

УДК 539.194, 517.94, 519.3, 530.45, 530.145

АЛГЕБРАИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОДНОДЕТЕРМИНАНТНОГО ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЫ

Б. К. Новосадов

(кафедра физической химии)

Рассмотрены алгебраические свойства функционала электронной энергии молекулы в модели ЛКАО для спин-орбиталей, общие для физических систем с парным взаимодействием частиц. Доказано существование квадратичного функционала энергии молекулы относительно прямого произведения собственных векторов матрицы Фока. Изучена структура субматриц матрицы двухэлектронных интегралов, которым сопоставляются квадратичные формы по собственным векторам матрицы Фока. С помощью спектральных разложений этих субматриц получены оценки двухэлектронных вкладов в элементы матрицы Фока в виде шпуров и частичных сумм по собственным числам субматриц. На основе данных оценок матричных элементов предложен параметрический метод расчета электронной структуры больших молекул.

Однодетерминантное приближение многоэлектронной волновой функции молекулы является основой численных методов теоретической химии, дающих возможность рассчитать как структуру, так и спектрохимические свойства сложной молекулы. В качестве базисных одноэлектронных функций молекулы используются ортогональные спин-орбитали $u_i(\mathbf{r}_k, \sigma_k)$, где \mathbf{r}_k – радиус-вектор, σ_k – спиновая координата k -го электрона. Функционал энергии молекулы имеет вид

$$E = \frac{1}{n!} \int \det \{ \tilde{u}_i(\mathbf{r}_k, \sigma_k) \} \hat{H} \det \{ u_i(\mathbf{r}_k, \sigma_k) \} d\tau, \quad (1)$$

где \hat{H} – электронный гамильтониан молекулы при фиксированных ядрах, $d\tau$ – элемент многомерного пространства координат электронов молекулы, n – число электронов. Минимизация функционала (1) по спин-орбиталиям $u_i(\mathbf{r}_k, \sigma_k)$ приводит к нелинейным интегро-дифференциальным уравнениям Хартри–Фока, численное решение которых проводится на ЭВМ методом разложения молекулярных спин-орбиталей в линейные комбинации атомных спин-орбиталей (МО ЛКАО) и вычисления коэффициентов ЛКАО с помощью процедуры самосогласования (метод ССП Хартри–Фока–Рутана). Таким образом, метод ССП является до сих пор центральным в программном обеспечении квантово-молекулярных расчетов. В данной работе рассматриваются алгебраические свойства функционала (1) в модели ЛКАО для спин-орбиталей, общие для физических систем с парным взаимодействием частиц, и доказывается существование квадратичного функционала в алгебраической реализации однодетерминантной модели волновой функции. Затем проводится анализ структуры матрицы двухэлектронных интегралов, выясняется геометрический смысл матричных элементов межэлектронного взаимодействия, для которых получены оценки через собственные числа соответствующих субматриц. Обсуждается воз-

можность параметризации уравнений Хартри–Фока для расчета больших молекулярных систем.

1. Гамильтониан молекулы имеет вид суммы одночастичных гамильтонианов и парных потенциалов кулоновского отталкивания

$$H = \sum_{i=1}^n h_i(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

где $h_i(\mathbf{r}_i)$ – гамильтониан i -го электрона, находящегося в кулоновском поле неподвижных ядер, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Функционал (1) стандартно записывается в виде

$$E = \sum_{i=1}^n h_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n g_{ij}, \quad (3)$$

где $h_{ii} = \int \tilde{u}_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) h_i(\mathbf{r}_i) u_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) d\tau_i$ (4)

и $g_{ij} = \frac{1}{2} \left(\int \tilde{u}_i(1) \tilde{u}_j(2) r_{12}^{-1} u_i(1) u_j(2) d\tau_1 d\tau_2 - \int \tilde{u}_i(1) \tilde{u}_j(2) r_{12}^{-1} u_j(1) u_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right)$ (5)

при $g_{ii} = 0$, где для краткости записи аргументы спин-орбиталей обозначены номерами координат, волнистой линией отмечены транспонированные и комплексно-сопряженные спиноры. При разложении спин-орбиталей в линейную комбинацию атомных спин-орбиталей

$$u_i(1) = \sum_{r=1}^K c_{ir} \Phi_r \quad (6)$$

с неизвестными коэффициентами c_{ir} интегральная квадратично-кватерничная форма (3) сводится к соответствующей алгебраической форме

$$E = \sum_{i=1}^n \tilde{c}_i^T H c_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \left(\tilde{c}_i^T \otimes \tilde{c}_j^T \right) \cdot G \cdot \left(c_i \otimes c_j \right), \quad (7)$$

где H – симметрическая матрица K -го порядка элементов

одноэлектронного оператора $h_i(\mathbf{r}_i)$ от атомных спин-орбиталей $\varphi_s(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$, знак \otimes отмечает прямое произведение векторов с компонентами c_{ir} , точка обозначает обычное матричное умножение, симметрическая матрица G порядка K^2 содержит двухэлектронные интегралы от атомных спин-орбиталей.

