

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова  
Химический факультет  
Кафедра физической химии

А.В.Зайцевский

# Релятивистская теория электронного строения молекул

Москва - 2005

# Оглавление

Введение	2
1 Уравнение Дирака	7
2 Нерелятивистский предел	17
3 Многоэлектронные системы	26
4 Релятивистская симметрия	36
5 Приближенное решение уравнений Дирака–Кулона	54
6 Квазирелятивистские методы	67
Литература	88
Предметный указатель	91

# Введение

Необходимость привлечения принципов специальной теории относительности (СТО) для описания электронных оболочек атомов тяжелых элементов и молекул их соединений обусловлена сильными полями и высокими скоростями электронов вблизи ядер с большим зарядом. Нерелятивистская квантовая механика не в состоянии даже качественно правильно воспроизвести важнейшие характеристики молекул, содержащих атомы элементов нижней части периодической таблицы, и процессов с их участием. Отметим лишь следующие моменты.

- Нерелятивистские модели совершенно неверно предсказывают характер изменения свойств элементов-аналогов и их соединений при движении по подгруппе, исключая три-четыре первых периода. Именно релятивистскими эффектами обусловлено пресловутое лантанидное сжатие, выражающееся, в частности, в аномально малых эффективных размерах и больших энергиях ионизации атомов с зарядами ядер около семидесяти и выше. Для соединений элементов конца периодической таблицы систематические ошибки этих моделей в оценке прочности химических связей могут составить не один десяток процентов, что вполне достаточно для полного искажения картины химических свойств.
- Классификация электронных состояний и правила отбора для электронных переходов, основанные на использовании понятий спиновой мультиплетности и пространственной симметрии волновых функций, в значительной степени теряют смысл уже для многих молекул, включающих элементы середины периодической таблицы. Ограничимся одним примером. Характерная черта спектра поглощения молекулярного иода — очень интенсивная полоса с максимумом при длинах волн около 500 нм — связана с переходом из основного (синглетного) состояния в состояние  $B$ , которое спектроскописты традиционно идентифицируют как триплетное ( $^3\Pi_u$ ), то есть с *синглет-триплетным — запрещенным* с точки зрения

нерелятивистской теории — переходом. Расчетное моделирование подтверждает, что при постепенном “выключении” спинорбитального взаимодействия состояние  $B$  плавно превращается в одну из компонент триплета, так что дело тут не в формальной ошибке отнесения.

Оценить вклады релятивистских эффектов в свойства молекул в целом можно только при помощи численного моделирования. Однако определенное представление об их значимости можно получить, анализируя измеряемые величины, для которых нерелятивистская теория предсказывает точное (например, нулевое) значение. К числу таких величин относится *спинорбитальное расщепление*, исчезающее в нерелятивистском пределе, где спин становится хорошим квантовым числом. Так, согласно нерелятивистской квантовой механике, основное состояние  $^2P$  ( $\dots ns^2np^5$ ) атома галогена шестикратно вырождено, однако в действительности этот уровень расщепляется на два — четырехкратно и двукратно вырожденные ( $^2P_{3/2}$  и  $^2P_{1/2}$ ). Величины расщепления таковы:

	F	Cl	Br	I	At
Расщепление $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ , эВ	0.05	0.11	0.46	0.94	2.7 (оценка)

Важность этих эффектов для химии тяжелых галогенов следует хотя бы из сравнения спинорбитального расщепления для атома I с энергией диссоциации молекулы  $I_2$  (около 1.66 эВ). Кроме того, уже величины порядка электронвольта вполне сопоставимы с типичными расстояниями между электронными термами. Это должно навести нас на мысль о том, что популярный термин “релятивистские поправки” не слишком уместен, когда речь идет о соединениях иода или астата, — кажется более разумным работать в рамках релятивистской теории с самого начала.

Предлагаемое пособие знакомит с релятивистской квантовой механикой электрона и многоэлектронных систем и основными способами ее использования для теоретического моделирования электронного строения молекул.

■ **Релятивистская квантовая механика** не представляет собой стройной замкнутой теории, скорее это просто набор инструментов. Ее несложно критиковать с точки зрения “высокой физики”: так, в ее традиционном варианте нет средств описания рождения и аннигиляции пар частиц, а точная релятивистская инвариантность уравнений то и дело теряется.

От этих недостатков свободна квантовая теория поля (применительно к многоэлектронным системам и электромагнитным полям — *квантовая электродинамика*, КЭД). Однако

- последовательный анализ таких сложных объектов, как электронные оболочки молекул, при помощи КЭД — чересчур сложная задача. В то же время гораздо более простого аппарата релятивистской квантовой механики вполне достаточно для достижения хорошей точности. Дело в том, что даже при рассмотрении соединений трансурановых элементов мы все же не слишком далеки от нерелятивистского предела. Не стоит сравнивать наше положение с тем, в котором находятся исследователи элементарных частиц или, допустим, высокоэнергетических процессов с участием сильно ободренных ионов тяжелых атомов в горячей плазме;
- в рамках релятивистской квантовой механики проще сохранять связь с традиционной нерелятивистской квантовой химией, наследовать ее методы и разработки;
- наконец, некоторые приближения этого подхода, на первый взгляд кажущиеся волюнтаристскими, находят вполне достойное обоснование в рамках КЭД.

■ **Что необходимо знать, чтобы пользоваться пособием?** Предполагается знакомство с основами нерелятивистской квантовой механики, теории групп и квантовой химии в объеме обычных университетских курсов. Проблемы легко восполнимы при помощи стандартных учебников; на мой взгляд, для этого лучше всего подходят

- А.Мессиа. Квантовая механика. Т.1–2. М., “Наука”, 1979;
- К.Коэн-Таннуджи, Б.Диу, Ф.Лалюэ. Квантовая механика. Т.1–2. Екатеринбург, изд. Уральского ун-та, 2000;

- И.В.Абаренков, В.Ф.Братцев, А.В.Тулуб. Начала квантовой химии. М., “Высшая школа”, 1989.

При работе с пособием в принципе можно обойтись без сведений о специальной теории относительности, за исключением самых общих представлений. Однако это не лучшее решение, знание СТО даже в пределах наиболее простых курсов будет очень полезно.

■ **Дополнительная литература.** Учебной литературы, отражающей современное состояние релятивистской теории электронного строения молекул, попросту нет; предлагаемое пособие должно в какой-то степени заполнить этот пробел. Имеются учебники и монографии, излагающие в удобной форме основы релятивистской квантовой теории электронов и многоэлектронных систем [1, 2, 3], однако интересы их авторов сосредоточены в области анализа строения свободных атомов и атомных ионов либо задач рассеяния. Компактное изложение основ современной релятивистской квантовой химии содержится в обзорных статьях [4, 5, 6, 7]; отметим также обзоры [8, 9], посвященные очень важному в практическом отношении методу релятивистских основных псевдопотенциалов. В этих работах можно найти также многочисленные примеры приложений теории к конкретным молекулярным системам. Написанная более полувека назад монография Ю.Вигнера [10] остается лучшим элементарным введением в релятивистскую теорию симметрии. Дополнительные сведения об эффективных квантовомеханических операторах могут быть найдены в [11]. Для углубленного знакомства с отдельными аспектами изучаемого предмета рекомендуется обращаться к оригинальным публикациям ([12] - [17]).

■ Решение **задач**, включенных в пособие, позволит читателю самому отличить понимание материала от иллюзии понимания.

■ Во всех случаях, когда это не оговорено особо, мы будем пользоваться **атомной системой единиц**, считая

- единицей массы — массу покоя электрона  $m$ ,
- единицей заряда — абсолютную величину заряда электрона  $e$ ,

- единицей действия — константу Планка  $\hbar$ .

Соответствующие величины в формулах мы не будем выписывать явно. Диэлектрическую проницаемость вакуума в законе Кулона положим единичной, тогда атомные единицы прочих полезных физических величин окажутся производными от перечисленных. Так, атомная единица длины — борковский радиус, единица энергии — удвоенная энергия отрыва электрона от нерелятивистского атома водорода в основном состоянии и т.п.

Скорость света в вакууме  $c$  равна 137.036 атомных единиц скорости и обратна *постоянной тонкой структуры*.

Специалисты по КЭД предпочитают несколько иную (так называемую релятивистскую) систему единиц, полагая  $c = 1$  (что логично с точки зрения равноправия пространственных и временной координат) и платят за это удобство неединичностью заряда электрона ( $e = 0.0854$  релятивистской единицы заряда). Это следует иметь в виду при чтении дополнительной литературы.

■ Автор глубоко признателен Ю.В.Новаковской, А.В.Щербинину и А.В.Титову за помощь в написании этого пособия.

# Глава 1

## Уравнение Дирака

Вывод и подробное обсуждение релятивистского квантовомеханического уравнения для частицы со спином  $1/2$  (уравнения Дирака) можно найти в многочисленных учебных пособиях и монографиях (см., например, [1]); цель этой главы — ввести минимум необходимых для дальнейшей работы понятий, обозначений и соотношений. Кроме того, полезно убедиться, что лежащее в основе изучаемых методов уравнение по крайней мере не противоречит здравому смыслу.

■ **Уравнение Дирака для свободного электрона.** Аналог уравнения Шредингера для свободной частицы, совместимый с принципами специальной теории относительности,

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \mathbf{H}_D\Psi, \quad (1.1)$$

должен быть инвариантен относительно определенных преобразований системы координат (пространственных  $\mathbf{r} = x, y, z$  и временной  $ct$ , где постоянная  $c$  играет роль переводного коэффициента<sup>1</sup>), известных как преобразования Лоренца. Нам сейчас совершенно неважен конкретный вид этих преобразований; имеет значение лишь то обстоятельство, что временная и пространственные координаты в СТО до какой-то степени равноправны, и преобразования Лоренца их перемешивают. Следовательно, эти координаты должны входить в уравнение (1.1) сходным образом. Коль скоро левая часть (1.1) линейна по  $\frac{\partial}{\partial t}$ , логично предположить, что не зависящий от времени гамильтониан

---

<sup>1</sup>Иногда удобнее пользоваться мнимой временной координатой  $ict$ .



$\mathbf{H}_D$  является линейной функцией операторов дифференцирования по пространственным координатам  $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ , или, если сохраняются обычные правила квантования, линейной функцией компонент квантовомеханического оператора импульса  $\mathbf{p}$ :  $p_x = -i\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $p_y = -i\frac{\partial}{\partial y}$ ,  $p_z = -i\frac{\partial}{\partial z}$ :

$$\mathbf{H}_D = A_x p_x + A_y p_y + A_z p_z + B.$$

Информацию о коэффициентах  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  и  $B$  получим из условия совместности такой формы гамильтониана с релятивистским соотношением между энергией и импульсом свободной частицы:

$$E^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4$$

(напомним, что в выбранной нами системе единиц масса покоя электрона  $m$  равна 1). Искомые коэффициенты удобно представить в виде  $A_x = c\alpha_x$ ,  $A_y = c\alpha_y$ ,  $A_z = c\alpha_z$ ,  $B = c^2\beta$ , тогда

$$\mathbf{H}_D = c(\alpha_x p_x + \alpha_y p_y + \alpha_z p_z) + c^2\beta. \quad (1.2)$$

Если рассматривать величины  $\alpha_x$ ,  $\alpha_y$ ,  $\alpha_z$  как три декартовых компоненты вектора  $\boldsymbol{\alpha}$ , это выражение можно записать более компактно:

$$\mathbf{H}_D = c(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p}) + c^2\beta \quad (1.3)$$

Квадрат гамильтониана (1.2)

$$\mathbf{H}_D^2 = c^2 \sum_{\eta, \eta'} \alpha_\eta \alpha_{\eta'} p_\eta p_{\eta'} + c^3 \sum_{\eta} (\alpha_\eta \beta + \beta \alpha_\eta) p_\eta + c^4 \beta^2$$

( $\eta, \eta' = x, y, z$ )

должен представлять собой просто  $c^2 \mathbf{p}^2 + c^4$  (здесь  $\mathbf{p}$  уже понимается как квантовомеханический оператор). Это достигается, если

$$\begin{aligned} \alpha_\eta \alpha_{\eta'} + \alpha_{\eta'} \alpha_\eta &= 2\delta_{\eta\eta'}, \\ \alpha_\eta \beta + \beta \alpha_\eta &= 0, \\ \beta^2 &= 1. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Ясно, что соотношения подобного вида не могут быть выполнены ни для каких обычных комплексных или действительных чисел. Из привычных величин в качестве  $\alpha_\eta$ ,  $\beta$  можно попытаться использовать

- линейные операторы, предположив, что волновая функция  $\Psi$  зависит, помимо пространственных координат  $\mathbf{r}$  и времени  $t$ , еще от некоей “внутренней” переменной  $\zeta$ :  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t, \zeta)$ , либо
- матрицы, представив волновую функцию матрицей-столбцом:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \vdots \end{pmatrix}$$

В сущности, это одно и то же. Выбрав представление с дополнительной переменной, введем ортонормированный базис  $\{b_i(\zeta)\}$  в пространстве функций этой переменной и разложим по нему волновую функцию:

$$\Psi(\mathbf{r}, t, \zeta) = \sum_i \psi_i(\mathbf{r}, t) b_i(\zeta)$$

Набор коэффициентов  $\psi_i(\mathbf{r}, t)$  образует упомянутую матрицу-столбец; операторы в этом базисе будут представлены квадратными матрицами.

Заметим, что  $\mathbf{p}$  коммутирует с  $\alpha_\eta$  и  $\beta$  и эрмитовость гамильтониана  $\mathbf{H}$  обеспечена, если  $\alpha_\eta$  и  $\beta$  эрмитовы.

Прямая проверка показывает, что соотношения (1.4) выполняются для эрмитовых матриц  $4 \times 4$ , сконструированных из *матриц Паули*  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$

$$\alpha_\eta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & \sigma_\eta & \\ & \sigma_\eta & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \end{pmatrix}, \eta = x, y, z, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1_2 \end{pmatrix},$$

где

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

---

Напомним некоторые свойства матриц Паули. С точностью до множителя  $1/2$  они совпадают с декартовыми компонентами стандартного матричного представления оператора спина и удовлетворяют коммутационным соотношениям

$$[\sigma_x, \sigma_y] = 2i\sigma_z, \quad [\sigma_z, \sigma_x] = 2i\sigma_y, \quad [\sigma_y, \sigma_z] = 2i\sigma_x$$

Квадрат любой матрицы Паули представляет собой единичную матрицу  $2 \times 2$ ; следовательно, скалярный квадрат вектора  $\boldsymbol{\sigma}$ , составленного из матриц Паули (удвоенного вектора спина)

$$(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}) = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$$

коммутирует с любой компонентной этого вектора. Общие собственные векторы матриц  $(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma})$  и  $\sigma_z$ , т.е.  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ , обычно именуют векторами состояний со “спином вверх” и “спином вниз” соответственно. Матрицы Паули эрмитовы и *антикоммутируют*; таким образом, для них выполняются требования, аналогичные (1.4). Правила их умножения

	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$
$\sigma_x$	1	$i\sigma_z$	$-i\sigma_y$
$\sigma_y$	$-i\sigma_z$	1	$i\sigma_x$
$\sigma_z$	$i\sigma_y$	$-i\sigma_x$	1

напоминают правила умножения *кватернионных мнимых единиц* (более того, последние можно воспроизвести точно, домножив матрицы Паули на  $i$ ).

В дальнейшем будет многократно использовано соотношение, справедливое для произвольных векторов  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  обычного трехмерного пространства:

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{B}) = (\mathbf{A}, \mathbf{B}) + i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{A} \times \mathbf{B}) \quad (1.5)$$

Указанное решение уравнений (1.4), конечно, не является единственным; однако, если не изменять размерности матриц, другие эрмитовы решения оказываются связанными с ним соотношениями эквивалентности. С учетом конкретного выбора  $\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}$  выражение для гамильтониана (1.3) удобно представить в виде

$$\mathbf{H}_D = \begin{pmatrix} c^2 & c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -c^2 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Здесь мы ввели форму записи, которую будем часто использовать в дальнейшем: каждый “элемент” матрицы (1.6) представляет собой матрицу  $2 \times 2$

(подразумевается, что каждый из скалярных “матричных элементов” домножен на двумерную единичную матрицу).

