3d)$, упомянутом [55] в § 2, уровни могут пересекаться. Корректная схема уровней в таком случае должна быть получена или путем введения корреляции, как это описано в § 22, или же с помощью первого порядка метода конфигурационного взаимодействия [6], или же «обобщением» [1] метода Хартри — Фока на конфигурации, которые очень сильно перемешиваются (см. § 19—21). В последнем случае уравнения этого параграфа должны быть соответствующим образом модифицированы.

Удобно развить многоэлектронную теорию; излагаемую ниже в основном на базе замкнутых оболочек, исходя из уравнений (6)—(17). Некоторые модификации результатов последующих параграфов, которые необходимо сделать для незамкнутых оболочек, указываются в § 20.

§ 9. ТОЧНАЯ МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ

Любую точную волновую функцию можно записать в виде

$$\psi = \phi_0 + \chi \quad (18)$$

с соответствующим изменением нормировки. При этом ϕ_0 может быть хартри-фоковской волновой функцией для замкнутой или незамкнутой оболочки, а χ — все то, что не учитывается ею. Таким образом,

$$\langle \phi_0, \chi \rangle = 0, \quad (19a)$$

$$\langle \phi_0, \phi_0 \rangle = 1, \quad \langle \psi, \psi \rangle = 1 + \langle \chi, \chi \rangle. \quad (19b)$$

Хартри-фоковская волновая функция ϕ_0 определяется отталкиваниями между электронами, усредненными по их орбиталям. В таком случае χ определяется всеми остальными эффектами электрон-электронного отталкивания. Следовательно, функция χ обуславливается *флуктуационными потенциалами* [уравнения (14) и (17)]:

$$\sum_{i>j}^N m_{ij} = H_1 - E_1.$$

Она является *точной корреляционной волновой функцией*¹⁾.

Для системы с замкнутыми оболочками *точная* функция χ дается выражением [9—12]

$$\chi = \sum_{i=1}^N \{\hat{f}_i\} + \sum_{i>j}^N \{\hat{U}'_{ij}\} + \sum_{i>j>k}^N \{\hat{U}'_{ijk}\} + \dots + \{\hat{U}'_{123\dots N}\}, \quad (20a)$$

где

$$\{\hat{f}_i\} \equiv \mathcal{A} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \frac{\hat{f}_i}{(i)} \right\}, \quad (20б)$$

$$\{\hat{U}'_{ij}\} \equiv \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2!}} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \frac{\hat{U}'_{ij}}{(ij)} \right\}, \quad (20в)$$

$$\{\hat{U}'_{ijk}\} \equiv \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{3!}} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \frac{\hat{U}'_{ijk}}{(ijk)} \right\}, \quad (20г)$$

$$\{\hat{U}'_{123\dots N}\} \equiv \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{N!}} \{\hat{U}'_{123\dots N}\}. \quad (20д)$$

¹⁾ Заметим, что в волновой функции [1], например, для He, подобной \mathcal{P} (12) $(1 + \alpha r_{12})$, второй член не является корреляционной частью. Он не ортогонален к \mathcal{P} (12) и, следовательно, все еще содержит какую-нибудь хартри-фоковскую волновую функцию.

Хартри-фоковская функция ϕ_0 описывает некую «среду», в которой электроны движутся, причем каждый в своем статическом потенциале V_i . Уравнения (20) корректируют это движение на «столкновения» между последовательно увеличивающимся числом электронов в единицу времени в этой «среде». Мы говорим, что происходит «столкновение», если, например, электроны i и j входят внутрь области действия их взаимного флуктуационного потенциала m_{ij} . Движения их в таком случае становятся *коррелированными*, и в функцию χ вводится соответствующая поправка $\{\hat{U}'_{ij}\}$. По аналогии с теорией неидеальных газов [56] можно говорить об одно-, двух-, трех- и т. д. электронных комплексах в уравнениях (20).

Каждое из \hat{U}' меняет знак при нечетном числе перестановок:

$$\hat{U}'_{ij}(x_i, x_j) \equiv \hat{U}'_{ij}(i, j) = -\hat{U}'_{ij}(j, i), \quad (21)$$

$$\hat{U}'_{ijk}(i, j, k) = -\hat{U}'_{ijk}(j, i, k)$$

и т. д.

Это и обуславливает появление множителя $(n!)^{-1/2}$ в выражениях (20в)—(20д). Группа перестановок n электронов является подгруппой группы перестановок N электронов. Имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{A}^2 &= (N!)^{1/2} \mathcal{A}, \\ \mathcal{B}^2_{ij \dots n} &= (n!)^{1/2} \mathcal{B}_{ij \dots n}, \end{aligned} \quad (22)$$

где $\mathcal{B}_{ij \dots n}$ — оператор антисимметризации n электронов. Таким образом,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}\mathcal{B}_{ij} &= (2!)^{1/2} \mathcal{A}, \\ \mathcal{A}\mathcal{B}_{ijk} &= (3!)^{1/2} \mathcal{A} \end{aligned} \quad (23)$$

и т. д. для всех $\mathcal{B}_{ij \dots n}$.

Каждая функция в (20а) ортогональна ко всем занятым спин-орбиталям в ϕ_0 , т. е.

$$\left. \begin{aligned} \langle \hat{f}_i, k \rangle &= 0 \\ \langle \hat{U}'_{ij}, k \rangle &= 0 \\ \dots \dots \dots \\ \langle \hat{U}'_{ijk \dots N}, k \rangle &= 0 \end{aligned} \right\} (k = 1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N), \quad (24)$$

где, например,

$$\begin{aligned} \langle \hat{U}'_{ij}, k \rangle &\equiv \langle \hat{U}'_{ij}(x_i, x_j), k(x_i) \rangle_{x_i} = \\ &= \int \hat{U}'_{ij}(x_i, x_j) k(x_i) dx_i. \end{aligned} \quad (25)$$

Такого рода «орбитальная ортогональность» обозначается с помощью значка Λ (шляпки); * (звездочка) означает комплексное сопряжение.

Заметим, что выражения (20) и (24) являются строгими [8—11]. Они не предполагают каких-либо ограничений, как это имеет место в (1).

Несмотря на то, что выражения (20) все еще являются формальными, они обладают явными преимуществами по сравнению, например, с бесконечными точными рядами, получающимися в методе конфигурационного взаимодействия:

1) в них не появляется бесконечной суммы, если система имеет конечное число (N) электронов;

2) они представлены в таком виде, что возможно рассмотрение каждого члена и проведение систематических приближений, как это будет сделано ниже;

3) функции \hat{U}' даны в замкнутом виде. Они могут содержать межэлектронные координаты, «расщепление оболочек» и т. п. или же каждую из них можно по отдельности разложить в ряд по методу конфигурационного взаимодействия.

Выражения (20) и (24) можно получить [8] в каждом порядке из волновой функции, найденной по теории возмущений. Чтобы иметь замкнутые выражения \hat{U}'_{ij} , \hat{U}'_{ijk} и т. д., можно применить операторную технику. Например [8], в первом порядке (т. е. для χ_1), исходя из ϕ_0 как из невозмущенной функции, находим лишь $\hat{u}_{ij}^{(1)}$ (первый порядок). В χ_2

появляются члены второго порядка функции \hat{u}_{ij} , т. е. $\hat{u}_{ij}^{(2)}$, а также $\hat{f}_i^{(2)}$ и $\hat{U}_{ij}^{(2)}$. В высших порядках возникает все большее и большее число членов. Если объединить все результаты, например все парные члены $\hat{u}_{ij}^{(1)}$, $\hat{u}_{ij}^{(2)}$, ... из всех порядков, то получим сумму \hat{U}_{ij} . Аналогичное положение имеет место для \hat{U}_{ijk} и т. д.

Иначе точную функцию χ можно получить с помощью отвечающего ей бесконечного ряда из метода конфигурационного взаимодействия. Это разложение [1] содержит все однородные «упорядоченные» [1] слэтеровские детерминанты, построенные из полного одноэлектронного базисного набора. Если функция ϕ_0 должна быть хартри-фоковской, то такой базисный набор должен включать N хартри-фоковских спин-орбиталей, а остальные могут быть произвольными [1]. Члены ряда конфигурационного взаимодействия можно расклассифицировать [3] в одиночные, двойные и т. д. «возбуждения» из определенных спин-орбиталей в ϕ_0 . Если затем просуммировать каждый класс [3, 9, 31], то, используя полноту базисного набора, придем в результате к выражениям (20) и (24). Произвольность выбора базисного набора, исключая первые N хартри-фоковские орбитали, эквивалентна тому, что \hat{U}' не является еще окончательно определенной функцией, а подчиняется соотношениям (24). Ниже, однако, мы получим для уравнений (20) еще более детализованную форму и выявим эффекты, не выявляющиеся в методе конфигурационного взаимодействия.

Выражение (20а) для χ можно получить несколько иным, чрезвычайно наглядным методом, который также показывает, каким образом можно найти различные части χ (например, \hat{f}_i или \hat{U}_{ij} и т. д.) из произвольной функции ψ . Метод этот можно назвать «методом последовательных частичных ортогонализаций».

Будем исходить из точной многоэлектронной волновой функции ψ . Спроектируем ее на ϕ_0 и вычтем

результат из ψ (осуществим так называемую шмидтовскую ортогонализацию). По определению [см. уравнение (19a)],

$$\chi = \psi - \langle \psi, \phi_0 \rangle \phi_0 = \psi - \phi_0; \quad (26)$$

отсюда в силу соотношений (19) имеем $\langle \psi, \phi_0 \rangle = 1$. Ортогонализуем далее χ по отношению к произведениям спин-орбиталей, полученным из функции ϕ_0 вычеркиванием одной из спин-орбиталей, например по отношению к произведениям спин-орбиталей (2 3 ... N), (1 3 4 ... N) и т. д.¹⁾ В результате приходим к величине χ' — некоей малой части χ :

$$\chi' = \chi - \sum_{i=1}^N \det \left\{ \left\langle \chi, \frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{(i)} \right\rangle \left\langle \frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{(i)} \right\rangle \right\}, \quad (27)$$

здесь \det есть $\sqrt{N!} \mathcal{A}$, а $\langle (\chi, 1\ 2\ 3 \dots N)/(i) \rangle$ означает интегрирование по всем координатам, кроме x_i — координаты i -й спин-орбитали, опускаемой из произведения орбиталей. В этот интеграл не входит оператор антисимметризации, поскольку сама функция χ является антисимметричной [см. соотношения (23)].

Каждый интеграл в выражении (27) дает некоторую функцию лишь от x_i и определяет функции

$$\hat{f}_i = \sqrt{N!} \langle \chi, [1\ 2\ 3 \dots (i-1)(i+1) \dots N] \rangle. \quad (28)$$

Следовательно, пока мы имеем

$$\psi = \phi_0 + \sum_{i=1}^N \mathcal{A} \left\{ (1\ 2\ 3 \dots N) \frac{\hat{f}_i}{i} \right\} + \chi' \quad (29)$$

и

$$\langle \hat{f}_i, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, i, \dots, N). \quad (30)$$

Чтобы пояснить, каким образом возникает выражение (30), рассмотрим для простоты четырехэлектронный случай. Используя определение (28) для \hat{f}_i ,

¹⁾ Как и в (26), «проектируем» χ на произведения спин-орбиталей, получаемые из ϕ_0 вычеркиванием i -й спин-орбитали, и берем разность между χ и суммой по всем проекциям. — *Прим. перев.*

получаем

$$\langle \hat{f}_1, 1 \rangle = \sqrt{4!} \langle \chi, 1_1 2_2 3_3 4_4 \rangle = \langle \chi, \phi_0 \rangle = 0, \quad (31a)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{f}_1(x_1), 2(x_1) \rangle &= \sqrt{4!} \langle \chi, 2_1 2_2 3_3 4_4 \rangle = \\ &= \langle \chi, \mathcal{A}(2_1 2_2 3_3 4_4) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (31b)$$

и аналогичные выражения для $k=3, 4$. В последних членах равенств (31a) и (31b) мы использовали соотношения (22) и тот факт, что \mathcal{A} — эрмитовский оператор.

Заметим, что «ортогонализации» в стиле выражения (27) отличаются от общепринятых тем, что N -электронная функция ортогонализуется по отношению к функции нескольких электронов [8]. Это и является причиной, по которой в выражении (27) появляются определители (\det).

Выражение (29) расширяется с помощью проведения шмидтовской «ортогонализации» остающихся χ' , χ'' , ... по отношению к произведениям все меньшего и меньшего числа спин-орбиталей из функции ϕ_0 . Таким образом,

$$\chi'' = \chi' - \sum_{i>j}^N \det \left\{ \left\langle \chi', \frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{(ij)} \right\rangle \left\langle \frac{(1\ 2\ 3 \dots N)}{(ij)} \right\rangle \right\}. \quad (32)$$

Аналогично выражениям (28) — (31) находим

$$\hat{U}'_{ij} = \langle \chi', [1\ 2\ 3 \dots (i-1)(i+1) \dots (j-1)(j+1) \dots N] \rangle, \quad (33)$$

$$\langle \hat{U}'_{ij}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N); \quad (34)$$

наконец, в обозначениях (20) будем иметь

$$\psi = \phi_0 + \sum_{i=1}^N \{\hat{f}_i\} + \sum_{i>j}^N \{\hat{U}'_{ij}\} + \chi''. \quad (35)$$

Этим способом получают формулы (20), (21) и (24) с тем дополнительным результатом, что общий

член дается в виде

$$\hat{U}'_{\underbrace{ijk\dots n}_q} = \sqrt{\frac{N!}{q!}} \left\langle \chi^{(q-1)}, \frac{(1\ 2\ 3\dots N)}{\underbrace{(ijk\dots n)}_q} \right\rangle. \quad (36)$$

До некоторой степени сходную процедуру Бренниг [58] применил к уравнению Шредингера $H\psi = E\psi$. Умножив одновременно с обеих сторон уравнение на произведение $(N-1), (N-2), \dots, 1$ спин-орбиталей и проинтегрировав, он получил систему связанных интегро-дифференциальных уравнений, аналогичных уравнениям Кирквуда — Боголюбова в теории жидкости [56]. Уравнение для \hat{f}_i зависит от $\hat{U}'_{ij}, \hat{U}'_{ijk}, \dots$, уравнение для \hat{U}'_{ij} — от $\hat{f}_i, \hat{U}'_{ijk}$ и т. д. Однако эти уравнения не имеют какой-либо практической ценности. Даже если бы они оказались расцепленными с помощью приближений (таких, например, как «суперпозиционное приближение» [56] Кирквуда для жидкостей) [58], то, не говоря о появлении труднооцениваемых ошибок, их все еще нельзя было бы непосредственно решить.

Выражения (35) и (36), с другой стороны, могут дать определенные результаты, в особенности, когда они применяются вместе с вариационным принципом:

$$E \leq \frac{\langle \tilde{\psi}, H\tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi}, \tilde{\psi} \rangle}. \quad (37)$$

Предположим, что в нашем распоряжении имеется хорошая пробная функция $\tilde{\psi}$. Тогда из уравнения (36) можно получить простыми интегрированиями ее компоненты $\hat{f}_i, \hat{U}'_{ij}, \hat{U}'_{ijk}$ и т. д.

В литературе имеется много расчетных схем и пробных функций, обходящих приближение Хартри — Фока и не указывающих явно на какие-либо корреляционные эффекты. Примерами являются расчеты LiH , Li_2 и т. д., проведенные Гаррисом и Тейлором [83], и метод «альтернантных орбиталей» [84—86]. Можно добиться большего понимания этих проблем

с помощью анализа «последовательных частичных ортогонализаций»¹⁾). Предположим, что с помощью такого метода мы получили заметную величину для \hat{f}_i или \hat{U}_{ij} , тогда как, согласно результатам § 18 и 19, следовало ожидать малости этих членов в точной функции χ ; в таком случае, если судить по энергии, лучшая пробная функция получилась бы в пренебрежении ими. Мы въявь проведем подобный анализ для He с r_{12} в $\hat{\psi}$ и проверим важность учета \hat{f}_i для многоэлектронных систем (см. § 19).

§ 10. ОРТОГОНАЛЬНОСТЬ ОРБИТАЛЕЙ

Выражения (24) фактически заключают в себе два различных эффекта [8]: каждая функция \hat{U}_{ij} является ортогональной

- а) к своим собственным орбиталям i, j, l, \dots ;
- б) ко всем другим орбиталям $k \neq i, j, l, \dots$, занятым в ϕ_0 ²⁾.

Эффект «а» связан с тем, что в (24) выделяются корреляции меньшего числа электронов, чем в \hat{U} [как и в уравнениях (32) и (35)]. Это особенно существенно в \hat{U}'_{ij} , когда выделены \hat{f}_i . Одноэлектронные члены \hat{f}_i описывают влияние корреляций на орбитали (см. также § 19).

Чтобы разъяснить этот вопрос, рассмотрим атом гелия. В этом случае

$$\phi_0 = \mathcal{R} (12) \quad (38)$$

есть хартри-фоковский детерминант $1s^2$ -состояния. Для $\psi(x_1, x_2)$ — точной волновой функции 1S -терма —

¹⁾ Теперь видно, что этот метод также указывает путь получения хартри-фоковской волновой функции непосредственно из общей многоэлектронной пробной функции без проведения отдельного вариационного расчета. См. дополнение автора в конце этой работы.

²⁾ См. также работы [59, 60]. Авторы в них использовали лишь принцип исключения, т. е. эффект «б».

имеем

$$\psi(x_1, x_2) = \mathcal{F}(12) + u_{12}^0, \quad (39)$$

где

$$u_{12}^0(x_1, x_2) \equiv \chi_{He}$$

[из соотношения (18)]. Применяя выражения (27) — (29), получаем

$$\psi = \mathcal{F}(12) + \mathcal{F}(\hat{f}_1 2) + \mathcal{F}(1 \hat{f}_2) + \hat{U}'_{12}. \quad (40)$$

Например,

$$f_1(x_1) = \sqrt{2} \langle u_{12}^0(x_1, x_2) 2(x_2) \rangle_{x_2} \quad (41)$$

и

$$\langle \hat{U}'_{12}, 1 \rangle = \langle \hat{U}'_{12}, 2 \rangle = 0. \quad (42)$$

На языке метода конфигурационного взаимодействия функции \hat{f}_i являются суммами отдельных возбуждений, а функции \hat{U}'_{12} — только двойных возбуждений [3, 8]. С помощью полного базисного набора $\{k\}$ ряд в методе конфигурационного взаимодействия записываем [1, 3] в виде

$$\begin{aligned} \psi = \mathcal{F}(12) + \sum_{k>2}^{\infty} c_k \mathcal{F}(1_1 k_2) + \sum_{l>2}^{\infty} c_l \mathcal{F}(l_1 2_2) + \\ + \sum_{k>l>2}^{\infty} c_{kl} \mathcal{F}(l_1 k_2). \end{aligned} \quad (43)$$

Умножая это выражение на $1(x_1)$ и интегрируя, получаем

$$\sqrt{2} \langle \psi, 1 \rangle_{x_1} = 2(x_2) + \sum_{k>2}^{\infty} c_k k_2, \quad (44)$$

следовательно,

$$\sqrt{2} \langle u_{12}^0, 1 \rangle_{x_1} = \hat{f}_2(x_2) = \sum_{k>2}^{\infty} c_k k_2 \quad (45)$$

и

$$\hat{U}'_{12} = \sum_{k>l>2}^{\infty} c_{kl} \mathcal{F}(l_1 k_2). \quad (46)$$

Эти соотношения поясняют, каким образом выражения (20) и (24) можно проверить, применяя метод конфигурационного взаимодействия.

Из этого примера видно, что эффект «б», упомянутый выше, не имеет места в атоме гелия и оказывается возможным лишь в многоэлектронной системе. Пусть мы имеем

$$\langle \hat{U}'_{ij}, k \rangle = 0, \quad k \neq i, j \quad (1 \leq k \leq N). \quad (47)$$

Это означает, что когда электроны i и j коррелируют, т. е. «сталкиваются» друг с другом, то из-за принципа исключения Паули они не могут оказаться в состоянии k ($k \neq i, j$), уже занятом в ϕ_0 ; отсюда — термин «эффект запрета» [3, 8]. В методе конфигурационного взаимодействия это означает, что для случая более чем двух электронов последняя сумма из выражения (43) начинается с номеров, больших N :

$$\sum_{k > l > N}^{\infty} c_{kl} \mathcal{B}(l_1 k_2). \quad (48)$$

§ 11. НЕСВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Точная функция χ [выражение (20а)] все еще недостаточно детализирована. Последовательные члены в этом выражении вносят поправку на эффекты прогрессивно увеличивающегося числа электронов, взаимодействующих с собственным флуктуационным потенциалом. Как и в случае теории неидеального газа [56], необходимо, однако, различать два типа «комплексов». Например, четыре электрона могут «столкнуться» все сразу (четырёхчастичное соударение) и дать вклад в \hat{U}'_{1234} . Однако в то же самое время могут иметь место два независимых бинарных «соударения», происходящих в различных частях атома или молекулы. Можно говорить о «времени», поскольку теорию можно развить с одинаковым успехом на основе зависящего от времени формализма, подобного формализму, использованному Голдстоуном [61]. Индивидуальные бинарные соударения учитываются членами $\{\hat{U}'_{ij}\}$. Наряду с этим такие со-

Здесь каждая фигура означает все члены, отличающиеся лишь обозначением электронов.

Коэффициенты, подобные $\sqrt{2!}$ в выражении (50), возникают из выражений (21) и (23). Например, в выражении (52) имеем

$$\mathcal{P}_{ijkl} \left\{ \frac{\hat{O}_{ij}}{\sqrt{2!}} \frac{\hat{O}_{kl}}{\sqrt{2!}} + \frac{\hat{f}_i}{\sqrt{1!}} \frac{\hat{O}_{jkl}}{\sqrt{3!}} + \dots \right\}. \quad (53)$$

Однако каждая функция \hat{O}' , в конце концов, антисимметризуется при помощи \mathcal{A} . В результате, применяя выражения (20б) — (20д), получаем, что $\{\hat{O}'_{ijkl}\}$ содержит член

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{4!}} \left\{ \frac{(123\dots N)}{(ijkl)} \mathcal{P}_{ijkl} \left(\frac{\hat{O}_{ij}\hat{O}_{kl}}{\sqrt{2!}\sqrt{2!}} + \frac{\hat{f}_i\hat{O}_{jkl}}{\sqrt{1!}\sqrt{3!}} \right) \right\} = \\ = \mathcal{A} \left\{ \frac{(123\dots N)}{(ijkl)} \frac{\hat{O}_{ij}\hat{O}_{kl}}{\sqrt{2!}\sqrt{2!}} + \frac{\hat{f}_i\hat{O}_{jkl}}{\sqrt{1!}\sqrt{3!}} \right\}. \quad (54) \end{aligned}$$

Следовательно, в обозначениях (20) имеем

$$\begin{aligned} \{\hat{O}'_{ijkl}\} = \left\{ \sqrt{4!} \hat{f}_i \hat{f}_j \hat{f}_k \hat{f}_l + \left(\frac{4!}{1!3!} \right)^{1/2} \hat{f}_i \hat{O}_{jkl} + \dots \right. \\ \left. \dots + \left(\frac{4!}{2!2!} \right)^{1/2} \hat{O}_{ij}\hat{O}_{kl} + \dots + \left(\frac{4!}{4!} \right)^{1/2} \hat{O}_{ijkl} \right\}. \quad (55) \end{aligned}$$

Коэффициент некоего $(r \times s \times t \times \dots)$ — несвязанного комплекса, который является частью n -комплекса ($n = r + s + t + \dots$), равен

$$\left(\frac{n!}{r!s!t!\dots} \right)^{1/2}. \quad (56)$$

Заметим, что более детализированное выражение для χ , получаемое с помощью подстановки соотношений, подобных (49) — (52), в выражение (20а), является все еще точным.

Как будет выяснено ниже, основной математической функцией «несвязанных комплексов» является сокращение членов нормировки в знаменателе выражения (37). Такое «сокращение несвязанных комплексов» [61, 62] играет важную роль в многочастичной теории с бесконечно большим числом частиц [32, 61], потому что $\langle \chi, \chi \rangle \rightarrow \infty$, когда $N \rightarrow \infty$. В теории

возмущений Рэлея — Шредингера [62] сокращение происходит автоматически, однако его нужно выявить в вариационных методах путем расширения класса пробных функций с несвязанными комплексами [9, 63].

Каким образом появляются *некоторые* из несвязанных комплексов, можно рассмотреть весьма просто. Возьмем, например, члены \hat{f}_i . Они являются поправками к i -м хартри-фоковским орбиталам. Предположим поэтому, что каждая i -я орбиталь в ϕ_0 заменена на $(i + \hat{f}_i)$ и проведено перемножение. Тогда имеем

$$(i + \hat{f}_i)(j + \hat{f}_j) = (ij) + (i\hat{f}_j) + (\hat{f}_i j) + (\hat{f}_i \hat{f}_j), \quad (57)$$

что показывает, каким образом возникает выражение (49) [ср. выражение (40)].

Эти новые орбитали не нормированы к единице. Следовательно, $\langle \psi, \psi \rangle$ содержит множитель $(1 + \langle \hat{f}_i, \hat{f}_j \rangle)$. Однако член $\langle \hat{f}_i, \hat{f}_j \rangle$ в волновой функции дает аналогичный множитель в $\langle \psi, H\psi \rangle$. В общем случае, чем точнее приближает пробная функция точную функцию χ , тем с большей точностью можно сократить из знаменателя $(1 + \langle \chi, \chi \rangle)$ [см. точное выражение (59) для энергии]. Отсюда следует, что пробную функцию всегда можно улучшить путем включения несвязанных комплексов [9].

«Обобщенное произведение групповых функций» [23—30] типа $\tilde{\psi}$ [выражение (1)] включает *лишь некоторые несвязанные комплексы*. Чтобы показать это, групповую функцию

$$\Lambda_K(i, j, \dots, n)$$

запишем в виде

$$\mathcal{F}(i, j, \dots, n) + \Lambda^0(i, j, \dots, n),$$

где

$$\langle \mathcal{F}(i, j, \dots, n), \Lambda^0(i, j, \dots, n) \rangle = 0.$$

В таком случае произведения

$$\mathcal{A}(\Lambda_K^0, \Lambda_L^0, \dots)$$

содержат лишь несвязанные комплексы, другие комплексы, которые необходимо учитывать, потеряны.

§ 12. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП И ТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ

Предположим, что хартри-фоковская функция ϕ_0 известна и мы должны определить χ -ю часть точной волновой функции ψ . Подставляя в выражение (37)

$$\tilde{\psi} = \phi_0 + \tilde{\chi},$$

где

$$\langle \phi_0, \tilde{\chi} \rangle = 0,$$

и раскрывая знаменатель в $E_{\text{н. ф.}}$, получаем вариационный принцип [64] для $\tilde{\chi}$ в виде

$$E \leq E_{\text{н. ф.}} + \frac{2 \langle \phi_0, (H - E_{\text{н. ф.}}) \tilde{\chi} \rangle + \langle \tilde{\chi}, (H - E_{\text{н. ф.}}) \tilde{\chi} \rangle}{1 + 2 \langle \phi_0, \tilde{\chi} \rangle + \langle \tilde{\chi}, \tilde{\chi} \rangle} \equiv \tilde{E}. \quad (58)$$

Если вместо функции $\tilde{\chi}$ подставить точную функцию χ и использовать наряду с уравнением Шредингера (для χ) [64] выражения (5), (16) и (19), то знаменатель сократится и (58) сведется к выражению

$$E = E_{\text{н. ф.}} + \langle \phi_0, H_1 \chi \rangle \quad (59)^1$$

(только для точной функции χ).

Для системы замкнутых оболочек, если ϕ_0 — хартри-фоковская волновая функция, уравнение (59) после подстановки выражений (20) и (14) дает

$$E = E_{\text{н. ф.}} + \sum_{i>j}^N \langle \mathcal{R}(ij), g_{ij} \hat{U}'_{ij} \rangle \quad (60)$$

(только для точных функций \hat{U}'_{ij} , χ , E).

¹⁾ Поясним получение выражения (59). Из уравнения Шредингера для ψ , используя (5), (16) и (19), имеем

$$H\psi = E\psi, \quad H(\phi_0 + \chi) = E(\phi_0 + \chi).$$

Это выражение представляет собой замкнутую форму «обобщенной теоремы Бриллюэна» [1], обычно даваемой в виде разложений метода конфигурационного взаимодействия [1, 32, 38, 63]. Она справедлива лишь для точной \hat{U}'_{ij} из выражения (20) и с хартри-фоковскими орбиталями. Заметим, что функции m_{ij} свелись к $g_{ij}=1/r_{ij}$.

Простота выражения (60) чисто формальная. С любой пробной функцией χ , как показывает подстановка в выражение (58), выражение (60) усложняется. Его нельзя сделать основой полуэмпирических рассуждений, подобных тем, которые используются в методе разделения оболочек, поскольку парные члены не расцеплены. Каждая из функций \hat{U}'_{ij} может весьма сильно зависеть от всех других, а также от \hat{f}_i , \hat{U}'_{ijk} и т. д. (Действительно, формально эта зависимость выражается в том, что эти функции подчиняются системе связанных интегродифференциальных уравнений, упомянутых выше [58, 65]¹⁾.)