Векторные коэффициенты \mathbf{c}_i удовлетворяют однородному нелинейному матричному уравнению, соответствующему функционалу (7),

$$(H + G_1(c_1, c_2, \dots, c_n)) \cdot c_i = E \cdot S \cdot c_i, \quad (8)$$

где элементы матрицы G_1 порядка K получены из матрицы G согласно правилу

$$(G_1)_{rr'} = \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^K \sum_{s'=1}^K c_{js} c_{js'} G_{rsr's'}, \quad (9)$$

что означает скалярное произведение векторов \mathbf{c}_j с квадратной субматрицей порядка K матрицы G , элементы которой отмечены индексами r, r' ; матрица S порядка K содержит интегралы перекрывания атомных спин-орбиталей.

Однако функционал (1) можно также записать в виде [1–3]

$$E = \sum_{i \geq j=1}^n \sum_{ij} \epsilon_{ij}, \quad (10)$$

где

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \iint \begin{vmatrix} \tilde{u}_i(1) & \tilde{u}_i(2) \\ \tilde{u}_j(1) & \tilde{u}_j(2) \end{vmatrix} \cdot \left(h_1(1) + h_2(2) + \frac{1}{r_{12}} \right) \cdot \begin{vmatrix} u_i(1) & u_i(2) \\ u_j(1) & u_j(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2, \quad (11)$$

причем по свойству детерминанта $\epsilon_{ii} = 0$. Подстановка разложения (6) в выражение (11) приводит к следующей алгебраической форме:

$$E = \sum_{i \geq j=1}^n \sum_{l=1}^n \sum_{l'=1}^n \sum_{s=1}^K \sum_{s'=1}^K c_{ir} c_{js} c_{ir'} c_{js'} F_{rsr's'}, \quad (12)$$

где матричные элементы от атомных спин-орбиталей имеют вид

$$F_{rsr's'} = \frac{1}{2} \iint \begin{vmatrix} \tilde{\varphi}_r(1) & \tilde{\varphi}_r(2) \\ \tilde{\varphi}_s(1) & \tilde{\varphi}_s(2) \end{vmatrix} \cdot \left(h_1(1) + h_2(2) + \frac{1}{r_{12}} \right) \cdot \begin{vmatrix} \varphi_{r'}(1) & \varphi_{r'}(2) \\ \varphi_{s'}(1) & \varphi_{s'}(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2, \quad (13)$$

Заметим, что однородная квадратичная форма (12) может быть записана в виде однородной квадратичной формы векторов, составленных в виде прямых произведений векторов \mathbf{c}_i и \mathbf{c}_j : $\tilde{\mathbf{d}}_{ij} = \mathbf{c}_i \otimes \mathbf{c}_j$. Тогда, вводя матрицу F порядка K^2 с элементами (13), мы получим квадратичное от-

носительно векторов $\tilde{\mathbf{d}}_{ij}$ выражение функционала (12):

$$E = \sum_{i \geq j=1}^n \sum_{ij} \tilde{\mathbf{d}}_{ij} \cdot F \cdot \tilde{\mathbf{d}}_{ij}. \quad (14)$$

Если матрица F имеет диагональный вид, то равенство (14) означает сумму $n(n-1)/2$ диагональных элементов. Векторы $\tilde{\mathbf{d}}_{ij}$ нормированы условием

$$\tilde{\mathbf{d}}_{ij} \cdot \Sigma \cdot \tilde{\mathbf{d}}_{ij} = 1, \quad (15)$$

где Σ – матрица перекрывания атомных спин-орбиталей с элементами

$$\Sigma_{rsr's'} = \frac{1}{2} \iint \begin{vmatrix} \tilde{\varphi}_r(1) & \tilde{\varphi}_r(2) \\ \tilde{\varphi}_s(1) & \tilde{\varphi}_s(2) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \varphi_{r'}(1) & \varphi_{r'}(2) \\ \varphi_{s'}(1) & \varphi_{s'}(2) \end{vmatrix} d\tau_1 d\tau_2. \quad (16)$$

Квадратичной форме (14) соответствует линейное алгебраическое уравнение порядка K^2

$$F \tilde{\mathbf{d}}_{ij} = \epsilon \Sigma \tilde{\mathbf{d}}_{ij}. \quad (17)$$

Если предположить, что матрица F преобразована к виду, при котором векторы \mathbf{c}_i образуют систему единичных ортов в K -мерном пространстве, то векторы $\tilde{\mathbf{d}}_{ij}$ также образуют систему единичных ортов в K^2 -мерном пространстве и, стало быть, в матрице F существенны лишь диагональные элементы. Однако диагональная норма симметрической матрицы максимальна, если матрица приведена к диагональному виду, поэтому минимизация функционала (12) сводится к диагонализации матрицы F , т.е. к решению линейного алгебраического уравнения (17). Тем самым доказывается также, что численное решение уравнения Шредингера в однодетерминантном спинорном приближении сводится к решению линейной алгебраической системы порядка K^2 , где K – размерность базисного спин-орбитального пространства.