Уравнение (1.1) с гамильтонианом (1.3) (или (1.6))

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = (c(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p}) + c^2\beta)\Psi \quad (1.7)$$

называется *уравнением Дирака* для свободного электрона.

В некоторых случаях удобно придать уравнению Дирака более симметричный вид. Заметим, что четыре матрицы

$$\gamma_0 = \beta, \quad \gamma_1 = -i\beta\alpha_x, \quad \gamma_2 = -i\beta\alpha_y, \quad \gamma_3 = -i\beta\alpha_z$$

эрмитовы и удовлетворяют соотношениям, аналогичным (1.4):

$$\gamma_{\eta\eta'}\gamma_{\eta'\eta} + \gamma_{\eta'\eta}\gamma_{\eta\eta'} = 2\delta_{\eta\eta'}, \quad \eta, \eta' = 0, 1, 2, 3.$$

Домножив уравнение (1.7) на  $-\beta/c$ , получаем

$$\begin{aligned} \gamma_0 \frac{\partial}{\partial(ict)}\Psi &= (-i\gamma_1 p_x - i\gamma_2 p_y - i\gamma_3 p_z - c)\Psi \\ &= \left(-\gamma_1 \frac{\partial}{\partial x} - \gamma_2 \frac{\partial}{\partial y} - \gamma_3 \frac{\partial}{\partial z} - c\right)\Psi \end{aligned}$$

В обычных для СТО “4-векторных” обозначениях ( $\mathbf{x} = (x_0, x_1, x_2, x_3) = (ict, \mathbf{r})$ ) последнее равенство можно записать как

$$\left(\sum_{\eta=0}^3 \gamma_{\eta} \frac{\partial}{\partial x_{\eta}} + c\right)\Psi = 0$$

В случае, если  $\mathbf{H}_D$  явно не зависит от времени, мы можем, в полной аналогии с нерелятивистской квантовой механикой, получать значения энергии и (с точностью до зависящей от времени фазы) волновые функции стационарных состояний, решая *стационарное уравнение Дирака* — проблему собственных значений

$$\mathbf{H}_D \Psi = E \Psi.$$

**Задача.** Какова минимальная размерность матричных “коэффициентов” уравнения Дирака в двумерном пространстве-времени (одна пространственная и одна временная координата)?

■ **Релятивистская волновая функция** в многокомпонентной записи (*биспинор*) должна состоять из четырех компонент. Для дальнейшей работы будет удобно объединить эти компоненты попарно:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix}, \quad \psi_L = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}, \quad \psi_S = \begin{pmatrix} \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$$

Величины  $\psi_L$  и  $\psi_S$  часто именуют соответственно *большой* и *малой* составляющими биспинора; чуть ниже мы увидим, что при умеренных энергиях и скоростях электрона такая терминология вполне логична. Отметим, что часто бывает целесообразно рассматривать их не как двухкомпонентные функции, а как обычные функции с дополнительной “внутренней” переменной, которая соответствует спиновой переменной в нерелятивистской квантовой механике.

Сопоставляя два способа записи волновой функции — с внутренней переменной и в виде набора компонент — несложно установить, как представить в терминах компонент скалярное произведение двух биспиноров  $\Psi^\mu, \Psi^\nu$

$$\begin{aligned} \langle \Psi^\mu | \Psi^\nu \rangle &= \int_{\mathbf{r}, \zeta} \Psi^{\mu*}(\mathbf{r}, \zeta) \Psi^\nu(\mathbf{r}, \zeta) d\mathbf{r} d\zeta \\ &= \sum_{i,j=1}^4 \int_{\mathbf{r}} \psi_i^\mu(\mathbf{r}) \psi_j^\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int_{\zeta} b_i^*(\zeta) b_j(\zeta) d\zeta \\ &= \sum_{i=1}^4 \langle \psi_i^\mu | \psi_i^\nu \rangle \end{aligned}$$

и функцию электронной плотности

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \int_{\zeta} \Psi(\mathbf{r}, \zeta) \Psi^*(\mathbf{r}, \zeta) d\zeta \\ &= \sum_{i=1}^4 \psi_i \psi_i^* = \Psi^\dagger \Psi. \end{aligned}$$

■ **Решение стационарного уравнения Дирака для свободного электрона.** Дираковский гамильтониан свободного электрона явно не зависит от

$\mathbf{r}$  и поэтому коммутирует с оператором импульса. Следовательно, собственные векторы  $\mathbf{H}_D$  могут быть выбраны так, что они одновременно будут и собственными векторами оператора  $\mathbf{p}$  — *плоскими волнами*. Пространственная часть плоской волны представляет собой экспоненциальную функцию мнимого аргумента ( $e^{i(\mathbf{p}, \mathbf{r})}$ ), где  $\mathbf{p}$  представляет собой численный (не операторный!) вектор импульса. Запишем искомый биспинор в виде

$$\Psi = U e^{i(\mathbf{p}, \mathbf{r})} = \begin{pmatrix} u_L \\ u_S \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{p}, \mathbf{r})}$$

Подставив любое заданное значение импульса  $\mathbf{p}$  в выражение для дираковского гамильтониана  $\mathbf{H}_D$  (1.6), несложно найти его собственные значения. Установив при помощи правила (1.5), что

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = (\mathbf{p}, \mathbf{p}) + i(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p} \times \mathbf{p}) = p^2,$$

вычислим квадрат гамильтониана  $\mathbf{H}_D$  и убедимся, что он диагонален:

$$\mathbf{H}_D^2 = \begin{pmatrix} c^4 + c^2 p^2 & 0 \\ 0 & c^4 + c^2 p^2 \end{pmatrix},$$

и все его собственные значения равны  $c^4 + c^2 p^2$ . Следовательно, для  $\mathbf{H}_D$  возможны собственные значения

$$E_p^+ = c \sqrt{c^2 + p^2}, \quad E_p^- = -c \sqrt{c^2 + p^2}. \quad (1.8)$$

Поскольку абсолютная величина импульса может принимать любое значение от 0 до  $\infty$ , спектр  $\mathbf{H}_D$  состоит из двух непрерывных частей (рис. 1(а)). Состояния с отрицательными энергиями с физической точки зрения особого смысла не имеют (мы призываем с крайней осторожностью относиться к попыткам связать их с состояниями позитрона). Однако их существование имеет важное математическое следствие. *Все* собственные векторы эрмитова оператора  $\mathbf{H}_D$  образуют *полную систему*, которую можно использовать, например, в качестве базисного набора для представления волновых функций при решении более сложных задач. Напротив, *часть* собственных векторов  $\mathbf{H}_D$ , имеющих положительную энергию и соответствующих физически реализуемым состояниям, сама по себе *не образует полного набора*.

Остается построить собственные функции  $\mathbf{H}_D$ . Подстановка (1.8) в стационарное уравнение Дирака с гамильтонианом (1.6) дает

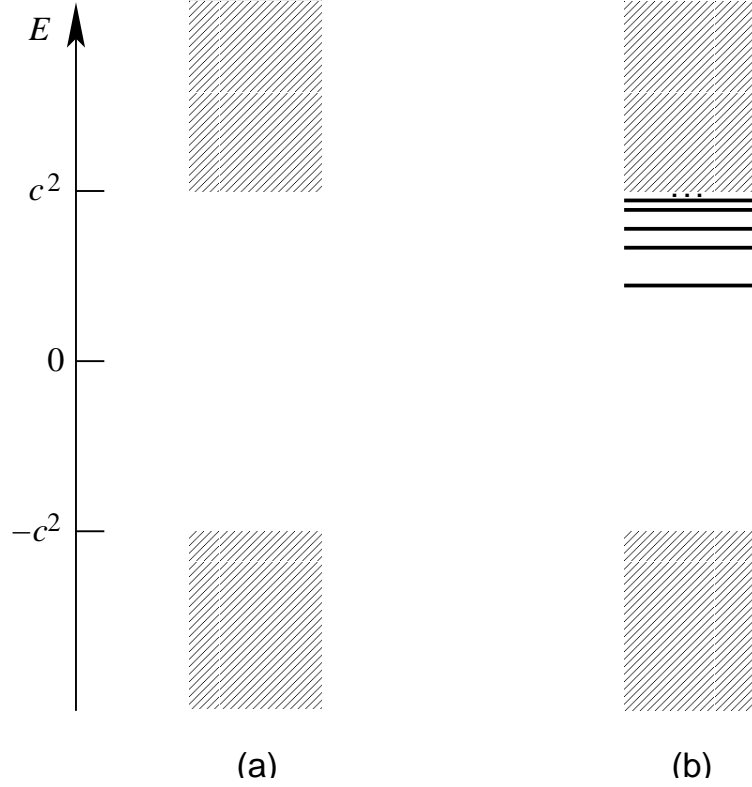


Рис. 1. Схема спектра дираковского гамильтониана свободного электрона (а) и электрона в поле положительного заряда (б)

$$\begin{cases} c^2 u_L + c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) u_S = E_p^+ u_L \\ c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) u_L - c^2 u_S = E_p^+ u_S \end{cases} \quad (1.9)$$

откуда следует

$$u_S = \frac{c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{E_p^+ + c^2} u_L = \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{\sqrt{c^2 + p^2} + c} u_L.$$

В случае  $p \ll c$ , т.е. когда скорость электрона значительно меньше скорости света,

$$u_S \approx \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{2c} u_L, \quad \|u_S\| \ll \|u_L\|,$$

и использование терминов “большая компонента” и “малая компонента” вполне оправдано. Напротив, в так называемом ультрарелятивистском случае, когда скорость электрона приближается к  $c$  (при этом масса электрона растет и  $p \gg c$ ),

$$u_S \approx \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{p} u_L, \quad \|u_S\| \sim \|u_L\|.$$

Подстановка соотношения между большой и малой компонентами в нашу систему (1.9) превращает уравнения в тождества, то есть  $u_L$  может быть выбрана произвольно. Обычно для классификации состояний с одинаковым значением импульса используют *оператор спиральности*, коммутирующий с операторами импульса и  $\mathbf{H}_D$  свободной частицы:

$$h = \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{2p}$$

Если отождествить  $\boldsymbol{\sigma}$  с удвоенным оператором спина, то спиральность можно интерпретировать как проекцию спина на направление импульса. Пусть импульс направлен вдоль оси  $z$  ( $\mathbf{p} = p_z$ ). В этом случае  $h = \frac{1}{2}\sigma_z$ , его собственные векторы равны  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  (собственные значения  $1/2$  и  $-1/2$ ). Не заботясь о нормировочном множителе, решение стационарного уравнения Дирака со спиральностью  $1/2$  можно записать как

$$\psi_L = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(\mathbf{p}, \mathbf{r})}, \quad \psi_S = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \frac{cp}{E_p^+ + c^2} e^{i(\mathbf{p}, \mathbf{r})}.$$

■ **Уравнение Дирака для электрона во внешнем электромагнитном поле.** Электромагнитное поле может быть описано при помощи скалярного потенциала  $\varphi$  и векторного потенциала  $\mathbf{A}$ . Наблюдаемые характеристики поля — напряженности электрической и магнитной составляющей  $\mathcal{E}$  и  $\mathcal{H}$  — связаны с потенциалами соотношениями

$$\mathcal{E} = -(\nabla\varphi) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}, \quad \mathcal{H} = (\nabla \times \mathbf{A}).$$

При наличии внешнего поля полный (обобщенный) импульс заряженной частицы, который при квантовании заменяется оператором  $\mathbf{p} = -i\nabla$ , отличается от кинематического импульса на величину  $q\mathbf{A}/c$ , где  $q$  — электрический заряд частицы (для электрона  $q = -1$ ). Кроме того, функция Гамильтона



должна включать дополнительный потенциальный член  $q\varphi$ . Выражая в (1.3) или (1.6) кинематический импульс через полный

$$\mathbf{p} \Rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{A}/c$$

и добавляя потенциальную энергию, получаем релятивистский гамильтониан для электрона во внешнем поле:

$$\mathbf{H}_D = c(\boldsymbol{\alpha}, (\mathbf{p} + \mathbf{A}/c)) + c^2\beta - \varphi. \quad (1.10)$$

Нас часто будет интересовать простейший случай, когда электрон находится в кулоновском поле ядер (и, возможно, электрическом поле, моделирующем взаимодействие с другими электронами) при отсутствии внешнего магнитного поля. Подобное поле может быть задано скалярным потенциалом, и релятивистский гамильтониан будет иметь вид

$$\mathbf{H}_D = c(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p}) + c\beta + V \cdot 1_4 = \begin{pmatrix} c^2 + V & c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -c^2 + V \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

где  $V = -\varphi$ .

Что произойдет со спектром  $\mathbf{H}_D$  при появлении внешнего потенциала? По крайней мере в случае, когда  $V$  ограничен, положительный и отрицательный континуумы должны сохраниться. Нетрудно догадаться, что для достаточно сильных “притягивающих” потенциалов появятся также связанные состояния электрона с положительной энергией и соответственно дискретный спектр (рис. 1(b)); при  $\lim_{r \rightarrow \infty} V = 0$  границей непрерывного и дискретного спектров будет величина  $c^2$  — энергия покоя электрона. В дальнейшем нам будет удобно отсчитывать энергию именно от этой границы; в такой системе отсчета гамильтониан (1.11) запишется как

$$\mathbf{H}_D = \begin{pmatrix} V & c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -2c^2 + V \end{pmatrix} \quad (1.12)$$

и энергии связанных состояний будут меньше нуля. Тем не менее в соответствии с общепринятой практикой мы сохраним термин “состояния с положительной энергией” для решений уравнения Дирака, имеющих физический смысл ( $E > -c^2$  в новой шкале), чтобы отличить их от нефизических решений, которые теперь оказываются смещены в область энергий  $E \approx -2c^2$  и ниже.

## Глава 2

# Нерелятивистский предел. Прямая релятивистская теория возмущений

В этой главе мы исследуем предельный переход  $c^{-1} \rightarrow 0$  (*нерелятивистский предел*) для уравнения Дирака и убедимся в том, что результат такого перехода согласуется с обычной нерелятивистской квантовой механикой. Далее, пользуясь решением для предельного случая как приближением нулевого порядка, сформулируем способ разложения точного решения в ряд по степеням  $c^{-1}$ , называемый *прямой релятивистской теорией возмущений*.