Более детальное выражение для энергии в вариационном методе можно получить, подставляя (20) в соотношение (58). Тогда выявятся различные

Домножая на ϕ_0 и интегрируя, находим

$$\begin{aligned} \langle \phi_0 H, (\phi_0 + \chi) \rangle &= E \langle \phi_0, (\phi_0 + \chi) \rangle = E, \\ E &= \langle \phi_0 H \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 H \chi \rangle = E_{\text{н. ф.}} + \langle \phi_0 (H_0 + H_1) \chi \rangle = \\ &= E_{\text{н. ф.}} + \langle \phi_0 (E_0 + H_1) \chi \rangle = E_{\text{н. ф.}} + \langle \phi_0 H_1 \chi \rangle. \end{aligned}$$

Далее, используя формулы (20), (14) и выражения (9) и (10) для S_{ij} (ij), после простых, но довольно громоздких преобразований получаем выражение (60). Формальная простота выражения (60) обусловлена тем, что взаимодействие электронов характеризуется суммой «двухчастичных» операторов $g_{ij}=1/r_{ij}$ и выбором разложения χ по корреляционным функциям, удовлетворяющим соотношениям (24). — *Прим. перев.*

¹⁾ В работе [65] приводится бесконечная система связанных интегродифференциальных уравнений, полученных в виде разложений по методу конфигурационного взаимодействия, а также делается сравнение метода Хартри—Фока, дополненного методом конфигурационного взаимодействия, с методом Бракнера.

эффекты корреляции в энергии, и их можно будет изучать по отдельности. Это, конечно, необходимо также для конкретных расчетов.

§ 13. РАЗЛИЧНЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТОЧНОЙ ВОЛНОВОЙ ФУНКЦИИ И ЭНЕРГИИ

Точная функция χ , определяемая выписанными выше выражениями (20), (24), (49) — (52) и т. д., содержит:

- 1) влияние корреляции на орбитали, т. е. члены \hat{f}_i ;
- 2) двухэлектронные корреляции, т. е. члены \hat{U}_{ij} из (49);
- 3) многоэлектронные корреляции ($N \geq n > 2$), т. е. члены $\hat{U}_{ijk}, \hat{U}_{ijkl}, \dots$;
- 4) несвязанные комплексы во всех этих членах.

Хотя каждая из подобных корреляций обусловлена одновременным взаимодействием лишь нескольких электронов, определенное влияние оказывают и все остальные электроны, потому что «столкновения» происходят не в вакууме, а в «среде» (хартри-фоковском «фоне»), связанной с ϕ_0 [3, 8—11]. Этот «фон» действует на комплексы через

а) «принцип исключения», соотношение (47) или в общем случае

$$\langle \hat{U}'_{ijl} \dots n, k \rangle = 0 \quad \text{при} \quad \begin{cases} k \neq i, j, l, \dots, n, \\ k \text{ в } \phi_0; \end{cases} \quad (47')$$

б) внутренний хартри-фоковский потенциал V_i [выражение (8)].

Аналогичные корреляционные эффекты возникают и в энергии. Их можно получить в явном виде, подставив выражение (20) для функции χ в выражение (58). Сложные алгебраические преобразования удобно выполнять с помощью диаграмм подобно тому, как это сделано в выражении (52). Диаграммы матричных элементов оператора энергии в дополнение к сплошным линиям, отвечающим потенциалам \hat{U} , содержат пунктирные линии, обозначающие флук-

стической теории, должны быть обследованы следующие эффекты с оценкой их величины в характерных случаях:

- 1) парные корреляции \hat{U}_{ij} , которые являются основными эффектами;
- 2) n -электронные корреляции ($n > 2$) \hat{U}_{ijk} и т. д.;
- 3) n -электронные корреляции ($n > 2$), которые возникают в энергии в связи с парными функциями \hat{U}_{ij} (эти корреляции будут более существенны, нежели многоэлектронные корреляции в χ , поскольку такие корреляции в χ , запутывая больше электронов, дают эффекты более высокого «порядка» в энергии);
- 4) \hat{f}_i .

Упомянутые эффекты будут обсуждаться в § 18—20 после того, как будет перечислено, какие эффекты учитываются в различных теориях. Эти теории можно развить на базе формальных выражений для точных χ и E с помощью общего вариационного подхода, использующего теорию возмущений. Вначале мы опишем этот подход, который позволяет также оценить ошибки, обусловленные различными приближениями.

§ 14. ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД, ИСПОЛЬЗУЮЩИЙ ТЕОРИЮ ВОЗМУЩЕНИЙ

Непосредственное использование вариационного метода, т. е. выражений (37) или (58), связано с какими-то предположениями относительно пробной функции. Здесь же предлагается систематически *получить* реалистическую функцию $\tilde{\chi}$.

Условие стационарности или минимальности $\tilde{E}(\tilde{\chi})$ [выражение (58)] является также условием существования решения соответствующего уравнения Эйлера. Для выражения (58) уравнением Эйлера является само уравнение Шредингера, переписанное для χ ,

$$(H_0 - E_0)\chi = (\Delta E - H_1)(\phi_0 + \chi), \quad (62)$$

$$\Delta E \equiv E - E_0;$$

его мы не можем решить. Однако можно выделить большую часть полной энергии, т. е. \tilde{E} [уравнение (58)], причем ей, если потребовать выполнения условия стационарности, будет соответствовать уравнение Эйлера, которое зачастую можно решить.

Таким образом, вариационный подход, использующий теорию возмущений, вкратце заключается в следующем:

а) в минимизации большей доли \tilde{E} (которая имеет стационарное или же минимальное значение) [уравнение (58)], причем эта минимизация проводится с целью получить пробную функцию $\tilde{\chi}$;

б) в подстановке $\tilde{\chi}$ снова в полную энергию E для определения верхнего предела E . Исходная доля энергии (\tilde{E}) дает основной энергетический эффект, а остающаяся часть — оценку ошибки.

Этим способом, например, можно получить полное разложение ряда теории возмущений Рэлея — Шредингера [64]. Также можно получить обобщенные методы самосогласованного поля и другие многочастичные теории [10, 11, 32] (см. § 15).

Для иллюстрации и дальнейших ссылок рассмотрим ниже получение полного разложения ряда теории возмущений Рэлея — Шредингера.

Большая стационарная часть \tilde{E} [выражение (58)] при учете выражения (16) запишется в виде

$$\delta \{2 \langle \phi_0, (H_1 - E_1) \tilde{\chi} \rangle + \langle \tilde{\chi}, (H_0 - E_0) \tilde{\chi} \rangle\} = 0. \quad (63)^1$$

Это приведет к уравнению

$$(H_0 - E_0) \chi_1 = (E_1 - H_1) \phi_0, \quad (64)$$

соответствующему первому порядку теории Рэлея — Шредингера, и к верхнему пределу [66, 67] для энергии

$$E \leq \frac{E_0 + E_1 + E_2 + E_3}{1 + \langle \chi_1, \chi_1 \rangle}, \quad (65)$$

¹⁾ Выражение в фигурных скобках в (63) варьируем по $\tilde{\chi}$. — Прим. перев.

где

$$E_2 = \langle \phi_0, H_1 \chi_1 \rangle, \quad E_3 = \langle \chi_1, (H_1 - E_1) \chi_1 \rangle.$$

Процесс можно продолжить дальше, подставив в выражение (58)

$$\chi = \chi_1 + \Delta_1; \quad (66)$$

это позволит расписать знаменатель в членах, включающих лишь ϕ_0 и χ_1 , и получить новый остаток, выраженный через Δ_1 . Большая часть нового остатка является стационарной по отношению к Δ_1 и дает уравнение, соответствующее уравнению Рэлея — Шредингера для поправки второго порядка (для χ_2), и E_4 , и E_5 . Этим способом [64] можно получить полное разложение ряда теории возмущений Рэлея — Шредингера.

Можно добавить, что здесь обходятся хорошо известные трудности, связанные с использованием вариационного метода для *возбужденных состояний* m , если $\chi_1^m \approx \chi^m$, т. е. если первый порядок волновой функции для возбужденного состояния m служит достаточным приближением к точной волновой функции этого состояния. Таким образом, здесь мы все еще имеем дело с задачами на *минимум* [68], которые оперируют лишь с известными «невозмущенными» волновыми функциями ϕ_0^k состояний более низких, нежели m .

Первое приближение многоэлектронной теории атомов и молекул было получено путем решения [8] уравнения (64), в котором в качестве нулевого приближения использовались хартри-фоковские функции ϕ_0 и применялась операторная техника. Развитие теории Бракнера ядерной материи [62, 32] и других многочастичных теорий [32] было связано во многих случаях с использованием формализма теории возмущений.

Однако *полная форма* «многоэлектронной теории», которая является основным содержанием этой работы, *не есть* теория возмущений. И многоэлектронная теория, и теория бракнеровского типа вы-

водятся теперь из точной функции χ и E при помощи *общего* вариационного подхода, использующего теорию возмущений. Этот подход, который можно назвать из-за отсутствия лучшего термина «вариационным подходом, использующим теорию возмущений», не следует путать с теорией возмущений.

§ 15. РАЗЛИЧНЫЕ ТЕОРИИ МНОГИХ ЧАСТИЦ

В свете общего приближения, описанного выше, можно рассмотреть, как соотносятся с точными χ и E результаты различных теорий многих частиц. (Нами не будут обсуждаться здесь общеизвестные неэмпирические схемы, упомянутые в § 4.)

А. Обобщенные методы самосогласованного поля

а. Если оставить в выражении (20а) для функции χ лишь члены $\{\hat{f}_i\}$ и *единственную* парную функцию \hat{U}_{ij} (отвечающую, например, π -электронной паре в C_2H_4) и минимизировать выражение (58), то получим систему интегро-дифференциальных уравнений, связывающих \hat{f}_i с \hat{U}_{ij} . Уравнения эти могут в принципе решаться методом итераций до тех пор, пока \hat{f}_i и \hat{U}_{ij} не станут самосогласованными [59]. В основном в этом заключается метод Бракнера, развитый для случая учета только одной пары.

б. Мы получим метод Бракнера [32, 63, 58], если удержим в функции ψ , приравняв ее $\phi_0 + \tilde{\chi}$, *все* $\{\hat{f}_i\}$, $\{\hat{U}_{ij}\}$ и соответствующие несвязанные комплексы [63]. Функция $\tilde{\chi}$, получаемая из выражения (58) для энергии, дает матричные элементы, содержащие более чем один сорт \hat{U}_{ij} (например, \hat{U}_{ij} , \hat{U}_{ik} и т. д.), а также члены с отдельными \hat{U}_{ij} [см. выражения (82) и (159)]. Если наряду с \hat{f}_i варьировать лишь эти последние члены, то вновь в результате придем к системе уравнений для самосогласованных \hat{f}_i и \hat{U}_{ij} .

Первоначально теория Бракнера для бесконечной ядерной материи строилась совершенно другим путем [32]. Орбитали выбирались в виде плоских волн. Метод Хартри — Фока нельзя взять в качестве исходного приближения для описания ядерной материи по той причине, что матричные элементы, отвечающие в нем отталкиванию нуклон-нуклонных *остовов*, бесконечны. Так как ядерные взаимодействия очень сильны, то нельзя просто принять, что частицы в ядре движутся независимо в невозмущаемом «фоне»¹⁾. В теории Бракнера эти бесконечности по существу сокращаются с помощью добавления некоего «корреляционного потенциала» к потенциалу этого «фона». Однако это было осуществлено более кружным путем с применением бесконечного базисного набора (как в методе конфигурационного взаимодействия) и усложнено двойной процедурой самосогласованного поля. Этот метод можно применить для бесконечных систем, для которых, например, орбитали уже известны (все те же плоские волны) и суммирования типа суммирований в методе конфигурационного взаимодействия можно заменить интегрированиями в пространстве импульсов. Однако для конечных систем, скажем для конечных ядер, такая теория оказывается неудобной [70—72].

Выражения, получаемые из функции χ и приводимые здесь, не включают в себя бесконечных сумм. Используемые в них f_i и u_{ij} , взятые в замкнутой форме, устраняют по меньшей мере некоторые из трудностей и их можно применить для конечных ядер [10], для которых все еще существенна проблема отталкивания остовов. Для конечных систем весьма элегантная теория бракнеровского типа или теория, использующая «оператор реакции», развивалась также Примасом [69], применившим алгебру Ли.

¹⁾ Подробно этот вопрос разобран, например, в монографии К. Бракнера «Теория ядерной материи» (ИЛ, 1964) и монографии Д. Киржница «Полевые методы теории многих частиц» (М., 1963), гл. I, II, — *Прим. перев.*

Величины \hat{f}_i , учитывающие влияние корреляции на орбитали, конечно, весьма существенны в ядрах. Они сокращают бесконечности, возникающие в этом случае при использовании метода Хартри — Фока.

Двойные уравнения самосогласованного поля упрощаются путем подстановки

$$i' = \frac{1}{\sqrt{1 + \langle \hat{f}_i, \hat{f}_i \rangle}} (i + \hat{f}_i), \quad (67)$$

с помощью которой мы переходим к новым орбиталам (*бракнеровским орбиталам*), и путем замены взаимодействий между «голыми» нуклонами g_{ij} «корреляционными потенциалами» t_{ij} (или же, на языке метода конфигурационного взаимодействия, путем перехода к «матрице реакции»):

$$t_{ij} \mathcal{R}(ij) \equiv g_{ij} [\mathcal{R}(ij) + \hat{U}_{ij}]. \quad (68)$$

Уравнения самосогласованного поля при этом *формально* становятся подобными уравнениям Хартри — Фока [71]. Заметим, однако, что наибольшая трудность здесь связана с сильной зависимостью t_{ij} , а следовательно, и $(V_{i'})_{\text{вр.}}$ от того, на какие частицы эти потенциалы действуют [9—11, 65], так как \hat{U}_{ij} в выражении (68) сильно меняется от пары к паре.

Имеются попытки применить метод Бракнера к атомам и молекулам [1, 33]. Однако в атомах и молекулах, где потенциалы взаимодействия между парами, $g_{ij} = 1/r_{ij}$, хорошо ведут себя, а хартри-фоковское приближение является с определенностью хорошим исходным приближением, нет необходимости использовать подобный метод со всеми присущими ему трудностями [9—11, 65], достаточно оставить лишь \hat{f}_i . В § 19 будет показано, что \hat{f}_i в атомах и молекулах зачастую пренебрежимо малы [11].

Продолжим перечисление обобщенных методов самосогласованного поля:

в. Метод Лёвдина [33] усложняет выражение (68): в последнем появляются t_{ijk} , т. е., помимо $\{\hat{f}_i\}$ и $\{O_{ij}\}$, удерживаются \hat{O}_{ijk} и т. д. — многоэлектронные корреляции в χ .

г. Метод Слэтера [73] сходен с методом Лёвдина; в нем орбитали i' [выражение (67)] самосогласуются с полной волновой функцией $\phi_0 + \chi$, которая, однако, не записывается в таком явном виде, как (20).

Таким образом, методы «в» и «г» с помощью обобщенной процедуры самосогласованного поля учитывают многоэлектронные корреляции ($n > 2$) и их влияние на \hat{f}_i и в этом смысле превосходят метод Бракнера. В атомах и молекулах многоэлектронные корреляции несущественны по сравнению с парными корреляциями (см. § 18). Следовательно, влияние их на \hat{f}_i будет еще менее существенным.

Таким образом, обобщенные методы самосогласованного поля «а»—«г» дают возможность после преодоления больших теоретических и практических трудностей получить $\{\hat{f}_i\}$, $\{\hat{U}_{ijk}\}$ и т. д., влияние которых не настолько существенно, чтобы начинать рассмотрение корреляционных эффектов именно с них.

Проще рассматривать эти $\{\hat{f}_i\}$ и $\{\hat{U}_{ijk}\}$ и т. д. как малые поправки к теории, основывающейся на учете лишь \hat{u}_{ij} , применяя вариационное приближение с использованием теории возмущений.

Б. Теория возмущений

Выше мы упомянули, что можно получить уравнения Рэлея — Шредингера первого порядка — уравнения (64), если минимизировать ту часть \hat{E} [соотношение (58)], которая дается выражением (63). Уравнение (64) было решено строго [8] путем применения операторной техники, основанной на хартри-фоковской функции ϕ_0 , и дало

$$\chi_1 = \sum_{i>j}^N \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2!}} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \frac{\hat{u}_{ij}^{(1)}}{ij} \right\}, \quad (69 \text{ а})$$

$$\langle \hat{u}_{ij}^{(1)}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N). \quad (69 \text{ б})$$

Здесь эту технику изложить нельзя. Детально она обсуждается в наших работах [8, 68, 75]. Функции

$\hat{u}_{ij}^{(1)}$ соответствуют корреляциям первого порядка для всех хартри-фоковских орбитальных пар. Они удовлетворяют уравнениям [8, 10]

$$(e_i + e_j) \hat{u}_{ij}^{(1)} + Qg_{ij} \mathcal{F}(ij) = 0, \quad (70)$$

где Q — проекционный оператор [10], который ортогонализует двухэлектронную функцию ко всем k , если их брать справа от нее [отсюда и выражение (69 б)]:

$$Q \equiv 1 - \sqrt{2} \sum_{k > 1}^N \mathcal{F}\{k\} \langle k | + \sum_{l > k > 1}^N \mathcal{F}\{kl\} \langle \mathcal{F}(k, l), \quad (71)$$

$$\langle QF(x_i, x_j), k(x_l) \rangle_{x_l} = 0.$$

За исключением эффектов «запрета» и «среды» (V_i) большего хартри-фоковского «фона», уравнение (70) аналогично уравнению первого порядка, например для атома гелия. Мы вернемся ниже к обсуждению уравнения (70) в связи со свойствами симметрии χ_i и к сопоставлению его решения с более «точными параметрами» «многоэлектронной теории» [9—11].

Заметим, что выражение (69) не содержит $\{f_i\}$, так как

$$\langle \hat{u}_{ij}^{(1)}, i \rangle = \langle \hat{u}_{ij}^{(1)}, j \rangle = 0 \quad (72)$$

[см. соотношения (40) — (42)]. Это справедливо лишь тогда, когда ϕ_0 — хартри-фоковская волновая функция¹⁾. Если бы орбитали i в ϕ_0 являлись водородоподобными орбиталями [$h_{ii}^0 = \varepsilon_i^0 i$ — соотношение (4а)] или же слэтеровскими орбиталями, или же простыми молекулярными орбиталями — линейной комбинацией атомных орбиталей — и т. д., то равенства (72) не были бы более справедливы [68, 11]. Таким образом, функций \hat{f}_i , полученные с помощью (41), не представляли бы непосредственно влияние «кор-

¹⁾ На языке метода конфигурационного взаимодействия это означает, что отдельные возбуждения не смешиваются с хартри-фоковской функцией ϕ_0 («теорема Бриллюэна»; см., например, работу [1]).

реляции» на орбитали; они в большей степени характеризовали бы эффекты «орбитальной средней поляризации» [3, 68], возникающие из-за остающихся дальнедействующих частей межэлектронных отталкиваний, которые полностью учитываются лишь в хартри-фоковской волновой функции ϕ_0 . Такие \tilde{f}_i в основном имеют тенденцию модифицировать грубые орбитали и переводить их в хартри-фоковские орбитали (см. дополнение автора).

Теорию возмущений можно также применить в ее обычной форме, т. е. в виде разложения по бесконечному базисному набору, исходя из хартри-фоковской волновой функции [18, 3]. Несбет [18] использует энергию второго порядка E_2 , чтобы оценить энергетические вклады в методе конфигурационных взаимодействий. Однако остается слабая сходимость [1, 3] разложений метода конфигурационных взаимодействий. Расчеты для молекулы метана [48] с использованием в качестве базисного набора восьми гауссовых орбиталей дают лишь 1,95 эв, или же, грубо говоря, 26% корреляционной энергии. Это относится к грубой хартри-фоковской энергии, которая сама по себе содержит большие ошибки, однако вычисленная корреляционная энергия (бралось 20 конфигураций) не должна быть слишком чувствительна к грубости этих молекулярных орбиталей ϕ_0 . Результаты показывают, что для получения корреляционной энергии с большей точностью может оказаться необходимым взять намного больше конфигураций¹⁾.

С другой стороны, наш вариант теории возмущений, даваемый выражениями (69) — (71), представлен в замкнутой форме и не ограничивается бесконечными разложениями метода конфигурационного вза-

¹⁾ Несбет [48] берет лишь эти 20 конфигураций (приблизительно из нескольких тысяч возможных), каждая из которых дает вклад, больший 0,0005 ат. ед. Однако учет остальных конфигураций может просто пояснить большую остающуюся корреляционную ошибку (около 5 эв). Даже если каждая конфигурация вкладывает около 10^{-4} ат. ед., то 10^3 конфигураций должны бы добавить ~ 3 эв. Эта слабая сходимость является главной трудностью в методе конфигурационного взаимодействия.

имодействия (приложения к CH_4 и т. д. см. в последующих параграфах).

Результаты теории возмущений [8, 68] с самого начала приводят нас систематическим путем к варианту «многоэлектронной теории» [9—11] более общего и последовательного вида (см. ниже). Однако, как уже было нами указано, законченная «многоэлектронная теория» никоим образом не нуждается в использовании теории возмущений. Ее можно вывести непосредственно из соотношений (20). Действительно, теорию возмущений можно получить из «многоэлектронной теории» в результате последующих приближений, и зачастую она дает удобное первое приближение для расчетов [48].

Результаты теории возмущений [см. выражения (69)] неполны в двух аспектах:

1) парные корреляции включены лишь до первого порядка (в волновую функцию);

2) не рассмотрено, сколь допустимо пренебрежение другими корреляционными эффектами \hat{f}_i , \hat{U}_{ijk} , \hat{U}_{ijkl} , ..., за исключением тех доводов, которые следуют из сходимости.

Сравнивая ряд теории возмущений

$$\psi = \phi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \dots \quad (73)$$

с выражениями (20) и (69), мы видим, что все эффекты, отличные от тех, которые описываются функцией $\hat{u}_i^{(1)}$, должны выявиться в χ_2 и в более высоких порядках. Однако χ_1 определяет энергию до третьего порядка [см. выражение (65)]. Следовательно, \hat{f}_i , \hat{U}_{ijk} и т. д. могут давать вклад в энергию лишь в четвертом и более высоких порядках.

Оценкой точности [9—11] разложения (73) является

$$\frac{\langle \chi_1, \chi_1 \rangle}{\langle \phi_0, \phi_0 \rangle} = \langle \chi_1, \chi_1 \rangle \ll 1. \quad (74)$$

В таком случае из выражения (64) мы имеем

$$\langle \chi_1, \chi_1 \rangle = \left\langle \chi_1, \frac{E_1 - H_1}{H_0 - E_0} \phi_0 \right\rangle \approx \frac{E_2}{E} \approx \frac{E_{\text{corr}}}{E_{\text{total}}}. \quad (75)$$

Поскольку $\langle \chi_1, \chi_1 \rangle$ составляет обычно около 1%, если исходить из хартри-фоковской волновой функции, разложение Рэлея — Шредингера, следовательно, сходится быстро и для приложений может оказаться достаточным взять лишь χ_1 .

Поправки более высокого порядка к парным корреляциям $\hat{u}_i^{(2)}$ и т. д. также появляются в χ_2 , χ_3 и т. д. Однако это не означает с необходимостью, что они дадут вклад того же порядка, что и \hat{f}_i , \hat{U}_{ijk} и т. д. Все эти члены могут быть *формально* того же «порядка» [в выражении (73)], однако величины их могут все еще различаться, сильно завися от геометрии молекулы, природы физического эффекта и других обстоятельств. Следовательно, общие аргументы о сходимости недостаточны, чтобы установить относительное значение физически различных корреляционных эффектов.

Эти дефекты результата [8], полученного с помощью теории возмущений устраняются в «многоэлектронной теории» [9—11].

В. «Многоэлектронная теория» [9—11]

Обобщенные методы самосогласованного поля [33, 45, 73] так же, как и другие неэмпирические методы, подобные методу конфигурационного взаимодействия, обсужденному в § 4, не дают возможность различить в χ и E вклад главных эффектов от второстепенных.

До сих пор наибольшие вклады в χ [выражение (20а)] давались парными корреляциями $\{\hat{U}_{ij}\}$. По этой причине они должны быть получены настолько точно, насколько это возможно. Остающиеся вклады должны быть лишь оценены, если они, конечно, малы. В ближайших параграфах мы получим вклады от парных корреляций [10] «точно» (т. е. во всех «порядках»), исходя из главных частей точной функции χ и энергии, в соответствии с «вариационным приближением, использующим теорию возмущений», а затем рассмотрим и оценим $\{\hat{f}_i\}$ [11] и многоэлектронные эффекты [9] (§ 18 и 19). И в идейном, и в прак-

тическом аспекте это приведет к весьма простым результатам.

Для удобства мы будем продолжать изложение на примере систем с замкнутыми оболочками. Другие системы обсуждаются в § 20 и 21. Эта теория все еще основывается на нелокализованных хартри-фоковских орбиталях и молекулярных орбиталях самосогласованного поля, которые удовлетворяют уравнениям (12). Результаты преобразуются к локализованным орбиталям в § 27 и 28.

§ 16. ВОЛНОВАЯ ФУНКЦИЯ «МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ»

Главной частью точной волновой функции χ [выражения (20), (50) и т. д.] является волновая функция

$$\chi_s = \sum_{i > j=1}^N \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2}} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \frac{\hat{u}_{ij}}{(ij)} \right\}. \quad (76)$$

Входящие в это выражение функции \hat{u}_{ij} будут получены (см. § 22) минимизацией большей части E в соответствии с вариационным приближением, использующим теорию возмущений. Они позволят нам также оценить поправочные члены $\{\hat{f}_i\}$ и т. д. Выражение (76) имеет тот же самый вид, что и выражение для χ_1 , найденное на основании теории возмущений, однако в нем парные корреляции учитываются во всех порядках. Соответствующие парные функции обозначаются строчными буквами \hat{u}_{ij} , чтобы отличить их от парных функций \hat{U}_{ij} , входящих в точную волновую функцию [выражения (20)]. Последние зависят неявно от \hat{f}_i , \hat{U}_{ijk} и т. д., в то время как \hat{u}_{ij} из соотношения (76) не зависят от них.

Если \hat{u}_{ij} известны, то можно получить лучшую, нежели χ_s , волновую функцию, включающую все относящиеся к парным функциям несвязанные комплексы. Это обстоятельство существенно, поскольку при

использовании только χ_s , в \tilde{E} [уравнение (58)] возникают нормировочные члены:

$$1 + \sum_{i>j}^N \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle,$$

которые сравнимы по величине с эффектом несвязанных комплексов. Как обсуждалось выше, эти два эффекта имеют тенденцию к взаимному сокращению.

Полная волновая функция многоэлектронной теории [9] для замкнутых оболочек имеет вид

$$\chi \approx \chi'_s = \mathcal{A} \left\{ (1 \ 2 \ 3 \ \dots \ N) \left[(2!)^{-1/2} \sum_{i>j}^N \frac{\hat{u}_{ij}}{(ij)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (2!)^{-1} \sum_{\substack{i>j \\ (i, j \neq k, l)}}^N \sum_{\substack{k>l}}^N \frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}}{(ijkl)} + \right. \right. \\ \left. \left. + (2!)^{-3/2} \sum_{\substack{i>j \\ (i, j \neq m, n \neq k, l)}}^N \sum_{\substack{k>l}}^N \sum_{\substack{m>n}}^N \frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}\hat{u}_{mn}}{(ijklmn)} + \dots \right] \right\}. \quad (77)$$

Штрих над χ_s означает, что в волновую функцию включены несвязанные комплексы. Отметим, что в произведениях \hat{u}_{ij} нет общих индексов (т. е. мы имеем лишь $\hat{u}_{12}\hat{u}_{34}$, $\hat{u}_{13}\hat{u}_{24}$ и т. д.).

§ 17. ВАРИАЦИОННАЯ ЭНЕРГИЯ «МНОГОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ»

Применив диаграммную технику, рассмотренную в § 9 и 13, легко найти те члены в энергии, которые возникают из-за выписанных выше членов волновой функции. Возьмем, например, функцию χ_s и подставим ее в выражение (58) для \tilde{E} . Далее, для каждого члена используем то обстоятельство, что \mathcal{A} коммутирует с

$$\sum_{i=1}^N e_i \quad \text{и} \quad \sum_{i>j}^N m_{ij},$$

а также соотношение (22). Сначала нарисуем диаграмму для каждого члена «без обмена», т. е. не принимая во внимание операцию \mathcal{A} , затем применим \mathcal{A} к каждой диаграмме и получим соответствующую обменную часть. Энергия E была оценена и в случае волновой функции χ_s и в случае χ'_s . Читатель, желающий ознакомиться с диаграммами, которые возникают при этом, отсылается к работе автора [9]. Функция χ_s [уравнение (76)] дает

$$E \leq E_s = E_{\text{н. ф.}} + \frac{\sum_{i>j}^N \tilde{\epsilon}_{ij}}{D} + \frac{R}{D}, \quad (78a)$$

$$\tilde{\epsilon}_{ij} \equiv 2 \langle \mathcal{R}(ij), m_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle + \langle \hat{u}_{ij}, (e_i + e_j + m_{ij}) \hat{u}_{ij} \rangle, \quad (78b)$$

$$D \equiv 1 + \langle \chi_s, \chi_s \rangle = 1 + \sum_{i>j}^N \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle.$$

Свойства хартри-фоковской функции ϕ_0 приводят к тому, что многие диаграммы становятся равными нулю [9]. В случае волновой функции χ_s остаток R будет содержать трехэлектронные связанные комплексы

$$4 \sum_{ijk}^N \begin{array}{c} \circ \text{---} \text{---} \text{---} \circ \\ | \\ \circ \end{array}, \quad (79)$$

один из которых при этом частном выборе индексов приводит, например, для члена «без обмена» к следующему выражению:

$$\langle i \hat{u}_{kj}, m_{ji} \hat{u}_{ikj} \rangle. \quad (80)$$

Левин, Геллер и Тейлор¹⁾ выявили ненулевой обменный член в одной из диаграмм (выражение

¹⁾ Levine H. B., Geller M., Taylor H. S., частное сообщение.