Портрет матрицы F характеризует компактность системы базисных спин-орбиталей, в терминах которых проводится интерпретация теоретического расчета. Средние значения операторов, заданных в виде сумм по парам координат i -го и j -го электронов, вычисляются по формуле (14), если заменить в ней матрицу F на матрицу, отвечающую оператору данного вида.

2. Обратимся теперь к уравнению (8). Его решение сопряжено с последовательным вычислением элементов матрицы межэлектронных взаимодействий (9), которые квадратично зависят от ортонормированных векторов \mathbf{c}_j . Элемент (9) может быть также записан через матричные элементы симметризованной по индексам s и s' матрицы G . В самом деле, определяя матричные элементы

$$\bar{G}_{rsr's'} = \frac{1}{2} (G_{rsr's'} + G_{rs'r's}), \quad (18)$$

мы получаем для каждой пары индексов r, r' симметричную квадратичную субматрицу $\bar{G}_{rr'}$, с помощью которой квадратичная форма (9) записывается в виде

$$(G_1)_{rr'} = \sum_{j=1}^n \sum_{s=1}^K \sum_{s'=1}^K c_{js} c_{js'} \bar{G}_{rsr's'}, \quad (19)$$

Выясним геометрический смысл выражения (19). Полагая матрицу интегралов перекрывания единичной и используя ортонормированную систему векторов c_j , запишем квадратичную форму в виде спектрального разложения [4]:

$$(G_1)_{rr'} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^K \lambda_k^{(rr')} \cos^2 \alpha_k^{(j,rr')}, \quad (20)$$

где $\cos \alpha_k^{(j,rr')} = \tilde{c}_j \cdot \mathbf{x}_k^{(rr')}$ означает проекцию орта на главные оси эллипсоида, $\lambda_k^{(rr')}$, $\mathbf{x}_k^{(rr')}$ – k -е собственное значение и соответствующий ему собственный вектор субматрицы $\bar{G}_{rr'}$ с элементами (18). Меняя местами суммы по j и k , получаем искомую формулу для матричного элемента взаимодействия электронов молекулы

$$\left(G_1 \right)_{rr'} = \sum_{k=1}^K \lambda_k^{(rr')} \sum_{j=1}^n \cos^2 \alpha_k^{(j,rr')}, \quad (21)$$

При $n = K$ сумма по j равна 1 и мы получаем след субматрицы $\bar{G}_{rr'}$, т.е. сумму ее диагональных элементов. Однако размерность базиса АО, как правило, значительно превышает число электронов, поэтому сумма квадратов косинусов в (21) меньше 1. По-видимому, распределение ориентаций систем собственных векторов субматриц $\bar{G}_{rr'}$ является стохастическим и тем более по отношению к системе ортов c_j . Это дает основание усреднить все суммы по j , положив их равными числу n/K . В результате мы получаем оценку матричных элементов (21)

$$\left(G_1 \right)_{rr'} \approx \frac{n}{K} \sum_{k=1}^K \lambda_k^{(rr')} = \frac{n}{K} \text{Sp } \bar{G}_{rr'}, \quad (22)$$

которая зависит лишь от следа соответствующей квадратной симметричной субматрицы интегралов взаимодействия электронов и не зависит от направлений ортов c_j . Заметим, что в данном стохастическом приближении по двухэлектронному взаимодействию достаточно вычислять одно-, двух- и трехцентровые двухэлектронные интегралы. Среди двухэлектронных субматриц, расположенных вне главной диагонали $g = g'$, могут быть и такие, которые отвечают гиперболической квадратичной форме со знакопеременными собственными числами. Влияние этих блоков на значение полной энергии молекулы определяется тем, к каким главным осям будут ближе орты c_j . При равновероятном расположении этих ортов как к эллиптическим, так и гиперболическим главным осям величина двухэлектронного матричного элемента может оказаться пренебрежимо малой. Ниже даны минимальная и максимальная оценки этих матричных элементов, выраженные частичными суммами по собственным числам соответствующих субматриц, поэтому влияние отрицательных собственных чисел на частичную сумму при достаточно большом порядке субматрицы оказывается несущественным. В то же время эта проблема, по-видимому,

не существует для блоков, расположенных вдоль главной диагонали. Эти блоки отвечают положительно определенным квадратичным формам по смыслу входящих в них двухцентровых кулоновских интегралов отталкивания электронов.