■ **Преобразование метрики Рутковского–Кутцельнигга.** Сразу отметим, что по крайней мере на первый взгляд дираковский гамильтониан  $\mathbf{H}_D$  не имеет разумного нерелятивистского предела и поставленная задача отнюдь не тривиальна; способ построения ряда теории возмущений с достаточно регулярным поведением его членов был найден лишь в конце 80-х гг прошлого века [12]. В его основе лежит предварительное преобразование спиноров

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} \Rightarrow \Psi' = \begin{pmatrix} \psi'_L \\ \psi'_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_L \\ c\psi_S \end{pmatrix}. \quad (2.1)$$

Матрица преобразования  $\mathbf{T}$ :  $\Psi' = \mathbf{T}\Psi$  имеет вид

$$\mathbf{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & c \end{pmatrix}.$$

Норма спинора  $\Psi'$ , вычисленная по обычному соотношению (1.8), не равна единице; для восстановления нормировки нужно ввести нетривиальную

метрическую матрицу

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & c^{-2} \end{pmatrix} = \mathbf{T}^{-2}$$

С учетом определения  $\Psi'$  стационарное уравнение Дирака запишется как

$$\mathbf{H}_D \mathbf{T}^{-1} \Psi' = E \mathbf{T}^{-1} \Psi'$$

Оператор в левой части неэрмитов; эрмитовость восстанавливается при умножении слева на  $\mathbf{T}^{-1}$ :

$$\mathbf{T}^{-1} \mathbf{H}_D \mathbf{T}^{-1} \Psi' = E \mathbf{T}^{-2} \Psi'$$

или

$$\mathbf{H}' \Psi' = E \mathbf{S} \Psi' \quad (2.2)$$

где

$$\mathbf{H}' = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{H}_D \mathbf{T}^{-1} = \begin{pmatrix} V & (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -2 + c^{-2} V \end{pmatrix}$$

Преобразование (2.1) несколько усложнило вид уравнения Дирака из-за появления нетривиальной метрики, зато  $\mathbf{H}'$  и  $\mathbf{S}$  имеют очевидный предел при  $c^{-1} \rightarrow 0$ . Более того, эти операторы нетрудно представить в форме, удобной для построения теории возмущений с параметром малости  $\lambda = c^{-2}$ :

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}'_0 + \lambda \mathbf{H}'_1, \quad \mathbf{H}'_0 = \begin{pmatrix} V & (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}'_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \lambda \mathbf{S}_1, \quad \mathbf{S}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

■ **Нерелятивистский предел. Уравнение Леви-Леблона.** Получаемое при  $\lambda = 0$  уравнение

$$\mathbf{H}'_0 \Psi'_0 = E_0 \mathbf{S}_0 \Psi'_0 \quad (2.5)$$

и есть искомый нерелятивистский предел уравнения Дирака. В развернутой форме оно может быть записано как

$$\begin{pmatrix} V & (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi'_{0L} \\ \psi'_{0S} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi'_{0L} \\ \psi'_{0S} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

или

$$\begin{cases} V\psi'_{0L} + (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi'_{0S} = E_0\psi'_{0L} \\ (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi'_{0L} = 2\psi'_{0S} \end{cases} \quad (2.7)$$

Это соотношение, известное как *уравнение Леви-Леблона*, было получено еще в 50-х гг. без всякой связи с теорией Дирака из условия галилеевой (нерелятивистской!) инвариантности квантовомеханического уравнения движения частицы со спином  $1/2$ . В отсутствии магнитного поля  $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2$  и, поскольку  $\psi'_{0S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi'_{0L}$ , большая компонента удовлетворяет обычному уравнению Шредингера:

$$\left[ \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) + V \right] \psi'_{0L} = \left[ \frac{\mathbf{p}^2}{2} + V \right] \psi'_{0L} = E_0\psi'_{0L} \quad (2.8)$$

При этом не стоит забывать, что  $\psi'_{0L}$  двухкомпонентна, поэтому (2.8) — это, в сущности, два одинаковых уравнения Шредингера для первой и второй компоненты  $\psi'_{0L}$ . Его решением будет решение обычного уравнения Шредингера, домноженное на произвольный вектор — столбец из двух чисел. Этот вектор — не что иное, как спиновый множитель.

Чтобы убедиться в том, что уравнение Леви-Леблона действительно описывает частицу со спином, покажем, что из него следует наличие у частицы магнитного момента, не связанного с пространственным движением. Отвлечемся от того способа, которым мы получили это уравнение, и вновь будем считать  $c$  фундаментальной константой. Поместим частицу с зарядом  $-1$  в постоянное магнитное поле с напряженностью  $\mathcal{H} = (\nabla \times \mathbf{A})$ , где  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал электромагнитного поля. В этом случае мы должны заменить в (2.6) или (2.7)  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{p} + \mathbf{A}/c$ . Подставим второе уравнение системы (2.7) в первое; оператор в левой части полученного уравнения — *эффективный оператор Гамильтона* для большой компоненты — будет иметь вид

$$\frac{1}{2} \left( \boldsymbol{\sigma}, \left( \mathbf{p} + \frac{\mathbf{A}}{c} \right) \right)^2 = \underbrace{\frac{1}{2} \left( \left( \mathbf{p} + \frac{\mathbf{A}}{c} \right), \left( \mathbf{p} + \frac{\mathbf{A}}{c} \right) \right)}_{(i)} + \underbrace{\frac{i}{2c} (\boldsymbol{\sigma}, (\mathbf{p} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} \times \mathbf{p}))}_{(ii)} \quad (2.9)$$

Здесь  $(i)$  представляет собой обычный гамильтониан заряженной бесспиновой частицы в поле. Второе слагаемое  $(ii)$  с учетом соотношения <sup>1</sup>

$$\mathbf{p} \times \mathbf{A} = \frac{1}{i}(\nabla \times \mathbf{A}) - \frac{1}{i}\mathbf{A} \times \nabla = \frac{1}{i}\mathcal{H} - \mathbf{A} \times \mathbf{p} \quad (2.10)$$

(это просто запись правила дифференцирования произведения) и того обстоятельства, что матрицы Паули суть удвоенные компоненты оператора спина  $\mathbf{s}$ , преобразуется к виду

$$\frac{1}{2c}(\boldsymbol{\sigma}, \mathcal{H}) = \frac{1}{c}(\mathbf{s}, \mathcal{H}) \quad (2.11)$$

и описывает взаимодействие “магнитного момента”  $\mathbf{s}/c$  с магнитным полем напряженности  $\mathcal{H}$ .

■ **Прямая релятивистская теория возмущений.** Выделив не зависящую от  $\lambda$  невозмущенную часть и пропорциональное  $\lambda$  возмущение в операторах  $\mathbf{H}'$  и  $\mathbf{S}$  (2.3, 2.4), будем искать решение полного (возмущенного) уравнения в виде степенных рядов

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots \\ \Psi' &= \Psi'_0 + \lambda \Psi'_1 + \lambda^2 \Psi'_2 + \dots \end{aligned} \quad (2.12)$$

Соотношения, необходимые для вычисления не зависящих от  $\lambda$  величин  $E_k$ ,  $\Psi'_k$ , можно получить, подставив разложения (2.12) в преобразованное уравнение Дирака (2.2)

$$\begin{aligned} &(\mathbf{H}'_0 + \lambda \mathbf{H}'_1)(\Psi'_0 + \lambda \Psi'_1 + \dots) \\ &= (E_0 + \lambda E_1 + \dots)(\mathbf{S}_0 + \lambda \mathbf{S}_1)(\Psi'_0 + \lambda \Psi'_1 + \dots) \end{aligned} \quad (2.13)$$

и потребовав, чтобы равенство выполнялось независимо для членов, пропорциональных  $\lambda^k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$ . Очевидно, приравнивание членов левой и правой частей (2.13) нулевого порядка по  $\lambda$  ( $k = 0$ ) приводит к нерелятивистскому уравнению Леви-Леблона.

---

<sup>1</sup>Здесь и ниже скобки в обозначениях градиента, ротора и т.п. некоторой функции координат  $F$  вводятся для того, чтобы отличить эти величины от произведений дифференциального оператора и оператора умножения на  $F$ . Так,  $(\nabla F)$  означает градиент функции  $F$ , а  $\nabla F$  — произведение оператора градиента и оператора умножения на  $F$ .

Для получения релятивистской поправки низшего нетривиального порядка к значению энергии необходимо проанализировать соотношение между слагаемыми (2.13), пропорциональными  $\lambda$ :

$$\mathbf{H}'_1 \Psi'_0 + \mathbf{H}'_0 \Psi'_1 = E_1 \mathbf{S}_0 \Psi'_0 + E_0 \mathbf{S}_1 \Psi'_0 + E_0 \mathbf{S}_0 \Psi'_1 \quad (2.14)$$

Вычислим скалярное произведение обеих частей этого уравнения и невозмущенного решения  $\Psi'_0$ . Поскольку из уравнения Леви-Леблона и эрмитовости  $\mathbf{H}'_0$  и  $\mathbf{S}_0$  следует

$$\langle \Psi'_0 | (\mathbf{H}'_0 - E_0 \mathbf{S}_0) = 0,$$

и потому

$$\langle \Psi'_0 | \mathbf{H}'_0 - E_0 \mathbf{S}_0 | \Psi'_1 \rangle = 0,$$

эта операция приводит к следующему результату:

$$\langle \Psi'_0 | \mathbf{H}'_1 | \Psi'_0 \rangle = E_1 \langle \Psi'_0 | \mathbf{S}_0 | \Psi'_0 \rangle + E_0 \langle \Psi'_0 | \mathbf{S}_1 | \Psi'_0 \rangle \quad (2.15)$$

Если  $\psi'_{0L}$  нормирована на единицу, подчеркнутая величина равна 1 и (2.15) превращается в явное выражение для поправки к энергии:

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Psi'_0 | \mathbf{H}'_1 - E_0 \mathbf{S}_1 | \Psi'_0 \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} \psi'_{0L} \\ \psi'_{0S} \end{pmatrix} \left| \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & V - E_0 \end{pmatrix} \right| \begin{pmatrix} \psi'_{0L} \\ \psi'_{0S} \end{pmatrix} \right\rangle \\ &= \langle \psi'_{0S} | V - E_0 | \psi'_{0S} \rangle, \end{aligned}$$

или, с учетом второго уравнения системы (2.7),

$$E_1 = \frac{1}{4} \langle \psi'_{0L} | (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(V - E_0)(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) | \psi'_{0L} \rangle \quad (2.16)$$

(напомним, что  $\psi'_{0L}$  представляет собой нерелятивистский двухкомпонентный спинор).

Преобразуем это выражение таким образом, чтобы выделить слагаемые, зависящие от  $\boldsymbol{\sigma}$  (т.е. от спина). Пользуясь обычными правилами дифференцирования произведения, получаем

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V = V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - i(\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V))$$

и

$$\begin{aligned} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) &= V\mathbf{p}^2 - i(\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V))(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ &= \underline{V\mathbf{p}^2} - i((\nabla V), \mathbf{p}) + (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (2.17)$$

(мы учли соотношение (1.5)); подчеркнутая часть выражения от спина не зависит. Ее часто записывают в несколько иной форме. Двукратно применяя правило дифференцирования произведения, находим

$$\Delta V = V\Delta + 2((\nabla V), \nabla) + (\Delta V),$$

или, поскольку  $\nabla = i\mathbf{p}$ ,

$$-\mathbf{p}^2 V = -V\mathbf{p}^2 + 2i((\nabla V), \mathbf{p}) + (\Delta V),$$

откуда

$$-i((\nabla V), \mathbf{p}) = \frac{1}{2}(\Delta V) + \frac{1}{2}(\mathbf{p}^2 V - V\mathbf{p}^2)$$

и мы приходим к соотношению, которое понадобится нам еще много раз:

$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2}((\Delta V) + \mathbf{p}^2 V + V\mathbf{p}^2) + (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}). \quad (2.18)$$

Теперь поправку к энергии естественно представить в виде двух слагаемых:

$$E_1 = E_{SC} + E_{SO},$$

$$E_{SC} = \frac{1}{8} \langle \psi'_{0L} | (\Delta V) + \mathbf{p}^2 V + V\mathbf{p}^2 - 2E_0 \mathbf{p}^2 | \psi'_{0L} \rangle \quad (2.19)$$

$$E_{SO} = \frac{1}{4} \langle \psi'_{0L} | (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}) | \psi'_{0L} \rangle \quad (2.20)$$

Первое слагаемое ( $E_{SC}$ ) описывает так называемые *скалярные* (то есть не зависящие от спина) релятивистские эффекты; величина  $E_{SO}$  именуется *энергией спинорбитального взаимодействия*. Смысл последнего названия становится очевиден, если рассмотреть случай сферически симметричного потенциала,  $V = V(r)$ . Тогда

$$\frac{\partial V}{\partial z} = \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \quad \text{и т.д.}, \quad (\nabla V) = \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

и оператор, определяющий  $E_{SO}$  (*оператор спинорбитального взаимодействия*  $G_{SO}$ ) принимает вид

$$G_{SO} = \frac{1}{4} (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}) = \frac{1}{4r} \frac{\partial V}{\partial r} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r} \times \mathbf{p}) = \frac{1}{2r} \frac{\partial V}{\partial r} (\mathbf{s}, \mathbf{l}) \quad (2.21)$$

где  $\mathbf{l}$  - орбитальный угловой момент.

Вернемся к “скалярной” компоненте энергетической поправки. Заметим, что для точной нерелятивистской функции  $\psi'_{0L}$

$$(V - E_0)\psi'_{0L} = -\frac{1}{2}\mathbf{p}^2\psi'_{0L}$$

и

$$\langle \psi'_{0L} | (\mathbf{p}^2 V + V \mathbf{p}^2 - 2E_0 \mathbf{p}^2) | \psi'_{0L} \rangle = -\langle \psi'_{0L} | \mathbf{p}^4 | \psi'_{0L} \rangle.$$

С учетом этого обстоятельства мы можем представить  $E_{SC}$  как сумму двух величин:

$$E_{SC} = E_{MV} + E_D,$$

$$\begin{aligned} E_{MV} &= -\left\langle \psi'_{0L} \left| \frac{\mathbf{p}^4}{8} \right| \psi'_{0L} \right\rangle \\ E_D &= \left\langle \psi'_{0L} \left| \frac{(\Delta V)}{8} \right| \psi'_{0L} \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Слагаемое  $E_{MV}$  носит название *масс-скоростного*; его наличие связывается с поправкой к кинетической энергии частицы вследствие релятивистской зависимости массы частицы от скорости. Заметим, что в разложении классической энергии свободной релятивистской частицы по степеням  $c^{-2}$

$$E = (c^2 p^2 + c^4)^{1/2} = c^2 \left( 1 + \frac{p^2}{c^2} \right)^{1/2} = c^2 + \frac{p^2}{2} - \frac{p^4}{8c^2} + \dots$$

член порядка  $c^{-2}$  — классический аналог  $E_{MV}$ .

Элементарная интерпретация величины  $E_D$  (*дарвиновской составляющей энергии*) затруднительна. Отметим, что создаваемый стационарным зарядовым распределением  $\varrho$  потенциал удовлетворяет соотношению

$$(\Delta V) = -(\Delta \varphi) = 4\pi\varrho$$

и вклад в  $E_D$  вносят только области локализации зарядов. Для поля точечного ядра с зарядом  $Q$  (приближение, не слишком актуальное в квантовой химии тяжелых элементов!), расположенного в начале координат,  $\varrho(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r})$  и дарвиновская составляющая определяется значением электронной плотности при  $\mathbf{r} = 0$ :  $E_D = \frac{\pi Q}{2} \psi'_{0L}(0)^\dagger \psi'_{0L}(0)$ .



Подчеркнем, что выражение (2.16) определяет только одно *число* — поправку к энергии; задача о построении на его основании *оператора*, средним значением которого является это число, заведомо некорректна!

После вычисления  $E_1$  можно найти компоненты  $\psi'_{1L}$  и  $\psi'_{1S}$  поправки  $\psi'_1$  из уравнения (2.14). Для определения следующих членов рядов теории возмущений нужно анализировать аналоги равенства (2.14) для более высоких степеней  $\lambda$ .

Теория возмущений, которую мы построили, — *невыврожденная*, и ее применение к анализу вырожденных одноэлектронных состояний, вообще говоря, некорректно. Эту проблему, однако, иногда удается обойти, заранее конструируя из вырожденных нерелятивистских состояний комбинации, которые заведомо, по соображениям симметрии, не будут смешиваться при переходе к конечным значениям  $c^{-1}$  (иными словами, нерелятивистские состояния правильной релятивистской симметрии). Более общий подход состоит в использовании вырожденной версии прямой релятивистской теории возмущений, изложение которой можно найти в работе [13].