(36a) в работе [9]):

$$\left(\begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} \right)_{\text{обм}} = \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{kl} \rangle \langle il, g_{12}jk \rangle. \quad (81)$$

Этот член обсуждается в следующем параграфе.

Если учитываются несвязанные комплексы, то возникает еще больше диаграмм [9]. Полная вариационная энергия многоэлектронной теории получается после подстановки выражения (77) для χ'_s в уравнение (58) для \tilde{E} :

$$E \leq E'_s \equiv E_{\text{н. ф.}} + \sum_{i>j}^N \tilde{\epsilon}'_{ij} + \frac{R'}{D'}, \quad (82a)$$

$$\tilde{\epsilon}'_{ij} \equiv \tilde{\epsilon}_{ij} \frac{D_{ij}}{D'}, \quad (82b)$$

$$\begin{aligned} D' &= 1 + \langle \chi'_s, \chi'_s \rangle = \\ &= 1 + \sum_{i>j}^N \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle + \sum_{i>j}^N \sum_{k>l}^N \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle \langle \hat{u}_{kl}, \hat{u}_{kl} \rangle + \dots, \end{aligned} \quad (83)$$

$$D_{ij} = 1 + \sum_{\substack{k>l \\ (k, l \neq i, j)}} \langle \hat{u}_{kl}, \hat{u}_{kl} \rangle + \dots. \quad (84)$$

Здесь D_{ij} содержит все пары, за исключением пары (ij) . Это происходит [63, 9] по той причине, что несвязанные комплексы в выражении (77) дают множители $\langle \hat{u}_{kl}, \hat{u}_{kl} \rangle$, которые умножаются на ϵ_{ij} [уравнение (78b)].

Многоэлектронные диаграммы, которые суммируются в R' в дополнение к тем, которые суммируются в R [выражение (79)], приведены в работе [9]. Нет необходимости приводить их здесь.

Снова заметим, что, хотя χ'_s и содержит лишь парные корреляции, в \tilde{E} появляются также трех-, четырех-, и т. д. электронные эффекты. Их изучение привело к выводу, что они не имеют большого значения (см. § 18).

Согласно вариационному приближению, используемому теорию возмущений, нет необходимости минимизировать всю энергию E [уравнение (82)], чтобы получить \hat{u}_{ij} . Главной частью этой энергии является

$$E_s'' \approx E_{\text{н. ф.}} + \sum_{i>j}^N \tilde{\epsilon}'_{ij}, \quad (85)$$

где

$$\tilde{\epsilon}'_{ij} \approx \frac{2 \langle \mathcal{R}(ij), m_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle + \langle \hat{u}_{ij}, (e_i + e_j + m_{ij}) \hat{u}_{ij} \rangle}{1 + \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle}. \quad (86)$$

Выражение (86) для ϵ'_{ij} получено из (82б) после разложения в последнем знаменателе [10]. Например, для бериллия имеем

$$\frac{D_{34}}{D'} = \frac{1 + \langle \hat{u}_{12}, \hat{u}_{12} \rangle}{1 + \langle \hat{u}_{12}, \hat{u}_{12} \rangle + \langle \hat{u}_{34}, \hat{u}_{34} \rangle + \langle \hat{u}_{13}, \hat{u}_{13} \rangle + \dots} \approx \frac{1}{1 + \langle \hat{u}_{34}, \hat{u}_{34} \rangle}.$$

Выражение (85) является обычно весьма хорошим «химическим» приближением к E (т. е. с точностью приблизительно до 1 ккал/моль). Оно будет использовано позже как основа для полуэмпирических приближений. Для неэмпирических расчетов необходимо минимизировать часть (82) или (58), чтобы получить \hat{u}_{ij} . Если мы определим \hat{u}_{ij} , то, подставив обратно в R' и D' , получим верхнюю границу точной функции E и сможем оценить ошибку, которая возникает при пренебрежении этими малыми членами.

В следующих двух параграфах рассматриваются приближения, делаемые при получении χ'_s и E_s'' [выражения (77) и (85)] из точных χ и E , определяемых выражениями (20), (49)–(52) и (58).

§ 18. МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Многоэлектронные корреляции — *связанные* комплексы — проявляются

а) в волновой функции χ в качестве \hat{U}_{ijk} , \hat{U}_{ijkl} и т. д.;

б) в энергии (82), возникая даже из одних только \hat{u}_{ij} . Оба эти эффекта должны быть рассмотрены.

Природа электронной корреляции, которая выше определялась как то, что получается сверх Хартри—Фока, обуславливается следующими факторами [9]:

1. Пространственным распределением электронов относительно друг друга в хартри-фоковском «фоне», задаваемом функцией ϕ_0 .

2. Парными флуктуационными потенциалами $\sum_{i>j}^N m_{ij}$ [см. $H-H_0$ и выражение (17)], которые ответственны за «столкновения» электронов.

3. Принципом исключения, выражающимся в том, что слагаемые функции χ подчиняются следующему условию:

$$\langle \hat{u}_{ij}, k \rangle = 0 \quad \text{для} \quad k \neq i, j \quad \text{из} \quad \phi_0. \quad (87)$$

А. Многоэлектронные эффекты в волновой функции

Первый из перечисленных выше факторов был нами обсужден в § 7. Относительное распределение электронов, задаваемое самой ϕ_0 , зависит лишь от геометрии молекул и от разности энергий электронов с одинаковым спином, т. е. от принципа исключения. Потенциал хартри-фоковского «фона» V_i обуславливает большую «рыхлость» хартри-фоковских орбиталей по сравнению, например, с водородоподобными орбиталями, однако влияние его на «соударения» является косвенным и слабым (см. приводимую ниже зависимость \hat{u}_{ij} от всей «среды»).

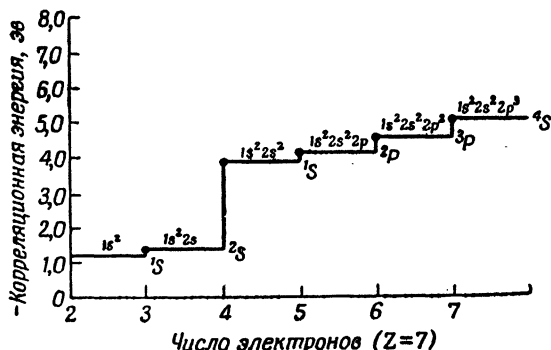
Рассмотрим *любые* три электрона в атоме или молекуле. По крайней мере два из них могут иметь одинаковые спины. Может оказаться



или же, скажем,



В случае «а» все электроны располагаются далеко друг от друга из-за принципа исключения, уже учтенного в функции ϕ_0 . Из-за такого рода «соударений» трех электронов с одинаковыми спинами в функции χ возникают несущественные корреляционные



Фиг. 1. Корреляционные энергии ионов и атома азота (на основе эмпирических данных Клемента [79]).

члены \hat{U}_{ijk} . Даже полная корреляционная энергия $2p^3$ электронов в состоянии 4S атома азота составляет [79] приблизительно 0,1 эВ (фиг. 1), причем наибольший вклад в нее, $\sum \epsilon_{ij}$, обусловлен парными эффектами.

В случае «б» и во всех других случаях с еще большим числом электронов разрешается только двум электронам (самое большее!) приближаться друг к другу в «фоне», обусловленном ϕ_0 . Из-за этих двух электронов, расположенных вблизи друг друга, в функции χ возникает член с \hat{u}_{ij} .

Однако влияния одного лишь принципа исключения недостаточно, чтобы обеспечить малость трех-

или более электронных кулоновских корреляций. Рассмотрим, например, как далеко простирается действие флуктуационных потенциалов в случае «б». Будет ли потенциал m_{23} воздействовать, скажем, на электрон 3? Влияние самого потенциала взаимодействия $1/r_{23}$ из-за его большого радиуса может сказаться на электроне 3, однако потенциал m_{23} может и не оказать воздействия. *Обычно флуктуационные потенциалы обращаются в нуль на расстояниях, меньшем расстояния до третьего, четвертого и т. д. электронов* [9]. Чем больше локализация электронов, обусловленная ϕ_0 , тем короче оказывается радиус потенциала m_{ij} , действующего между локализованными по отдельности электронами.

Это было показано в работе автора [9] для электронов, расположенных в двух различных концентрических оболочках (см. фиг. 1 работы [9]), и электронов, расположенных в той же самой оболочке, причем соответствующие им орбитали характеризовались различной угловой зависимостью (см. фиг. 2 и 3 работы [9]).

Например, в атоме Be потенциал m_{ij} для $1s$ -электронов обращается в нуль на расстояниях, меньших хартри-фоковского радиуса $2s$ -электронов. Это обуславливает малость межоболочечных ($1s2s$) парных корреляций по сравнению с ($1s^2$)-корреляциями и еще большую малость трех- или же четырехчастичных корреляций (связанных корреляций), т. е. ($1s^2$) ($2s$)- или ($1s^2$) ($2s^2$)-корреляций.

Потенциал m_{ij} обращается в нуль даже между электронами, находящимися в состояниях с одним и тем же главным квантовым числом и различными другими квантовыми числами. Флуктуационный потенциал между $2p_z$ - и $2s$ -электронами в атоме бора мал как раз в той области, где велика ($2s^2$)-корреляция [между плоскостями, составляющими $\pm 45^\circ$ с плоскостью (xy)]. Читатель, желающий ознакомиться с дальнейшими деталями, касающимися атома бора, может посмотреть работу [9]. Поведение потенциалов m_{ij} , действующих между p -электронами, скажем, в атомах C, N или Ne или же d -электронами

в атоме Ag и т. д., должно быть качественно сходно с тем, что мы имеем в случае бора. Оно обуславливает меньшее значение n -электронных корреляций ($n > 2$) даже в больших оболочках типа $2p^6$ и $3d^{10}$.

Некоторые результаты, полученные методом Хартри — Фока и дополненные результатами метода конфигурационного взаимодействия, естественно, подтвердили эту модель. В атоме бериллия [77] и молекуле гидрида лития [78] трехэлектронные корреляции (тройные возбужденные конфигурации) оказались целиком несущественными. Позже было показано [9], что кажущуюся важность четырехэлектронных корреляций

Таблица 1

Вклады несвязанных комплексов — четырехэлектронные корреляции в атоме бериллия

Квадрупольно возбужденная конфигурация [77]	Коэффициент несвязанного четырехчастичного комплекса, взятый из полного разложения (по 37 конфигурациям) волновой функции по методу конфигурационного взаимодействия [77]	Коэффициент несвязанного четырехчастичного комплекса, подсчитанный с помощью коэффициентов парных корреляций ^{1), 2)}
$p_{I1}^2(1S) p_{II1}^2(1S)$	0,007063	0,0073
$p_{I1}^2(1S) s_{I1}^2(1S)$	0,005651	0,00647
$p_{I1}^2(1S) d_{II1}^2(1S)$	0,001585	0,00168
$p_{II1}^2(1S) d_{I1}^2(1S)$	0,0004639	0,000478
Вклад в энергию	—0,075 эв ³⁾	—0,074 эв ⁴⁾

¹⁾ См. формулу (88) настоящей работы, а также работу [9].

²⁾ Различие между коэффициентами, приведенными во втором и третьем столбцах, обусловлено четырехэлектронными корреляциями \bar{U}_{1234} . Оно весьма мало.

³⁾ Получен из полного разложения по методу конфигурационного взаимодействия [77].

⁴⁾ Рассчитан по формуле $e_{ij}(1 - D_{ij})/D$ [ср. выражения (78) и (82)]. Согласие между приведенными значениями вклада в энергию указывает на то, что корреляционные члены, возникающие в R' из-за четырехэлектронных корреляций, пренебрежимо малы.

ляций обуславливают несвязанные комплексы. Коэффициенты их можно получить почти точно, если перемножить, согласно выражению (55), коэффициенты независимых парных корреляций. Оказывается, что

$$O'_{1234} \approx \frac{A}{2} (\hat{u}_{12}\hat{u}_{34} + \hat{u}_{13}\hat{u}_{24} + \hat{u}_{14}\hat{u}_{23}). \quad (88)$$

Результаты по Be [9] воспроизведены в табл. 1. Аналогичные результаты были найдены для молекулы LiH [9] (табл. 2).

Таблица 2

Вклады несвязанных комплексов — четырехэлектронные корреляции в молекуле LiH

Квадрупольно возбужденная конфигурация ¹⁾	Коэффициент несвязанного четырехчастичного комплекса, взятый из полного разложения волновой функции по методу конфигурационного взаимодействия [115]	Коэффициент несвязанного четырехчастичного комплекса, подсчитанный с помощью коэффициентов парных корреляций ²⁾
[3377]	0,00113	0,00113
[3357]	-0,00086	-0,00078
[3355]	0,00062	0,00052
[3456] ³⁾	{ -0,00023 0,00006	~0
[3457] ³⁾	{ 0,00014 0,00007	~0

Полные трехэлектронные корреляционные энергии меньше 0,01 эв

¹⁾ Конфигурации даны в обозначениях Иббинга [115].

²⁾ См. формулу (88) настоящей работы, а также работу [9].

³⁾ Эти конфигурации приводят к двум независимым слэтеровским определителям.

Решающей неэмпирической проверкой теории должны явиться расчеты на примере $2p^6$ -оболочки неона, которые в настоящее время находятся в стадии выполнения.

«Эффекты запрета», выражающиеся для функции χ соотношением (87), также уменьшают вклад n -частичных связанных комплексов. Можно ожидать, что основной причиной малости многоэлектронных членов, например, в π -оболочке бензола является слабая локализация электрона. Выражение (87) представляет собой математическую запись трехэлектронной «ферми-корреляции» между i -, j - и k -состояниями электронов. Коррелированные электроны, находящиеся в i - и j -состояниях (спин-орбиталях), как бы предохраняются от возможных виртуальных переходов в уже занятое k -состояние. Чем больший вклад дает такое k -состояние в разложении \hat{u}_{ij} по методу конфигурационного взаимодействия, тем существеннее этот эффект. Так как электроны становятся делокализованными, почти вырожденными, то по этой причине значение некоторых k -состояний возрастает. Это также приводит к тому, что отвечающий им «эффект запрета» [3, 8—11] становится более существенным.

Например, корреляция $(1\sigma_g)^2$ -состояния H_2 дает вклад в энергию, равный 7,74 эв, вблизи состояния диссоциации, когда молекулярные орбитали как таковые являются делокализованными и должны быть поправлены на возможность сильного смешивания с $(1\sigma_u)^2$ -состоянием [1]. С другой стороны, корреляционная энергия $(1\sigma_g)^2$ -состояния He_2^+ или $(\text{He}-\text{He})$ равна примерно 0,5—1 эв, потому что в этом случае $(1\sigma_u)$ -состояние занято и, таким образом, является запрещенным. Следовательно, функция $(1\sigma_u)^2$ уже не есть главная часть \hat{u}_{12} . Этот тип трех- или четырехэлектронных ферми-корреляций является более существенным, нежели соответствующие кулоновские корреляции, т. е. появляется ли в функции χ член \hat{U}_{123} или же \hat{U}_{1234} , не столь важно.

Однако подобные аргументы, приводящие к возрастанию делокализации во все больших и больших молекулах, не могут использоваться без каких-либо ограничений, поскольку в итоге мы приходим к металлам и высокосопряженным молекулам красителей,

в которых возникают плазменные эффекты и эффекты коллективной экранировки [32]. В бесконечном электронном газе [32] (с положительно заряженным однородным фоном) отсутствие геометрического фактора компенсирует «эффект запрета». Хартри-фоковские орбитали переходят в плоские волны $e^{ik \cdot r}$, и вероятность обнаружить электрон где-либо в выделенном объеме становится константой. Следовательно,

$$m_{ij} \rightarrow \frac{1}{r_{ij}},$$

когда характеристические размеры объема устремляются [9] к бесконечности: $L \rightarrow \infty$. Каждый из многих электронов может теперь «чувствовать» влияние всех других в один и тот же момент времени и хартри-фоковская функция ϕ_0 становится неадекватным исходным приближением.

Б. Многоэлектронные эффекты в энергии

Свойства функций ϕ_0 , m_{ij} и выражение (87) приводят к тому, что не только члены $\hat{U}_{ijk\dots n}$ в волновой функции χ , но также и многоэлектронные члены R' в энергии [соотношение (82)] становятся малыми. Рассмотрим, например, треугольную диаграмму [выражения (79) и (80)].

Данная функция \hat{u}_{ij} велика лишь в тех точках пространства, где также велико $m_{ij} \mathcal{R}(ij)$ [см. выражения (86) и (70)]; кроме того, следует учесть [10], что $Qg_{ij} \mathcal{R}(ij) = Qm_{ij} \mathcal{R}(ij)$. В треугольной диаграмме, подобной (80), встречается произведение корреляционных функций, у которых отличается один из индексов, а именно произведение \hat{u}_{kj} и \hat{u}_{ik} . Однако, как следует из (87) (см., например, случай бора [9]) и природы m_{ij} , когда функция \hat{u}_{kj} велика, функция \hat{u}_{ik} мала, и наоборот, что и приводит во всех случаях к малости произведения, а следовательно, R .

Эти трехэлектронные вклады были оценены [9] для Be [77] и LiH [78] на основании результатов, полученных с помощью метода конфигурационного взаимо-

действия. Оказалось [9], что для LiH они составляют менее 0,01 эв. Для Be было найдено, что единственное влияние [9] несвязанных комплексов на энергию происходит от D_{ij}/D [частичное сокращение нормировки согласно (78) и (82)]; это означает, что остаток R' также пренебрежимо мал (см. табл. 1 и 2).

Левин, Геллер и Тейлор нашли наибольший член из новых ненулевых многоэлектронных членов [см. (81)]. Для Be он будет иметь вид

$$\langle \hat{u}_{12}, \hat{u}_{34} \rangle \langle 14, g_{12} 32 \rangle, \quad (89)$$

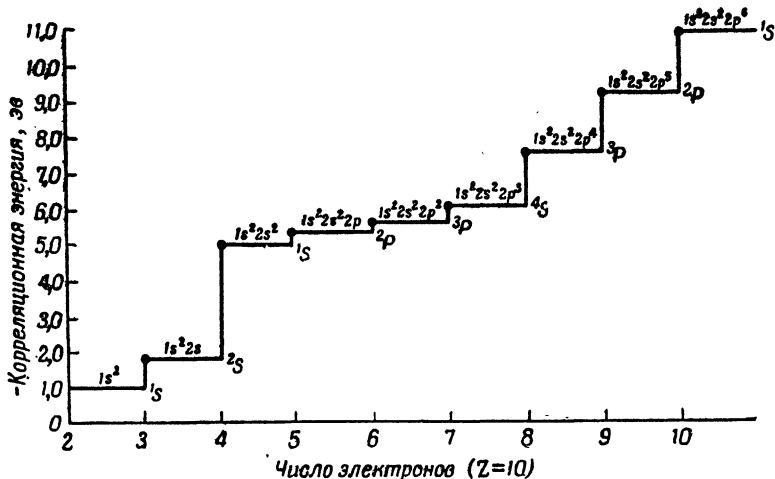
где последний матричный элемент равен $\langle 1s2s, g_{12}2s1s \rangle$. Такие члены очень легко поддаются обсчету. В матричном элементе $\langle \hat{u}_{12}, \hat{u}_{34} \rangle$ остаются лишь те конфигурации (используется метод конфигурационного взаимодействия), которые дают вклад и в \hat{u}_{12} , и в \hat{u}_{34} . Перемножив коэффициенты таких конфигураций, взятые из разложения (по 37 конфигурациям) функции Ватсона [77] по методу конфигурационного взаимодействия, автор и Туан получили

$$\langle \hat{u}_{12}, \hat{u}_{34} \rangle \approx 5,3 \cdot 10^{-4}.$$

С учетом обменного интеграла, найденного из 1S - и 3S -энергий Be^{2+} и равного 0,056 ат. ед., подсчет выражения (89) дает приблизительно 0,00081 эв, т. е. полностью пренебрежимую величину.

Природа функции ϕ_0 и принцип исключения, как мы показали, приводят к тому, что и члены $\hat{U}_{ijk\dots n}$ в волновой функции χ , и многоэлектронные члены R' в энергии [выражение (82)], возникающие из \hat{u}_{ij} , становятся малыми. Численные результаты, которыми мы пока располагаем, подтверждают это и, следовательно, возможность использования уравнений (77) и (85) в многоэлектронной теории атомов. Способы расчета R' для дальнейшего контроля были несколько более детально описаны в работах [9, 10]. Было бы интересно рассмотреть величины этих членов, в особенности для больших π -электронных систем.

Основные вклады в энергию от многоэлектронных эффектов входят в R [уравнения (78а) и (79)]. Члены $\hat{U}_{ijk}, \hat{U}_{ijkl}, \dots$ в волновой функции χ должны давать



Фиг. 2. Корреляционные энергии ионов и атома неона (на основе эмпирических данных Клемента [79]).

в энергию меньший вклад; согласно теории возмущений, они дают поправки более высокого порядка. По-видимому, достаточно, таким образом, оценить лишь R .

Для неэмпирических расчетов члены R' не обязательно должны быть полностью пренебрежимыми величинами. Достаточно, чтобы они были меньше, чем

$$\left[\sum_{i>j} \tilde{\epsilon}'_{ij} \right].$$

Тогда применима процедура вариационного приближения с использованием теории возмущений. Большая часть $\sum \tilde{\epsilon}'_{ij}$ дает функции \hat{a}_{ij} , которые в свою очередь определяют R' .

Однако зачастую можно пренебречь членами R' . Тогда выражение (85) показывает, что имеют место аддитивные *несвязанные* парные корреляции. Это существенно для полуэмпирических теорий спектров (см. § 24 и 26).

Выражение (85) было подтверждено совсем недавно [79] для первого ряда атомов. (Гладней и Аллен [80] позднее получили аналогичные эмпирические значения.) Клементи [79] вычислил корреляционные энергии этих атомов и их ионов, используя полученные им же результаты метода Хартри—Фока и оценки релятивистских эффектов. Наблюдаемая аддитивность корреляций находится в пределах эмпирической неопределенности данных. Фиг. 1 и 2, построенные на основании данных Клементи, показывают, что корреляционная энергия ионов и атомов азота и неона возрастает по мере того, как туда добавляется все большее и большее число электронов.

§ 19. ВЛИЯНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ НА ОРБИТАЛИ, \hat{f}_i

Мы уже упоминали, что в замкнутых оболочках многоэлектронные корреляции несущественны и что функции \hat{u}_{ij} имеют резко локальный, короткодействующий характер: они становятся большими лишь тогда, когда два электрона приближаются друг к другу. Это означает, что, несмотря на ощутимые сдвиги в энергии, обусловленные корреляцией, общая электронная плотность не будет сильно меняться.

Являются ли хартри-фоковские орбитали наилучшими при расчетах или же следует переходить к обобщенному методу самосогласованного поля, зависит от того, насколько малы \hat{f}_i . Качественные аспекты квантовой химии основываются на описании с помощью орбиталей, и, таким образом, вопрос, насколько необходимы \hat{f}_i , имеет особую важность.

Физический смысл функции \hat{f}_i был рассмотрен весьма детально, и величина \hat{f}_i оценивалась для некоторых типичных случаев [11].

Корреляционные эффекты можно разделить на «динамические» и «нединамические» [11, 81]. Динамические корреляции возникают при наличии «плотных пар» электронов, как, например, в He или $(2p_z)^2$.

пар в Ne и т. д. В этом случае нет ни одной конфигурации в волновой функции χ , которая бы сильно смешивалась с ϕ_0 , и разложения по методу конфигурационного взаимодействия сходятся слабо. Нединамические корреляции [81], с другой стороны, возникают при наличии вырожденных или почти вырожденных состояний (первый порядок метода конфигурационного взаимодействия) [6]. В этом параграфе мы сконцентрируем наше внимание на \hat{f}_i , возникающих из-за наличия динамических корреляций. Вопрос о \hat{f}_i , обусловленных вырождением, подобным вырождению в системах с незамкнутыми оболочками, или же почти вырождением, обсуждается в § 20 и 21.

Можно ожидать, что «динамические» \hat{f}_i будут малыми [11]. Помимо аргументов теории возмущений, приведенных в § 15, п. Б, существуют и другие причины для ожиданий такого рода:

1) плотности электронов, наблюдаемые при рассеянии рентгеновских лучей [82], близки к плотностям, получаемым при расчетах, в которых используются хартри-фоковские орбитали;

2) расчеты по методу конфигурационного взаимодействия, например расчет Ватсона [77] для Be, показывают, что эффекты, обусловленные отдельными возбуждениями, пренебрежимо малы [см. выражение (45)];

3) дальнедействующие кулоновские отталкивания дают главный вклад в ϕ_0 , а «редко встречающиеся» эффекты локальных «соударений» u_{ij} [см., например, (41)] во всей области, где соответствующая орбиталь отлична от нуля, дают вклад в \hat{f}_i ;

4) прямые расчеты [11] в замкнутой форме также дают малые \hat{f}_i .

Точные \hat{f}_i определяются выражением (28). Следовательно, в принципе все части волновой функции χ , соответствующие двойным корреляциям и корреляциям с $n > 2$, дают вклады в \hat{f}_i . Однако многоэлектронные члены ($n > 2$) сами по себе слишком малы,

и, следовательно, влияние их на \hat{f}_i будет еще меньшим.

Выражение (28) показывает, как рассчитать \hat{f}_i . Предположим, мы имеем хорошую пробную функцию $\tilde{\psi}$, в которой не выделены ни части от корреляционных эффектов, ни даже хартри-фоковская часть. Такую функцию $\tilde{\psi}$ можно рассмотреть «методом последовательных частичных ортогонализаций» в соответствии с (26) — (36). После того как из нее будет выделена часть $\tilde{\chi}$, из выражения (28) можно будет получить \hat{f}_i .

Для атома He имеют место выражения (39) и (41). По аналогии, для многоэлектронной системы выражение (28) можно записать в виде

$$\hat{f}_i \approx \sqrt{2} \sum_{j \neq i}^N \langle \hat{u}_{ij}, i \rangle_{\chi_i}, \quad (90)$$

где $\langle \hat{u}_{ij}, k \rangle = 0$ для $k \neq i, j$, а n -электронными корреляциями ($n > 2$) пренебрегают. Таким образом, необходимо просто рассмотреть различные типы пар в многоэлектронной системе, получить, как это показано в § 22, соответствующие им \hat{u}_{ij} , отделяя части $\mathcal{F}(ij)$ и учитывая влияние эффектов запрета. Вклад, соответствующий \hat{f}_i , определяется по формуле (90).

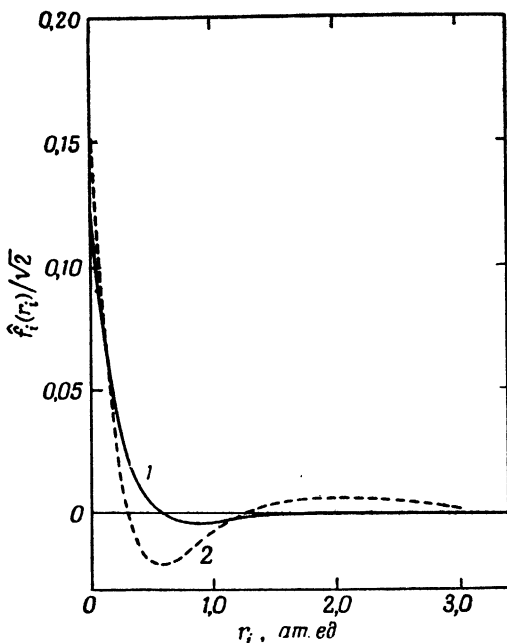
Для атома He величины \hat{f}_i были вычислены [11] с помощью функции ψ , содержащей координату r_{12} .

Предположим теперь, что пробная функция дает непренебрежимые \hat{f}_i . Означает ли это, что в точной волновой функции χ величины \hat{f}_i не малы, или же означает, что пробная функция была плохо выбрана и привела к нереальным значениям \hat{f}_i ? Если имеет место последний случай, то необходимо взять лучшую пробную функцию, т. е. функцию, которой соответствует меньшая энергия за счет исключения вкладов \hat{f}_i .

Лёвдин и Редай [87] применяли для расчетов «взвешенную» [1] волновую функцию He

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{N} (1 + \eta a r_{12}) u(\eta r_1) u(\eta r_2), \quad (91)$$

где u — две экспоненциальные аналитические орбитали самосогласованного поля, η — «масштабный» [1] параметр, а α — вариационный параметр. Она



Фиг. 3. Функции \hat{f}_i в атоме He (по работе [11]).

\hat{f}_i являются теми модификациями, которые вносят корреляции в хартри-фоковскую орбиталь $1s$. Новая орбиталь должна была бы браться в виде $(1 + \hat{f}_i)/\sqrt{1 + (\hat{f}_i, \hat{f}_i)}$, однако можно пренебречь \hat{f}_i . Таким образом, уже метод хартри-фоковского самосогласованного поля дает нам хорошие орбитали. Кривая 1 — функция \hat{f}_i , полученная из шестичленной волновой функции Хилерааса (см. § 19). Кривая 2 — функция \hat{f}_i , рассчитанная по взвешенной функции Лёвдина и Редая в соответствии с выражением (91).

давала 80% корреляционной энергии. Полученные с ее помощью \hat{f}_i -части [11] отложены на фиг. 3; они имеют наибольшее значение у ядер (около 5% от хартри-фоковских орбиталей, отвечающих этим положениям). Если эти \hat{f}_i -части исключены, так что ψ

в соответствии с (40) и (49) представляется в виде

$$\mathcal{F}(12) + \hat{u}_{12}, \quad (92)$$

то энергия понижается на 0,019 эв, или же на 1,7% от $E_{\text{согг.}}$.