Оценка матричного элемента может быть получена на основе алгебраической теоремы Пуанкаре [5]: для любого ортонормированного набора векторов c_j , $j = 1, 2, \dots, n$, и симметрической матрицы $\bar{G}_{rr'}$ справедливо неравенство

$$\sum_{j=1}^n \lambda_{k-j+1} \leq \sum_{j=1}^n \tilde{c}_j \bar{G}_{rr'} c_j \leq \sum_{j=1}^n \lambda_j, \quad (23)$$

где собственные значения λ_j матрицы $\bar{G}_{rr'}$ расположены в порядке убывания. Как известно, спектральный радиус квадратной матрицы определяется максимальным из модулей ее собственных значений, поэтому можно записать следующее неравенство для произвольного нормированного вектора c_j :

$$\lambda_k \leq \tilde{c}_j \bar{G}_{rr'} c_j \leq \lambda_1.$$

Суммируя эти неравенства по j , получим другую оценку матричного элемента электронного отталкивания:

$$n \cdot \lambda_k \leq \sum_{j=1}^n \tilde{c}_j \bar{G}_{rr'} c_j \leq n \cdot \lambda_1. \quad (24)$$

Как видно из неравенств (23)–(24), оценка двухэлектронного матричного элемента не зависит от собственных векторов матрицы Фока, поскольку собственные значения субматриц двухэлектронных интегралов являются функциями только этих интегралов. Полученные выражения для матричных элементов $(G_1)_{rr'}$ могут служить основой параметрического метода квантовой теории молекул, учитывая физически содержательную интерпретацию величин. Нагружая указанные приближенные матричные элементы двухэлектронного взаимодействия безразмерными коэффициентами $\Upsilon_{rr'}$ и подбирая их из условия наилучшего согласия с точными расчетами электронных спектров атомов или малых молекул, мы получим достаточно универсальный метод расчета электронных состояний сложных молекулярных систем. Заметим, что увеличение базиса спин-орбиталей приведет к изменению собственных чисел субматриц двухэлектронных интегралов и при очень больших базисах, характерных для метода наложения конфигураций, максимальные собственные числа, а также их частичные суммы достигнут насыщения. Поэтому чувствительными элементами в матрице фокиана окажутся близкие по величине диагональные элементы, поскольку в процессе численной диагонализации на каждом элементарном шаге именно они изменяются сильнее всего.

При циклическом аннулировании недиагональных элементов фокиана, при котором происходит нарушение монотонного порядка величин близких диагональных элементов, могут поменяться местами и соответствующие

собственные векторы фокиана. Именно в этом случае и достигается качественное изменение волновой функции молекулы. Следует предусмотреть такие ситуации в параметрической теории. Однако обсуждение подобных методов мы проведем в следующей публикации.

Начальное приближение решения алгебраических уравнений Хартри–Фока–Рутана задается набором собственных векторов некоторой приближенной матрицы фокиана. Это приближение достаточно просто может быть получено методом минимизации следа фокиана, который зависит от собственных векторов. Рассмотрим подробнее этот метод. Обозначим $(F_1)_{rr}$ квадратные субматрицы порядка K матрицы F . Тогда матрица фокиана порядка K будет состоять из элементов, являющихся квадратичными формами по векторам c_j

$$\sum_{j=1}^n \tilde{c}_j (F_1)_{rr} c_j.$$

След матрицы фокиана инвариантен относительно ее ортогональных преобразований при фиксированных векторах c_j , однако при поворотах ортогональной системы векторов данный след может принимать минимальное значение, при этом уменьшается и значение функционала

энергии, вычисленное как сумма минимальных собственных значений фокиана. След фокиана определяется субматрицами вдоль главной диагонали матрицы F , стало быть, можно записать следующую квадратичную форму:

$$\sum_{r=1}^K \sum_{j=1}^n \tilde{c}_j (F_1)_{rr} c_j = \sum_{j=1}^n \tilde{c}_j \sum_{r=1}^K (F_1)_{rr} c_j. \quad (25)$$

минимум которой доставляют собственные числа матрицы, являющейся суммой субматриц матрицы F , расположенных вдоль главной диагонали. Соответствующие собственные векторы могут быть использованы как нулевое приближение решения уравнений Хартри–Фока–Рутана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М., 1976.
2. Грибов Л.А., Баранов В.И., Новосадов Б.К. Методы расчета электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. М., 1984.
3. Новосадов Б.К. Методы решения уравнений квантовой химии. Основы теории молекулярных орбиталей. М., 1988.
4. Novosadov B.K., Zhogina V.V. // Intern. J. Quant. Chem. 1992. **42**. P. 819.
5. Беллман Р. Введение в теорию матриц. М., 1969.

Поступила в редакцию 22.06.99