■ **Пример: основное состояние водородоподобного атома.** В нерелятивистской квантовой механике основное ( $1s$ ) состояние одноэлектронного атома (атомного иона) с зарядом точечного ядра  $Q$  описывается пространственной волновой функцией  $e^{-Qr}$  (нормировка для нас пока несущественна). Приближение нулевого порядка прямой релятивистской теории возмущений для большой компоненты получаем, приписывая этой функции спиновый множитель (для определенности  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  — “спин вверх”):

$$\psi'_{0L} = \psi_{0L} = \begin{pmatrix} e^{-Qr} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Соответствующее приближение для малой компоненты находим из уравнения Леви-Леблона:

$$\psi'_{0S} = c\psi_{0S} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi_{0L} = \frac{1}{2i} \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y} & -\frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-Qr} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Поскольку  $\partial r / \partial \eta = \eta / r$ ,  $\eta = x, y, z$ ,

$$\psi'_{0S} = -\frac{Q}{2i} \begin{pmatrix} \frac{z}{r} e^{-Qr} \\ \frac{x + iy}{r} e^{-Qr} \end{pmatrix}$$

Множители перед экспонентами представляют собой (с точностью до некоторых констант) сферические гармоники ранга 1 ( $p$ -гармоники)<sup>2</sup>, и строки малой компоненты можно рассматривать как “ $1p$ -орбитали”:

$$\psi'_{0S} \sim \frac{Q}{2} \begin{pmatrix} Y_{10} \\ \sqrt{2} Y_{11} \end{pmatrix} e^{-Qr}, \quad \text{или} \quad \psi'_{0S} = \begin{pmatrix} \text{const}_1 \cdot 1p_0 \\ \text{const}_2 \cdot 1p_+ \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

Этот простейший анализ наводит на некоторые соображения достаточно общего характера:

- очевидно, чем больше заряд ядра, тем больше норма малой компоненты  $\psi_S \approx c^{-1} \psi'_{0S}$ ,
- подбором фазового множителя сделать действительными все компоненты биспинора не удастся. Похоже, комплексная арифметика неизбежна (по крайней мере при нашем выборе матриц  $\alpha, \beta$ ),
- пространственная симметрия малой и большой компонент различна. Если мы продолжаем верить в симметричную классификацию, необходимо допустить нетривиальное поведение внутренних степеней свободы при пространственных преобразованиях.

**Задача.** Найти поправку  $\lambda E_1$  прямой релятивистской теории возмущений к энергии основного состояния водородоподобного атома, выделив масс-скоростное и дарвиновское слагаемые.

Абсолютная величина этих поправок пропорциональна *четвертой* степени заряда ядра!

---

<sup>2</sup>Приведем явные выражения для нормированных сферических гармоник ранга 1 со *стандартным* выбором фазовых множителей:

$$Y_{10} = i \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}, \quad Y_{11} = -i \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \frac{x + iy}{r}, \quad Y_{1,-1} = Y_{11}^*.$$

## Глава 3

### Многоэлектронные системы

Описание многоэлектронных систем и межэлектронных взаимодействий в релятивистской квантовой механике связано с многочисленными проблемами. В частности, не существует замкнутого выражения для слагаемых релятивистского гамильтониана, описывающих электрон-электронное взаимодействие; возможно лишь получение последовательных приближений, справедливых с точностью до величин заданного порядка по  $c^{-1}$ . Нетривиальна задача построения релятивистского многоэлектронного гамильтониана, имеющего дискретный спектр (то есть в принципе пригодного для описания связанных состояний многоэлектронных систем). Эти трудности и способы их преодоления проще всего продемонстрировать для случая двух электронов.

■ **Релятивистская двухэлектронная волновая функция.** Пусть имеется полный набор одноэлектронных биспиноров вида

$$\Psi_i = \begin{pmatrix} \psi_{iL} \\ \psi_{iS} \end{pmatrix} = \psi_{iL} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{iS} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \psi_{iL} u_L + \psi_{iS} u_S.$$

Пространство двухэлектронных состояний будет растягиваться произведениями вида  $\Psi_i(1)\Psi_j(2)$  и любой его вектор  $\Psi$  может быть разложен по базису произведений функций  $u_L$  и/или  $u_S$ :

$$u_L(1)u_L(2) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_L(1)u_S(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_S(1)u_L(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad u_S(1)u_S(2) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Зависящие от пространственных и спиновых координат обоих электронов “коэффициенты” такого разложения могут рассматриваться как компоненты двухэлектронной волновой функции:

$$\Psi(1, 2) = \psi_{LL} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{LS} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{SL} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \psi_{SS} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{LL} \\ \psi_{LS} \\ \psi_{SL} \\ \psi_{SS} \end{pmatrix}.$$

Очень просто записать релятивистский оператор Гамильтона для пары *невзаимодействующих* частиц — он будет представлять собой сумму одночастичных дираковских гамильтонианов

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_D(1) + \mathbf{H}_D(2), \quad \mathbf{H}_D(1) = c(\boldsymbol{\alpha}_1, \mathbf{p}_1) + V(1) + c^2(\beta - 1)_1, \\ \mathbf{H}_D(2) = c(\boldsymbol{\alpha}_2, \mathbf{p}_2) + V(2) + c^2(\beta - 1)_2. \quad (3.2)$$

В базисе (3.1) матрицы  $\boldsymbol{\alpha}$  и  $(\beta - 1)$  будут иметь вид

$$\boldsymbol{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \boldsymbol{\sigma}_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \boldsymbol{\sigma}_1 \\ \boldsymbol{\sigma}_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\sigma}_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma}_2 & 0 & 0 \\ \boldsymbol{\sigma}_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \boldsymbol{\sigma}_2 \\ 0 & 0 & \boldsymbol{\sigma}_2 & 0 \end{pmatrix} \\ (\beta - 1)_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}, \quad (\beta - 1)_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 \end{pmatrix}$$

поэтому двухэлектронный гамильтониан может быть представлен как

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} V(1)+V(2) & c(\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) & c(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) & 0 \\ & V(1)+V(2)-2c^2 & 0 & c(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \\ & & V(1)+V(2)-2c^2 & c(\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \\ \dots & & & V(1)+V(2)-4c^2 \end{pmatrix}$$

(оператор эрмитов, и достаточно выписать верхний треугольник).

Несложно также построить набор собственных состояний  $\mathbf{H}$ , если известны наборы собственных функций  $\{\Psi_i\}$  и собственных значений  $\{\epsilon_i\}$  одноэлектронного гамильтониана:

$$\{\Psi_i(1)\Psi_j(2); \quad \epsilon_i + \epsilon_j\}$$

(на самом деле нас должны интересовать двухэлектронные функции, антисимметричные относительно перестановок электронов, но про отсутствии взаимодействия это требование не имеет значения — достаточно положить  $i \neq j$ ).

Каковы будут качественные особенности спектра гамильтониана двух невзаимодействующих электронов во внешнем поле (например, в поле положительных зарядов ядер), когда у его одноэлектронных составляющих наряду с непрерывным (с) имеется дискретный (d) спектр (рис. 1(b))? Очевидно, произведения волновых функций связанных одноэлектронных состояний  $\Psi_j^{d+}(1)\Psi_k^{d+}(2)$  соответствуют связанным двухэлектронным состояниям, и мы будем иметь дискретный спектр  $\{\epsilon_j^{d+} + \epsilon_k^{d+}\}$ , где  $\epsilon_j^{d+}, \epsilon_k^{d+}$  принадлежат одноэлектронному дискретному спектру (d). Далее, любое значение энергии  $E$  можно представить — причем бесконечным числом способов — в виде суммы энергии состояний из положительного (d+) и отрицательного (d-) континуумов:  $E = \epsilon_q^{c+} + \epsilon_p^{c-}$ ; таким образом, непрерывный спектр гамильтониана (3.2) будет занимать всю энергетическую шкалу (рис. 2) и мы имеем дело с *дискретным спектром на фоне непрерывного* (как говорят, “*вложенным в континуум*”). Волновые функции состояний дискретного и непрерывного спектров различаются по краевым условиям.

Волновая функция  $n$ -электронной системы может рассматриваться как  $2^n$ -компонентная величина:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{LL\dots L} \\ \psi_{LL\dots S} \\ \dots \\ \psi_{SS\dots S} \end{pmatrix}$$

При этом предполагается, что каждая компонента, наряду с  $3n$  пространственными, зависит от  $n$  спиновых координат, либо — что эквивалентно — сама по себе является многокомпонентной.

■ **Межэлектронное взаимодействие.** Точного замкнутого выражения для оператора взаимодействия двух электронов, инвариантного относительно преобразований Лоренца, не существует. Однако квантовая электродинамика позволяет строить последовательные приближения для этого оператора, справедливые с точностью до величин заданного порядка по  $c^{-1}$ . Простейшее приближение сводится к обычному оператору электростатического (кулонов-

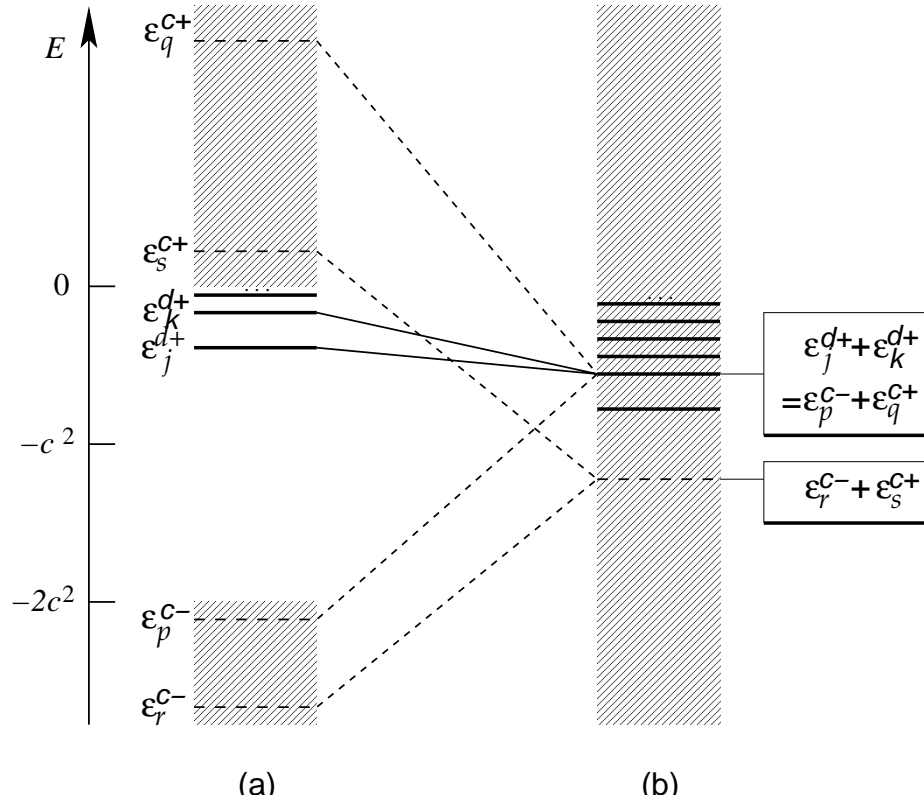


Рис. 2. Схема спектров одноэлектронного дираковского гамильтониана (а) и релятивистского гамильтониана системы двух невзаимодействующих электронов в поле положительного заряда (б)

ского) отталкивания электронов:

$$g_{12}^C = \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \frac{1}{r_{12}}. \quad (3.3)$$

Описание межэлектронного взаимодействия, обеспечивающее получение оценок энергии с точностью до величин порядка  $c^{-2}$  включительно, требует учета, помимо (3.3), *магнитных* взаимодействий и эффектов *запаздывания* (конечной скорости распространения возмущений электромагнитного поля). Соответствующий оператор

$$g_{12}^B = -\frac{1}{2} \left( \frac{(\boldsymbol{\alpha}_1, \boldsymbol{\alpha}_2)}{r_{12}} + \frac{(\boldsymbol{\alpha}_1, (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))(\boldsymbol{\alpha}_2, (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))}{r_{12}^3} \right) \quad (3.4)$$

обычно называют *брейтовским*. Интересно отметить, что этот оператор не содержит множителя  $c^{-2}$  в явном виде, а малость его вкладов в значения

энергии и других наблюдаемых определяется тем, что все его ненулевые блоки лежат вне диагонали (см. выражения для матриц  $\alpha$ ).

Вычисления с брейтовским оператором достаточно сложны, и его часто приближенно заменяют более простым *оператором магнитного взаимодействия Гонта*

$$g_{12}^G = -\frac{(\alpha_1, \alpha_2)}{r_{12}}. \quad (3.5)$$

Дальнейшее уточнение выражения для оператора межэлектронного взаимодействия проблематично; впрочем, в приложениях к типичным задачам анализа электронного строения молекул этого и не требуется.

■ **Болезнь Брауна–Рейвенхолла.** К сожалению, все перечисленные приближения для оператора двухэлектронного взаимодействия имеют один общий недостаток. Поскольку их матричные элементы между состояниями дискретного и непрерывного спектров оператора (3.2) не равны нулю, а при отсутствии взаимодействия всякое состояние, принадлежащее дискретному спектру, вырождено с бесконечным числом состояний непрерывного спектра, включение взаимодействия приводит к перемешиванию этих состояний. В результате *дискретный спектр вообще исчезает*, “растворяясь” в континууме — наши двухэлектронные гамильтонианы не имеют связанных собственных состояний. Это досадное обстоятельство, приводящее к полной непригодности построенной модели для решения задач квантовой химии, носит название *болезни Брауна–Рейвенхолла*.

■ **Проектирование на состояния с положительными энергиями.** Растворения дискретного спектра в континууме не произойдет, если матричные элементы оператора межэлектронного взаимодействия между состояниями дискретного спектра и состояниями континуума с близкими энергиями,

$$\langle \Psi_i^+(1)\Psi_j^+(2) | g_{12} | \Psi_k^+(1)\Psi_l^-(2) \rangle, \quad \langle \Psi_i^+(1)\Psi_j^+(2) | g_{12} | \Psi_l^-(1)\Psi_k^+(2) \rangle, \quad (3.6)$$

заведомо будут нулевыми. Такой оператор можно получить из (3.3) либо суммы (3.3 - 3.4), просто-напросто выбросив составляющие, смешивающие одноэлектронные волновые функции с положительными и отрицательными энергиями.

Определим оператор проектирования  $\Lambda^+$  на подпространство, растягиваемое решениями одноэлектронного уравнения Дирака с положительными

энергиями  $\{\Psi_i^+\}$ :

$$\Lambda^+ = \sum_i \left( \int \right) |\Psi_i^+\rangle \langle \Psi_i^+|$$

(для состояний непрерывного спектра суммирование заменяется интегрированием). Для системы двух частиц можно построить оператор

$$\mathbf{\Lambda}^+ = \Lambda^+(1)\Lambda^+(2)$$

который, очевидно, является проектором на подпространство, растягиваемое всевозможными произведениями одноэлектронных функций с положительными энергиями. Поскольку  $\mathbf{\Lambda}^+ \Psi_i^+(1) \Psi_j^-(2) = \mathbf{\Lambda}^+ \Psi_j^-(1) \Psi_i^+(2) = 0$ , матричные элементы (3.6) оператора

$$g_{12}^{np} = \mathbf{\Lambda}^+ g_{12} \mathbf{\Lambda}^+$$

будут нулевыми вне зависимости от того, какую конкретную форму  $g_{12}$  мы выберем, и существованию дискретного спектра гамильтониана двухэлектронной системы с взаимодействием  $g_{12}^{np}$  ничто не угрожает.

Описанный прием кажется искусственным; тем не менее он допускает достаточно строгую интерпретацию в рамках квантовой электродинамики [16]. Введение проекторов соответствует пренебрежению процессами рождения / уничтожения электрон-позитронных пар (отсюда устоявшееся название “*no-pair*” для этой модели межэлектронного взаимодействия) и таким образом оказывается вполне логичным в рамках теории для постоянного числа частиц.