Дальнейшее подтверждение малости \hat{f}_i в точной волновой функции χ гелия получается при выборе лучшей пробной функции. Шестичленная волновая функция Хиллерааса [88] (дающая 98% корреляционной энергии) приводит [11] к намного меньшим значениям \hat{f}_i (см. фиг. 3). Эти \hat{f}_i , видимо, отвечают действительности, ибо если их опустить, энергия *повышается* на 0,24% от $E_{\text{согг.}}$, что, однако, является пренебрежимо малой величиной (63 кал/моль). Аналогичные результаты были найдены в работах [91, 92, 11] для молекул H_2 , рассматриваемых вблизи положения равновесия r_e . (Рассмотрение H_2 вблизи состояния диссоциации проводится в § 21 [11].)

Динамические корреляции, связанные с другими парами, например с внутренними оболочками молекул, $(2p_z)^2$ -парами в Ne , и т. д., аналогично должны приводить к пренебрежимо малым значениям \hat{f}_i . Парам из внешних оболочек [3, 4], например $(1s2s)$, соответствуют малые \hat{u}_{ij} , которые очень хорошо получаются по теории возмущений [$\hat{u}_{ij}^{(1)}$ в (69а)] и, следовательно, не содержат \hat{f}_i . Несколько других случаев обсуждалось в нашей работе [11].

Несущественность \hat{f}_i (см. также § 20 и 21) и членов, обусловленных многоэлектронными корреляциями, означает:

1. Хартри-фоковские орбитали, например молекулярные орбитали самосогласованного поля, позволяют удовлетворительно описать большинство задач квантовой химии [54]. Корреляции не меняют качественных картин, основанных на функциях ϕ_0 (подобных рассматривавшимся Леннард-Джонсом, Поплом и Линнетом; см. также примечания в § 7) [42—44].

2. Согласно (85), из полного вклада корреляционных эффектов можно выделить отдельные вклады,

связанные с разными оболочками. Это сделать было бы нельзя, если бы \hat{f}_i содержали вклад от дальнедействующих кулоновских эффектов¹⁾.

3. Теория весьма сильно упрощается благодаря исчезновению не только \hat{f}_i , но также и отвечающих им несвязанных комплексов [соотношения (49) — (55)]. Это приводит к упрощениям, которые дают возможность не рассматривать обобщенные теории самосогласованного поля бракнеровского типа. Можно по-прежнему оценивать \hat{f}_i , однако, будучи малыми, они не должны браться самосогласованными с \hat{u}_{ij} .

§ 20. НЕЗАМКНУТЫЕ ОБОЛОЧКИ

В предыдущих параграфах была сформулирована многоэлектронная теория, а также выписаны выражения для точных χ и E для систем с замкнутыми оболочками. Главным образом для них мы рассмотрели роль многоэлектронных эффектов и величин \hat{f}_i . Это было сделано, чтобы избежать чрезмерного обобщения и усложнения обозначений. Теория для случая незамкнутых оболочек требует некоторых модификаций.

Хартри-фоковская часть волновой функции ψ обсуждалась в § 6. Форма точной волновой функции для системы с незамкнутой оболочкой точно такая же, как и для системы с замкнутой оболочкой [выражение (20а)]. В качестве функции ϕ_0 — полной хартри-фоковской части, — вообще говоря, берется линейная комбинация различных слэтеровских определителей ϕ_i :

$$\phi_0 = \sum_{i=1}^M \phi_i. \quad (93)$$

¹⁾ В работе Саса [31] \hat{f}_i не выделялись, а рассматривались вместе с многоэлектронными эффектами на том же основании, как и u_{ij} . Это, однако, не привело к картине оболочек и не дало вычислительных и теоретических преимуществ.

Полное разложение по методу конфигурационного взаимодействия точной функции ψ содержит все «упорядоченные», однозначные слэтеровские определители, которые можно построить из полного одноэлектронного базисного набора. В случае замкнутых оболочек, а также для состояний с высокой мультиплетностью в случае незамкнутой оболочки единственный определитель является симметричной собственной функцией (например, в атомах — собственной функцией как операторов L^2 , S^2 , L_z , S_z , так и H_0). В этом случае отсутствует вырождение, и этот единственный определитель появляется в разложении по методу конфигурационного взаимодействия, несомненно, с наибольшим коэффициентом. Ряд из оставшихся определителей является слабосходящимся разложением для «динамической корреляции», обсуждавшейся выше. Таким образом, теория, развитая в предыдущих параграфах, применима как к состояниям с замкнутой оболочкой, так и к единственному определителю для состояний незамкнутой оболочки, например для состояний 2S в литии, 2P в боре, 3P в углероде, 4S в азоте, 3P в кислороде, 2P во фторе и т. д., если только хартри-фоковские орбитали получаются путем минимизации энергии этого выделенного определителя.

Для других состояний, таких, как 1S в C ($1s^2 2s^2 2p^2$), в полном разложении функции ψ по методу конфигурационного взаимодействия встречаются различные вырожденные слэтеровские определители с большими коэффициентами одного порядка¹⁾. В таких случаях функцию ψ можно разложить на «хартри-фоковскую» и «корреляционную» части различными способами, отвечающими разным возможным методам Хартри — Фока, упомянутым выше.

Точная функция ψ представляется следующим образом:

$$\psi = \phi_0 + \chi = \sum_{i \geq 1}^M c_i \phi_i + \sum_{j > M}^{\infty} c_j \phi_j, \quad (94)$$

¹⁾ Таблицы и способы конструирования детерминантных собственных функций атомов см., например, в работе Слэтера [19].

где ϕ_i — M -вырожденные детерминанты, а ϕ_j — все остальные детерминанты, которые входят в точную функцию χ . Первая сумма представляет функцию ϕ_0 , вторая — функцию χ . Таким образом, здесь $\langle \chi, \phi_i \rangle = 0$. Функцию χ , конечно, не обязательно записывать в виде разложения по методу конфигурационного взаимодействия.

В одном из приближений точную функцию ψ [уравнение (94)] представляют следующим образом:

$$\psi = c_1 \phi_1 + \sum_{L>1}^{\infty} c_L \phi_L. \quad (95)$$

Орбитали хартри-фоковского «фона» получают тогда из единственного определителя ϕ_1 , так же как в «неограниченном» методе Хартри — Фока [38]. В этом случае «корреляция», кроме «динамических» эффектов, содержит эффекты вырождения [выражение (93)], которые учитываются с помощью первого порядка метода конфигурационного взаимодействия [6]. Этот метод, примененный Несбетом [5], обладает определенными вычислительными преимуществами, если (93) содержит слишком много определителей, как, например, в случае молекулы N_2 вблизи диссоциации. Однако имеется и недостаток, заключающийся в том, что физически различные «динамическая» и «нединамическая» корреляция более не разделяются.

Выражение (95), по-видимому, дает большие многоэлектронные «корреляции» и довольно существенные \hat{f}_i , возникающие на самом деле именно из той части (93), которую учесть не так трудно, как «динамическую» часть.

В другом приближении функцию ψ представляют так же, как в (94), и получают занятые орбитали из полного разложения (93) («расширенный» метод Хартри — Фока) [1, 89]. В таком случае эффекты первого порядка метода конфигурационного взаимодействия, или же эффекты «вырождения», которые все еще включают дальнедействующие части кулоновских отталкиваний и полные зарядовые распреде-

ления, приписывают хартри-фоковской функции ϕ_0 . Если это сделано, то последняя сумма из выражения (94) будет содержать лишь «динамические корреляции», к которым применимы все аргументы, приведенные выше для замкнутых оболочек. Тогда «много-электронные корреляции» и \hat{f}_i должны быть малы. «Корреляции», определенные таким образом, будут слагаться из парных корреляций. Результаты Клементи [79] для первого ряда атомов, полученные с учетом состояний незамкнутой оболочки, подтверждают это. Полученные им хартри-фоковские функции являются функциями «расширенного» типа. Для каждого состояния незамкнутой оболочки получаются новые орбитали.

«Расширенный» метод Хартри — Фока можно рассматривать как обобщенный метод самосогласованного поля [33], в котором орбитали, например, ϕ в выражении (95), должны браться самосогласованными только с корреляциями вырожденного типа. Однако в обобщенном методе самосогласованного поля, подобном методу Бракнера, делается попытка подогнать орбитали не только к эффектам «первого порядка метода конфигурационного взаимодействия», но и к «динамическим» корреляциям, т. е. к бесконечным суммам в выражении (94) или (95). Динамические корреляции являются корреляциями, которые приводят к увеличению трудностей в обобщенном методе самосогласованного поля. С другой стороны, они являются корреляциями, для которых не нужна подобная процедура самосогласованного поля, поскольку «динамические» \hat{f}_i в любых случаях малы.

В этом варианте (*расширенный метод Хартри — Фока + динамические корреляции*), хотя и являющемся точным методом, требуется, чтобы новые орбитали подсчитывались для каждого состояния незамкнутой оболочки, возникающего, например, из той же самой атомной конфигурации.

Метод Хартри — Фока, основывающийся на «средней энергии конфигурации с ограничениями», является компромиссным. Функции ψ вновь предста-

вляются как в (93) и (94), однако хартри-фоковские орбитали получаются способом, описанным в § 6, так что они одни и те же, например, для 3P -, 1D - и 1S -состояний атома С ($1s^22s^22p^2$). В рамках такого метода Хартри — Фока бóльшая часть последней суммы в (94) является «динамической корреляцией», т. е. получается в виде (77). В этом случае также возникают некие \hat{f}_i , стремящиеся превратить «средние» орбитали этого типа из ϕ_0 в орбитали «расширенного метода Хартри — Фока». Мы упоминали, что изменения в энергии, обусловленные такими \hat{f}_i , в атомах и небольших стабильных молекулах обычно меньше, нежели 0,01 эв (см. § 6), как об этом можно судить, если сравнить хартри-фоковские расчеты различного типа.

Таким образом, для большинства случаев, в которых рассматриваются незамкнутые оболочки, можно использовать вариант многоэлектронной теории в виде, даваемом выражениями (77) и (85), совместно с методом Хартри — Фока, основывающимся на «средней энергии незамкнутой конфигурации с ограничениями». С этими хартри-фоковскими орбиталями уравнение теории возмущений (64) можно вновь решить при помощи операторной техники. Поскольку потенциал V_i один и тот же для всех электронов, это упрощает суть вопроса. Отметим также, что проекционные операторы, превращающие, например, ϕ_1 в ϕ_0 , в соответствии с (93) коммутируют с операторами \mathcal{A} , H_0 и H_1 . Проекционные операторы Лёвдина [89] будут полезны при применении многоэлектронной теории [9—11] и теории возмущений [8] к незамкнутым оболочкам.

§ 21. ПОЧТИ ВЫРОЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Мы рассмотрели, каким образом можно применить многоэлектронную теорию к системам с замкнутыми и незамкнутыми оболочками. Однако системы с почти вырожденными состояниями попадают

в разряд, промежуточный по отношению к этим двум классификациям. В § 6 упоминались две важные причины подобного почти вырождения:

- а) в атомах вырождение возникает, когда $Z \rightarrow \infty$;
- б) почти вырождение имеет место в молекулах вблизи диссоциации.

В связи с этим возникает вопрос: до каких пор можно рассматривать такие системы методами, развитыми для случая замкнутых оболочек, с единственным определителем ϕ_0 и пренебрежимо малыми \hat{f}_i ?

а. Хорошо изученный [41, 77] пример Z -вырождения возникает в изоэлектронном ряду Be . Даже в Be исследование методом конфигурационного взаимодействия [77] показывает, что корреляционная ошибка во внешней оболочке появляется в основном из-за сильного $2s^2 - 2p^2$ -смешивания; коэффициент при $2p^2$ -конфигурации [77] равен $-0,297$, если принять коэффициент при $2s^2$ -конфигурации, равным $1,000$. В последовательности Be , B^+ , C^{2+} , N^{3+} , ... этот корреляционный эффект оказывается [41] линейным по Z . (Относительно зависимости этой корреляции от Z в атомах с более чем четырьмя электронами см. § 24.)

Такую большую примесь $2p^2$ -конфигурации, очевидно, все еще можно рассматривать как часть χ , и хартри-фоковские расчеты могут быть основаны на единственной $1s^2 2s^2$ -конфигурации, что следует из возможности полного пренебрежения эффектами одиночных возбуждений \hat{f}_i , обнаруженной Ватсоном и др. [77]. Кибартас и др. [90] провели также расчеты по «расширенному» методу самосогласованного поля, пользуясь комбинацией $1s^2 2s^2$ -, $1s^2 2p^2$ - и $2s^2 2p^2$ -конфигураций для Be . Их результаты отличаются от результатов, полученных методом Хартри — Фока, основанным на использовании одной $1s^2 2s^2$ -конфигурации, тем, что в них учитывается вклад попарного взаимодействия [41] $1s^2 2s^2$ - и $1s^2 2p^2$ -конфигураций, составляющий около $0,001$ ат. ед. ($0,027$ эв). Это указывает вновь на достаточную малость вклада \hat{f}_i .

б. Почти вырождение в диссоциирующих двухатомных молекулах является особенно существенным в теории межатомных сил. Рассмотрим, например, молекулу H_2 .

Когда в молекуле водорода межъядерное расстояние отвечает положению равновесия $r=r_e$ (0,74 Å), то корреляция в H_2 будет «динамического» типа. Весьма сходная ситуация имеет место в атоме He. Метод Хартри—Фока основывается на $(1\sigma_g)^2$ -конфигурации и дает $E_{\text{corr}} = -1,06$ эв [1]. Давидсон и Джонс [91] вычислили \hat{f}_i для H_2 при $r=r_e$ с помощью волновой функции, предложенной Колосом—Рутаном [92], и нашли, что ими можно пренебречь, как и в случае He [11]. (Они рассмотрели разность между хартри-фовскими и *естественными орбиталями*, при этом \hat{f}_i — первое приближение к этой разности.)

При $r=\infty$, если метод Хартри—Фока все еще основывать на $(1\sigma_g)^2$ -конфигурации, молекула не диссоциирует на два атома водорода, которые находились бы в $1s$ -состояниях. «Корреляционная» ошибка равна 7,74 эв [1]. Она, однако, целиком связана с эффектом вырождения. Парное (первого порядка) конфигурационное взаимодействие между $(1\sigma_g)^2$ - и $(1\sigma_u)^2$ -состояниями, являющимися вырожденными, ликвидирует большую часть этой ошибки. Таким образом, при $r=\infty$ мы имеем проблему незамкнутой оболочки с отсутствием динамической корреляции.

Подобная нединамическая корреляция типа вырождения приводит к исчезающим \hat{f}_i при $r=\infty$. Этот результат был найден [11] путем сравнения точной симметризованной $(1s_a 1s_b)$ функции ψ с полученной Лёвдиным [1] функцией Хартри—Фока, основанной на $(1\sigma_g)^2$ -состоянии и дополненной по методу конфигурационного взаимодействия подмесью $(1\sigma_u)^2$ -состояния. Вклад в энергию от \hat{f}_i -части равен около 0,4 эв [11].

Фрага и Ранзил [93] изучали молекулы H_2 с помощью хартри-фовской функции, основанной на $(1\sigma_g)^2$ -состоянии и дополненной по методу конфигурационного взаимодействия для r в интервале

1,0 ат. ед. $\leq r \leq 12$ ат. ед. Они применили молекулярные орбитали, выбрав их как линейную комбинацию атомных орбиталей самосогласованного поля (LCAOMO SCF) и взяв в качестве базисного набора $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояния, и учли двенадцать конфигураций. Из них $(1\sigma_g 2\sigma_g)$ - и $(1\sigma_g 3\sigma_g)$ -конфигурации были обусловлены одиночными возбуждениями и отвечали первым членам в разложении \hat{f}_i по методу конфигурационного взаимодействия. С помощью коэффициентов, данных Фрагой и Ранзилом, и процедуры теории возмущений, обоснованной Кестнером (см. приложение в работе [11]), вклады в энергию этих отдельных возбуждений были оценены [11] для r в интервале 1,1 ат. ед. $\leq r \leq 12,0$ ат. ед. Полученные значения приведены в табл. 3; они показывают, как меняется вклад \hat{f}_i в зависимости от r . Если величину 0,1 эв рассматривать как малую ошибку, то вклад \hat{f}_i будет пренебрежимо мал для $r/r_e < 2$.

Таблица 3

Оценка уменьшения энергии в молекуле H_2 из-за учета отдельных возбуждений [93], или \hat{f}_i

Случай $r = \infty$ рассчитан другим способом, нежели остальные; см. пояснения в тексте и работы [11, 93, 1].

Межъядерное расстояние r , ат. ед.	Вклад одиночных возбуждений, или \hat{f}_i , эв
∞	-0,4
12,0	-0,33
4,0	-0,32
3,0	-0,13
2,0	-0,027
1,4 ($\sim r_e$)	-0,0092
1,1	-0,0046

Таким образом, при $r/r_e < 2$ корреляция носит динамический характер и волновую функцию можно представить, как для He, в виде

$$\psi \approx \mathcal{R}(12) + \hat{u}_{12}.$$

При больших r вклады $\{\hat{f}_i\}$ возникают, следовательно, благодаря нединамической корреляции. Их можно рассматривать либо как дополнительные возмущения, либо с помощью «расширенного» метода Хартри — Фока.

Приведенный пример с молекулой H_2 показывает, что \hat{f}_i можно рассмотреть и в промежуточных случаях и выбрать соответствующую исходную функцию ϕ_0 . К счастью, эта проблема не возникает при получении большинства энергий связи ($r=r_e$) и в несвязывающих взаимодействиях. Например, система из двух атомов Ne (исходим из молекулярных орбиталей) описывается единственным определителем при всех r благодаря влиянию «принципа исключения». Многоэлектронную теорию для замкнутых оболочек можно применить как к этой системе, так и в случае несвязывающих взаимодействий между связями, например к насыщенным углеводородам (см. § 27 и 28).

§ 22. ПАРНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ

В § 16—21 было показано, что после того как вырождение снято, главными эффектами являются парные корреляции \hat{u}_{ij} , определяемые выражениями (77) и (82) или (85). Эти корреляции должны быть получены с помощью вариационного приближения, использующего теорию возмущений, путем минимизации большей части \tilde{E} [выражение (82)]. После того как они определены, мы имеем возможность оценить \hat{f}_i и R' . Свойства парных функций, связь их со свойствами реальных свободных двухэлектронных систем и методы для их оценки были даны ранее [10]. Здесь мы подытожим полученные результаты.

Согласно выражению (85), пары являются расцепленными. Различные \hat{u}_{ij} подчиняются некоторым соотношениям симметрии, как это будет обсуждено в § 23, однако в других отношениях они являются независимыми. Независимая величина ϵ'_{ij} имеет вид

вариационной энергии реальной двухэлектронной системы, например атома He. Применяя (18) и (19) или (39) и (37), или (58), получаем, например, для атома He:

$$E_{(\text{атома He})} \approx E_{\text{н. ф.}} + \frac{2 \langle \mathcal{R}(12), m_{12} u_{12}^0 \rangle + \langle u_{12}^0, (e_1 + e_2 + m_{12}) u_{12}^0 \rangle}{1 + \langle u_{12}^0, u_{12}^0 \rangle}. \quad (96)$$

В § 19 нами было также показано, что

$$u_{12}^0 \approx \hat{u}_{12} \quad (97)$$

[см. (40), (49) и (92)].

Энергия пары электронов ε'_{ij} [выражение (86)], находящихся в N -электронном хартри-фоковском «фоне» (например, остов He в $1s^2$ -состоянии), отличается от энергии свободной двухэлектронной системы (например, иона He^{8+}) тем, что в первом случае на пару электронов оказывает влияние принцип исключения и что потенциал V_i обусловлен всеми N электронами и не равен в точности потенциалу взаимодействия двух электронов пары (см. также § 13).

Эффективное уравнение Шредингера для пары с учетом «фона» получается варьированием независимой ε'_{ij} по \hat{u}_{ij} , на которые, однако, наложены условия [10]:

$$\langle \hat{u}_{ij}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N).$$

Это варьирование проводится без затруднений, если учесть, что Q [выражение (71)] является эрмитовым и идемпотентным оператором

$$Q^2 = Q, \quad (98)$$

и если переписать (86) в виде

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = \frac{2 \langle Q m_{ij} \mathcal{R}(ij), \hat{u}_{ij} \rangle + \langle Q (e_i + e_j + m_{ij}) \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle}{1 + 2 \langle Q \mathcal{R}(ij), \hat{u}_{ij} \rangle + \langle \hat{u}_{ij}, \hat{u}_{ij} \rangle}. \quad (99a)$$

В таком случае произвольные вариации $\delta \hat{u}_{ij}$ автоматически остаются в виде $Q \delta \hat{u}_{ij}$, т. е. «орбитально

ортогональными* ко всем k из функции ϕ_0 :

$$\langle Q \hat{u}_{ij}, k \rangle = 0. \quad (996)$$

В результате имеем

$$(e_i + e_j) \hat{u}_{ij} + Q m_{ij} [\mathcal{R}(ij) + \hat{u}_{ij}] = \varepsilon_{ij} \hat{u}_{ij}, \quad (100a)$$

где ε_{ij} — стационарное значение $\tilde{\varepsilon}'_{ij}$:

$$\varepsilon_{ij} \equiv \langle \mathcal{R}(ij), g_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle. \quad (101)$$

Уравнение (100) и является эффективным уравнением Шредингера [ср. (2) и (62)]:

$$H_{ij} \hat{\psi}_{ij} = E_{ij} \hat{\psi}_{ij}, \quad (102a)$$

где

$$E_{ij} \equiv \varepsilon_i + \varepsilon_j - J_{ij} + K''_{ij} + \eta_{ij} \quad (102b)$$

и

$$\hat{\psi}_{ij} \equiv \mathcal{R}(ij) + \hat{u}_{ij}.$$

Чтобы получить (102a), мы скомбинировали хартри-фоковскую часть с корреляционной частью [уравнение (100a)].

Если же варьировать часть выражения (86)

$$2 \langle Q \mathcal{R}(ij), m_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle + \langle \hat{u}_{ij}, (e_i + e_j) \hat{u}_{ij} \rangle, \quad (103)$$

то получим члены первого порядка [уравнение (70) уравнения (100)].

Если варьировать целиком числитель величины $\tilde{\varepsilon}'_{ij}$, то получим

$$(e_i + e_j + Q m_{ij}) \hat{\psi}_{ij} = 0. \quad (100b)$$

Это уравнение подобно уравнению Бете — Голдстоуна (в замкнутой форме) [10] для конечных ядер [94]. Последнее, однако, является уравнением для частиц в бракнеровском «фоне», а не в хартри-фоковском «фоне», определяемом потенциалом V_i [выражение (8)]. Уравнение бете-голдстоуновского типа в виде, который мог бы быть полезен для реальных расчетов в случае конечных ядер, а также свойства

его решений и соответствующий вариационный принцип даются в приложении к работе [10].

Отметим, что и уравнение (70), и уравнение (103) аппроксимируют те решения уравнения (100), для которых $\langle a_{ij}, a_{ij} \rangle \ll 1$. Эти виды аппроксимаций справедливы для решений, отвечающих малым корреляционным отклонениям от $\mathcal{F}(ij)$ [10].

Уравнение (100), (70) или (103) можно иногда решить непосредственно, хотя и приближенно, как для некоторых межоболочечных корреляций в методе поляризации остова [3, 4] (см. § 24). Однако, вообще говоря, как и для атома He, чтобы получить a_{ij} , нам необходимы вариационные методы.

Принципы минимальности. В решениях эффективных уравнений Шредингера (100) или аппроксимирующих их уравнений (70) и (103) содержится предположение о стационарности соответствующих \tilde{e}'_{ij} . Однако большинство пар, например $2s^2$ -пары в Be, $2p_z^2$ -пары в Ne и т. д., размещается во внешних оболочках и подобно «возбужденным» парным состояниям. Трудности применения вариационного метода к реальным возбужденным состояниям хорошо известны. Внешние оболочки при минимизации обычно обнаруживают тенденцию приближения к самой глубокой внутренней оболочке [102]. Однако эта трудность не возникает в многоэлектронной теории, т. е. при использовании \tilde{e}'_{ij} . Практически вариационный метод, т. е. принцип минимальности, применим к любой парной корреляции a_{ij} .

Легко показать [10], что каждая величина e'_{ij} не только является стационарной, но и обладает индивидуальным минимумом. Для этого нужно просто минимизировать (86) или (99а) или их части, на которые наложены условия (99б), и использовать пробные функции \tilde{a}_{ij} для аппроксимации решений соответствующих дифференциальных уравнений.

Это позволяет рассматривать только внешние оболочки, как, например, в Na₂ или же BaO или π -электронной части бензола и т. д., и избавляет нас от

затруднений, связанных со стягиванием этих оболочек к внутренним оболочкам [10].

Если схема уровней, даваемая хартри-фоковскими орбиталями, приведена во взаимно однозначное соответствие с экспериментальной схемой, то уравнения (70) и (103) определяют «адиабатические» сдвиги, обязанные \hat{a}_{ij} . С другой стороны, если схема уровней неизвестна, как в случае нарушения правил Хунда в некоторых незамкнутых оболочках, то необходимо использовать уравнения (100), а не уравнения (70) или (103). Уравнения (100), например, автоматически выбирают основное состояние. Орбитали дают правильную схему уровней, если минимум каждой величины $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ имеет место для тех значений вариационных параметров, которые приводят к наименьшему по сравнению с единицей значению $\langle \hat{a}_{ij}, \hat{a}_{ij} \rangle$. [См. также в работе [11] дискуссию, которая предшествует уравнению (47).]

Любые методы, применимые к реальным двухэлектронным системам [1], подобным He или H_2 , можно использовать, чтобы получить пробные функции для наших парных корреляций \hat{a}_{ij} . Разные пары из N -электронной системы являются физически вполне различными, так что не существует ни одного метода, удобного и годного для рассмотрения всех пар. Например, метод «координаты r_{12} » мог бы подойти для внутренней оболочки в $1s^2$ -состоянии или для $(2p_z)^2$ -пар в Ne, однако он не нужен для $1s2s$ -пары. В частности, использование метода «координаты r_{12} » для всех пар [57, 60] полной функции χ_s может ввести излишние математические трудности. Типы методов, годных для рассмотрения парных корреляций, и дальнейшие детали их использования даны ниже при последовательном рассмотрении первого ряда атомов и их ионов (см. § 24).

Чтобы применить в этом случае многоэлектронную теорию, необходимо, во-первых, волновую функцию ψ_{ij} из любого двухэлектронного метода (обыч-

но нормируемую на единицу) записать в виде

$$\psi'_{ij} = \mathcal{R}(ij) + u_{ij}^0, \quad \langle \mathcal{R}(ij), u_{ij}^0 \rangle = 0, \quad (104)$$

что меняет нормировку. То есть

$$\langle \psi_{ij}, \psi_{ij} \rangle = 1, \quad \text{но} \quad \langle \psi'_{ij}, \psi'_{ij} \rangle = 1 + \langle u_{ij}^0, u_{ij}^0 \rangle. \quad (105)$$

Это сделано в соответствии с преобразованием

$$\begin{aligned} \psi_{ij} &= c\psi'_{ij}, \quad c \equiv \langle \psi_{ij}, \mathcal{R}(ij) \rangle, \\ u_{ij}^0 &= \frac{\psi_{ij} - c\mathcal{R}(ij)}{c}. \end{aligned} \quad (106)$$

Отметим, что $\mathcal{R}(ij)$ являются двумя хартри-фоковскими спин-орбиталями для этой конкретной пары, выбранными из полной N -электронной функции ϕ_0 . Они не являются орбиталями свободной двухэлектронной системы [10].

Величины u_{ij}^0 , полученные из (106), в дальнейшем ортогонализуются ко всем k из функции ϕ_0 путем применения к ним оператора Q [уравнение (71)]. Интегрирования обычно являются простыми.

Для N -электронной системы волновая функция χ , выражения (69а), (76) или (77), содержит $N(N-1)/2$ величин \hat{u}_{ij} . Многие из них, однако, различаются лишь ориентацией в пространстве или же своими спинами [например, $(2p_x)^2$ -пары в Ne аналогичны $(2p_y)^2$ -парам и т. д.]. Число различных [8, 10, 68] величин \hat{u}_{ij} в таком случае определяется порядком N . Это можно усмотреть из свойств симметрии χ , обсуждающихся в следующем параграфе. Только такие характерные пары и необходимо определить. Некоторые методы их определения даются в § 24.

§ 23. СВОЙСТВА СИММЕТРИИ

Функции χ , χ_s и χ'_s должны иметь ту же симметрию, что и функция ϕ_0 . Например, в Ne они все должны иметь симметрию функции 1S -состояния. Но удовлетворяют ли функции χ_1 , χ_s или χ'_s этому

требованию и если да, то какие ограничения налагает оно на \hat{u}_{ij} ?

Функция χ_s [уравнение (76)] имеет ту же самую форму, что и функция χ_1 [уравнение (69)], и в нее дают вклады те же самые типы пар, но во всех «порядках». Напомним, что функция χ_1 была получена путем строгого решения уравнения (64) [8, 68]. Это строгое решение гарантирует для функции χ_1 ту же самую симметрию, что и у функции ϕ_0 . Действительно, если ϕ_0 описывает 1S -состояние в уравнении (64), то $(H_0 - E_0)\chi_1$ и $(E_1 - H_1)\phi_0$ также должны обладать той же самой симметрией 1S -состояния, а это означает, что решение χ_1 имеет симметрию 1S -состояния.