В неэмпирических релятивистских квантовомеханических расчетах для описания  $n$ -электронных систем молекул чаще всего используется гамильтониан *Дирака–Кулона*  $\mathbf{H}_{DC}$  или *Дирака–Кулона–Брейта*  $\mathbf{H}_{DCB}$  с оператором межэлектронного взаимодействия, спроектированным на состояния “с положительной энергией”:

$$\mathbf{H}_{DC}^{np} = \sum_j \mathbf{H}_D(j) + \sum_{j>k} g_{jk}^{C,np}, \quad \mathbf{H}_{DCB}^{np} = \mathbf{H}_{DC} + \sum_{j>k} (g_{jk}^{B,np}) \quad (3.7)$$

■ **Прямая релятивистская теория возмущений.** Если метрика в пространствах одноэлектронных функций изменена согласно (2.1), двухэлек-



тронная волновая функция должна быть преобразована следующим образом:

$$\Psi \Rightarrow \Psi' = \begin{pmatrix} \psi_{LL} \\ c\psi_{LS} \\ c\psi_{SL} \\ c^2\psi_{SS} \end{pmatrix}.$$

Предполагая, что межэлектронное взаимодействие описывается только кулоновским слагаемым, и повторяя действия, предпринятые при анализе уравнения Дирака в предыдущей главе, мы приходим к проблеме собственных значений гамильтониана

$$\mathbf{H}' = \begin{pmatrix} V & (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) & (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) & 0 \\ & \lambda V - 2 & 0 & \lambda(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \\ & & \lambda V - 2 & \lambda(\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \\ \dots & & & \lambda^2 V - 4\lambda \end{pmatrix}$$

с метрической матрицей

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & \lambda & & \\ & & \lambda & \\ & & & \lambda^2 \end{pmatrix}$$

где, как и прежде,  $\lambda = c^{-2}$ . Как  $\mathbf{H}'$ , так и  $\mathbf{S}$  имеют хорошо определенный нерелятивистский предел; в отличие одноэлектронного случая, в них появляются слагаемые, *квадратичные* по  $\lambda$ :

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H}'_0 + \lambda \mathbf{H}'_1 + \lambda^2 \mathbf{H}'_2$$

$$\mathbf{H}'_0 = \begin{pmatrix} V & (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) & (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) & 0 \\ & -2 & 0 & 0 \\ & & -2 & 0 \\ \dots & & & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{H}'_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ & V & 0 & (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \\ & & V & (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \\ \dots & & & -4 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{H}'_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 0 \\ \dots & & & V \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 + \lambda \mathbf{S}_1 + \lambda^2 \mathbf{S}_2 = \begin{pmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 1 & \\ & & & 0 \end{pmatrix} + \lambda^2 \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 1 \end{pmatrix}$$

В связи с этим уравнение для членов разложений волновой функции и энергии в ряд по степеням  $\lambda$

$$\begin{aligned} & (\mathbf{H}'_0 + \lambda \mathbf{H}'_1 + \lambda \mathbf{H}'_2) (\Psi'_0 + \lambda \Psi'_1 + \dots) \\ & = (E_0 + \lambda E_1 + \dots) (\mathbf{S}_0 + \lambda \mathbf{S}_1 + \lambda^2 \mathbf{S}_2) (\Psi'_0 + \lambda \Psi'_1 + \dots) \end{aligned}$$

несколько более затейливо, чем его одночастичный аналог (2.13); впрочем, никаких принципиальных осложнений это не вызывает. Требование выполнения равенства при  $\lambda = 0$  приводит к уравнению Леви-Леблона, формально совпадающему с (2.5); в развернутой форме оно может быть записано как

$$\begin{cases} V\psi'_{0LL} + (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2)\psi'_{0LS} + (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)\psi'_{0SL} = E_0\psi'_{0LL} \\ (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2)\psi'_{0LL} - 2\psi'_{0LS} = 0 \\ (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)\psi'_{0LL} - 2\psi'_{0SL} = 0 \end{cases} \quad (3.8)$$

Исключение  $\psi'_{0LS}$  и  $\psi'_{0SL}$  из уравнений (3.8), как и следовало ожидать, приводит к обычному уравнению Шредингера для  $\psi'_{0LL}$ . Отметим, что компонента  $\psi'_{0SS}$  в (3.8) вообще не фигурирует.

Соотношение для поправки первого порядка к энергии также формально аналогично полученному в предыдущей главе (2.15) и может быть записано через компоненты

$$\begin{aligned} E_1 &= \langle \Psi'_0 | \mathbf{H}_1 - E_0 \mathbf{S}_1 | \Psi'_0 \rangle \\ &= \left\langle \Psi'_0 \left| \begin{array}{cccc} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V - E_0 & 0 & (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \\ 0 & 0 & V - E_0 & (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \\ 0 & (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) & (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) & -4 \end{array} \right| \Psi'_0 \right\rangle \\ &= \langle \psi'_{0LS} | V - E_0 | \psi'_{0LS} \rangle + \langle \psi'_{0SL} | V - E_0 | \psi'_{0SL} \rangle \\ &\quad + \langle \psi'_{0LS} | (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) | \psi'_{0SS} \rangle + \langle \psi'_{0SS} | (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) | \psi'_{0LS} \rangle \\ &\quad + \langle \psi'_{0SL} | (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) | \psi'_{0SS} \rangle + \langle \psi'_{0SS} | (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) | \psi'_{0SL} \rangle - 4 \langle \psi'_{0SS} | \psi'_{0SS} \rangle \end{aligned}$$

После довольно громоздких, но в принципе элементарных преобразований (единственный момент, который стоит отметить: функция  $\psi'_{0SS}$

$$\psi'_{0SS} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2)\psi'_{0SL} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)\psi'_{0LS} = \frac{1}{4}(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)(\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2)\psi'_{0LL}$$

определяется уравнением *первого* порядка по  $\lambda$ ) выражение для энергетической поправки приводится к виду

$$\begin{aligned} E_1 = \frac{1}{4} \langle \psi'_{0LL} | (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \left( \frac{\mathbf{p}_1^2}{2} + V - E_0 \right) (\boldsymbol{\sigma}_2, \mathbf{p}_2) \\ + (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \left( \frac{\mathbf{p}_2^2}{2} + V - E_0 \right) (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) | \psi'_{0LL} \rangle \end{aligned} \quad (3.9)$$

Далее, как и в одночастичном случае, можно разделить зависящие и не зависящие от спина составляющие. Обратим внимание на спин-зависимые величины, возникающие из-за наличия электрон-электронного взаимодействия. Оператор  $(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)V(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1)$  содержит компоненту

$$(\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) \frac{1}{r_{12}} (\boldsymbol{\sigma}_1, \mathbf{p}_1) = \frac{1}{r_{12}} \mathbf{p}_1^2 - i \left( (\nabla_1 \frac{1}{r_{12}}), \mathbf{p}_1 \right) + (\boldsymbol{\sigma}_1, (\nabla_1 \frac{1}{r_{12}}) \times \mathbf{p}_1)$$

(сравните с (2.17)). Поскольку  $(\nabla_1 \frac{1}{r_{12}}) = -\frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{r_{12}^3}$ , последнее слагаемое может быть переписано как

$$-\frac{1}{r_{12}^3} (\boldsymbol{\sigma}_1, (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times \mathbf{p}_1) = -\frac{2}{r_{12}^3} (\mathbf{s}_1, \mathbf{l}_{12})$$

где  $\mathbf{l}_{12}$  — *угловой момент первого электрона относительно второго*. Наличие таких слагаемых приводит к появлению *двухэлектронных* вкладов в энергию спинорбитального взаимодействия, пропорциональных

$$\left\langle \psi_{0LL} \left| \frac{1}{r_{12}^3} ((\mathbf{s}_1, \mathbf{l}_{12}) + (\mathbf{s}_2, \mathbf{l}_{21})) \right| \psi_{0LL} \right\rangle.$$

**Задача.** Получить выражение для не зависящей от спина части поправки первого порядка к энергии двухэлектронного атомного иона с точечным ядром.

*Задача.* Показать, что изменение метрики по Рутковскому - Кутцельниггу приводит оператор магнитного межэлектронного взаимодействия  $g_{12}^G$  к виду

$$\lambda \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & b & 0 \\ 0 & b & 0 & 0 \\ b & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad b = -\frac{(\boldsymbol{\sigma}_1, \boldsymbol{\sigma}_2)}{r_{12}}$$

и найти выражение для соответствующего вклада в поправку  $E_1$ .

## Глава 4

# Релятивистская симметрия

Свойства симметрии релятивистских гамильтонианов и волновых функций стационарных состояний иные, чем у их нерелятивистских аналогов, и их не удастся описать исключительно в терминах линейных представлений групп пространственных преобразований и перестановок частиц. Как правило, релятивистская симметрия значительно ниже; часто приходится говорить о расщеплении вырожденных уровней энергии или снятии симметричных запретов (правил отбора) на протекание процессов, обусловленном релятивистскими эффектами.

■ **Обращение времени. Антиунитарные операторы.** При изменении направления течения времени положение частиц не меняется, а направление любого движения должно измениться на противоположное. Это означает, что меняется знак как импульсов, так и угловых моментов (пространственного и спинового):

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &\Rightarrow \mathbf{r} \\ \mathbf{p} &\Rightarrow -\mathbf{p} \\ \mathbf{l} &\Rightarrow -\mathbf{l} \\ \mathbf{s} &\Rightarrow -\mathbf{s}\end{aligned}\tag{4.1}$$

Отождествляя спин с  $\boldsymbol{\sigma}/2$ , немедленно убеждаемся в инвариантности дираковского гамильтониана частицы в отсутствии внешнего магнитного поля (1.12) относительно операции (4.1).

Попытаемся построить оператор обращения времени  $K_{tr}$  в явном виде, оставаясь в рамках стационарной задачи. Если мы пользуемся шредингеров-

ским представлением векторов состояний — волновыми функциями координат, то оператор координаты действителен, а операторы импульса  $(-i\nabla)$  и углового момента  $(-i\mathbf{r} \times \nabla)$  являются чисто мнимыми. Мнимой является также матрица Паули  $\sigma_y = 2s_y$ , тогда как  $\sigma_x$  и  $\sigma_z$  действительны. Соответственно операция комплексного сопряжения  $K : K\Psi = \Psi^*$  преобразует  $\mathbf{p}$  в  $-\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{l}$  в  $-\mathbf{l}$  и  $s_y$  в  $-s_y$ , однако не изменяет знак  $s_x$  и  $s_z$ .

Для получения оператора обращения времени остается лишь дополнить операцию  $K$  “опрокидыванием” компонент спина  $s_x, s_z$ . Такую роль могло бы сыграть преобразование при помощи матрицы  $\sigma_y$ :

$$\sigma_y \sigma_x \sigma_y^{-1} = \sigma_y \sigma_x \sigma_y = i\sigma_y \sigma_z = -\sigma_x$$

(аналогично для  $\sigma_z$ ). Неудобно, что в выбранном нами представлении матрица  $\sigma_y$  мнимая и поэтому не коммутирует с  $K$ . Домножим ее на  $i$ ; действительная матрица

$$i\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

столь же хорошо справляется с изменением знака  $s_x$  и  $s_z$ .

Итак, в качестве оператора обращения времени будем использовать

$$K_{tr} = i\sigma_y K.$$

$K_{tr}$  определяется в пространстве четырехкомпонентных спиноров, и мы подразумеваем, что  $i\sigma_y$  одинаково действует на малую и большую компоненту — точнее было бы писать

$$K_{tr} = \begin{pmatrix} i\sigma_y & 0 \\ 0 & i\sigma_y \end{pmatrix} K.$$

Операторы  $K$  и  $K_{tr}$  не являются линейными; для произвольных комплексных чисел  $c_\mu, c_\nu$  выполняются равенства, отличные от условия линейности:

$$K(c_\mu \Psi_\mu + c_\nu \Psi_\nu) = c_\mu^* K\Psi_\mu + c_\nu^* K\Psi_\nu; \quad K_{tr}(c_\mu \Psi_\mu + c_\nu \Psi_\nu) = c_\mu^* K_{tr}\Psi_\mu + c_\nu^* K_{tr}\Psi_\nu$$

(операторы с подобными свойствами обычно называют *антилинейными*). Кроме того,  $K$  является *антиунитарным* оператором, то есть антилинейным оператором, не изменяющим абсолютные величины скалярных произведений векторов:

$$\langle K\Psi^\mu | K\Psi^\nu \rangle = \langle \Psi^\mu | \Psi^\nu \rangle^* \quad \longrightarrow \quad |\langle K\Psi^\mu | K\Psi^\nu \rangle| = |\langle \Psi^\mu | \Psi^\nu \rangle|$$

Это верно и для  $K_{tr}$  (дополнительное действие унитарным оператором  $i\sigma_y$  не изменит скалярные произведения).

■ **Теорема Крамерса.** У оператора обращения времени  $K_{tr}$  нет собственных функций. Заметим, что

$$K_{tr}^2 = i\sigma_y K(i\sigma_y)K = (i\sigma_y)^2 K^2 = -1 \quad (4.2)$$

(мы учли действительность  $i\sigma_y$ ), и допустим, что собственная функция  $\Phi$  этого оператора

$$K_{tr}\Phi = k\Phi,$$

где  $k$  — число, существует. Тогда

$$K_{tr}^2\Phi = K_{tr}k\Phi = k^*K_{tr}\Phi = k^*k\Phi$$

то есть  $\Phi$  должна быть собственной функцией  $K_{tr}^2$  с неотрицательным собственным значением  $k^*k = |k|^2$ . В то же время согласно (4.2)  $K_{tr}^2\Phi = -\Phi$ ; мы пришли к противоречию.

Пусть  $\Psi$  — собственная функция дираковского гамильтониана  $\mathbf{H}_D$ , тогда  $K_{tr}\Psi$  — также собственная функция  $\mathbf{H}_D$  с тем же собственным значением, наверняка отличная от  $\Psi$  (иначе она была бы собственной функцией  $K_{tr}$ ). Значит, *каждое собственное значение  $\mathbf{H}_D$  по крайней мере дважды вырождено (теорема Крамерса)*; собственные функции  $\Psi$  и  $K_{tr}\Psi$  называют *крамерсовской парой*.

Аналогичное утверждение верно и для нерелятивистской задачи о стационарных состояниях электрона в отсутствии внешнего магнитного поля, но там теорема Крамерса сводится к констатации очевидного факта вырождения состояний, отличающихся только ориентацией спина.

В случае  $n$ -электронной системы в  $K_{tr}$  должны входить  $n$  операторов опрокидывания  $x$  и  $z$  компонент одноэлектронных спинов  $i\sigma_{yj}$ ,  $j = 1, \dots, n$ . Поскольку операторы межэлектронного взаимодействия (3.3–3.5) не содержат слагаемых нечетных суммарных степеней по  $\alpha_j$  (а, значит, и по  $\sigma_j$ ), многоэлектронный гамильтониан в целом инвариантен относительно  $K_{tr}$ . Каждый оператор  $i\sigma_{yj}$  вносит множитель  $(-1)$  в величину квадрата многоэлектронного оператора обращения времени, то есть

$$K_{tr}^2 = \begin{cases} 1 & \text{для четных } n \\ -1 & \text{для нечетных } n. \end{cases}$$

Поэтому теорема Крамерса будет справедлива только для *нечетного* числа электронов.

Для систем бесспиновых частиц в нерелятивистском приближении оператором обращения времени в шредингеровском представлении служит просто операция комплексного сопряжения  $K$ , которая, очевидно, имеет собственные функции (в том числе любые действительные функции) и анализ симметрии относительно обращения времени не обязан приводить к нетривиальным утверждениям о решениях стационарной задачи.

■ **Пространственная инверсия.** При этой операции (обозначим ее  $\mathcal{P}_0$ ) происходит изменение знака пространственных координат и импульсов, а угловые моменты не меняются:

$$\begin{aligned}\mathbf{r} &\Longrightarrow -\mathbf{r} \\ \mathbf{p} &\Longrightarrow -\mathbf{p} \\ \mathbf{l} &\Longrightarrow \mathbf{l} \\ \mathbf{s} &\Longrightarrow \mathbf{s}\end{aligned}$$

Если потенциал симметричен относительно инверсии ( $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$ ), нерелятивистский одноэлектронный гамильтониан коммутирует с  $\mathcal{P}_0$  и его собственные функции либо полносимметричны относительно  $\mathcal{P}_0$  (*четны*,  $\mathcal{P}_0\psi = \psi$ ), либо антисимметричны (*нечетны*,  $\mathcal{P}_0\psi = -\psi$ ). Дираковский гамильтониан неинвариантен относительно пространственной инверсии как таковой (диагональные блоки (1.11) четны, а внедиагональные — нечетны). Анализ уравнений для большой и малой компонент

$$\left\{ \begin{array}{ll} V \psi_L + (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \psi_S = E \psi_L & \begin{array}{l} \text{четн.} \\ \text{нечетн.} \end{array} \\ (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \psi_L + (V - 2c^2) \psi_S = E \psi_S & \begin{array}{l} \text{нечетн.} \\ \text{четн.} \end{array} \end{array} \right.$$

немедленно показывает, что если  $\psi_L$  четна, то  $\psi_S$  должна быть нечетной и наоборот. Однако  $\mathbf{H}_D$  инвариантен относительно *полной инверсии*  $\mathcal{P}$  — пространственной инверсии и изменения знака малой компоненты:

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 \beta$$



а его собственные функции симметричны (четны) либо антисимметричны (нечетны) относительно этой операции. Четность биспинора относительно полной инверсии совпадает с четностью большой компоненты относительно пространственной инверсии.

В принципе нетривиальным поведением при пространственной инверсии могут характеризоваться спинорные функции, однако при ближайшем рассмотрении вопрос об их четности оказывается совершенно праздным. Четность одноэлектронных функций “спин вверх” и “спин вниз” одинакова (они переходят друг в друга под действием четных операторов — сферических компонент спина  $\mathbf{s}_+$  и  $\mathbf{s}_-$ ). Какова бы она ни была, вклад спинорных функций в четность любых состояний определяется только общим числом спинорных сомножителей (то есть числом электронов) и не может оказать влияния ни на какие правила отбора в процессах без изменения этого числа; другие процессы мы и не рассматриваем.

■ **Пространственные вращения.** Оператор пространственного углового момента  $\mathbf{l}$ , то есть совокупность операторов преобразования пространственных функций при бесконечно малых поворотах вокруг трех взаимно перпендикулярных осей, не коммутирует с дираковским гамильтонианом даже в том случае, когда потенциал сферически симметричен. Учитывая известные коммутационные соотношения  $[\eta, p_{\eta'}] = i\delta_{\eta\eta'}$ ,  $\eta, \eta' = x, y, z$ , находим

$$\begin{aligned} [l_z, \alpha_x p_x] &= [x p_y, \alpha_x p_x] - \underbrace{[y p_x, \alpha_x p_x]}_{=0} = i\alpha_x p_y \\ [l_z, \alpha_y p_y] &= -i\alpha_y p_x \\ [l_z, \alpha_z p_z] &= 0, \end{aligned}$$

то есть

$$[l_z, (\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p})] = i(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x). \quad (4.3)$$

Спиновый угловой момент также не является интегралом движения:

$$[s_z, \alpha_x p_x] = \frac{1}{2} \left[ \begin{pmatrix} \sigma_z & 0 \\ 0 & \sigma_z \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} \right] p_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & [\sigma_z, \sigma_x] \\ [\sigma_z, \sigma_x] & 0 \end{pmatrix} p_x$$

$$\begin{aligned}
&= i \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} p_x = i\alpha_y p_x \\
[s_z, \alpha_y p_y] &= -i\alpha_x p_y \\
[s_z, \alpha_z p_z] &= 0,
\end{aligned}$$

или

$$[s_z, (\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p})] = -i(\alpha_x p_y - \alpha_y p_x) = -[l_z, (\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p})]. \quad (4.4)$$

Аналогичные соотношения получаются для остальных компонент  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$ . Сопоставление (4.3) и (4.4) показывает, что с  $(\boldsymbol{\alpha}, \mathbf{p})$  коммутируют все компоненты оператора *полного углового момента*

$$\mathbf{j} = (j_x, j_y, j_z) = \mathbf{l} + \mathbf{s},$$

иначе говоря, именно совокупность операторов  $j_x, j_y, j_z$  ассоциируется с бесконечно малыми поворотами и образует *алгебру симметрии* уравнения Дирака со сферически симметричным потенциалом. Поскольку операторы  $\mathbf{l}$  и  $\mathbf{s}$  коммутируют между собой, легко установить, что

$$[j_x, j_y] = ij_z, \quad [j_z, j_x] = ij_y, \quad [j_y, j_z] = ij_x$$

и речь идет об обычной алгебре угловых моментов.

Напомним, что собственные функции операторов  $\mathbf{j}^2$  и  $j_z$

$$\mathbf{j}^2 \Psi^{jm} = j(j+1) \Psi^{jm}, \quad j_z \Psi^{jm} = m \Psi^{jm}$$

с  $m = -j, -j+1, \dots, j$  при действии операторов  $j_x$  и  $j_y$ , смешиваются, причем невозможно построить нетривиальное подпространство растягиваемого ими  $(2j+1)$ -мерного пространства, которое было бы инвариантно относительно действия всех компонент оператора  $\mathbf{j}$ . Иными словами, функции  $\{\Psi^{jm}\}$  с определенным значением  $j$  образуют базис  $(2j+1)$ -мерного неприводимого представления алгебры симметрии.

Теперь, когда нам известна алгебра симметрии — операторы бесконечно малых поворотов — можно построить элементы *группы симметрии*, то есть операторы конечных поворотов. Для поворота на угол  $\theta$  вокруг оси с направляющим единичным вектором  $\mathbf{n}$  такой оператор запишется как

$$g_{\mathbf{n},\theta} = e^{i\theta(\mathbf{n},\mathbf{j})}$$

В частности, если вектор  $\mathbf{n}$  направлен вдоль оси  $z$ , то  $g_{\mathbf{n},\theta} = e^{i\theta j_z}$ .

Базис  $(2j+1)$ -мерного представления алгебры симметрии — функции  $\Psi^{jm}$  с  $m = -j, -j+1, \dots, j$  — является также базисом неприводимого представления группы симметрии. Закон преобразования функций  $\Psi^{jm}$  при пространственных вращениях может быть записан как

$$T(g)\Psi^{jm} = \sum_{m'} \Psi^{jm'} D_{m'm}^j(g)$$

Матричные элементы  $D_{m'm}^j(g)$  как функции параметров поворота ( $\mathbf{n}$ ,  $\theta$  или углов Эйлера) называются *функциями Вигнера*. Наиболее простой вид этих функций получается, если  $g$  — поворот вокруг оси  $z$ :

$$D_{m'm}^j(g_{z,\theta}) = \delta_{m'm} e^{-im\theta}.$$

Теория групп Ли говорит нам, что операция перехода от алгебры малых преобразований к группе конечных преобразований, вообще говоря, определена неоднозначно. В частности, алгебре угловых моментов соответствует как группа вращений в трехмерном действительном пространстве, или группа действительных ортогональных матриц  $3 \times 3$  с единичным детерминантом, обычно обозначаемая как  $SO(3, R)$ , так и группа комплексных унитарных матриц  $2 \times 2$  с детерминантом, равным единице, —  $SU(2)$ . В нашем случае реализуется вторая возможность, поскольку у группы трехмерных вращений, в отличие от  $SU(2)$ , *нет истинных неприводимых представлений четных размерностей*, которые должны бы соответствовать полуцелым значениям  $j$ .

■ **Сферические спиноры.** Разложим большую компоненту волновой функции электрона в сферически симметричном потенциале с четностью  $\kappa$ , определенным значением полного углового момента  $j$  и его проекцией на ось  $z$ , равной  $m$ , по базису спиновых функций:

$$\psi_L^{\kappa jm} = f_{\uparrow}^{\kappa jm} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + f_{\downarrow}^{\kappa jm} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

и попытаемся представить пространственные функции  $f_{\uparrow}$  и  $f_{\downarrow}$  в виде разложений по сферическим гармоникам. Поскольку угловые моменты складываются векторно, а их проекции — как скаляры, величина  $f_{\uparrow}^{\kappa jm}$  пропорциональна

- либо  $Y_{l=j-1/2, m_l=m-1/2}$ ,
- либо  $Y_{l=j+1/2, m_l=m-1/2}$

(но не их линейной комбинации, поскольку эти две сферические гармоники имеют разную четность!) Величину  $l$  можно использовать как индекс четности вместо  $\kappa$ ; четность большой компоненты совпадает с четностью  $l$ .

Функцию с определенным значением полного углового момента  $j$  и его проекции  $m$  можно построить из функций с определенным значением  $l$  (сферических гармоник) и  $s$ :  $|s = 1/2, m_s = 1/2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  и  $|s = 1/2, m_s = -1/2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  при помощи формулы векторного сложения угловых моментов:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}_{ljm} &= \sum_{\substack{m_s, m_l : \\ m_s + m_l = m}} \left\langle \begin{matrix} l & s \\ m_l & m_s \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{lm_l} |s m_s\rangle \\
 &= \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l(m-1/2)} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \\
 &+ \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l(m+1/2)} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l(m-1/2)} \\ \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l(m+1/2)} \end{pmatrix} \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

где  $\left\langle \begin{matrix} l & s \\ m_l & m_s \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle$  — коэффициенты Клебша–Гордана (сумма сводится к двум слагаемым). Величина  $\mathcal{Y}_{ljm}$ , которую можно рассматривать как двухкомпонентную функцию угловых переменных либо как обычную функцию угловых и спиновой переменных, называется *сферическим спинором*.

Выражение (4.5) единственно с точностью до фазы. Отсюда мы делаем вывод, что при любом значении  $r$  функции  $f_{\uparrow}^{ljm}$  и  $f_{\downarrow}^{ljm}$  должны быть одинаковы с точностью до численных множителей, пропорциональных коэффициентам

Клебша–Гордана  $\left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle$  и  $\left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle$  соответственно и

$$\psi_L^{ljm} = \phi_L^{lj}(r) \mathcal{Y}_{ljm}$$

Аналогичные аргументы справедливы для малой компоненты. Необходимо лишь помнить, что четность малой компоненты отличается от четности большой; если угловая зависимость  $\psi_L$  описывается сферическим спинором с  $l = j + 1/2$ , то для  $\psi_S$  орбитальный индекс равен  $j - 1/2$  и наоборот. Вводя обозначение  $\bar{l} = 2j - l$ , волновую функцию электрона в сферически симметричном потенциале можно записать в виде

$$\Psi^{ljm} = \begin{pmatrix} \phi_L^{lj}(r) \mathcal{Y}_{ljm} \\ \phi_S^{lj}(r) \mathcal{Y}_{ljm} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L^{lj}(r) \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l,m-1/2} \\ \phi_L^{lj}(r) \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{l,m+1/2} \\ \phi_S^{lj}(r) \left\langle \begin{matrix} \bar{l} & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{\bar{l},m-1/2} \\ \phi_S^{lj}(r) \left\langle \begin{matrix} \bar{l} & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle Y_{\bar{l},m+1/2} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Приведем явные выражения для необходимых коэффициентов Клебша–Гордана; поскольку значение одного из складываемых угловых моментов равно  $1/2$ , они достаточно просты.

$$\begin{aligned} j=l+1/2 : \quad & \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{j+m}{2j}}, \quad \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{j-m}{2j}} \\ j=l-1/2 : \quad & \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m-1/2 & 1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle = -\sqrt{\frac{j+1-m}{2j+2}}, \quad \left\langle \begin{matrix} l & 1/2 \\ m+1/2 & -1/2 \end{matrix} \middle| \begin{matrix} j \\ m \end{matrix} \right\rangle = \sqrt{\frac{j+1+m}{2j+2}} \end{aligned}$$

*Пример:* нечетное состояние водородоподобного атомного иона с  $j = 3/2$ . Нечетность определяет значения  $l = 1$ ,  $\bar{l} = 2$ ; для компоненты  $m = 3/2$  получаем выражение

$$\Psi^{l=1,j=3/2,m=3/2} = \begin{pmatrix} \phi_L \mathcal{Y}_{1, 3/2, 3/2} \\ \phi_S \mathcal{Y}_{2, 3/2, 3/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \phi_L Y_{11} \\ 0 \\ -\sqrt{1/5} \phi_S Y_{21} \\ \sqrt{4/5} \phi_S Y_{22} \end{pmatrix}$$

■ **Двойные группы.** Волновая функция, описывающая состояние квантовомеханической системы, определена с точностью до численного множителя. Поэтому отображение группы симметрии  $\mathcal{G} = \{g_k\}$  в группу преобразований пространства волновых функций  $\{T(g_k)\}$  (представление группы симметрии) должно сохранять групповой закон композиции также *с точностью до множителя*:

$$T(g_k)T(g_l) = \omega(g_k, g_l)T(g_k g_l),$$

где  $\{\omega(g_k, g_l)\}$  — комплексные числа. Такое отображение называется *проективным представлением*, а числа  $\{\omega(g_k, g_l)\}$  — *мультипликаторами* этого представления. Преобразования  $\{T(g_k)\}$ , связанные с пространственными вращениями и отражениями, можно считать унитарными (напомним, что при рассмотрении симметрии относительно обращения времени возникали антиунитарные операторы), а мультипликаторы — равными единице по абсолютной величине. В случае, когда все мультипликаторы проективного представления единичны, мы приходим к обычному линейному (векторному) представлению.

Итак, корректная трактовка симметрии квантовомеханической системы предполагает построение и анализ именно проективных представлений. В то же время работать с векторными представлениями куда приятнее, чем с проективными — для них известно много полезных утверждений и разработан мощный аппарат, отказываться от которого жаль. Проблему можно решить, определив новую “группу симметрии”  $\overline{\mathcal{G}}$  — *двойную группу* — таким образом, чтобы проективные представления  $\mathcal{G}$  совпали с линейными представлениями  $\overline{\mathcal{G}}$ .

Обратившись к таблицам преобразований функций с полуцелым угловым моментом при пространственных вращениях, мы увидим, что двукратный поворот на угол  $\pi$  вокруг оси  $z$  ( $C_2(z)^2$ ), то есть операция, совпадающая в группе вращений  $SO(3, R)$  с тождественной, приводит к изменению знака

волновой функции:

$$T(C_2(z))T(C_2(z)) = -1 = (-1) \cdot T(C_2(z)C_2(z)),$$

иными словами,  $\omega(C_2(z), C_2(z)) = -1$ . Чтобы не вводить неединичный мультипликатор, в двойной группе  $\overline{SO(3, R)}$  операция  $C_2(z)^2$  (поворот на  $2\pi$ ) должна *отличаться* от единичной; лишь  $C_2(z)^4 = I$ . Этому условию удовлетворяет группа, изоморфная группе комплексных унитарных матриц  $2 \times 2$  с единичными определителями —  $SU(2)$ .

Точечные группы симметрии молекул являются подгруппами группы  $SO(3, R) \otimes C_i$  сферически симметричной проблемы, поэтому в соответствующих двойных группах — подгруппах  $\overline{SO(3, R)} \otimes C_i = SU(2) \otimes C_i$  — поворот на угол  $2\pi$  (обычно обозначаемый  $\bar{I}$ ) также должен рассматриваться как отличный от  $I$ . Как и в  $SU(2)$ , такой поворот должен коммутировать со всеми операциями пространственной симметрии.