Преыдушие рассмотрения [8, 68] проводились таким образом, что пары сопоставлялись различным состояниям *реальной свободной* двухэлектронной системы. Оператор антисимметризации \mathcal{A} позволяет в уравнении (64) преобразовать $\mathcal{R}(ij)$ в парные состояния, относящиеся к неприводимым представлениям группы симметрии для двух электронов [10]. Это означает, например, что, хотя в Be $N(N-1)/2$ равно 6, там имеется лишь четыре независимых \hat{u}_{ij} , отличающихся своими пространственными частями:

$$1s^2{}^1S, \quad 2s^2{}^1S, \quad (1s2s){}^1S \quad \text{и} \quad {}^3S.$$

Три из шести пар отличаются S_z -компонентой 3S -терма. Аналогично в оболочке Ne в $2p^6$ -состоянии $N(N-1)/2=15$, однако и здесь различными будут лишь три пары:

$$2p^2{}^3P, \quad 2p^2{}^1D \quad \text{и} \quad 2p^2{}^1S.$$

Преобразование пар типа $\mathcal{R}(ij)$ в такие «неприводимые пары» является необходимым, если $u_{ij}^{(1)}$ получаются из первого порядка двухэлектронных уравнений *без учета* принципа исключения:

$$\langle \hat{u}_{ij}^{(1)}, k \rangle = 0 \quad (k \neq i, j).$$

При применении оператора антисимметризации \mathcal{A} к конечной функции χ_1 учитывается принцип исключения [8, 68]. Поскольку исходные «неприводимые»

величины $u_i^{(1)}$ в этом приближении удовлетворяют уравнениям первого порядка для реальных невырожденных двухэлектронных состояний (если отвлечься от потенциала V_i , описывающего больший «фон»), то их можно применить для полуэмпирических расчетов.

С другой стороны, для строго неэмпирических расчетов, можно заранее использовать оператор \mathcal{A} и, не находя вначале «неприводимых пар» [10], прямо получить уравнения типа (70) для $\mathcal{R}(ij)$. Действие оператора Q ($k \neq i, j$) в уравнении (70) эквивалентно действию оператора \mathcal{A} , и потому уравнение (70) имеет решение для любого $\mathcal{R}(ij)$ независимо от того, будут ли $\mathcal{R}(ij)$ и $\mathcal{R}(kl)$ из функции ϕ_0 соответствовать одному и тому же вырожденному состоянию или нет. Уравнение (70) и относящееся «ко всем порядкам» уравнение (100) весьма просты в обращении, поскольку вначале не требуется отыскивать неприводимые парные состояния. Они будут приемлемыми уравнениями для многоэлектронной теории [10]. Связь между неприводимыми парами и парами типа $\mathcal{R}(ij)$ была описана детально в работе [10]; там же были приведены результаты теории возмущений [8, 68], в которой использовались проекционные операторы. Мы не будем повторять их здесь.

С помощью уравнения (70) или (100) легко определяются различные пары. Например, для $2p^6$ -состояния Ne вместо 3P -, 1D - и ${}^1S2p^2$ -пары можно взять три единственные пары

$$(p_x a p_y \beta), \quad (p_x a p_x \beta) \quad \text{и} \quad (p_x a p_y \alpha).$$

Другие пары отличаются от них лишь изменением осей или перестановками спинов. Таким образом, необходимо получить \hat{u}_{ij} лишь для этих единственных пар.

Аргументы, вытекающие из свойств симметрии, данные выше, применимы как к функции χ_s , так и к функции χ_1 . Свойства функции χ_s даже в более сложных случаях, например, когда функция ϕ_0 является многодетерминантной функцией, описывающей незамкнутую оболочку, всегда можно найти

путем решения уравнения (64) для функции χ_1 , применив операторную технику [8, 68], а затем выбрав ту же самую форму для функции χ_s , как и у функции χ_1 .

Свойства симметрии функции χ_s можно также исследовать и непосредственно, не рассматривая вначале функцию χ_1 .

Бриксток и Попл [95] сформулировали *необходимые условия*, которым должна удовлетворять пространственная часть волновой функции, если она является собственной функцией S^2 и S_z .

Рассмотрим замкнутую оболочку синглета, например оболочку в $\text{Be} (1s^2 2s^2 \ ^1S)$. Пусть множитель, зависящий от пространственных координат, при спиновой функции

$$\alpha(1)\alpha(3)\beta(2)\beta(4)$$

обозначается в полной волновой функции следующим образом:

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4); \quad (107)$$

тогда условия, сформулированные Брикстоком и Поплом, приводят к соотношениям

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) = -\Phi(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) = -\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4), \quad (108)$$

$$\{2\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) - \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) - \Phi(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - \\ - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4) - \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)\} = 0. \quad (109)$$

Эти условия были наложены автором и Фу-Тай Туаном непосредственно на волновую функцию χ_s для проверки ранее полученных результатов [8, 68]. Для Be подтверждается, что

$$S^2 \mathcal{A}(12\hat{u}_{34}) = S_z \mathcal{A}(12\hat{u}_{34}) = 0, \quad (110)$$

$$S^2 \mathcal{A}(\hat{u}_{12}34) = S_z \mathcal{A}(\hat{u}_{12}34) = 0$$

и что только комбинация всех межоболочечных пар является синглетом:

$$S^2 \mathcal{A}(13\hat{u}_{24} + 14\hat{u}_{23} + \hat{u}_{14}23 + \hat{u}_{13}24) = 0. \quad (111)$$

Все члены функции χ_s по отдельности являются в Be собственными функциями L^2 и L_z для $L=0$.

Левин, Геллер и Тейлор получили с помощью более мощной техники *необходимые и достаточные* условия того, чтобы волновая функция являлась собственной функцией S^2 и S_z ¹⁾. Они нашли, что если

$$S^2\chi_s = 0, \quad (112)$$

то

$$S^2\chi'_s = 0, \quad (113)$$

где χ'_s [уравнение (77)] включает несвязанные комплексы.

Для Ве, в дополнение к соотношениям (108), их условия привели к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) - \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) &= 0, \\ \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_4) - \Phi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_4) - \\ &\quad - \Phi(\mathbf{r}_4, \mathbf{r}_3; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = 0. \end{aligned} \quad (114)$$

Записав, например, $u_{12}(1, 2)$ в виде

$$u_{12}(1, 2) = \mathcal{F} \{v_{12}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \alpha_1 \beta_2\} \quad (115)$$

и применив выписанные выше условия к (111), они нашли, что для пар с параллельными спинами

$$v_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = -v_{ij}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i) \equiv v_{ij}^{\mathcal{A}}, \quad (116)$$

а для пар с антипараллельными спинами

$$v_{kl} = v_{kl}^{\mathcal{A}} + v_{kl}^{\mathcal{S}}, \quad (117)$$

где $v_{kl}^{\mathcal{A}}$ — антисимметричная, а $v_{kl}^{\mathcal{S}}$ — симметричная функции по отношению к обмену координат \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j и

$$v_{13}^{\mathcal{A}} = v_{24}^{\mathcal{A}} = v_{14}^{\mathcal{A}} = v_{23}^{\mathcal{A}}, \quad v_{14}^{\mathcal{S}} = v_{23}^{\mathcal{S}}. \quad (118)$$

Следовательно, имеются лишь две независимые функции парных корреляций для межоболочечной части корреляций в Ве. Это подтверждает заключения,

¹⁾ Мы признательны авторам, ознакомившим нас со своими результатами до их публикации, и Тейлору за обсуждение ряда вопросов.

полученные с помощью функции χ_1 [8, 68], так как ψ_{ij}^{α} отвечает ${}^3S(1s2s)$ -паре, упомянутой выше, а ψ_{ij}^{β} отвечает ${}^1S(1s2s)$ -паре. В сумме $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ [уравнение (85)] любые две линейно независимые комбинации этих пар могли бы варьироваться по отдельности. Наиболее удобным из возможных выборов является выбор пар \hat{u}_{13} и \hat{u}_{14} (линейные комбинации 3S - и 1S -пар [68]), отвечающих $(1s_{\alpha}2s_{\alpha})$ - и $(1s_{\alpha}2s_{\beta})$ -корреляциям, поскольку в этом случае не нужно вначале отыскивать неприводимые парные состояния. Эти пары и являются теми функциями, которые использованы в (69), (77) и (86). Поскольку различные \hat{u}_{ij} определены, а набор эквивалентных им функций одинаков с ними, автоматически получается, что функция χ'_s имеет соответствующую симметрию. Аналогично L^2 -свойства χ'_s можно рассмотреть непосредственно. Однако форма функции χ_1 , полученная выше, вновь указывает, что функция χ_s является собственной функцией L^2 , поскольку различные \hat{u}_{ij} определяются так же, как для Ne, и находятся независимо.

Бриксток и Попл [96] провели модельные расчеты на Ne, исследуя корреляции восьми $(2s^22p^6)$ электронов на поверхности сферы. Они рассмотрели пробную функцию вида [95]

$$\tilde{\psi} = \phi_0 F, \quad (119a)$$

где

$$F = 1 + \sum_{i>j}^8 \lambda_{ij} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (119b)$$

— «корреляционный множитель» [1].

Они использовали соотношения (108) и (109) и нашли, что функция $\tilde{\psi}$ является синглетом, если все вариационные параметры λ_{ij} и функции $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ одни и те же [например, функции для $(p_x \alpha p_y \beta)$ - и $(p_x \alpha p_x \beta)$ -пары одинаковы]. Это требование отличается от требования, найденного для функций χ_s , где \hat{u}_{ij} из $(p_x \alpha p_y \beta)$ - и $(p_x \alpha p_x \beta)$ -пар должны быть независимыми. Отметим, однако, что вид функции (119) весьма отличен от вида функции χ_s [выражение (76)].

В выражении (1196) оператор \mathcal{A} применяется *лишь* к функции ϕ_0 и не применяется к F -части¹⁾. Это весьма ограничивает класс функций и налагает дополнительные условия (109) на парные корреляции.

На основании материала, изложенного в этом параграфе, мы приходим к следующим выводам:

1. Функция χ'_s [выражение (77)] имеет ту же симметрию, что и функция ϕ_0 . И эта величина и энергия [уравнения (85) и (86)] содержат пары \hat{u}_{ij} для каждого произведения спин-орбиталей $\mathcal{F}(ij)$, образованного из k в функции ϕ_0 .

2. Число различных пар \hat{u}_{ij} , которое должно быть определено, обычно находят с помощью предварительного рассмотрения. Оно порядка N . Многие из этих пар отличаются друг от друга лишь своей ориентацией в пространстве или перестановкой спинов. В сомнительных случаях, различные пары можно найти сведением [8, 68] уравнения (64) к паре уравнений или же путем применения соотношений [95], аналогичных (128) и (114).

Это рассмотрение применимо к молекулам, если основываться на функции ϕ_0 , представляющей собой молекулярные орбитали самосогласованного поля. В таком случае даже для больших насыщенных молекул будут иметься пары \hat{u}_{ij} для каждой *молекулярной орбитальной пары* $\mathcal{F}(ij)$. Однако эта теория будет преобразована в § 27 для описания с помощью локализованных орбиталей. Тогда молекулярные орбитали \hat{u}_{ij} будут сопоставлены локализованным корреляционным функциям $\hat{\mu}_{\nu\rho}$.

Многэлектронная теория [8, 9—11], описанная в § 16, 17 и 22, позволяет теперь построить последовательную теорию атомов и молекул (по мере их усложнения) с помощью нескольких парных функций. Следующие три параграфа содержат применения

¹⁾ Краткие обозначения ϕ_0 (\hat{u}_{ij}/ij), используемые в уравнении (3) работы [12], были бы ошибочны для уравнения (20) этой работы. В наших уравнениях оператор \mathcal{A} применяется также к \hat{u}_{ij} .

результатов многоэлектронной теории к первому ряду атомов, к малым молекулам и к π -электронным системам. Для перечисленных случаев будут обсуждены также полуэмпирические выводы из этой теории.

§ 24. АТОМЫ

Проиллюстрируем теперь применение многоэлектронной теории на примере последовательного рассмотрения первого ряда атомов, их ионов и наименее возбужденных состояний. В этом случае требуется лишь одиннадцать парных функций для всего первого ряда. Некоторые из функций используются повторно при переходе от одной системы к другой.

И в упрощенных неэмпирических расчетах, и в полуэмпирических расчетах [68] желательно знать, например, чем именно отличается атомный остов для Li от свободного иона Li^+ или от остова Li_2 ¹⁾. Хартри-фоковская часть в этих расчетах хорошо изучена [97]. Например известно, что метод Хартри — Фока, примененный к Na^+ или Na , приводит к мало отличающимся орбиталям остова. Здесь мы рассмотрим корреляционную часть волновой функции.

Начиная с гелиевого изоэлектронного ряда и добавляя последовательно по одному электрону, мы вынуждены вводить новые парные функции. Эта про-

¹⁾ Чтобы полуэмпирически сопоставить первый ряд атомов с двухэлектронными состояниями, Бечер и Гоудсмит [98] использовали теорию возмущений, взяв в качестве ϕ_0 орбитали голых ядер. В этом приближении не возникает различия между малыми многоэлектронными эффектами, например R' из (82), более существенными эффектами, обусловленными сильной «орбитальной поляризацией» водородоподобных орбиталей (выбрано плохое исходное зарядовое распределение) и эффектами «принципа исключения» [уравнение (87)]. Хорак (в печати) использует улучшенную форму процедуры такого типа. Он все еще берет в качестве невозмущенной функции ϕ_0 орбитали голых ядер и рассматривает χ_1 и E_2 . Однако он точно подсчитывает «эффекты орбитальной поляризации» (одиночные виртуальные возбуждения), рассматривая эмпирически лишь двойные возбуждения.

цедура продолжается до тех пор, пока мы не придем к Ne. При добавлении каждого электрона вводятся не только новые \hat{u}_{ij} , но и происходит модификация старых.

$(1s^2)^1S$: He, Li⁺, Be²⁺, ..., Ne⁸⁺

Конфигурация $1s^2$ является «плотной парой» с сильной «динамической» корреляцией, поэтому для этой пары наиболее подходящим методом исследования является метод [1] координаты r_{12} . Возьмем, например, шестичленную волновую функцию Хиллерааса [88] со следующими независимыми переменными:

$$s = r_1 + r_2, \quad t = r_2 - r_1 \quad \text{и} \quad u = r_{12}.$$

Эту волновую функцию при помощи соотношений (104) — (106) необходимо переписать в виде $\mathcal{F}(12) + u_{12}^0$. Функции u_{12}^0 следовало бы сделать, как обычно, ортогональными к хартри-фоковским $1s$ -орбиталям, чтобы устранить \hat{f}_i . Однако \hat{f}_i были подсчитаны выше [см. замечания после соотношения (92)] и было найдено, что для Ne они дают около 0,0025 эв. Таким образом, этим эффектом можно пренебречь.

$(1s^2 2s)^2S$: Li, Be⁺, B²⁺, ..., Ne⁷⁺

В этом случае используются те же парные функции u_{12} , что и для Li⁺, Be²⁺ и т. д. Функция u_{12} в Li, Be⁺ и т. д. отличается от соответствующей функции предыдущего ряда лишь модификацией потенциала V_i , наличием хартри-фоковского потенциала «среды» и учетом принципа исключения для электрона в $2s$ -состоянии [см. (81), (86) и (87)]. Эта функция u_{12} должна быть совершенно нечувствительной к слабому изменению потенциала V_i , потому что даже при изменении ядерного заряда, например при переходе от Ne к Li⁺, корреляционная энергия в $(1s)^2$ -состоянии изменяется лишь на 0,04 эв [1], а при переходе от Li⁺ к Be²⁺ она меняется на 0,012 эв [1] (табл. 4). Влияние на функцию u_{12} принципа исключения для

электрона в $2s$ -состоянии сводится по грубой оценке к внесению вклада порядка $0,004$ эв в корреляционную энергию для Li (табл. 4). Изменения, например, при переходе от Li^+ к Li очень малы и нет необходимости вновь менять параметры функции u_{12} , чтобы минимизировать выражение (86) для ряда Li [68]. Функции можно непосредственно взять из ряда Li^+ , ... и ортогонализировать к $2s$ -состоянию.

Таблица 4

Корреляционные эффекты в Li и Li_2

Все перечисленные в таблице величины даны в эв.

Энергия поляризации остова [4] ¹⁾ E_p		
атом Li	$\left\{ \begin{array}{l} \text{а) хартри-фоковская орбиталь са-} \\ \text{мосогласованного поля } (2s) \\ \text{б) ортогональная атомная орби-} \\ \text{таль } (2s^0) \end{array} \right.$	—0,1018
		—0,1066
Эффекты «проникновения» [3]		< 0,03
молекула Li_2	$\left\{ \begin{array}{l} \text{а') молекулярная орбиталь само-} \\ \text{согласованного поля } (2\sigma_g) \\ \text{б') ортогональная молекулярная} \\ \text{орбиталь } (2\sigma_g)^0 \end{array} \right.$	—0,2473
		—0,2520
Вклад E_p в энергию связи (D_e) для Li_2		
(а') — $2 \times (\text{а})$		—0,044
(б') — $2 \times (\text{б})$		—0,039
Энергия связи D_e для Li_2 [116]		1,04
Влияние принципа исключения для $2s$ -состояния на корреляционную энергию Li^+ [3]		$\sim 0,004$
Изменение E_{corr} в $(1s^2)$ -состоянии [1] при переходе от He к Li^+		0,040
Изменение E_{corr} в $(1s^2)$ -состоянии [1] при переходе от Li^+ к Be^{2+}		0,012
Дисперсионное притяжение остов—остов в Li_2		< 0,001

¹⁾ См. § 24.

Когда добавляется третий электрон, то необходимы две новые парные функции: \hat{u}_{13} для $(1s_\alpha 2s_\alpha)$ -конфигурации и \hat{u}_{23} для $(1s_\beta 2s_\alpha)$ -конфигурации. Для

этих парных функций нет необходимости пользоваться вариационным методом. По порядку величины межоболочечные корреляции¹⁾ будут меньше, чем внутриоболочечные. Они хорошо аппроксимируются по теории возмущений [уравнение (70)].

Когда два электрона отличаются своими главными квантовыми числами, приближенные решения уравнения (70) можно получить методами «поляризации остова»²⁾. Эти методы были критически рассмотрены и была дана более полная теория, которая включает эффекты проникновения и др. [3].

В Li внешний электрон (с координатой r_3) менее прочно связан и, следовательно, он движется медленнее, чем внутренний электрон (с координатой r_2). В этом случае можно использовать «адиабатическое приближение». При этом полагают, что внешний электрон покоится в каждый фиксированный момент времени и энергия остова определяется для различных фиксированных значений r_3 . Эта энергия зависит от r_3 параметрически и в свою очередь играет роль потенциальной энергии [потенциала «поляризованного остова» $V_p(r_3)$] движущегося внешнего электрона с координатой r_3 . В этом приближении волновая функция дается выражением

$$\Psi_{23}(x_2, x_3) = \mathcal{R} \{ v_c(r_2, r_3) v_0(r_3) \beta_2 \alpha_3 \}; \quad (120)$$

здесь $v_c(r_2; r_3)$ — орбиталь «остова» с координатой r_2 , параметрически зависящая от r_3 ; $v_0(r_3)$ — орбиталь внешнего электрона, определяемая хартри-фокковским потенциалом «остова», добавленным к потенциалу «поляризованного остова» $V_p(r_3)$. Поскольку выражение (120) включает хартри-фокковскую часть \mathcal{R} (23), то при помощи соотношений (105), (106) и (71) оно должно быть записано в виде (104).

В первом приближении в выражении (120)

¹⁾ Корреляции, рассмотренные Клементи [79], оказываются слишком большими для $Z=8, 9$ и 10 . Маккой указал, что величина их, по-видимому, возрастает как Z^4 . Это означает, что релятивистские эффекты, которые также пропорциональны Z^4 , не были должным образом отделены.

²⁾ Для полного ознакомления с литературой см. работу [3].

заменяют $v_0(r_3)$ на хартри-фоковскую орбиталь 3 . В таком случае корреляционная энергия ¹⁾ ϵ_{23} становится равной просто величине математического ожидания потенциала поляризованного остова $V_p(r_3)$, вычисленного с помощью $3(x_3)$,

$$\epsilon_{23} = \langle 3, V_p 3 \rangle. \quad (121)$$

Корреляционная энергия ϵ_{13} имеет такой же вид, но в потенциал V_p включается обменный член. Колавей [99] получил численные значения потенциала V_p для Li^+ , Na^+ и K^+ в дипольном приближении и использовал эти результаты для соответствующих металлов. Тот же потенциал V_p был использован [4] для Li и Li_2 , а эффекты «проникновения» были учтены с использованием оценок Колавея [3, 4] (см. табл. 4). Табл. 4 указывает на нечувствительность $(\epsilon_{13} + \epsilon_{23})$ к точности выбора используемой внешней орбитали. Значение математического ожидания (121), подсчитанное с помощью $2s^0$ -орбитали Слэтера, ортогональной к орбитали остова, отличается от значения, подсчитанного с помощью хартри-фоковской $2s$ -орбитали, всего лишь на 0,005 эв.

$$(1s^2 2s^2)^1 S: Be, B^+, C^{2+}, \dots, Ne^{6+}$$

Здесь снова парные функции \hat{u}_{12} в $(1s^2)$ -состоянии можно взять непосредственно из ряда Be^+, \dots . В этом случае не возникает нового эффекта запрета и потенциал V_i меняется несущественно.

Межоболочечная корреляция равна

$$\epsilon_{13} + \epsilon_{23} + \epsilon_{24} + \epsilon_{14} = 2(\epsilon_{13} + \epsilon_{23}). \quad (122)$$

Величина ее, будучи не чувствительной к тому, насколько аккуратно выбраны хартри-фоковские орбитали (см. табл. 4) и потенциал V_i , может быть

¹⁾ Отметим, что «поляризация остова» описывает здесь полный эффект корреляции (поляризацию внешним электроном, рассматриваемым в каждый момент времени покоящимся). Этот эффект не будет маскироваться среднеорбитальной «поляризацией» [3, 18], т. е. сферическим потенциалом полной $2s$ -орбитали; последний исчезает, если для Li полностью провести хартри-фоковские расчеты.

взята равной удвоенному значению соответствующей величины для ряда Be^+ , B^{2+} , ...

Из-за почти вырождения [41, 77] главная часть функции \hat{u}_{34} , т. е. корреляция в $2s^2$ -оболочке, равна

$$\hat{u}_{34} \approx \gamma (2p)^2 = \gamma \{ \det(p_1 \beta p_{-1} \alpha) + \det(p_0 \alpha p_0 \beta) - \det(p_1 \alpha p_{-1} \beta) \}; \quad (123)$$

здесь γ — вариационный параметр, определяемый минимизацией ϵ'_{34} [выражение (86)]. В примененном Ватсоном [77] разложении (по 37 конфигурациям) по методу конфигурационного взаимодействия, $1s^2(2p)^2$ -конфигурация вносила вклад около 1,2 эв (учтены несвязанные комплексы) [10]. Отметим, что в многоэлектронной теории даже в том случае, когда необходимо использовать метод конфигурационного взаимодействия, он применяется лишь для одной пары. Это требует расчета очень немногих матричных элементов и приводит к весьма компактному секулярному уравнению по сравнению с тем, которое получается при рассмотрении всех функций ψ и H с помощью метода конфигурационного взаимодействия в обычной формулировке.

Из выражения (123) для функции \hat{u}_{34} получаем оценку корреляционной энергии для ряда Be , B^+ , C^{2+} ... [41]

$$\epsilon_{34} \approx Z. \quad (124)$$

$$\underline{(1s^2 2s^2 2p_z)^2 P: B, C^+, N^{2+}, \dots, Ne^{5+}}$$

Парная функция \hat{u}_{12} в $1s^2$ -состоянии из ряда B^+ , ... должна быть теперь ортогонализована [уравнение (71)] по отношению к орбиталям $(5) \equiv 2p_0 \alpha$. «Эффекты запрета» на таких «динамических» \hat{u}_{ij} , вообще говоря, должны сказываться мало.

Однако влияние принципа исключения на функцию \hat{u}_{34} в $2p_z$ -состоянии [выражение (123)] весьма существенно [9]. Оно приводит к исчезновению $\det(p_0 \alpha p_0 \beta)$, т. е. к исчезновению части выражения (123); в результате имеем

$$\hat{u}_{34} \approx \gamma' \{ \det(p_1 \beta p_{-1} \alpha) - \det(p_1 \alpha p_{-1} \beta) \}. \quad (125)$$

Этот эффект возрастает по мере добавления электронов в $2p$ -состоянии (см. C, N, ..., Ne, описанные ниже). Для изоэлектронного ряда с $(1s^2 2s^2 2p_z)$ -конфигурацией корреляционная энергия e_{34} все еще может оставаться линейной по Z , однако при переходе от V^+ к V , т. е. от выражения (123) к (125), $|e_{34}|$ меняется от 1,2 эв до примерно 0,82 эв¹⁾. Из-за принципа исключения функция \hat{u}_{34} [выражение (125)] локализуется в плоскости, перпендикулярной $2p_z$ -орбитали. Это приводит к малости трехэлектронных $(2s^2 2p_z)$ -корреляций. Флуктуационный потенциал, действующий между электронами в $2s$ - и $2p_z$ -состояниях, мал именно тогда, когда функция \hat{u}_{34} велика (см. фиг. 1 и 2 работы [9]).

Новые парные функции \hat{u}_{15} и \hat{u}_{25} для $(1s\alpha 2p_z\alpha)$ - и $(1s\beta 2p_z\alpha)$ -конфигураций легко можно получить, вычислив по хартри-фоковским $(2p_z)$ -состояниям, математическое ожидание того же потенциала поляризованного остова в $1s^2$ -состоянии, что и для V^{2+} или V^+ . Этот результат можно бы улучшить, если сделать соответствующие функции u_{ij} из (120) ортогональными к $2p_z$ -орбиталам.

Парные функции \hat{u}_{35} , \hat{u}_{45} для $2s2p$ -конфигурации можно получить с помощью метода конфигурационного взаимодействия, метода координаты r_{12} или какого-либо другого метода, используемого в связи с соотношением (86).

$$(1s^2 2s^2 2p^2)^3 P: {}^1D, {}^1S; C, N^+, O^{2+}, F^{3+}, Ne^{4+}$$

Большинство парных функций в этих ионах подобно парным функциям, обсуждавшимся для преды-

¹⁾ Глембоцкий, Кибартас и Ючис [100] рассмотрели «расширенный метод Хартри—Фока» также для двух конфигураций. Однако результаты их незначительно отличаются от результатов метода Хартри—Фока, в основе которого лежит функция $\phi_0(1s^2 2s^2 2p_z)$ и который дополнен с помощью метода конфигурационного взаимодействия. Результаты «расширенного метода Хартри—Фока» для трех конфигураций в Ve отличаются от результатов метода Хартри—Фока, дополненного с помощью метода конфигурационного взаимодействия, приблизительно на 0,03 эв.

дущего ряда. Теперь нединамическая часть функции u_{34} для 3P -состояния приводится к виду

$$\hat{u}_{34} \approx \gamma'' \{ \det(p_0 \alpha p_0 \beta) \}, \quad (126)$$

а $|e_{34}|$ уменьшается примерно до 0,5 эв [100]. Становятся ли теперь существенными динамические эффекты в функции \hat{u}_{34} , неясно (см. ниже).

Эмпирически полученная функция \hat{u}_{56} , т. е. $(p_1 \alpha p_{-1} \alpha)$ -корреляция в 3P -состоянии, составляет по грубой оценке 0,05 эв [79]. Любой из методов, обсуждаемых ниже для Ne, можно использовать для $2p^2$ -пар в 3P -, 1D - или 1S -состояниях.

$$\underline{(1s^2 2s^2 2p^3)^4 S: {}^2D, {}^2P; N, O^+, F^{2+}, Ne^{3+}}$$

Парные функции этого ряда аналогичны парным функциям предыдущего ряда. Эмпирически полученная $(2p)^3$ -корреляция [79] (см. фиг. 1) в азоте (4S) примерно равна

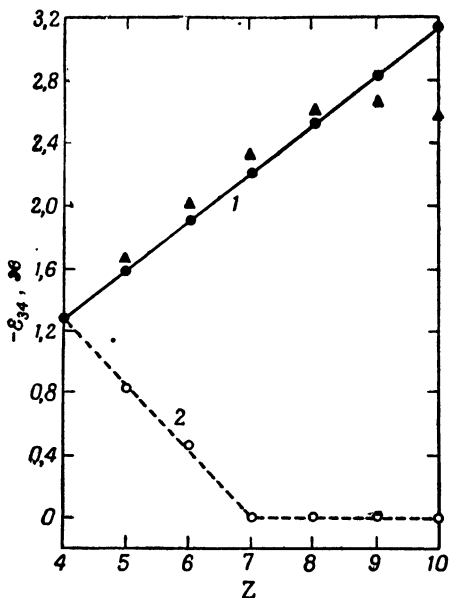
$$\epsilon_{56} + \epsilon_{67} + \epsilon_{75} \approx 0,1 \text{ эв.} \quad (127)$$

Эффект запрета для электронов в $2p$ -состоянии сводит к нулю для 4S -состояния нединамическую корреляцию функции \hat{u}_{34} предыдущего ряда. Эти части \hat{u}_{34} и ϵ_{34} равны нулю в атомах O, F и Ne, поскольку в них $2p_x$ -, $2p_y$ -, $2p_z$ -орбитали уже заняты.

Было найдено, что в ряду Be, ... корреляционная энергия ϵ_{34} линейно зависит от Z [41]. С другой стороны, выше было показано, что по мере добавления электронов, т. е. при переходе от Be к Ne, эту линейную зависимость функции ϵ_{34} больше ожидать нельзя. Однако недавние экспериментальные данные [79] все еще указывают на рост в этих атомах корреляционных энергий с увеличением Z . Это несоответствие означает, что либо экспериментальные результаты нуждаются в пересмотре; возможно в оценках релятивистских эффектов, либо же динамическая часть функции \hat{u}_{34} , которая была мала в Be, становится существенной по мере приближения к Ne (фиг. 4). Этот вопрос изучается Маккоем в лаборатории автора.

$(1s^2 2s^2 2p^6)^1 S$: F⁻, Ne, Na⁺, ...