■ **Двойная группа  $\overline{C_{2v}}$ .** Точечная группа  $C_{2v}$  включает 4 элемента ( $I$ ,  $C_2(z)$ ,  $\sigma_v = \sigma(yz)$  и  $\sigma_{v'} = \sigma(xz)$ ) и является абелевой; квадраты всех ее элементов единичны, а композиция любых двух неединичных элементов совпадает с оставшимся неединичным элементом. Будем рассматривать элемент  $C_2^2 = \bar{I}$  как отличный от единичного. Хотя мы полагаем, что он коммутирует со всеми элементами группы, таблица умножения двойной группы  $\overline{C_{2v}}$  будет совершенно иной, чем для  $C_{2v}$ :

- поскольку операции отражения суть произведения поворота на угол  $\pi$  вокруг оси, перпендикулярной плоскости симметрии ( $C_2(x)$  либо  $C_2(y)$ ), и инверсии  $\mathcal{P}$ , квадрат любой из них не равен  $I$ :

$$\sigma_v^2 = (C_2(x)\mathcal{P})^2 = \bar{I}, \quad \sigma_{v'}^2 = \bar{I},$$

- поворот вокруг оси симметрии на угол  $-\pi$  (или  $3\pi$ ) не совпадает с  $C_2(z)$ :

$$C_2(z)^3 = C_2(z)\bar{I}$$

Поскольку при отражении в плоскости  $xz$  или  $yz$  поворот на угол  $\pi$  переходит в поворот на угол  $-\pi$ ,  $C_2(z)$  не коммутирует с  $\sigma_v$  и  $\sigma_{v'}$ :

$$\sigma_v C_2(z) \sigma_v^{-1} = \bar{I} C_2(z), \quad \sigma_{v'} C_2(z) \sigma_{v'}^{-1} = \bar{I} C_2(z)$$

Иными словами, элементы  $C_2(z)$  и  $C_2(z)\bar{I}$  являются сопряженными. Аналогично поворот  $C_2(z)$  преобразует  $\sigma_v$  в  $\sigma_v \bar{I}$  и  $\sigma_{v'}$  в  $\sigma_{v'} \bar{I}$ .

Итак, группа  $\overline{C_{2v}}$ , в отличие от  $C_{2v}$ , *неабелева* и, следовательно, имеет многомерные неприводимые представления. Набор неприводимых представлений двойной группы  $\overline{\mathcal{G}}$  включает

- представления, фактически совпадающие с представлениями исходной группы  $\mathcal{G}$  (элементу  $\bar{I}$  ставится в соответствие тождественное преобразование  $T(\bar{I})$ , и  $T(g\bar{I}) = T(g)$  для любых элементов  $g$ , принадлежащих  $\mathcal{G}$ ) и обычно называемые *бозонными*. Таковы все одномерные представления группы  $\overline{C_{2v}}$  (см. таблицу характеров неприводимых представлений),
- специфические *фермионные* представления, для которых действие  $T(\bar{I})$  сводится к изменению знака векторов на противоположный. Именно по таким представлениям должны преобразовываться решения одноэлектронной стационарной релятивистской проблемы. Для группы  $\overline{C_{2v}}$  имеется только одно фермионное представление  $E$ .

Характеры неприводимых представлений группы $\overline{C_{2v}}$ .					
$T$	Классы сопряженных элементов				
	$I$	$\bar{I}$	$C_2$ $C_2\bar{I}$	$\sigma_v$ $\sigma_v\bar{I}$	$\sigma_{v'}$ $\sigma_{v'}\bar{I}$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	1	-1	-1	1
$B_2$	1	1	-1	1	-1
$E$	2	-2	0	0	0

■ **Симметрия многоэлектронных волновых функций.** Поскольку для одноэлектронных волновых функций реализуются только фермионные представления двойных групп, действие операции  $\bar{I}$  на любую такую функцию сводится к умножению на  $-1$ . Следовательно, для  $n$ -электронной волновой функции  $T(\bar{I})\Psi = (-1)^n\Psi$ . Если система состоит из четного числа электронов, то под действием  $\bar{I}$  она не меняет знак и преобразуется по одному из бозонных представлений  $\overline{\mathcal{G}}$ ; при нечетном числе электронов  $T(\bar{I})\Psi = -\Psi$  и функция  $\Psi$  относится к одному из фермионных представлений  $\overline{\mathcal{G}}$ .



■ **Непрерывные двойные группы.** Неприводимые представления группы  $\overline{C_{\infty v}}$  можно характеризовать абсолютными величинами собственных значений  $|m|$  оператора  $j_z$ , который коммутирует с дираковским гамильтонианом, если потенциал имеет симметрию  $C_{\infty v}$ . Величина  $|m|$  непосредственно используется для индексации представлений (напомним, что представления группы  $C_{\infty v}$  по традиции обозначаются не числами  $0, 1, 2, \dots$ , а буквами  $\Sigma, \Pi, \Delta$  и т.д. Отличие от набора неприводимых представлений обычной точечной группы  $C_{\infty v}$  состоит в том, что значения  $|m|$  могут быть полуцелыми — очевидно, в этом случае получаются фермионные представления, тогда как целым  $|m|$  соответствуют бозонные представления. В случае  $|m| = 0$  функции, симметричные и антисимметричные относительно операций отражения в плоскостях, проходящих через ось симметрии, не смешиваются операциями группы; два соответствующих одномерных представления обозначаются  $0^+$  и  $0^-$ .

Если система, кроме того, симметрична относительно инверсии (то есть имеет пространственную симметрию  $D_{\infty h}$ ), дополнительной характеристикой неприводимых представлений соответствующей двойной группы  $\overline{D_{\infty h}}$  будет четность, обозначаемая нижним индексом  $g$  или  $u$ . Таким образом, возможные типы симметрии состояний нейтральной двухатомной гомоядерной молекулы —  $0_g^+, 0_u^+, 0_g^-, 0_u^-$  (такие состояния невырождены),  $1_g, 1_u, 2_g, 2_u$  и так далее (это — двукратно вырожденные состояния). У соответствующего однократно заряженного иона будут только двукратно вырожденные состояния —  $1/2_g, 1/2_u, 3/2_g, 3/2_u, \dots$

■ **Правила отбора.** Электрический дипольный переход между состояниями  $\Psi^\mu$  и  $\Psi^\nu$ , относящимися соответственно к неприводимым представлениям  $T_\mu$  и  $T_\nu$  двойной группы симметрии, разрешен, если разложение произведения представлений

$$T_\mu^* \times T_r \times T_\nu$$

где  $T_r$  — представление, по которому преобразуется оператор координаты, содержит полносимметричное представление.

---

Неприводимые представления, на которые распадается  $T_r$ , несложно найти, воспользовавшись формулой для следа матрицы поворота на

угол  $\theta$  функций с заданным угловым моментом  $j$

$$\chi^j(\theta) = \begin{cases} \frac{\sin(j+1/2)\theta}{\sin(\theta/2)}, & \text{если } \sin(\theta/2) \neq 0 \\ \frac{(2j+1)\cos(j+1/2)\theta}{\cos(\theta/2)}, & \text{если } \sin(\theta/2) = 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

для случая  $j = 1$  (пространственный вектор) и учитывая нечетность оператора координаты. Очевидно,  $T_r$  содержит только бозонные представления.

В нашем примере системы с симметрией  $\overline{C_{2v}}$  координаты преобразуются по приводимому представлению с характером

	$I$	$\bar{I}$	$C_2, C_2\bar{I}$	$\sigma_v, \sigma_v\bar{I}$	$\sigma_{v'}, \sigma_{v'}\bar{I}$
$T_r$	3	3	-1	1	1

которое распадается на неприводимые представления  $A_1$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Несложно установить, что в молекуле с точечной группой симметрии  $C_{2v}$  и четным числом электронов не разрешены только переходы типов  $A_1 - A_2$  и  $B_1 - B_2$  (формально это же правило отбора действует и в нерелятивистском случае, но там идет речь о типах симметрии без учета трансформационных свойств спиновых частей волновых функций и есть дополнительное правило отбора по спину). Если же число электронов нечетно, все волновые функции относятся к неприводимому представлению  $E$  и переходы между любыми уровнями энергии оказываются разрешенными.

При работе с непрерывными группами симметрии удобно обойти процедуру разложения представлений на неприводимые компоненты в обычном виде, воспользовавшись правилами сложения моментов (в случае сферической симметрии) или их проекций (если симметрия является аксиальной). Не забываем, что при наличии симметрии относительно инверсии разрешены только переходы из четных состояний в нечетные и наоборот — оператор координаты нечетен.

В системах с аксиальной симметрией компонента дипольного момента с нулевой проекцией углового момента (то есть направленная вдоль оси симметрии), очевидно, симметрична относительно отражений в плоскости. Представление  $T_r$  распадается на неприводимые представления

$$0^+ \text{ и } 1 \quad (\overline{C_{\infty v}}), \quad 0_u^+ \text{ и } 1_u \quad (\overline{D_{\infty h}}).$$

Отсюда можно заключить, что переходы  $0^+ - 0^-$  в линейных молекулах, несмотря на их “допустимость” с точки зрения правил сложения проекций угловых моментов, в дипольном приближении все же запрещены.

■ **Корреляция с нерелятивистским пределом.** Пусть у нас имеется совокупность волновых функций вырожденных состояний нерелятивистской одно- или многоэлектронной системы, реализующих представление  $T_0$  точечной группы симметрии  $\mathcal{G}$  и характеризующихся значением спина  $s$  (то есть их спиновые части относятся к  $(2s + 1)$ -мерному представлению группы  $SU(2)$ ). Из этих функций можно построить комбинации правильной релятивистской симметрии, преобразующиеся по неприводимым представлениям группы  $\overline{\mathcal{G}}$ . Поскольку  $T_0$  является также бозонным представлением  $\overline{\mathcal{G}}$ , задача определения возможных типов симметрии релятивистских волновых функций сводится к разложению произведения представлений  $T_0 \times T_s$ , где  $T_s$  — представление  $\overline{\mathcal{G}}$ , по которому преобразуется спиновая функция, на неприводимые компоненты. Построение характера  $T_s$  можно выполнить при помощи все тех же формул (4.7), только теперь  $j = s$  и спиновые функции принято считать *четными* относительно инверсии.

В качестве примера рассмотрим триплетное состояние молекулы с точечной группой  $C_{2v}$ . Приводимое представление, по которому преобразуется спиновая функция с  $s = 1$ , имеет характер

	$I$	$\overline{I}$	$C_2, C_2\overline{I}$	$\sigma_v, \sigma_v\overline{I}$	$\sigma_{v'}, \sigma_{v'}\overline{I}$
$T_s$	3	3	-1	-1	-1

(подчеркнем, что значения характера для отражений в плоскости отличаются знаком от тех, что мы имели для пространственного вектора — это следствие четности спиновых волновых функций относительно инверсии!) и распадается на неприводимые представления  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . Если пространственная нерелятивистская волновая функция преобразуется по неприводимому представлению  $A_1$ , соответствующие релятивистские состояния будут относиться к типам симметрии  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ ; аналогично устанавливаем правила корреляции  ${}^3A_2 \longrightarrow A_1, B_1, B_2$ ,  ${}^3B_1 \longrightarrow A_1, A_2, B_2$ ,  ${}^3B_2 \longrightarrow A_1, A_1, B_1$ .

Как и прежде, случай непрерывных групп молекулярной симметрии целесообразно рассмотреть отдельно. Возможные значения проекции спина на ось симметрии определяют схему приведения  $T_s$  для линейной молекулы:

$$T_s = 0^+ \text{ (или } 0^-) \oplus 1 \oplus 2 \oplus \dots \oplus |s| \quad (\text{число электронов четно}),$$

$$T_s = 1/2 \oplus 3/2 \oplus \dots \oplus |s| \quad (\text{число электронов нечетно}).$$

Если имеется симметрия относительно инверсии, следует дополнительно про-  
ставить нижние индексы  $g$  (при инверсии знак спиновой функции не ме-  
няется). Определение симметрии произведения пространственной и спиновой  
функций сводится к процедуре сложения проекций моментов. Остается толь-  
ко вопрос о поведении компоненты спиновой волновой функции с  $m_s = 0$  при  
отражении в плоскости, содержащей ось молекулы. Оно должно быть таким  
же, как при повороте молекулы на угол  $\pi$  вокруг оси, перпендикулярной  
этой плоскости (опять-таки ввиду симметричности спиновых функций отно-  
сительно инверсии). Из правил преобразования функций с заданным значе-  
нием углового момента можно установить, что

- если  $s$  четно, то  $|s, m_s = 0\rangle$  преобразуется по представлению  $0^+$ ,
- если нечетно — по представлению  $0^-$ .

*Пример:* нерелятивистское состояние  $^3\Sigma_u^-$  гомоядерной двухатомной молеку-  
лы. Пространственная часть волновой функции преобразуется по неприводи-  
мому бозонному представлению  $0_u^-$  группы  $\overline{D}_{\infty h}$ , спиновая — по приводимому  
представлению, распадающемуся на  $0_g^-$  ( $s$  нечетно) и  $1_g$ . Находим правила  
корреляции:

$$^3\Sigma_u^- \longrightarrow 0_u^- \times (0_g^- \oplus 1_g) = 0_u^+ \oplus 1_u.$$

■ **Полная группа симметрии.** Описание свойств симметрии релятивист-  
ской многоэлектронной системы в терминах представлений двойной группы,  
вообще говоря, не является исчерпывающим; не следует забывать о симмет-  
рии относительно операции обращения времени.

Если потенциал поля, в котором находится электрон, не имеет нетри-  
виальной пространственной симметрии, двойная группа  $\overline{C}_1$  состоит  
из двух коммутирующих элементов —  $I$  и  $\bar{I}$ ; все ее неприводимые  
представления одномерны. Однако симметрия относительно обраще-  
ния времени приводит к появлению крамерсовских пар — вырождения,  
с пространственной симметрией не связанного.

Полная группа симметрии  $\mathbf{G}$  стационарного уравнения Дирака или его многоэлектронных аналогов включает как линейные преобразования двойной группы  $\{g_k\}$  (которые мы можем считать унитарными), так и антилинейный (антиунитарный) оператор обращения времени  $K_{tr}$ . В группу будут также входить всевозможные антилинейные (антиунитарные) операторы вида  $a_k = K_{tr}g_k$ . Двойная группа, очевидно, является инвариантной подгруппой  $\mathbf{G}$ .

Если ввести базис  $\{\Psi^\mu\}$  в пространстве состояний рассматриваемой системы, то любому антиунитарному оператору из  $\mathbf{G}$  (так же, как и унитарному), можно поставить в соответствие матрицу

$$T(a_k) : \quad \Psi^\mu \xrightarrow{a_k} \sum_\nu \Psi^\nu T(a_k)_{\nu\mu}, \quad T(g_k) : \quad \Psi^\mu \xrightarrow{g_k} \sum_\nu \Psi^\nu T(g_k)_{\nu\mu}.$$

В отличие от случая группы линейных преобразований, совокупность матриц  $\{T(g_k), T(a_k)\}$  не является матричным представлением, поскольку матрица, соответствующая произведению элементов группы, не всегда будет произведением матриц, соответствующих сомножителям. Так, если левый сомножитель антиунитарен, а правый унитарен,

$$\begin{aligned} a_k g_l \Psi^\mu &= g_k K_{tr} g_l \Psi^\mu = g_k \sum_\nu K_{tr} \Psi^\nu T(g_l)_{\nu\mu} = g_k \sum_\nu T(g_l)_{\nu\mu}^* K_{tr} \Psi^\nu \\ &= \sum_{\lambda\nu} T(g_l)_{\nu\mu}^* T(a_k)_{\lambda\nu} \Psi^\lambda, \end{aligned}$$

то есть  $T(a_k g_l) = T(a_k) T(g_l)^*$ . Лишь в случае, когда левый сомножитель унитарен, композиция операторов симметрии отображается в произведение соответствующих матриц. Говорят, что совокупность матриц  $\{T(g_k), T(a_k)\}$  образует *копредставление* полной группы симметрии  $\mathbf{G}$ .