Парные функции для внутренних оболочек и пары, ответственные за поляризацию остова, можно взять из предыдущего ряда. Для $(2p)^6$ -состояния



Фиг. 4. Влияние эффекта запрета $2p$ -электронов на корреляционную энергию $\epsilon_{34}(2s^2)$ -пары (см. § 24).

▲ — эмпирические $(2s^2)$ корреляционные энергии в атомах Be, B, C, N, F и Ne (на основе данных Клемента [79]). 1 — уменьшение энергии в ионах Be, B⁺, C²⁺, ..., Ne⁶⁺, обусловленное $2s^2-2p^2$ -смешиванием (почти вырождением) (по Линденбергу и Шулли [41]); 2 — часть ϵ_{34} близ вырождения в атомах от Be до Ne. Подмесь $2p^2$ к $2s^2$ уменьшается из-за эффекта запрета для электронов, уже занимающих $2p$ -орбитали.

необходимо ввести три новые парные функции, соответствующие $(p_x \alpha p_x \beta)$ -, $(p_x \alpha p_y \beta)$ - и $(p_x \alpha p_y \alpha)$ -конфигурациям. Их можно получить методом координаты r_{12} или методом конфигурационного взаимодействия, используя соотношение (86), но, по-видимому, более практичным здесь будет метод «незамкнутой оболочки» или метод «различных орбиталей для разных

спинов» [1]. Расчеты для Ne и других атомов из указанного ряда делаются в лаборатории автора.

Обсуждение, проведенное выше, показывает, что с помощью одиннадцати парных функций, шесть из которых существенны, можно построить весь первый ряд атомов и ионов [3, 8—11]. Многие из этих парных функций используются повторно и новые интеграции выполняются только для дополнительных эффектов запрета.

Зная функции u_{ij} , можно также подсчитать f_i и R' [выражение (82)], чтобы оценить ошибки, связанные с пренебрежением этих величин в нашей теории. Отметим, что метод координаты r_{12} годится лишь для нескольких пар. Нет твердых гарантий, что, используя его для всех пар, удастся получить лучшие результаты. Применение всего лишь нескольких r_{ij} в функции χ'_s упрощает [9—11] интегралы, нужные для вычисления R' , по сравнению с тем случаем, когда вводятся r_{ij} во все функции u_{ij} [22, 31, 60].

Было бы интересно проверить R' , например, для Ne, хотя это, по-видимому, не является больше решающим моментом, поскольку аддитивность, предсказанная теорией [выражение (85)], в настоящее время подтверждена на опыте [79].

Выражение (85) и проведенное выше обсуждение характерных пар дает некоторое обоснование для полуэмпирических теорий, применяемых в случае атомных спектров. Атомные остовы мало подвержены влияниям внешних электронов, и межоболочечную корреляцию можно просто учесть с помощью эмпирического потенциала остова. Выражение (85) имеет *тот же самый вид*, как сама хартри-фоковская часть энергии [см. (11) и (13)]. Таким образом, эмпирические параметры F и G [15] включают корреляцию.

§ 25. МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Процедура, описанная выше для атомов, применима также к небольшим молекулам, например к молекулам LiH, Li₂, N₂, HF, F₂ и т. д. Для них теория

основывается на молекулярных орбиталях хартри-фоковского самосогласованного поля [34, 35]; \hat{a}_{ij} — парные функции для молекулярных орбиталей. Однако внутренние оболочки свободных атомов можно использовать непосредственно после того, как сделано эквивалентное орбитальное преобразование, например, к $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ -части Li_2 (см. § 27). Эффекты «запрета» и «среды» для наиболее внутренних оболочек опять оказываются малыми. Так, например, ожидается, что эффекты остова для Li_2 отличаются от эффектов остовов для Li или Li^+ менее чем на 0,01 эв (см. в табл. 4 изменения при переходе от Li^+ к Li). Это означает, что изменениями в энергиях корреляции самих остовов можно спокойно пренебречь, если речь идет об энергиях связи молекул.

Если мы располагаем результатами метода Хартри — Фока, то E_{corr} и, следовательно, энергии связи можно легко оценить, используя выражение (85) для молекулы и для диссоциированных атомов. Рассматривая образование двухатомной молекулы из атомов А и В, полагая при этом $\epsilon_{ij} \approx 1 \div 1,5$ эв для дважды занятых пар и пренебрегая всем прочим, получаем

$$A + B = AB, \quad \Delta E_{\text{corr}} \approx \langle \epsilon_{ij} \rangle \Delta n,$$

где $\langle \epsilon_{ij} \rangle$ — средняя корреляционная энергия пары, а Δn — приращение числа дважды занятых пар при образовании молекулы. Например, на основании таких представлений имеем

$$2N(4S) = N_2, \quad \Delta E_{\text{corr}} \approx -3,9 \mp 0,6 \text{ эв};$$

$$2F(2P) = F_2, \quad \Delta E_{\text{corr}} \approx -1,3 \mp 0,2 \text{ эв}.$$

Стантон [101] обсудил полуэмпирические оценки такого рода.

Разделение валентных электронов в (85) и отсутствие «кошмара от внутренних оболочек» [102] при минимизации именно внешних $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ [выражение (86)] позволяет теперь рассмотреть более тяжелые системы, подобные Na_2 и BaO . Энергии связи и другие свойства даже таких молекул можно теперь рассчи-

тивать путем минимизации энергий $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ валентных электронов, причем эти энергии комбинируются с их хартри-фоковскими энергиями. Пробные функции следовало бы выбирать ортогональными к атомным хартри-фоковским орбиталам остова.

§ 26. π -ЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ

Многэлектронная теория подтверждает « π -электронное приближение» [13, 14], упоминавшееся в § 3. В выражении (85) отделены Σ - и Π -оболочки. Записывая хартри-фоковскую часть энергии [выражение (13)] и комбинируя ее с корреляционной частью, из соотношения (85) получаем

$$E''_s = \prod_{i=1}^N \langle i, h_i^0 \rangle + \sum_{i>j}^N (J_{ij} - K''_{ij} + \tilde{\epsilon}'_{ij}). \quad (128)$$

Выражение это имеет тот же вид, что и сама энергия $E_{\text{н.ф.}}$. Точное выражение для энергии (60) имело такой же вид. Заметим, что для оправдания отдельного рассмотрения оболочек величины $\tilde{\epsilon}_{ij}$ необходимо представить в расцепленном виде, как это сделано в (128) и (85). Вместе с тем, в точной энергии E [выражение (60)] парные энергии и \tilde{U}'_{ij} могли бы в принципе зависеть весьма сильно друг от друга и от \hat{f}_i и \tilde{U}_{ijk} и т. д. [ср. (20) и (76) или (77)].

Часть R , связывающая Σ - и Π -электроны в соотношении (82), будет малой по тем же причинам, что и в § 18, в частности из-за локализации отдельных оболочек. В то же время многэлектронные члены R' , возникающие из-за учета самих π -электронов, должны бы быть малы в основном из-за условия (87). Было бы интересно проверить значение величины R' , например, для бензола.

Как и в атомных спектрах, выражение (128) поясняет, почему полуэмпирические параметры π -электронной теории [14] имеют тенденцию включать в себя корреляцию. При определенных условиях («нулевое частичное перекрывание») оказывается возможным

разложить интегралы J_{ij} в хартри-фоковской части энергии [выражение (128)] на одно- и двухцентровые кулоновские интегралы. Большая разница между их неэмпирическими и полуэмпирическими значениями объясняется введением [16, 17] корреляции в $(2p_z)^2$ -состояние. Последнее оправдывается тем, что нулевое частичное перекрытие можно в равной мере хорошо провести для $\tilde{\epsilon}_{ij}$, сводя их к одно- и двухцентровым кулоновским корреляционным энергиям.

Для π -электронных спектров можно исходить, по крайней мере формально, из хартри-фоковских выражений, основанных на «средней энергии конфигурации» [40], учитывая ограничения, разобранные в § 6. Как указывают также результаты и для атомов, величины $\tilde{\epsilon}_{ij}$ Σ -остова, равно как потенциалы поляризации остова, не сильно меняются при взаимодействии с валентными электронами, и потому мы имеем дело лишь с Π -частью выражения (128).

Выражение (128) можно записать в виде [10]:

$$E_s'' = E_\Sigma + E_\Pi + \epsilon_{\sigma\pi}, \quad (129)$$

$$E_\Sigma = \sum_{i \geq 1}^{n_\sigma} \langle i, h_i^0 i \rangle + \sum_{i > j \geq 1}^{n_\sigma} (\bar{J}_{ij} + \tilde{\epsilon}'_{ij}), \quad (130)$$

$$E_\Pi = \sum_{k > n_\sigma}^{n_\pi} \langle k, h_k^0 k \rangle + \sum_{i > k \geq n_\sigma}^{n_\pi} (\bar{J}_{ki} + \tilde{\epsilon}'_{ki}), \quad (131)$$

$$\epsilon_{\sigma\pi} = \sum_{i \geq 1}^{n_\sigma} \sum_{k \geq n_\sigma}^{n_\pi} \tilde{\epsilon}'_{ik}, \quad (132)$$

где n_σ и n_π — числа σ - и π -электронов, E_Σ — энергия остова, включающая корреляционную энергию. Предполагается, что она не зависит от того, какие π -орбитали заняты; E_Π — энергия Π -оболочки в поле статического хартри-фоковского остова; $\epsilon_{\sigma\pi}$ — энергия межоболочечной корреляции. Ее можно добавить либо как небольшую поправку при использовании теории возмущений, либо оценить в адиабатическом

приближении [3], согласно выражению (120). Тогда

$$\epsilon_{\sigma\pi} \approx \sum_{k > n_{\sigma}}^{n_{\pi}} \langle k, V_p(x_k) k \rangle, \quad (133)$$

где k — π -молекулярные орбитали самосогласованного поля, а V_p — потенциал поляризации остова, который определяется лишь свойствами остова; V_p является одним и тем же независимо от того, на какое « k » он действует.

Формальное обоснование теории Хюккеля было дано Симпсоном [103].

Используя формулы (8), (16) и (86), энергию E_{Π} [выражение (131)], например, для этилена, можно записать в виде

$$E_{\Pi} \leq \tilde{E}_{\Pi} = E_{\Pi}^{\text{H.F.}} + \frac{2 \langle \mathcal{R}(kl), m_{kl} \hat{u}_{kl} \rangle + \langle \hat{u}_{kl}, (e_k + e_l + m_{kl}) \hat{u}_{kl} \rangle}{1 + \langle \hat{u}_{kl}, \hat{u}_{kl} \rangle}, \quad (134)$$

где k, l относятся к двум π -электронам. Однако для $(e_k + e_l + m_{kl})$ мы имеем [см. (12) и (17)]

$$V_k + V_l - \bar{S}_k - \bar{S}_l = V_{\text{core}}(x_k) + V_{\text{core}}(x_l), \quad (135)$$

т. е. имеем часть хартри-фоковского потенциала V_i , зависящую от „остова“. Далее запишем [10] функцию $\hat{\psi}_{kl}$ в виде

$$\hat{\psi}_{kl} \equiv \mathcal{R}(kl) + \hat{u}_{kl}.$$

Мы имеем

$$E_{\Pi} \leq \tilde{E}_{\Pi} = \frac{\langle \hat{\psi}_{kl}, (\mathcal{H}_k^{\text{core}} + \mathcal{H}_l^{\text{core}} + r_{kl}^{-1}) \hat{\psi}_{kl} \rangle}{\langle \hat{\psi}_{kl}, \hat{\psi}_{kl} \rangle}. \quad (136)$$

Это — π -часть, которую нужно минимизировать отдельно при условии $\langle \hat{u}_{kl}, i \rangle = 0$, чтобы получить $\hat{\psi}_{kl}$. Отметим, что

$$\mathcal{H}_k^{\text{core}} + \mathcal{H}_l^{\text{core}} + \frac{1}{r_{kl}} = \mathcal{H}_{\Pi} \quad (137)$$

и является „ π -электронным гамильтонианом“, который был ранее постулирован на интуитивной основе

[13, 14]. „Потенциалы поляризации остова“ V_p в (133) можно также включить в $\mathcal{H}_i^{\text{core}}$ [3].

В случае более чем двух π -электронов имеем

$$E_{\Pi} \leq \frac{\langle \hat{\Psi}_{\Pi}, \mathcal{H}_{\Pi} \hat{\Psi}_{\Pi} \rangle}{\langle \hat{\Psi}_{\Pi}, \hat{\Psi}_{\Pi} \rangle}, \quad (138)$$

$$\hat{\Psi}_{\Pi} = \mathcal{A} \{ (n_{\sigma} + 1)(n_{\sigma} + 2) \dots n_{\Pi} \} + \chi_{\Pi}, \quad (139)$$

$$\mathcal{H}_{\Pi} = \sum_{k > n_{\sigma}}^{n_{\pi}} \mathcal{H}_k^{\text{core}} + \sum_{k > l}^{n_{\pi}} \frac{1}{r_{kl}}. \quad (140)$$

Функция χ_{Π} дается в виде (77); однако она может также включать многоэлектронные корреляции \hat{U}_{ijk} , \hat{U}_{ijkl} , ..., как и точная функция χ [выражение (20 а)] (например, если мы имеем дело с молекулой почти «металлического» красителя).

§ 27. СВЯЗИ — ЛОКАЛИЗАЦИЯ, ОТДЕЛЬНЫЕ ПАРЫ, ИОННЫЕ ОСТОВЫ

Изложенная до сих пор теория основывалась на молекулярно-орбитальном описании, в котором использовались функции \hat{u}_{ij} для молекулярно-орбитальных пар, даже если мы имели дело с большими насыщенными молекулами с сильно локализованными электронами. В такой теории оболочки разделяются на внутренние и внешние. Однако для насыщенных молекул мы еще должны рассмотреть, каким образом возникают локализованные связи и отдельные пары, почему энергии связи совершенно не зависят от молекулярного окружения и какие силы действуют между связями. К счастью, нет необходимости заново начинать рассмотрение таких систем с помощью другой теории. Простое преобразование переводит молекулярные орбитали, на которых основывается многоэлектронная теория, в локализованные орбитали.

В этой задаче полная функция и полная энергия также имеют орбитальную и корреляционную части.

Орбитальная часть была получена Леннардом-Джонсом [42, 46, 47], показавшим, что в определителе ϕ_0 , построенном на хартри-фоковских молекулярных орбиталях самосогласованного поля, электроны уже локализованы относительно друг друга (например, в CH_4 , H_2O , Ne , ...), как упоминалось в § 7. Это распределение электронов относительно друг друга лучше всего описывать с помощью унитарного «эквивалентного» или «локализованного» орбитального преобразования t , которое не меняет ϕ_0 :

$$k = \sum_{v \geq 1}^N t_{kv} \eta_v, \quad (141a)$$

$$\eta_v = \sum_k^N \bar{t}_{vk} k, \quad (141b)$$

где $k = 1, 2, 3, \dots, N$ — хартри-фоковские молекулярные орбитали самосогласованного поля со спином, η_v — новые локализованные спин-орбитали, а $\{\bar{t}_{vk}\}$ — матрица, эрмитово сопряженная матрице t .

Отметим, что выражение (141b) в действительности содержит два независимых преобразования: одно для нечетных k , т. е. α -спин-орбиталей, а другое для четных k , т. е. β -спин-орбиталей.

Если взять

$$\phi_0 = \mathcal{A} \{1 \ 2 \ 3 \ \dots \ k \ \dots \ N\} = \mathcal{A} \{\eta_1 \eta_2 \ \dots \ \eta_v \ \dots \ \eta_N\}, \quad (142)$$

то E_0 [выражение (11)] и E_1 [выражение (13)] сохраняют свой вид

$$E_0 = \sum_{v \geq 1}^N \varepsilon_v, \quad (143)$$

$$E_1 = - \sum_{\rho > v} \{J_{\rho v} - K_{\rho v}''\}, \quad (144)$$

однако формула (12) больше не применима. Вместо нее имеем

$$e_v \eta_v = \sum_{\rho \neq v} \gamma_{v\rho} \eta_\rho, \quad (145)$$

$$e_v = h_v^0 + V_v - \varepsilon_v,$$

где $\gamma_{\nu\rho}$ — недиагональные хартри-фоковские орбитальные энергии, а ϵ_{ν} — диагональная орбитальная энергия; h_{ν}^0 и V_{ν} — те же самые величины, что и раньше [определяются формулами (4а) и (8), но x_i заменено на x_{ν}] ¹⁾.

В CH_4 эквивалентные C—H-орбитали [46—48] определяются при помощи условий симметрии. Для других молекул с меньшей симметрией, например для молекул H_2O , C_2H_6 и т. д. преобразование \mathbf{t} можно определить как преобразование, минимизирующее величины обменных членов [49, 50, 57] в (144), или же с помощью аналогичных критериев [51].

Локализованные орбитали были подробно изучены Поплом [43], Линнетом [44] и Холлом [50]. Совсем недавно Рюденберг и Эдмистон развили методику для их расчета, основанную на критерии «минимального обмена» [49, 50].

Холл [50] скоррелировал потенциалы ионизации углеводородов от этана до декана, полагая неизменными локализованные орбитали и энергии ϵ_{ν} и $\gamma_{\rho\nu}$.

Потенциалы ионизации в небольшой степени подвержены воздействию корреляции электронов («теорема Купмена» [1]). Однако корреляция весьма важна для теплот образования и конфигурационных изменений [2].

Харли, Леннард-Джонс и Попл [23] ввели корреляцию в локализованных группах с помощью подобранной для этого случая волновой функции

$$\mathcal{A} \{ \Lambda_A(\rho, \nu) \Lambda_B(\lambda, \tau) \dots \}, \quad (146)$$

и произвольного условия (1). Ограничения этого приближения [24—26] обсуждаются после формулы (1) в § 4 и в ряде работ [3, 10, 23, 27—31] (см. при-

¹⁾ Инвариантность всех операторов в $h_i^{\text{эфф}}$ при преобразовании \mathbf{t} очевидна, исключая, быть может, потенциал V_i , который зависит от орбиталей. Потенциал V_i [выражение (8)] можно выразить через матрицу плотности $\rho(x_i, x_j)$ Фока—Дирака [1]. Суммирование в $\rho(x_i, x_j)$ проводится по набору молекулярных орбиталей, которые образуют базис для определенных неприводимых представлений. Такая запись инвариантна при любом унитарном преобразовании [46, 47].

мечание 29 в работе [10]). Помимо остальных ограничений, выражение (146) не позволяет переходить от локальных свойств в основном состоянии к свойствам делокализованных электронов, например при рассмотрении электронных спектров.

К счастью, нет необходимости использовать различные теории для локализованных групп и для делокализованных электронов. Оба случая охватываются одной и той же «многоэлектронной теорией». Необходимо лишь выяснить, каким образом преобразуются [104] функции χ и E_{corr} при действии того же самого оператора t , который преобразует функцию ϕ_0 . Зная это, можно переходить от делокализованного описания к локализованному, и наоборот [12].

А. Преобразование точной энергии

Точная энергия определяется выражением (60) через молекулярные спин-орбитали i, j . Чтобы усмотреть, каким образом преобразуется корреляционная энергия, если преобразование, заданное (141а), применено к хартри-фоковским молекулярным орбиталам, подставим

$$\mathcal{R}(ij) = \sum_{\nu > \rho}^N t_{i\nu} t_{j\rho} \mathcal{R}(\eta_\nu \eta_\rho) \quad (147)$$

в выражение (60)

$$E_{\text{exact}} = E_{\text{H. F.}} + \sum_{i > j}^N \langle \mathcal{R}(ij), g_{ij} \hat{U}'_{ij} \rangle, \quad (60'a)$$

где

$$\langle \hat{U}'_{ij}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, i, j, \dots, N). \quad (60'b)$$

Меняя порядок суммирования и замечая, что оператор одинаков для всех электронов, получаем

$$E = E_{\text{H. F.}} + \sum_{\nu > \rho}^N \langle \mathcal{R}(\eta_\nu \eta_\rho), g_{\nu\rho} \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle, \quad (148)$$

$$\hat{\mu}_{\nu\rho} = \sum_{i > j}^N \bar{t}_{\nu i} \bar{t}_{\rho j} \hat{U}'_{ij}. \quad (149)$$

Кроме того, имеем

$$\langle \hat{\mu}_{\nu\rho}, k \rangle = 0, \quad (150)$$

где k — все еще молекулярные спин-орбитали, $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ — корреляционные волновые функции между локализованными спин-орбиталями. Они также локализованы. Данная функция $\hat{\mu}_{\nu\rho}$, если ν и ρ отличаются лишь своим спином, является корреляционной волновой функцией для этой связи, отдельной пары или пары внутренней оболочки, подобной ($1s^2$) в Li_2 . С другой стороны, если ν и ρ относятся к локализованным орбиталям с различными пространственными частями (межоболочечная корреляция), соответствующая функция $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ определяет вандерваальсово притяжение между локализованными орбиталями отдельных групп.

Когда в распоряжении имеются молекулярно-орбитальные парные функции \hat{U}_{ij} , скажем, в виде разложений по методу конфигурационного взаимодействия или в виде зависимости от r_{12} и т. д., формула (149) дает немедленно корреляции в локализованном описании. Например, формула (149) могла бы быть применена к результатам Несбета [48] для молекулы CH_4 (метод хартри-фоковских молекулярных орбиталей, дополненный методом конфигурационного взаимодействия). Тем самым можно было бы извлечь из этих результатов корреляционную энергию C—H-связи и «вандерваальсово притяжение» между двумя различными C—H-связями.

Выражение (149) показывает, что энергия $E_{\text{соед}}$ насыщенной молекулы в точности равна сумме корреляционных энергий связей, отдельных пар и ионного остова и внутримолекулярного вандерваальсова притяжения между этими группами. Результат этот точен настолько же, насколько справедливо само уравнение Шредингера, однако пока он чисто формальный. Точные функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}$, которые входят в выражение (148), сопоставляются с точной функцией χ [выражение (20)] таким же образом, как это было сделано для \hat{U}_{ij} [выражение (60)]; в принципе они могут зависеть от всех других членов функции χ .

Остаются следующие вопросы:

1) каким образом можно непосредственно получить функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ (поскольку это было бы более удобно, нежели сначала находить функции \hat{u}_{ij})?

2) Какие подразумеваются эффекты окружения в $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ и локализованных корреляционных энергиях?

$$\epsilon_{\nu\rho} \equiv \langle \mathcal{R}(\eta_\nu \eta_\rho), g_{\nu\rho} \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle. \quad (151)$$

Б. Преобразования приближенных выражений для энергии

Выражения для энергии, даваемые теорией возмущений и многоэлектронной теорией, имеют один и тот же вид (60').

Если учесть парную функцию первого порядка $\hat{u}_{ij}^{(1)}$, удовлетворяющую (70), то соотношение (69) даст нам следующее выражение для энергии с точностью до второго порядка:

$$E \approx E_{\text{н. ф.}} + E_2 = E_{\text{н. ф.}} + \sum_{i>j}^N \langle \mathcal{R}(ij), g_{ij} \hat{u}_{ij}^{(1)} \rangle. \quad (152a)$$

В многоэлектронной теории функция $\tilde{\epsilon}_{ij}$ переходит в ϵ_{ij} [выражение (101)], как только каждая из энергий $\tilde{\epsilon}'_{ij}$ [выражение (86)] минимизирована так, что пары «во всех порядках» удовлетворяют уравнению (100), при этом (85) вновь принимает вид

$$E_s'' = E_{\text{н. ф.}} + \sum_{i>j}^N \langle \mathcal{R}(ij), g_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle. \quad (153a)$$

Отметим, что выражения (60), (152a) и (153a) *выглядят* одинаково. Однако в каждом из них парная корреляционная функция \hat{u}_{ij} различна. Выражение (60) получено из точной функции χ , а в выражениях (152a) и (153a) подразумевается, что пары являются несвязанными между собой и соответствующие парные корреляционные функции не зависят явно от \hat{f}_i или от \hat{U}_{ijk} , \hat{U}_{ijkl} и т. д.

Так как формы этих выражений одинаковы, то преобразования (147) и (149) с равным основанием применимы к (152а) и (153а). Результирующие выражения подобны (148), но содержат теперь либо корреляционную функцию первого порядка $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$, либо «точные» (все порядки) парные корреляционные функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ «многоэлектронной теории». Имеем

$$E_2 = \sum_{\nu > \rho}^N \langle \mathcal{B}(\eta_\nu \eta_\rho), g_{\nu\rho} \hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)} \rangle \quad (152б)$$

и

$$E_s'' = E_{\text{н. ф.}} + \sum_{\nu > \rho}^N \langle \mathcal{B}(\eta_\nu \eta_\rho), g_{\nu\rho} \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle. \quad (153б)$$

Различие между $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ в выражении (153б) и $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$ в выражении (148) аналогично тому, которое имеет место между функцией \hat{u}_{ij} и функцией \hat{U}_{ij} , полученной из полной точной функции χ .

В. Преобразования вариационных энергий

Выражения (152а) и (153а) в предыдущем разделе справедливы только для таких парных корреляционных функций, которые удовлетворяют отвечающим им эффективным уравнениям Шредингера (70) или (100а). Чтобы получить парные корреляционные функции \hat{u}_{ij} в случае, когда исходят из молекулярных орбиталей, необходимо минимизировать вариационные выражения вида (86). Выражения (152б) и (153б) имеют силу лишь для оптимальных функций $\hat{\mu}_{\nu\rho}$. Чтобы найти их непосредственно, необходимо располагать вариационным принципом для каждого $\hat{\mu}_{\nu\rho}$.

Пригодность концепции «энергии связи» указывает на то, что, когда рассматривается большая молекула, гораздо легче получить непосредственно те или иные $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ для корреляций локализованного и вандерваальсова типа, чем получить вначале \hat{u}_{ij} . Это обстоятельство имеет большую практическую ценность. Чтобы рассчитать, к примеру, а priori энергию

S—H-связи, не нужно получать молекулярные орбитали, скажем, из рассмотрения всей молекулы, протеина или полностью проводить вначале расчеты по методу Хартри — Фока, дополненному методом конфигурационного взаимодействия.

Чтобы понять, каким образом $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ можно непосредственно подсчитать, обратимся вначале к теории возмущений. Вариационная форма для выражения (152а) [см. (63), (64) и (103)] имеет вид

$$E_{H.F.} + E_2 \leq E_{H.F.} + \tilde{E}_2, \quad (154а)$$

$$\tilde{E}_2 = \sum_{i>j}^N \tilde{e}_{ij}^{(2)}, \quad (154б)$$

$$e_{ij}^{(2)} \leq \tilde{e}_{ij}^{(2)} \equiv 2 \langle \mathcal{F}(ij), g_{ij} \tilde{u}_{ij}^{(1)} \rangle + \langle \tilde{u}_{ij}^{(1)}, (e_i + e_j) \tilde{u}_{ij}^{(1)} \rangle, \quad (154в)$$

$$\delta e_{ij}^{(2)} = 0, \quad \langle \delta \tilde{u}_{ij}^{(1)}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, i, j, \dots, N). \quad (154г)$$

Функции $\tilde{u}_{ij}^{(1)}$ являются пробными функциями для получения парных корреляционных функций первого порядка в молекулярном орбитальном описании. Они стремятся к $\tilde{u}_{ij}^{(1)}$, когда $\tilde{e}_{ij}^{(2)} \rightarrow e_{ij}^{(2)}$.

Первая сумма в E_2 — та же самая, что и в (152а); она преобразуется путем подстановки (147) и (149). Величина $e_i + e_j$ содержит [см. выражения (7) и (12) и примечание на стр. 116] одну и ту же часть для всех электронов:

$$(h_i^0 + V_i) + (h_j^0 + V_j).$$

Следовательно, обращение соотношения (149) дает

$$\begin{aligned} \sum_{i>j}^N \langle \tilde{u}_{ij}^{(1)}, (h_i^{\text{эфф}} + h_j^{\text{эфф}}) \tilde{u}_{ij}^{(1)} \rangle &= \\ &= \sum_{\nu>\rho}^N \langle \tilde{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}, (h_\nu^{\text{эфф}} + h_\rho^{\text{эфф}}) \tilde{\mu}_{\nu\rho}^{(1)} \rangle. \end{aligned} \quad (155)$$

Отметим, что изменено лишь обозначение переменных суммирования в $h_i^{\text{эфф}}$. Во всех других отноше-

ниях величины $h_i^{\text{эфф}}$ и $h_v^{\text{эфф}}$ совершенно аналогичны; они обе включают в себя потенциал V_i всей молекулы, определяемый формулой (8) с заменой спин-орбиталей молекулярными орбиталями.

Величина $e_i + e_j$ содержит часть энергии ($\epsilon_i + \epsilon_j$), которую можно вычислить при помощи молекулярных орбиталей; она различается для каждой пары орбиталей; так, используя преобразование (149) дважды (и слева и справа), получаем

$$\begin{aligned} & \sum_{i>j}^N \langle \hat{u}_{ij}, (\epsilon_i + \epsilon_j) \hat{u}_{ij} \rangle = \\ & = \sum_{v>\rho}^N \sum_{\sigma>\tau}^N \langle \hat{\mu}_{v\rho}, \left\{ \sum_{i>j}^N \bar{t}_{vi} \bar{t}_{\rho j} (\epsilon_i + \epsilon_j) t_{i\sigma} t_{j\tau} \right\} \hat{\mu}_{\sigma\tau} \rangle. \end{aligned} \quad (156)$$

Тильда над u и μ для простоты опущена. В итоге выражение (154) дает

$$\tilde{E}_2 = \sum_{v>\rho}^N \tilde{\epsilon}_{v\rho}^{(2)} + \Delta^{(2)}, \quad (157a)$$

$$\tilde{\epsilon}_{v\rho}^{(2)} = 2 \langle \mathcal{F}(\eta_v, \eta_\rho), g_{v\rho} \tilde{u}_{v\rho}^{(1)} \rangle + \langle \tilde{\mu}_{v\rho}^{(1)}, (e_v + e_\rho) \tilde{\mu}_{v\rho}^{(1)} \rangle, \quad (157b)$$

$$\Delta^{(2)} = \sum_{\substack{v>\rho \\ v, \rho \neq \sigma, \tau}}^N \sum_{\sigma>\tau}^N (\gamma_{v\sigma} + \gamma_{\rho\tau}) \langle \tilde{\mu}_{v\rho}^{(1)}, \tilde{\mu}_{\sigma\tau}^{(1)} \rangle. \quad (157b)$$

В выражении (156) мы использовали

$$\bar{t}\bar{t} = \mathbf{I} \quad (158a)$$

и [47]

$$t\bar{t} = \gamma, \quad (158b)$$

где ϵ — матрица орбитальных энергий, вычисляемых при помощи молекулярных орбиталей, а γ — матрица орбитальных энергий локализованных состояний [см. (143) и (145)]. В выражении (157b)

$$\gamma_{vv} = \epsilon_v. \quad (158b)$$

Теперь в соответствии с методикой вариационного приближения, использующего теорию возмущений, необходимо было бы минимизировать каждую

функцию $\tilde{\epsilon}_{\nu\rho}^{(2)}$, взяв пробные функции $\tilde{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$ и потребовав, чтобы

$$\langle \tilde{\mu}_{\nu\mu}^{(1)}, k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (157\text{г})$$

где k — все еще полные молекулярные орбитали. Эта процедура и эффекты окружения, которые внесены орбиталями k и полной хартри-фоковской функцией ϕ_0 в потенциалы V_ν в (157б), будут обсуждаться в следующем разделе.

Члены $\Delta^{(2)}$ легко оцениваются. Они намного меньше, чем член $\sum_{\nu>\rho} \epsilon_{\nu\rho}^{(2)}$, так что применимо вариационное приближение с использованием теории возмущений (см. § 14). Те же самые величины $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$, которые найдены из (157б), можно использовать, чтобы подсчитать $\Delta^{(2)}$.

Холл [50] получил эмпирические значения для недиагональных хартри-фоковских энергий $\gamma_{\nu\rho}$ от углеводородов метана до декана. Применяя выражение (149) к несбетовой [48] функции для CH_4 , представляющей собой хартри-фоковскую молекулярную орбиталь, исправленную с помощью метода конфигурационного взаимодействия, получаем [105] грубую оценку для $\langle \hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)} \hat{\mu}_{\sigma\tau}^{(1)} \rangle$. При $\gamma_{\nu\nu} = -13,75$ величина $\gamma_{\rho\nu} = -1,75$ эв; в результате для метана получаем

$$\Delta^{(2)} \approx +0,1 \text{ эв}, \quad (158\text{г})$$

а для полной корреляционной энергии мы имели

$$\sum_{\nu>\rho}^N \tilde{\epsilon}_{\nu\rho}^{(2)} \approx -7 \text{ эв}.$$

Величина -7 эв является эмпирической оценкой для полной корреляционной энергии CH_4 ; она *не равна* величине, полученной Несбетом [48] и составляющей $1,95$ эв.

Если ограничиваться E_2 , то функцию $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ можно аппроксимировать функцией $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$, полученной минимизацией (157б),

Рассмотрим теперь *полные верхние пределы*, даваемые для E волновыми функциями вида (69а) и (76). Энергия [выражение (65)], полученная с помощью χ_1 , содержит E_3 . Выражение (65), записанное более детально, имеет *ту же самую форму*, что и E_s [соотношение (78)], однако оно содержит функции $\hat{u}_{ij}^{(1)}$, полученные минимизацией меньшей доли от $\hat{\epsilon}_{ij}$ [выражение (154в)]. Далее, сравнение (65), (154в) и (78) показывает, что E_3 включает поправки третьего порядка к парным функциям, а также трехэлектронные члены

$$E_3 = \sum_{i>j}^N \langle \hat{u}_{ij}^{(1)}, m_{ij} \hat{u}_{ij}^{(1)} \rangle + R^{(3)}, \quad (159)$$

где $R^{(3)}$ определяется формулами (79)–(81), однако там вместо функций \hat{u}_{ij} надо подставить $\hat{u}_{ij}^{(1)}$.

Полная функция χ_1 не меняется при преобразовании к локализованным орбиталям [выражение (141)], поскольку величины, входящие в (64), все еще инвариантны при таком преобразовании. Таким образом, значения E_2 и E_3 по отдельности остаются неизменными. С другой стороны, ожидается возрастание вклада пар в E_3 до сравнения с трехэлектронными корреляциями $R^{(3)}$ [10]. Локализованные пары (которые, однако, не обязательно совпадают с вандерваальсовыми членами) должны быть в большей мере расцепленными (независимыми друг от друга) по сравнению с тем, что имело место для парных корреляционных функций, основанных на молекулярных орбиталях. Тот же аргумент [10] применяют к E_s и E'_s [выражение (82)]. Из этого следует, что лучшая энергия и волновая функция должны бы получаться путем минимизации большей части энергии, содержащей вариационные энергии локализованных пар во «всех порядках» (т. е. включая $(\hat{\mu}_{\nu\rho}, m_{\nu\rho} \hat{\mu}_{\nu\rho})$), а не до второго порядка, как в (157б). Полученные в результате этого функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ должны бы были дать меньшие значения для остаточных членов в R .

Подробности таких преобразований, применяемых в полной форме (82), пока еще в стадии изучения [105]. По аналогии с (86) и из рассмотрения влияний окружения на связь, влияния ионных остовов и т. д. можно предположить, что вариационное выражение для локализованных пар во «всех порядках» дается приведенным ниже выражением (162). В любом случае может оказаться достаточным учет только E_2 , так что можно работать с выражением (157).

Г. Влияние молекулярного окружения на связь

Экспериментальные энергии связи мало меняются от молекулы к молекуле, например в насыщенных углеводородах эти изменения лежат в пределах 0,01 эв [2]. Возникает вопрос о том, совместимы ли эффекты молекулярного окружения, подразумеваемые в данных выше выражениях с такого рода постоянством энергий связи.

Проблему молекулярного окружения можно подразделить на части: молекулярное окружение в хартри-фоковском приближении и корреляционная часть.

Локализованные орбитали из (145) подвержены действию потенциала всего хартри-фоковского «фона» V_v , т. е. потенциала молекулы; кроме того, на них оказывает влияние принцип исключения, приводящий к тому, что они выбираются ортогональными ко всем другим η_v , а также приводящий к обменным членам. Потенциал V_v , включающий притяжения ядер, вызывает поляризацию определенных групп у отрицательных ионов. Обмен и ортогональность приводят к несвязывающим отталкиваниям [106, 107]. И эти два последних эффекта и потенциал V_v вследствие экранировки ядер имеют малый радиус действия. Таким образом, на орбитали η_v в основном воздействует их непосредственное окружение. Эта орбитальная часть проблемы была исследована [42—44, 49, 50], хотя, по-видимому, необходимо провести еще значительную работу, чтобы рассмотреть, каким образом локализованы η_v и насколько они постоянны.

Корреляционная часть функции связи, назовем ее $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$ (ν и ρ имеют те же самые пространственные части), также подвержена действию полного молекулярного хартри-фоковского «фона» ϕ_0 , хотя $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ в (157б) являются почти несвязанными друг с другом.

Как и в случае атома (см. § 24), влияние окружения на $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$ через ϕ_0 проявляется двойным образом:

1. Потенциал V_ν , входящий в формулы

$$e_\nu \equiv \left(-\frac{1}{2} \nabla_\nu^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{I\nu}} \right) + V_\nu - \varepsilon_\nu, \quad (12')$$

$$V_\nu(x_\nu) = \sum_{k \geq 1}^N \langle k, g_{k\nu} (1 - P_{k\nu}) k \rangle_{x_k} = \sum_k \bar{S}_k(\nu), \quad (8')$$

включает в себя кулоновский и обменный потенциалы всех k молекулярных орбиталей. Однако, применяя (141а), потенциал V_ν можно записать через кулоновский и обменный потенциалы для η_ν . Далее видно, что действие $Z/r_{I\nu}$, например С—Н-связи ($\eta_\tau \alpha \eta_\tau \beta$) в этане, экранировано кулоновской частью потенциала $S_\tau(\nu)$ этой связи. Этот экранированный потенциал обращается в нуль на расстоянии до С—Н-связей других метильных групп. Несомненно, С—Н-связь весьма слабо экранирована С—С электронами от заряда своего собственного атома углерода; однако в § 24 мы упоминали, насколько нечувствительны «динамические» корреляции к изменениям заряда ядра. Судя по He, Li⁺, Be²⁺ (см. табл. 4) и значениям корреляции H₂ [1], следует ожидать, что влияние этих эффектов окружения ($V_\nu - Z/r$)-типа, скажем, на С—Н-связь будет не больше 0,01 эв, т. е. в пределах точности экспериментальных энергий связи.

2. Функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ ортогональны к полным молекулярным орбиталам k [выражение (157г)]. Согласно (141а), это ведет к следующим результатам:

$$\langle \hat{\mu}_{\nu\rho}, \eta_\tau \rangle = 0, \quad (\eta_\tau = \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_\nu, \dots, \eta_\rho, \dots, \eta_N). \quad (160)$$

Таким образом, как и парная корреляционная функция (§ 10), функция $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ ортогональна не только к своим собственным η_ν , η_ρ (аналогично влиянию \hat{f}_i), но также ко всем другим функциям η_σ ($\sigma \neq \nu, \rho$). Последний «эффект запрета» теперь представляет другой тип влияния окружения. Можно ожидать, что влияние его на С—Н-связи меньше 0,01 эв. Даже в атоме лития (см. табл. 4), где электроны расположены концентрически и, следовательно, сильнее запрет, 2s-ортогональность изменяет ϵ_{12} для Li^+ лишь примерно на 0,004 эв. Случай остова Li_2 с $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$ -конфигурацией (см. § 25) аналогичен. Соотношения (141б) переводят эту конфигурацию в $(1s_a)^2(1s_b)^2$, как в случае He—He, рассмотренном ниже. Энергии $\epsilon_{\nu\rho}$ этих локализованных остовов должны быть подобны ϵ_{12} для Li^+ (—1,18 эв) [1] и располагаться, вероятно, внутри интервала 0,01 ÷ 0,02 эв.

Из этих рассмотрений, по-видимому, следует, что влияние окружения во всяком случае, пока речь идет о корреляционной части, находится в пределах точности экспериментальных энергий связи. Корреляционные энергии отдельных пар и ионных остовов также, по-видимому, не меняются в пределах указанной выше точности ($\sim 0,01 \div 0,02$ эв).

Д. Расчет энергии связей

Так как эффекты окружения весьма малы, корреляционные энергии связей или отдельных пар можно подсчитать порознь, как это делалось, например, для молекулы H_2 .

При расчетах с точностью до второго порядка минимизируем (157б), однако в выражении для e_ν заменяем $\sum_I Z_I/r_{I\nu}$ и V_ν соответствующими частями из этой связи. Таким образом, вместо (157г) можно написать

$$\langle \tilde{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}, \eta_\tau \rangle = 0 \quad (\tau = \nu, \rho), \quad (161)$$

где ν и ρ различаются лишь своими спинами.

По аналогии с уравнением (86) можно предположить, что во всех порядках

$$\varepsilon'_{\nu\rho} \leq \tilde{\varepsilon}'_{\nu\rho} \approx 2 \langle \mathcal{S}(\eta_\nu \eta_\rho), g_{\nu\rho} \tilde{\mu}_{\nu\rho} \rangle + \langle \tilde{\mu}_{\nu\rho}, (e_\nu + e_\rho + m_{\nu\rho}) \tilde{\mu}_{\nu\rho} \rangle, \quad (162)$$

где функция $\tilde{S}_{\nu\rho}$ в $m_{\nu\rho}$ включает в себя лишь потенциалы, вычисленные с помощью η_ν и η_ρ . Однако, чтобы подтвердить это выражение, если не удовлетворится (157б), которое сейчас представляется достаточно обоснованным, необходимо дальнейшее исследование.

Пробные функции $\tilde{\mu}_{\rho\nu}$ могут зависеть от координат r_{12} аналогично функции Джеймса — Кулиджа [108, 92] для H_2 . При использовании таких функций часть $\mathcal{S}(\eta_\nu \eta_\rho)$ расщепляется вначале в соответствии с (104) — (106).

Чтобы рассчитать а priori энергию связи, необходимо обратиться к хартри-фоковской части именно этой связи. Метод Хартри — Фока для локализованных групп находится пока еще в стадии развития [52, 53].

Как следует из (12), (143) и (144), вариационная форма $E_{H.F.}$ имеет вид

$$E_{H.F.} \leq \tilde{E}_{H.F.} \equiv \sum_{\nu=1}^N \langle \tilde{\eta}_\nu, h_\nu^0 \tilde{\eta}_\nu \rangle + \sum_{\nu > \rho}^N \langle \mathcal{S}(\tilde{\eta}_\nu \tilde{\eta}_\rho), g_{\nu\rho} \mathcal{S}(\tilde{\eta}_\nu \tilde{\eta}_\rho) \rangle, \quad (163)$$

а пробные орбитали $\tilde{\eta}_\nu$ подчинены следующему требованию:

$$\langle \tilde{\eta}_\nu, \tilde{\eta}_\rho \rangle = \delta_{\nu\rho}. \quad (164)$$

Снова комбинируя члены экранировки и пренебрегая взаимодействиями между группами, получаем

$$\tilde{E}_{H.F.} \approx \sum_{\beta}^{N/2} \langle \mathcal{S}(\tilde{\eta}_\beta \tilde{\eta}_{\beta'}), (h_\beta^0 + h_{\beta'}^0 + g_{\beta\beta'}) \mathcal{S}(\tilde{\eta}_\beta \tilde{\eta}_{\beta'}) \rangle, \quad (165)$$

где β и β' отличаются лишь спинами, h_β^0 и $h_{\beta'}^0$ — оставшиеся части $h_i^{\text{эфф}}$ именно для этой связи. Вероятно, можно рассмотреть хартри-фоковскую проблему двухцентровой связи при помощи минимизации отдельной пары в (165), сохраняя ортогональность функции $\tilde{\eta}_\beta$ к внутренним оболочкам и выбирая для C—H потенциал остова h^0 углеродного иона. Этот потенциал затем можно улучшить, используя функцию \bar{S}_v из, скажем, связанной орбитали C—C (например в C_2H_6); или же для расчета C—C-связи в C_2H_6 , C_3H_8 и т. д. можно взять C—H часть из CH_4 . Необходимо рассмотреть, насколько практически выполнимы и хорошо определены подобные действия. Здесь они упомянуты лишь как возможные.

Если (165) является работающей формулой, то ее можно скомбинировать с корреляционной частью и получить

$$E_{\text{bond}} < \frac{\langle \psi_{\beta\beta'}, (h_\beta^0 + h_{\beta'}^0 + \varepsilon_{\beta\beta'}) \psi_{\beta\beta'} \rangle}{\langle \psi_{\beta\beta'}, \psi_{\beta\beta'} \rangle}, \quad (166)$$

причем

$$\psi_{\beta\beta'} = \mathcal{R}(\eta_\beta \eta_{\beta'}) + \hat{\mu}_{\beta\beta'}, \quad \langle \hat{\mu}_{\beta\beta'}, \eta_\beta \rangle = 0.$$

Хотя в настоящее время мы располагаем теорией корреляционной части, для самих расчетов полной энергии связи из выражений вида (166) требуется дальнейшее развитие молекулярной (локализованной) теории Хартри — Фока.

§ 28. ВАНДЕРВААЛЬСОВЫ ПРИТЯЖЕНИЯ

Общепринято рассматривать вопрос о вандерваальсовых притяжениях между двумя атомами, например $He \dots He$, с помощью теории Гайтлера — Лондона. Притяжение при минимальном расстоянии между атомами отчасти обусловлено *искажением* гайтлер-лондоновских атомных орбиталей (эффектом «орбитальной средней поляризации») [3], а при больших межъядерных расстояниях r оно возникает в основном из-за одновременных возбуждений в обоих

атомах (т. е. из-за обычных лондоновских дисперсионных сил). Эти два эффекта сравнивались [109] для H_2 в триплетном состоянии при различных значениях r .

Эффект искажения для системы взаимодействующих атомов автоматически учитывается в хартри-фокских расчетах, основывающихся на молекулярных орбиталях самосогласованного поля. Расчет Ранзила [110] с помощью «наилучшим образом ограниченных» хартри-фокских молекулярных орбиталей самосогласованного поля хорошо передавал взаимодействие $He \dots He$, если межатомное расстояние бралось равным приблизительно r_e (т. е. было минимальным), однако он приводил к слишком малому притяжению для r/r_e больших, чем примерно $1,2^1$). Притяжение при больших r является «межоболочечным» корреляционным эффектом. Этот эффект до сих пор рассматривали с помощью теории лондоновских дисперсионных сил. Его считали ответственным за несвязывающие притяжения между различными частями насыщенной молекулы для того, чтобы получить теплоты образования и изомеризации [2].

Теория Лондона использует второй порядок теории возмущений в ее обычном (рэлей-шредингеровском) варианте, т. е. в виде бесконечной суммы по полному базисному набору. Этот набор для системы из двух взаимодействующих молекул a и b состоит из всех произведений $\psi_a^k \psi_b^l$ собственных функций для систем a и b по отдельности. Таким образом, в теории Лондона предполагается не только отсутствие перекрывания между основными состояниями атомов, но также и отсутствие перекрывания между любыми виртуальными атомными возбужденными состояниями [3].

Рассмотрим, например, два атома водорода, имеющие одинаковые спины и расположенные на расстоя-

¹) Однако оказалось, что этот расчет дал случайные результаты; возможно, что использование только одного метода Хартри—Фока не приведет к минимуму потенциала. Более точные хартри-фокские расчеты выполняются в настоящее время Рутаном и сотр. в Чикагском университете.

нии $3A$ [12]. При таком разделении атомов перекрывание между орбиталями основных $(1s_a)$ $(1s_b)$ -состояний фактически пренебрежимо мало. Однако боровский радиус состояния пропорционален n^2 , так что даже следующее виртуальное возбужденное $(2p_z)_a(2p_z)_b$ -состояние, которое должно бы давать вклад в лондоновские силы, обнаруживает большое перекрывание. Следовательно, непосредственное рассмотрение не подтверждает применимость лондонской формулы даже для вполне разумных межъядерных расстояний r . Таким образом, использование этой формулы применительно к внутренним оболочкам молекулы также требует подтверждения [3, 104].

Экспериментальное значение коэффициента при члене с r^{-6} меньше (более отрицательно) [2], чем его лондоновское значение на множитель 2,2 для Ne, Ar, Kr и Xe, но оно отличается лишь на множитель 1,2 для Ne и 1,09 для H_2 . Донаф и Питцер [2] приписали это корреляциям более высокого порядка, нежели второй, которые становятся существенными в больших атомах (см. ниже).

Мак Вини [30] распространил применение групповых функций [выражение (146)] на межмолекулярные силы, добавляя к волновым функциям, рассчитанным во втором порядке, набор многоэлектронных функций Λ_A^K , Λ_B^L для каждого атома A и B соответственно. Функции, отвечающие атому A, предполагались ортогональными в смысле уравнения (1) не только друг к другу, но также и к функциям, отвечающим атому B. Нет рецептов для получения этих функций. Таким образом, слишком жесткое требование (1) относительно ортогональности между группами функций A и B эквивалентно [3] постулату отсутствия перекрывания в теории Лондона. Эти ограничения изучались применительно к взаимодействию He...He [29].

Многоэлектронная теория [3, 104] дает вандерваальсовы притяжения для всех r , как для межмолекулярных, так и для внутримолекулярных случаев, без предположений относительно перекрывания. Нет необходимости различать исходные приближения или же строить различные теории: одну для больших r ,

другую для r , близких r_e . Многоэлектронная теория хорошо покрывает трудную [111] промежуточную область.

А. Внутримолекулярные притяжения

Члены $\epsilon_{\nu\rho}$ и $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ с ν и ρ , относящимися к пространственно различным локализованным спин-орбиталям, существенны для межгрупповых корреляций. Они описывают обобщенные притяжения Лондона — ван дер Ваальса. Однако $\hat{\mu}_{\nu\rho}$ представлено в замкнутом виде, не разложенном по атомным базисным наборам.

Соотношения (148) и (149) определяют вандерваальсовы притяжения между локализованными группами при использовании любой функции $\phi_0 + \chi$ (такой, как хартри-фоковская, или из метода конфигурационного взаимодействия) в молекулярно-орбитальном описании. На этом пути, т. е. при переходе к локализованному описанию, можно получить, например, корреляционную энергию между двумя C—H-связями в CH_4 .

Членов второго порядка E_2 [выражение (152б)] оказывается достаточно, чтобы рассчитать, скажем, энергию изомеризации с притяжениями между связями, например (C—H), (C—H) и т. д. Каждая группа имеет всего несколько электронов, как в случае взаимодействия $\text{He} \dots \text{He}$, и поправки высших порядков, упоминавшиеся выше [2], например, для $\text{Ne} \dots \text{Ne}$ здесь не нужны. Использование лондоновских сил в углеводородах [2] можно обосновать [3] с помощью выражения (152б) по крайней мере до того, как мы коснемся проблемы перекрывания базисных функций и эффектов запрета.

Вандерваальсовы члены можно получить отдельно без проведения расчета для полной молекулы. Межгрупповые пары нужно было бы минимизировать в (157б), используя пробные функции $\tilde{\mu}_{\nu\rho}$. Связь между различными $\hat{\mu}_{\nu\rho}$, которые нужны, чтобы функ-

ция χ обладала соответствующей симметрией (как обсуждалось для атомов в § 23), нуждается в дальнейшем исследовании [105].

Индивидуальные молекулярно-орбитальные парные корреляции ϵ_{ij} можно сопоставить с локализованными корреляциями $\epsilon_{\nu\rho}$, прямо применяя выражение (149). Этим можно обосновать полуэмпирический метод, с помощью которого из легко оцениваемых локализованных корреляций получают молекулярно-орбитальные парные корреляции. Подобный метод может оказаться полезным в расчете ультрафиолетовых спектральных распределений, основанном на простой теории молекулярных орбиталей, и дать оценки сдвигов, обусловленных корреляциями. Было бы практически интересно рассмотреть $n - \pi^*$ -переходы.

Б. Межмолекулярные притяжения

При рассмотрении межмолекулярных сил системы взаимодействующих молекул многоэлектронная теория вновь исходит из хартри-фоковских молекулярных орбиталей самосогласованного поля. В He...He [110] хартри-фоковская часть объясняет постепенное искажение атомных орбиталей $1s_a^\alpha$, $1s_a^\beta$, $1s_b^\alpha$, $1s_b^\beta$ и замену их эквивалентными орбиталями (η_1 , η_2 , η_3 , η_4) при меньших r . Ранзиловские [110] хартри-фоковские функции ϕ_0 , будучи преобразованы [57] к различным r , позволяют получить эти орбитали. Поведение молекулы N_2 вплоть до диссоциации Несбет рассмотрел с помощью метода Хартри — Фока, непосредственно используя в нем эквивалентные орбитали [5].

То же самое преобразование к эквивалентным орбиталям, которое применимо к функции ϕ_0 , пригодно также для корреляционных частей [выражения (77) и (153a)] волновой функции и энергии и приводит к обобщенным лондон-вандерваальсовым членам при всех r . Последние являются теми парными функциями в (152б), которые имеют две локализованные орбитали η_ν и η_ρ с пространственными частями,

относящимися к двум различным молекулам. Обозначая сумму всех таких межмолекулярных пар через E_2^ω , имеем

$$E_2^\omega = \sum_{v > 1}^{n_a} \sum_{\rho > n_a}^N \langle \mathcal{R}(\eta_v \eta_\rho), g_{v\rho} \hat{\mu}_{v\rho}^{(1)} \rangle, \quad (167)$$

где ω означает межмолекулярную вандерваальсову часть; атом А содержит n_a электронов, а атом В — n_b , причем $n_a + n_b = N$, так что в выражении (167) имеется $n_a n_b$ членов. Даже на малых расстояниях r мы можем говорить об индивидуальных «молекулах» или «атомах», если будем рассматривать локализованные орбитали как искаженные формы орбиталей отдельных атомов или молекул.

В молекулярно-орбитальном парном описании внутриатомные корреляции не отделены от межатомных корреляций. Следовательно, при расчетах по методу Хартри — Фока, дополненному методом конфигурационного взаимодействия, или при расчетах \hat{u}_{ij} большая часть усилий тратится на получение больших внутриатомных корреляций¹⁾. При описании с помощью эквивалентных орбиталей рассматриваются как раз межатомные пары [выражение (167)] с применением (157б) [E_2^ω мало по сравнению с полной величиной E_2 и поэтому необходимо рассчитать также $\Delta^{(2)}$ [выражение (157в)]. Внутриатомные корреляции (как в He) не чувствительны к детальному виду атомных орбиталей и потенциалам V_i . Следовательно, даже при меньших r атомные орбитали искажаются в орбитали η . Полагают, что они сократят чисто атомные вклады для $r = \infty$.

Межатомные парные функции в (167), отвечающие парам с одинаковыми спинами, можно иногда

¹⁾ Это было обнаружено Моффитом [112] и привело его к теории «атомов в молекулах». Он пытался получить даже корреляции валентных оболочек свободных атомов. Поскольку валентные электроны в молекуле не сохраняют свой атомный характер, идея эмпирических внутриатомных корреляционных поправок должным образом применяется лишь к внутренним оболочкам (см. также § 25).

связать с определенной одной или несколькими парными функциями \hat{u}_{ij} . Например, в He...He

$$\hat{u}_{13} = -\hat{\mu}_{13} \quad (168a)$$

соответственно

$$\mathcal{R}(1\sigma_g\alpha 1\sigma_g\alpha) = -\mathcal{R}(1s_a\alpha 1s_b\alpha) \quad (168b)$$

($\eta \rightarrow 1s$, когда $R \rightarrow \infty$). Это обусловлено тем, что в выражении (141) α спин-орбитали преобразуются независимо от β спин-орбиталей. Особенно прост He...He случай, в котором не будет внутриатомных пар $\alpha\alpha$. Расчет функций ϵ_{13} и ϵ_{24} в таком случае совпадает с расчетом корреляционной энергии H_2 в ${}^3\Sigma$ -состоянии [109]. При больших r , пренебрегая разницей между $\alpha\alpha$ и $\alpha\beta$ парами, имеем

$$E_2^0 \approx 4\epsilon_{13}. \quad (169)$$

Использование \hat{u}_{ij} исключает проблему перекрывания.

Уже применение E_2^0 дает вандерваальсовы притяжения He...He или же $H_2...H_2$ с достаточной точностью. Это можно показать, сравнивая результаты, полученные с помощью лондоновской формы ($r \rightarrow \infty$) E_2^0 и экспериментальных данных [2]. Однако для больших атомов (Ne, Ar, Kr...) использование только E_2^0 приводит [2] к ошибочному множителю порядка 2,2. Чтобы объяснить множитель 2, мы рассмотрим ниже отношения между результатами многоэлектронной теории и результатами Донафа и Питцера [2]. Это покажет также, каким образом можно подсчитать поправки при всех r , не обращаясь к аппроксимациям лондоновского типа [2].

Ошибки, по-видимому, возникают не из-за каких-либо поправок, которые обычно появляются для каждого парного члена $\epsilon_{\nu\rho}$ в (167) подобно поправкам от непрерывного спектра к формуле Лондона. Они были бы в таком случае пропорциональны $n_a \times n_b$ и давали бы аналогичные поправочные множители как для He и H_2 , так и для Ne, Ar и т. д.

Полная энергия, даваемая многоэлектронной теорией, включает корреляции R [соотношения (78)].—

(80)]. Эти многоэлектронные корреляции пренебрежимо малы по сравнению с полной энергией атома E_{corr} или с энергией связи стабильной молекулы (см. § 18). С другой стороны, корреляционная энергия (167) *между* двумя несвязанными атомами весьма мала, чтобы стать основой нашего подхода. Лондоновское притяжение между двумя атомами неона [2], расположенными на расстоянии $4,0 \text{ \AA}$ ($r_e = 3,08 \text{ \AA}$), равно всего лишь $-1,3 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$ по сравнению с $E_{\text{corr}} \approx -11 \text{ эв}$ отдельного атома неона [1]. В таком случае члены R могли бы оказаться сравнимыми с E_2^0 . Следовательно, рассмотрение этих многоэлектронных членов R становится особенно существенным в связи с межмолекулярными силами.

Предположим¹⁾, что, используя соотношения (141) и (145), мы преобразовали (69а):

$$\chi_1 \approx \sum_{\nu > \rho}^{N=n_a+n_b} \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2}} \left\{ (\eta_1 \eta_2 \dots \eta_N) \frac{\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}}{(\eta_\nu \eta_\rho)} \right\}; \quad (170)$$

аналогичные результаты получим и для χ_s и χ'_s [выражения (76) и (77)]. В таком случае энергию можно вновь оценить при помощи диаграмм, как это делалось в § 18 с применением молекулярных орбиталей. За исключением $\Delta^{(2)}$ [выражение (157в)], формула для энергии обычно имеет тот же вид, что и (159) и (79)–(81), но в ней i, j, k заменены на $\eta_\nu, \eta_\rho, \eta_\tau$.

С помощью молекулярно-орбитальных пар мы имели бы [пренебрегая (81)]:

$$E_3 \approx \text{diagram 1} + \text{diagram 2} \quad (171)$$

Аналогичные диаграммы можно нарисовать для энергии, полученной для функции (170), используя лока-

¹⁾ В отличие от случая, когда рассматриваются молекулярные орбитали, здесь могли бы также возникнуть одноэлектронные члены $\{\hat{f}_\nu\}$, как поправки к η_ν .

лизованные орбитали. В этих диаграммах различаются теперь внутри- и межатомные члены. Например, для He...He

$$E_3 \approx (I) + (II) + (III) + (IV), \quad (172)$$

$$(I) = \begin{array}{c} \eta_2 \\ \circ \\ \text{---} \\ \circ \\ \eta_1 \\ A \end{array} + \begin{array}{c} \eta_4 \\ \circ \\ \text{---} \\ \circ \\ \eta_3 \\ B \end{array}, \quad (173)$$

$$(II) = \begin{array}{c} \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ A \quad B \end{array}, \quad (174)$$

$$(III) = \begin{array}{c} \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ A \quad B \end{array}, \quad (175)$$

$$(IV) = \begin{array}{c} \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ \text{---} \\ \circ \quad \circ \\ A \quad B \end{array}. \quad (176)$$

Выражение (173) дает поправку более высокого порядка к E_{corr} каждого „атома“ He [искаженного в $(\eta_1\eta_2)$], выражение (174) дает то же самое для межатомной энергии $\varepsilon_{\text{vp}}^{(2)}$. Для (175), например, имеем

$$\langle \eta_1 \hat{\mu}_{24}^{(1)}, m_{12}^{\eta} \hat{\mu}_{14}^{(1)} \eta_2 \rangle \quad (175')$$

плюс обменные члены, пренебрежимо малые при больших r . Функция m_{12} указывает на то, что для η_i берется орбитальный потенциал \hat{S}' [формула (8')] (см. § 27, разд. Д).

Аналогично выглядит выражение для энергии, полученное не по теории возмущений, т. е. с помощью χ_s . Функции $\hat{\mu}_{\nu\rho}^{(1)}$ в (172), появляющиеся там согласно (175'), заменяются на $\hat{\mu}_{\nu\rho}$, которые минимизируют полную энергию пар [выражение (162), включая (173) или (174), но отнюдь не (1576)].

Члены, выбранные Донафом и Питцером [2] [см. их уравнения (21) и (22)], соответствуют E_2^{ω} [выражение (167)] и (175) в гайтлер-лондоновском приближении ($r \rightarrow \infty$; перекрыванием пренебрегают). Их волновая функция не содержит внутриатомные $\hat{\mu}_{\nu\rho}$, так что не появляются члены (I)—(IV). В дополнительном диполь-дипольном приближении исчезает член (II) [но не (IV) или (III)].

Поправочный множитель [2] $E_{\text{exp}}^{\omega}/E_{\text{Lond}}$ равен 1,2 в He и 2,2 в Ne, Ar, Kr, Xe, N₂ и CH₄, где

$$E_2^{\omega} \approx E_{\text{Lond}} = - \frac{3\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B) r^6}$$

Число диаграмм типа (III) равно

$$M_{\text{III}} = n_a(n_a - 1)n_b \quad (177)$$

по сравнению с числом пар $n_a n_b$ в E_2^{ω} . Поэтому в He ... Ne

$$\left(\frac{R_{\text{III}}}{E_2^{\omega}} \right)_{\text{He}} \approx \frac{4}{4},$$

а если взять лишь наиболее поляризуемые (np)⁶ электроны в Ne, Ar, Kr и Xe, то получим

$$\left(\frac{R_{\text{III}}}{E_2^{\omega}} \right) \approx \frac{180}{36}.$$

Считая, что для отдельных диаграмм приблизительно справедливо то же самое отношение, можно показать, что поправочный множитель примерно в 5 раз больше в тяжелых атомах, нежели в гелии. Отношение наблюдаемых поправок примерно равно

1,2/0,2, т. е. 6¹). Однако трудно понять, почему этот множитель остается примерно тем же самым в N₂ и CH₄.

Подобные поправки к E_2^0 [выражение (167)] даются многоэлектронной теорией без аппроксимаций гайтлер-лондоновского типа, и, следовательно, они пригодны для всех r . Например, член R_{III} [выражение (175')] можно подсчитать с помощью η и $\hat{\mu}_{вр}$ в замкнутом виде.

Эти члены можно также вычислить из \hat{u}_{ij} в молекулярно-орбитальном описании. Как упоминалось в § 27 разд. В, относительная величина вклада пар [выражение (173)] по сравнению с частью, даваемой треугольными диаграммами (175) и (176), должна быть больше в η -описании, нежели в молекулярно-орбитальном описании [выражение (171)]. Тем не менее благодаря простым преобразованиям отдельных

¹) Члены R_{III} — положительны, так что $E_2 + E_3$ или $E_2 + R_{III}$ дает *меньшее* притяжение, чем сама по себе функция E_2^0 . Это применяется к формулам Лондона до введения экспериментальных полярностей. При этих предположениях наши уравнения становятся уравнениями типа (24) и (26) работы [2] (стр. 65):

$$E_{\text{exp}}^0 \approx E_2^0 + R_{III} \sim - \frac{h_A^2 h_B^2}{U_A + U_B} \frac{1}{r^6},$$

в то время как

$$E_2^0 \sim - \frac{h_A^2 h_B^2}{I_A + I_B} \frac{1}{r^6}.$$

После того как сделаны диполь-дипольные приближения в предположении отсутствия перекрытия, формула (167) для E_2^0 переходит в выражение, содержащее r^{-6} .

Таким образом, в формулах, не учитывающих полярностей, поправочный множитель возникает от $1/U \approx 1/2,2$ тогда как после подстановки полярностей, которым также отвечают U_i ($\alpha_i = 2h_i^2/U_i$), этот множитель равен $U/I \approx 2,2$. Формулы, содержащие h_i^2 , дают $R_{III}/E_2^0 \approx 0,2$ в He и $R_{III}/E_2^0 = 1,2$ в Ne, Ar и т. д. Эмпирические формулы Лондона [2] (в E_{Lond} вместо I везде подставлены U) отличаются от формулы для E_2^0 .

пар, таких, как в (168), некоторые члены из треугольных диаграмм в молекулярно-орбитальном описании можно непосредственно сопоставить с R_{III} и возможно упростить расчеты этой величины. Необходима дальнейшая работа в этом направлении (см. дополнение автора в конце данной работы).

Члены (I) и (III), по-видимому, остаются основными членами в (172) при меньших r . Как член (II), так и член (III) содержат $\hat{\mu}_{24}\hat{\mu}_{24} (\approx \hat{\mu}_{24}\hat{\mu}_{14})$, однако $m_{24}^n \ll m_{12}^n$. Следовательно, можно ожидать, что член (II) значительно меньше члена (III). Можно оценить величину члена (IV) (влияние атомной корреляции на вандерваальсово притяжение). Она, по-видимому, мала, поскольку $\hat{\mu}_{12}$ и $\hat{\mu}_{24}$ почти ортогональны, а m^n невелико. Величину $\Delta^{(2)}$ в (157в) также необходимо рассчитать при меньших r (см. дополнение автора).

В заключении этого раздела отметим, что многоэлектронная теория дает возможность рассчитывать непосредственно межмолекулярные притяжения при всех r , хотя они и представляют собой по абсолютной величине малые корреляционные эффекты.

Расчеты по методу Хартри — Фока, например, для $(2p)_a^6(2p)_b^6$ -части составной системы Ne—Ne, остаются решающей предпосылкой для рассмотрения подобных больших систем. Для дальнедействующей части притяжения необходимы лишь хартри-фоковские функции *отдельных атомов*; поправки, которые обычно возникают от использования *точных* атомных функций, по-видимому, несущественны.

§ 29. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Выше мы пользовались нерелятивистским уравнением Шредингера (2) и определяли корреляционную энергию как разность между точным значением, даваемым этим уравнением, и хартри-фоковской энергией [1]. Однако с увеличением заряда ядра Z , начиная с $Z \approx 10$, как известно, релятивистские эф-

факты [113] становятся существенными и фактически сравнимыми с корреляционными энергиями.

Основные релятивистские эффекты можно учесть не с помощью членов, которые добавляются для того, чтобы сделать потенциалы $1/r_{ij}$ лоренц-инвариантными, а с помощью одноэлектронных членов (H_1 и H_4), входящих в уравнение (2) работы [113] (см. также работу [111]). Увеличение массы электрона при более высоких скоростях приводит здесь, как и в мезоатомах

- 1) к более интенсивной связи с ядрами,
- 2) к сжатию орбит.

Эти эффекты, возникающие из-за одноэлектронных членов, оказываются учтенными в релятивистском обобщении метода Хартри — Фока [76, 97].

Для тяжелых атомов и молекул можно, исходя из релятивистских уравнений, развить многоэлектронную теорию. Хотя точный релятивистский гамильтониан неизвестен, хорошей основой для аппроксимации, по-видимому, будет релятивистский [76] хартри-фоковский гамильтониан H_0 , дополненный нерелятивистскими $1/r_{ij}$ членами.

Релятивистскую многоэлектронную теорию можно тогда сформулировать точно таким же образом, как и нерелятивистскую, рассмотренную выше: можно получить «релятивистскую» функцию χ и в ней можно выделить различные оболочки и электронные группы. Из-за своей сильной зависимости от Z^* (эффективного заряда ядра) релятивистские эффекты в основном сказываются на внутренних оболочках [76] и выпадают из расчетов энергий молекулярной связи и других свойств валентных электронов. Чтобы прийти к нерелятивистским выражениям, исходя из этой работы, можно сделать дальнейшие аппроксимации в формальной релятивистской теории для частей χ_{rel} и E_{rel} , относящихся к внешним оболочкам.

Хотя релятивистские эффекты существенны главным образом для внутренних оболочек, они должны оказывать не прямое влияние и на внешние электроны. Поясним это.

Можно минимизировать энергию именно валентной оболочки, чтобы получить отвечающую ей волновую функцию (и хартри-фоковскую часть, и u_{ij}) при условии, чтобы пробные функции оставались ортогональными к внутренним орбиталям [см. (86) и (99б)]. При этом релятивистское сжатие внутренних оболочек и оболочечной структуры приводит также к стягиванию внешних электронов. Следовательно, даже для расчета *нерелятивистской* валентной оболочки необходимо знать внутренние орбитали. Последние, по-видимому, можно аппроксимировать релятивистскими хартри-фоковскими орбиталями, полученными для реальных свободных ионов, отвечающих этим остовам. Они, а следовательно, и релятивистские эффекты оказывают влияние также на потенциал «среды» V_i . Однако u_{ij} -части внешней волновой функции не чувствительны к изменениям V_i .

Исходный релятивистский формализм позволил бы оценить ошибки, которые возникали бы при дальнейших аппроксимациях для нерелятивистских внешних оболочек.

§ 30. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы исходили из точной волновой функции и энергии многоэлектронной системы, не детализируя орбитали базисного набора и не обращаясь к разложениям по теории возмущений. Рассматриваемые нами величины состояли из хартри-фоковской части и остающихся корреляций между последовательно увеличивающимся числом электронов. Были найдены главные корреляционные эффекты, появляющиеся для всех пар электронов. Они получаются при помощи *любого* из имеющихся в нашем распоряжении *двухэлектронных методов*. Например, корреляции в He или H_2 зависят от природы пары, как это обсуждалось в § 22. Остающиеся эффекты, например изменение орбиталей из-за корреляции и n -электронные корреляции ($n > 2$), оцениваются, согласно (90) и (79), как малые поправки.

Можно также использовать метод «последовательных частичных ортогонализаций» (см. § 9), приводящий нас к конкретной форме точной волновой функции. В этом случае можно в качестве исходной функции использовать любую вариационную многоэлектронную пробную функцию, которая может и не поддаваться какой-либо физической или химической интерпретации. Этот метод частичных ортогонализаций не только ясно указывает, что вносится этой пробной функцией в орбитали и различные корреляционные эффекты, но также позволяет весьма просто установить, каким образом улучшить пробную функцию.

«Многоэлектронная теория» позволяет отдельно рассматривать:

1) внутренние — внешние оболочки, например (σ — π)-оболочки;

2) локализованные связи, отдельные пары и ионные остовы, причем на строгой основе как в рамках полуэмпирических расчетов, так и неэмпирических. Показано, каким образом при учете соответствующей электронной корреляции можно рассчитать с химической точностью следующие величины:

1) молекулярные энергии связи;

2) энергию отдельной связи внутри большой молекулы;

3) внутримолекулярные вандерваальсовы притяжения, а тем самым и изменения энергии образования в молекулах;

4) межмолекулярные вандерваальсовы силы во всей области межъядерных расстояний;

5) электронные спектры.

Методы не слишком сильно усложняются по мере того, как растет число электронов или же размер молекулы.

Развитая теория должна бы дать возможность вычислить энергию связи тяжелых молекул, подобных Na_2 , при помощи рассмотрения лишь их валентных электронов. Это можно было бы осуществить почти точно таким же образом, как в расчете типа Джеймса — Кулиджа для H_2 . Мы уверены, что

такие расчеты для больших систем возможны сейчас при вычислительных усилиях, не бóльших чем те, что в настоящее время тратятся во многих лабораториях на расчеты молекул первого ряда.

Необходима дальнейшая работа по применению методов Хартри—Фока для рассмотрения частей больших систем, многоэлектронной теории незамкнутых оболочек и внутримолекулярных вандерваальсовых сил.

Я благодарен многочисленным коллегам за их ценные замечания и обсуждения ряда вопросов, явившиеся большим вкладом в эту работу. Я чрезвычайно благодарен Кестнеру, Маккою и Туану за помощь при окончательном обсуждении работы. Данная работа была частично выполнена в течение моего пребывания на химическом факультете Гарвардского университета и в университете техники в Анкаре. Автор глубоко признателен персоналу обоих университетов за их гостеприимство.

ДОПОЛНЕНИЕ АВТОРА

В то время, когда эта работа находилась в печати, появился ряд работ, развивающих многоэлектронную теорию.

1. Было показано, что с помощью «метода частичных ортогонализаций» (см. § 9) можно получить не только различные члены из функции χ , но также и сами хартри-фоковские орбитали [117]¹⁾. Таким образом, с помощью произвольной пробной функции $\tilde{\psi}$, если она выбрана достаточно точно, можно выделить хартри-фоковские орбитали, не проводя отдельного вариационного расчета. Этот метод был применен к трехчленной волновой функции гелия хиллераасовского r_{12} -типа и были получены точные хартри-фоков-

¹⁾ Работа автора по этому вопросу была включена в выпуск, посвященный симпозиуму в Санибел Айленд в честь Хиллерааса, январь 1963.

ские орбитали с помощью настольной вычислительной машины [118].

2. Для демонстрации и дальнейшей проверки теории были проведены подробные численные расчеты на машинах для атома Be [74]. Предварительные результаты дают

$$\epsilon_{12} = -1,175 \text{ эв}, \quad \epsilon_{34} = -1,132 \text{ эв}.$$

Оценены межоболочечная корреляция $4\epsilon_{1s2s}$ и вклад треугольных диаграмм в R . Прежние значения составляли [4, 79] приблизительно $-0,2$ эв; ожидается, что R будет меньше $0,01$ эв [9]. Наша энергия E_{corr} при учете только ϵ_{12} и ϵ_{34} составляет лишь $89,16\%$ полной корреляционной энергии. Расчеты Ватсона [77] с функцией, взятой в разложении (по 37 конфигурациям), по методу конфигурационного взаимодействия (учитывающей все эффекты), приводят к $89,36\%$ полной корреляционной энергии.

3. Было рассчитано в широкой области изменения межатомных расстояний ($r > 2 \text{ \AA}$) взаимодействие He...He. Один расчет дал чрезвычайно точное неэмпирическое значение коэффициента при члене дальнего действия r^{-6} . Это значение $c = -1,540 \text{ ат. ед.}$ сравнимо с «экспериментальным» значением $-1,50 \pm 10\%$ Далгарно и Кингстауна [114]. Многоэлектронные эффекты (описанные в § 28) дают вклад в c порядка $6,7\%$. В менее точных расчетах, где ограничивались имеющимися хартри-фоковскими результатами, были получены в функции r относительные величины различных эффектов и диаграмм, обсуждавшихся в § 28. Для расстояния r_0 , отвечающего минимуму потенциала, вклад многоэлектронных эффектов и искажения составлял 9% . В этих первых контрольных расчетах использовались орбитали Слэтера для грубой оценки хартри-фоковской части и наипростейших парных функций. Был получен [119] минимум потенциала, равный $5,24^\circ \text{ К}$ при $3,08 \text{ \AA}$. «Экспериментальные» значения отличаются; «лучшие значения» Букингейма составляют $9,63^\circ \text{ К}$ при $2,88 \text{ \AA}$. Результаты, несомненно, могли бы быть улучшены путем приме-

нения точных хартри-фоковских молекулярных орбиталей или же даже молекулярных орбиталей, взятых как линейные комбинации атомных орбиталей, построенных из атомных хартри-фоковских орбиталей, и более полных парных пробных функций. Добавляя некоторые поправки к рассчитанным результатам, Кестнер получил новый потенциал, равный $9,92^\circ \text{K}$ ($\pm 10\%$) при $2,98 \text{ \AA}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Löwdin P. O., Adv. Chem. Phys., II, 207 (1959).
2. Pitzer K. S., Adv. Chem. Phys., II, 59 (1959).
3. Sinanoğlu O., Journ. Chem. Phys., 33, 1212 (1960).
4. Sinanoğlu O., Mortensen E. M., Journ. Chem. Phys., 34, 1078 (1961).
5. Nesbet R. K., Phys. Rev., 122, 1497 (1961).
6. Moffitt W., Journ. Chem. Phys., 22, 320 (1954).
7. Pines D., в сборнике «The Many-Body Problem», New York, 1962. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
8. Sinanoğlu O., Proc. Roy. Soc., A260, 379 (1961).
9. Sinanoğlu O., Journ. Chem. Phys., 36, 706 (1962).
10. Sinanoğlu O., Journ. Chem. Phys., 36, 3198 (1962).
11. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Journ. Chem. Phys., 38, 1726 (1963).
12. Sinanoğlu O., Journ. Phys. Chem., 66, 2283 (1962).
13. Mayer M. G., Sklar A. L., Journ. Chem. Phys., 6, 645 (1938).
14. Pariser R., Parr R. G., Journ. Chem. Phys., 21, 466 (1953).
15. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1, New York, 1960.
16. Kolos W., Journ. Chem. Phys., 27, 591 (1957).
17. Dewar M. J. S., Wulfman C. E., Journ. Chem. Phys., 29, 158 (1958).
18. Nesbet R. K., Proc. Roy. Soc., A230, 312 (1955).
19. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol II, New York, 1961.
20. Jastrow R., Phys. Rev., 98, 1479 (1955).
21. Peirls R., 1958, Boulder Lectures in Theoretical Physics, Vol. I, New York, 1959, p. 238.
22. Szász L., Journ. Chem. Phys., 35, 1072 (1961).
23. Hurley A. C., Lennard-Jones J. E., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., A220, 446 (1953).
24. Allen T. L., Shull H., Journ. Chem. Phys., 35, 1644 (1961).
25. Parr R. G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, New York, 1963.
26. Lykos P. G., Parr R. G., Journ. Chem. Phys., 24, 1166 (1956); 25, 1301 (1956).
27. Löwdin P. O., Journ. Chem. Phys., 35, 78 (1961).

28. Lykos P. G., Parr R. G., Journ. Chem. Phys., **25**, 1301 (1956).
29. McWeeny R., Preprint No. 59, Quantum Chemistry Group, Uppsala, 1961.
30. McWeeny R., Proc. Roy. Soc., **A253**, 242 (1959).
31. Szász L., Phys. Rev., **126**, 169 (1962).
32. De Witt C., Nozieres P., в сборнике «The Many-Body Problem», New York, 1959.
33. Löwdin P. O., Journ. Math. Phys., **3**, 1171 (1962).
34. Clementi E., Roothaan C. C. J., Yoshimine M., Journ. Chem. Phys., **127**, 1618 (1962).
35. Nesbet R. K. Rev. Mod. Phys., **32**, 272 (1960); Journ. Chem. Phys., **36**, 1518 (1962).
36. Allen L. C., Karo A. M., Rev. Mod. Phys., **32**, 275 (1960).
37. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 179 (1960).
38. Nesbet R. K., Rev. Mod. Phys., **33**, 28 (1961).
39. Freeman A. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 273 (1960).
40. Ruedenberg K., Journ. Chem. Phys., **34**, 1861 (1961).
41. Lindenbergh J., Shull H., Journ. Mol. Spectr., **5**, 1 (1960).
42. Lennard-Jones J. E., Ann. Rev. Phys. Chem., **4**, 167 (1953).
43. Pople J. A., Quart. Revs., **11**, 291 (1957).
44. Linnett J. W., Wave Mechanics and Valency, London, 1960.
45. Moccia R., Journ. Chem. Phys., **37**, 910 (1962).
46. Coulson C. A., Trans. Farad. Soc., **38**, 433 (1942).
47. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., **A198**, 1, 14 (1949).
48. Nesbet R. K., Journ. Chem. Phys., **32**, 1114 (1960).
49. Lennard-Jones J. E., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A202**, 166 (1950).
50. Hall G. G., Proc. Roy. Soc., **A205**, 541 (1951).
51. Boys S. F., Rev. Mod. Phys., **32**, 296 (1960).
52. Adams W. H., Journ. Chem. Phys., **37**, 2009 (1962).
53. Gilbert T. L., в печати.
54. Sinanoglu O., Electronic Structure of Atoms and Molecules, Harvard Lecture Notes, Spring, 1962.
55. Bacher R. F., Phys. Rev., **43**, 264 (1933).
56. Hill T. L., Statistical Mechanics, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.)
57. Edmiston C., Ruedenberg K., Rev. Mod. Phys., **35**, 457 (1963).
58. Brenig W., Nucl. Phys., **4**, 363 (1957).
59. Фок В., Веселов М., Петрашень М., ЖЭТФ, **10**, 723 (1940).
60. Szász L., Journ. Chem. Phys., **37**, 193 (1962).
61. Goldstone J., Proc. Roy. Soc., **A239**, 267 (1957).
62. Brueckner K. A., Phys. Rev., **100**, 36 (1955).
63. Brout R., Phys. Rev., **111**, 1324 (1958).
64. Sinanoglu O., Journ. Chem. Phys., **34**, 1237 (1961).

65. Nesbet R. K., Phys. Rev., **109**, 1632 (1958).
66. Hylleraas E. A., Zs. Phys., **65**, 209 (1930).
67. Bethe H. A., Salpeter E. E., Quantum Mechanics of One- and Two- Electron Atoms, New York, 1957. (Имеется перевод: Г. Бете, Э. Солпитер, Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами, ИЛ, 1960.)
68. Sinanoglu O., Phys. Rev., **122**, 491, 493 (1961).
69. Primas H., Helv. Phys. Acta, **34**, 331 (1961).
70. Rodberg L. S., Ann. Phys., **2**, 199 (1957).
71. Eden R. J., в книге «Nuclear Reactions», Vol. I, Amsterdam, 1958.
72. Brueckner K. A., Lockett A. M., Rotenberg M., Phys. Rev., **121**, 255 (1961).
73. Slater J. C., Phys. Rev., **91**, 528 (1953).
74. Tuan D. F., Sinanoglu O., Journ. Chem. Phys., в печати.
75. Sinanoglu O., Journ. Chem. Phys., **36**, 564 (1962).
76. Callaway J., Woods R. D., Sirounian V., Phys. Rev., **107**, 934 (1957).
77. Watson R. W., Phys. Rev., **119**, 170 (1960).
78. Ebbing D. D., Journ. Chem. Phys., **36**, 1361 (1962).
79. Clementi E., Journ. Chem. Phys., в печати.
80. Allen L. C., Clementi E., Gladney H. M., Rev. Mod. Phys., **35**, 465 (1963).
81. Kotani M., et al., Encyclopedia of Physics, Vol. 37/2 (Molecules II), Berlin, 1961.
82. Daudel R., LeFevbre R., Moser C., Quantum Chemistry, New York, 1959.
83. Harris F., Taylor H. S., будет опубликовано.
84. Pauncz R., DeHeer J., Löwdin P. O., Journ. Chem. Phys., **36**, 2242, 2257 (1962).
85. DeHeer J., Journ. Chem. Phys., **37**, 2078 (1962).
86. Pauncz R., Journ. Chem. Phys., **37**, 2739 (1962).
87. Löwdin P. O., Redei L., Phys. Rev., **114**, 852 (1959).
88. Hylleraas E. A., Zs. Phys., **54**, 347 (1929).
89. Löwdin P. O., Phys. Rev., **97**, 1509 (1955).
90. Кибартас В. В., Каветский В. Н., Юцис А. П., ЖЭТФ, **29**, 623 (1955).
91. Davidson E. R., Jones L. L. Journ. Chem. Phys., **37**, 2966 (1962).
92. Kolos W., Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 205 (1960).
93. Fraga S., Ransil B. J., Journ. Chem. Phys., **35**, 1967 (1961).
94. Bethe H. A., Goldstone J., Proc. Roy. Soc., **A238**, 551 (1956).
95. Brickstock A., Pople J. A., Phil. Mag., **44**, 697 (1953).
96. Brickstock A., Pople J. A., Phil. Mag., **44**, 705 (1953).
97. Hartree D. R., Calculation of Atomic Structures, New York, 1957. (Имеется перевод: Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, 1960.)

98. Bacher R. F., Goudsmit S., Phys. Rev., 46, 948 (1934).
99. Callaway J., Phys. Rev., 106, 868 (1957).
100. Глембоцкий И. И., Кибартас В. В., Юцис А. П., ЖЭТФ, 2, 476 (1956).
101. Stanton R. E., Journ. Chem. Phys., 36, 1298 (1962).
102. Van Vleck J. H., Sherman A., Rev. Mod. Phys., 7, 167 (1935).
103. Simpson W. T., Journ. Chem. Phys., 28, 972 (1958); Theories of Electrons in Molecules, New Jersey, 1962.
104. Sinanoglu O., Journ. Chem. Phys., 37, 191 (1962).
105. МсКой V., Sinanoglu O., не опубликовано.
106. Salem L., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., Soc., A259, 433 (1961).
107. Salem L., Proc. Roy. Soc., A264, 379 (1961); 433 (1961).
108. James H. M., Coolidge A. S., Journ. Chem. Phys., 1, 825 (1933).
109. Donath W. E., Pitzer K. S., Journ. Am. Chem. Soc., 81, 3213 (1959).
110. Ransil B. J., Journ. Chem. Phys., 34, 2109 (1961).
111. Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. (Имеется перевод: Д. О. Гиршфельдер, К. Ф. Кэртис, Р. Б. Бирд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1960.)
112. Moffitt W., Proc. Roy. Soc., A210, 245 (1951).
113. Froman A., Rev. Mod. Phys., 32, 317 (1960).
114. Dalgarno, Kingston, Proc. Phys. Soc., 73, 455 (1959); 78, 607 (1961).
115. Ebbing D. D., Ph. D. Thesis, Dept. of Chem., Indiana Univ., June 1960.
116. Varshni Y. P., Rev. Mod. Phys., 29, 664 (1957).
117. Sinanoglu O., Rev. Mod. Phys., 35, 517 (1963).
118. Kestner N. R., Journ. Chem. Phys., 39, 1361 (1963).
119. Bull. Amer. Phys. Soc., 8, 535 (1963).

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора перевода	5
§ 1. Введение	13
§ 2. Необходимость «многоэлектронной теории»	13
§ 3. Полуэмпирические теории	16
§ 4. Неэмпирические теории	18
§ 5. Схема построения «многоэлектронной теории»	20
§ 6. Орбитали	22
§ 7. Антисимметрия и относительные электронные распределения	25
§ 8. Уравнения Хартри—Фока	28
§ 9. Точная многоэлектронная волновая функция	32
§ 10. Ортогональность орбиталей	40
§ 11. Несвязанные комплексы	42
§ 12. Вариационный принцип и точная энергия	46
§ 13. Различные корреляционные эффекты в точной волновой функции и энергии	48
§ 14. Вариационный подход, использующий теорию возмущений	50
§ 15. Различные теории многих частиц	53
А. Обобщенные методы самосогласованного поля	53
Б. Теория возмущений	56
В. «Многоэлектронная теория»	60
§ 16. Волновая функция «многоэлектронной теории»	61
§ 17. Вариационная энергия «многоэлектронной теории»	62
§ 18. Многоэлектронные корреляции	65
А. Многоэлектронные эффекты в волновой функции	66
Б. Многоэлектронные эффекты в энергии	72
§ 19. Влияние корреляции на орбитали \hat{f}_i	75
§ 20. Незамкнутые оболочки	80
§ 21. Почти вырожденные состояния	84
§ 22. Парные корреляции	88

§ 23. Свойства симметрии	93
§ 24. Атомы	100
§ 25. Малые молекулы	109
§ 26. π -электронные системы	111
§ 27. Связи — локализация, отдельные пары, ионные остовы	114
А. Преобразование точной энергии	117
Б. Преобразования приближенных выражений для энергии	119
В. Преобразования вариационных энергий	120
Г. Влияние молекулярного окружения на связь	125
Д. Расчет энергии связей	127
§ 28. Ван-дер-Ваальсовы притяжения	129
А. Внутримолекулярные притяжения	132
Б. Межмолекулярные притяжения	133
§ 29. Релятивистские эффекты	140
§ 30. Заключение	142
Дополнение автора	144
Литература	147

О. СИНАНОГЛУ
Многоэлектронная
теория
атомов, молекул
и их взаимодействий

Редактор **Е. И. МАЙКОВА**

Художник **Ф. Л. Лейн**

Технический редактор **Н. А. Иовлева**

Сдано в производство 10/1 1966 г. Подписано к печати 25/V 1966 г.
 Бумага $84 \times 108 \frac{1}{32} = 2,38$ бум. л. 7,98 печ. л. Уч.-изд. л. 6,91 Изд. № 2/3529
 Цена 50 коп. Зак. № 26

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
 Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР.
 Измайловский проспект, 29