Копредставление приводимо, если некоторым преобразованием базисного набора функций

$$\{\Psi^\mu\} \longrightarrow \{\Psi'^\mu = \sum_\nu \Psi^\nu U_{\nu\mu}\}$$

все его матрицы можно привести к блочно-диагональному виду, и неприводимо в противном случае. Необходимо помнить, что матрицы унитарных операторов преобразуются по известному правилу  $T(g_k) \longrightarrow U^{-1} T(g_k) U$ , тогда как для антиунитарных операций  $T(a_k) \longrightarrow U^{-1} T(a_k) U^*$ . В принципе именно аппарат копредставлений полной группы должен играть в теории симметрии релятивистских систем ту же роль, что и аппарат представлений точечной группы в нерелятивистской квантовой механике.

Впрочем, если изучаемая система обладает достаточно высокой пространственной симметрией, анализ поведения волновых функций по отношению к преобразованиям двойной группы может оказаться достаточным для практических целей. Дело в том, что волновые функции вырожденных состояний, являющиеся компонентами базиса неприводимого представления  $\overline{\mathcal{G}}$  и перемешиваемые преобразованиями, представляющими операции двойной группы, могут быть также компонентами крамеровских пар и переходить друг в друга при обращении времени. Так, крамеровские пары образуют вырожденные состояния линейной молекулы, соответствующие двумерному неприводимому представлению с заданным полуцелым значением  $|m|$ . Другой пример крамеровской пары подобного типа — состояния системы с точечной группой симметрии  $C_{2v}$ , волновые функции которых преобразуются по двумерному фермионному представлению  $E$  двойной группы  $\overline{C_{2v}}$ .

## Глава 5

# Приближенные методы решения уравнений Дирака–Кулона (Брейта)

Приближенное решение стационарного уравнения Шредингера с гамильтонианом Дирака–Кулона или Дирака–Кулона–Брейта может послужить отправной точкой для описания электронной структуры молекул из первых принципов. Существующие методы решения в значительной степени напоминают привычные неэмпирические методы нерелятивистской теории электронных оболочек молекул; мы будем обнаруживать параллели и обсуждать отличия. Рассматриваемые в этой главе подходы и приближения объединяет полное сохранение специфической биспинорной структуры релятивистских одночастичных волновых функций, что подразумевает работу с большими и малыми компонентами примерно на одинаковом уровне точности; в связи с этим за ними закрепилось наименование “четырехкомпонентных”.

■ **Алгебраическое приближение.** Одним из основных инструментов квантовой химии является *алгебраическое приближение* — аппроксимация решений эффективных одноэлектронных уравнений (например, уравнений Хартри–Фока) линейными комбинациями достаточно просто устроенных базисных функций, по традиции именуемых атомными орбиталями (прием МО ЛКАО). Полученные аппроксиманты затем могут служить исходным материалом для построения приближений более высокого уровня, учитывающих кулоновскую корреляцию электронов.

Прямой аналог этого приема в релятивистском случае могло бы быть представление решения одноэлектронного уравнения Дирака в виде линейной комбинации некоторых базисных биспиноров  $\{\Xi_k\}$

$$\Psi = \sum_k C_k \Xi_k. \quad (5.1)$$

Если речь идет об уравнении Дирака для “электрона в молекуле” в рамках какого-либо варианта модели независимых частиц, в качестве  $\{\Xi_k\}$  было бы естественно взять атомные биспиноры — решения задачи о состояниях “электрона в атоме”. Неприятное обстоятельство заключается в том, что атомные спиноры с положительными энергиями не образуют полной системы; в базис придется включать решения с отрицательными энергиями, а выбрать ограниченное число “полезных” решений из отрицательного континуума непросто. Удобнее строить разложения малой и большой компонент искомого спинора отдельно:

$$\psi_L = \sum_K C_{LK} \xi_{LK}, \quad \psi_S = \sum_k C_{Sk} \xi_{Sk} \quad (5.2)$$

где  $\xi_{LK}$  и  $\xi_{Sk}$  — базисные наборы спиноров Паули. Их можно получить, зафиксировав наборы пространственных функций и приписывая каждой из этих функций спинорные множители двумя способами (“спин вверх” или “спин вниз”). Кстати, пример из второй главы показывает, что для представления малой и большой компонент целесообразно использовать *разные* базисы — скажем, вряд ли  $1p$ -функции, необходимые для аппроксимации малой компоненты, особенно важны для воспроизведения  $\psi_L$ . Такой подход эквивалентен формированию базиса биспиноров  $\{\Xi_k\}$  из двух частей,  $\left\{\begin{pmatrix} \xi_{LK} \\ 0 \end{pmatrix}\right\}$  и  $\left\{\begin{pmatrix} 0 \\ \xi_{Sk} \end{pmatrix}\right\}$ .

Коэффициенты разложений (5.1) или (5.2) могут быть найдены из условия стационарности оценки энергии  $\langle \Psi | \mathbf{H}_D | \Psi \rangle$  при дополнительном требовании нормировки приближенной волновой функции ( $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ ). Хорошо известно, что это условие приводит к матричному уравнению на собственные значения

$$\mathbf{H}_D \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} E \quad (5.3)$$

где  $\mathbf{H}_D$  и  $\mathbf{S}$  — матрицы, составленные из элементов  $\langle \Xi_k | \mathbf{H}_D | \Xi_{k'} \rangle$  и  $\langle \Xi_k | \Xi_{k'} \rangle$  соответственно, а  $\mathbf{C}$  — вектор-столбец коэффициентов  $C_k$ .

При использовании базисов типа (5.2) вектор  $\mathbf{C}$  состоит из двух частей, образованных коэффициентами  $\{C_{LK}\}$  и  $\{C_{Sk}\}$ :  $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{C}_L \\ \mathbf{C}_S \end{pmatrix}$ . С явным выражением (1.11) для дираковского гамильтониана приходим к следующей форме



уравнения (5.3):

$$\begin{cases} V_{LL}C_L + c(\sigma, \mathbf{p})_{LS}C_S = ES_{LL}C_L \\ c(\sigma, \mathbf{p})_{SL}C_L + V_{SS}C_S = (E + 2c^2)S_{SS}C_S \end{cases}$$

Здесь введены естественные обозначения фрагментов матрицы оператора  $A$ :  $A_{LL} = \|\langle \xi_{LK} | A | \xi_{LK'} \rangle\|$ ,  $A_{LS} = \|\langle \xi_{LK} | A | \xi_{Sk} \rangle\|$  и т.д., а также матриц перекрывания базисных подсистем для большой и малой компонент ( $S_{LL}$  и  $S_{SS}$ ).

■ **Вариационный коллапс.** Важнейшее отличие рассматриваемого варианта алгебраического приближения от его обычного нерелятивистского аналога связано с наличием континуума решений уравнения Дирака с отрицательными энергиями. Стационарная точка функционала энергии, соответствующая основному состоянию рассматриваемой системы — то есть низшему состоянию с положительной энергией — является не минимумом функционала энергии, а всего лишь седловой точкой. Поскольку положительные и отрицательные уровни энергии разделены огромным (порядка  $2c^2$ ) интервалом, идентифицировать нужное нам собственное значение матрицы на практике несложно, однако оно *не будет оценкой точного значения энергии сверху*. Более того, опыт первых расчетов подобного рода показал, что получаемые значения энергии часто “проваливаются” так низко, что для приложений в задачах строения молекул они просто бесполезны. Этот феномен получил название *вариационного коллапса*.

Вариационный коллапс является следствием не релятивистских эффектов как таковых, а особенностей структуры уравнения Дирака и имеет место также для его прямого нерелятивистского аналога — уравнения Леви-Леблона. Используем это более простое уравнение для подробного анализа механизма коллапса. Чтобы упростить выкладки, предположим, что базисные функции ортонормированы (на практике, как и в нерелятивистском методе ЛКАО, чаще используются неортогональные базисы). Матричный аналог уравнения Леви-Леблона запишется как

$$\begin{cases} V_{LL}C_L + (\sigma, \mathbf{p})_{LS}C_S = EC_L \\ (\sigma, \mathbf{p})_{SL}C_L - 2C_S = 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Исключим из (5.4)  $C_S$  и получим уравнение только для коэффициентов разложения большой компоненты (= нерелятивистской волновой функции):

$$\left( V_{LL} + \frac{1}{2}(\sigma, \mathbf{p})_{LS}(\sigma, \mathbf{p})_{SL} \right) C_L = E C_L. \quad (5.5)$$

Заметим, что это соотношение отличается от матричной формы соответствующего нерелятивистского уравнения Шредингера

$$\left( V_{LL} + \frac{1}{2}(\mathbf{p}^2)_{LL} \right) C_L = E C_L,$$

решение которого дало бы нам привычную вариационную оценку энергии сверху. Рассмотрим матрицу оператора кинетической энергии, входящую в последнее уравнение. С учетом (1.5) ее можно представить в виде

$$\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2)_{LL} = \frac{1}{2}((\sigma, \mathbf{p})(\sigma, \mathbf{p}))_{LL}$$

Пусть  $\mathcal{O}$  — оператор проектирования на подпространство, растягиваемое базисным набором  $\{\xi_{Sk}\}$ ; тогда оператор  $(1 - \mathcal{O})$  проектирует на ортогональное дополнение этого подпространства. Введем в правую часть последнего уравнения разложение единицы  $1 = \mathcal{O} + (1 - \mathcal{O})$ :

$$\frac{1}{2}(\mathbf{p}^2)_{LL} = \frac{1}{2}((\sigma, \mathbf{p})\mathcal{O}(\sigma, \mathbf{p}))_{LL} + \frac{1}{2}((\sigma, \mathbf{p})(1 - \mathcal{O})(\sigma, \mathbf{p}))_{LL} \quad (5.6)$$

Первое слагаемое в правой части (5.6) представляет собой матрицу с элементами вида

$$\frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (\sigma, \mathbf{p})_{Kk} (\sigma, \mathbf{p})_{kK'}$$

где  $N$  — размерность базиса  $\{\xi_{Sk}\}$ , и, очевидно, совпадает с “кинетическим” слагаемым в уравнении (5.5). Второе слагаемое представляет собой ту часть матрицы кинетической энергии, которой в этом уравнении недостает. Если мы дополним наш базис  $\{\xi_{Sk}\}$  набором  $\{\bar{\xi}_{Sn}\}$ ,  $n = N + 1, N + 2, \dots \infty$ , то

$$(1 - \mathcal{O}) = \sum_{n=N+1}^{\infty} |\bar{\xi}_{Sn}\rangle \langle \bar{\xi}_{Sn}|$$

и матричные элементы недостающего в (5.5) слагаемого можно переписать в виде

$$\frac{1}{2} \sum_{n=N+1}^{\infty} (\sigma, \mathbf{p})_{Kn} (\sigma, \mathbf{p})_{nK'}$$

Можно убедиться, что эта матрица положительно определена, и в матричном уравнении Леви-Леблона имеет место *дефицит кинетической энергии*. Именно поэтому оценка энергии, получаемая при его решении, будет ниже, чем в случае матричного уравнения Шредингера.

■ **Кинетический баланс.** Дефицит кинетической энергии, естественно, будет уменьшаться по мере расширения базиса  $\{\xi_{Sk}\}$  и должен исчезнуть при достижении полноты базиса. Однако его можно устранить также, используя специально организованные базисы небольших размерностей. Зафиксируем конечную базисную совокупность для большой компоненты ( $\{\xi_{LK}\}$ ) и потребуем, чтобы базис для малой компоненты  $\{\xi_{Sk}\}$  включал *все* функции вида  $(\sigma, \mathbf{p})\xi_{LK}$ . Это требование называют *условием кинетического баланса* базисных наборов для малой и большой компонент. При его выполнении для любой функции базиса большой компоненты

$$\mathcal{O}(\sigma, \mathbf{p})\xi_{LK} = (\sigma, \mathbf{p})\xi_{LK}, \quad (1 - \mathcal{O})(\sigma, \mathbf{p})\xi_{LK} = 0$$

вследствие чего второе слагаемое в (5.6) — дефицит кинетической энергии — исчезнет и матричное уравнение Леви-Леблона будет полностью эквивалентно матричному уравнению Шредингера.

Выполнение условия кинетического баланса устраняет дефицит кинетической энергии и исключает возможность вариационного коллапса в предельном случае  $s \rightarrow \infty$ . При переходе к конечному значению  $s$  возможность получения оценок энергии, лежащих ниже точной энергии основного состояния, теоретически не исключается. Тем не менее анализ разложений в ряды по  $s^{-1}$  показывает, что соблюдение условия кинетического баланса убирает *ведущую* составляющую дефицита кинетической энергии. Этого оказывается достаточно, чтобы проблема вариационного коллапса потеряла практическое значение для расчетов электронного строения молекул.

■ **Релятивистское приближение Хартри–Фока.** Простейшим и весьма популярным подходом к построению приближенных решений нерелятивистской многоэлектронной проблемы, основанным на применении вариационного принципа, является метод Хартри–Фока. Прием проектирования на состояния “с положительной энергией” позволяет сформулировать его релятивистский аналог. Волновая функция многоэлектронной системы аппроксимируется слейтеровским детерминантом

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi^1(1)\Psi^2(2)\dots\Psi^n(n)|$$

и задача сводится к оптимальному определению набора одноэлектронных *молекулярных спиноров* (МС)  $\Psi^u$ ,  $u = 1, \dots, n$  — аналогов обычных молекулярных спинорбиталей. При условии, что набор МС ортонормирован, функционал энергии для релятивистского гамильтониана с межэлектронным взаимодействием  $g_{12}^{np}$  (3.7) можно записать формально так же, как и в нерелятивистском случае:

$$E^{HF} = \sum_u^{occ} \langle \Psi^u | \mathbf{H}_D | \Psi^u \rangle + \frac{1}{2} \sum_{u,v}^{occ} ( \langle \Psi^u \Psi^v | g_{12}^{np} | \Psi^u \Psi^v \rangle - \langle \Psi^u \Psi^v | g_{12}^{np} | \Psi^v \Psi^u \rangle )$$

где

$$\begin{aligned} \langle \Psi^u | \mathbf{H}_D | \Psi^u \rangle &= \int_1 \Psi^u(1)^\dagger \mathbf{H}_D(1) \Psi^u(1) d1, \\ \langle \Psi^u \Psi^v | g_{12}^{np} | \Psi^u \Psi^v \rangle &= \int_1 \int_2 \Psi^u(1)^\dagger \Psi^v(2)^\dagger g_{12}^{np} \Psi^u(1) \Psi^v(2) d2 d1 \quad \text{и} \\ \langle \Psi^u \Psi^v | g_{12}^{np} | \Psi^v \Psi^u \rangle &= \int_1 \int_2 \Psi^u(1)^\dagger \Psi^v(2)^\dagger g_{12}^{np} \Psi^v(1) \Psi^u(2) d2 d1 \end{aligned}$$

( $\Psi^u \dagger A \Psi^v \equiv \sum_{i=1}^4 \psi_i^u \ast A \psi_i^v$ ) представляют собой соответственно одноэлектронные, кулоновские и обменные интегралы.

Этот функционал не ограничен снизу, однако связанные с этим проблемы решаются введением для МС запрета забирааться в подпространство одноэлектронных функций “с отрицательными энергиями”. Будем варьировать МС при дополнительных условиях

$$\Lambda^+(1) \Psi^u(1) = \Psi^u(1), \quad \text{или} \quad \langle \Psi^u | (\Lambda^+(1) - 1) | \Psi^u \rangle = 0$$

Заметим, что эти условия позволяют опустить операторы проектирования в  $g_{12}^{np}$ . Такая процедура приводит к легко предсказуемому результату: условный экстремум функционала энергии достигается, если МС являются решениями псевдопроблемы на собственные значения — уравнения Хартри–Фока

$$\mathbf{f}^+ \Psi^v = \varepsilon_v \Psi^v, \quad \mathbf{f}^+ = \Lambda^+ \mathbf{f} \Lambda^+ = \Lambda^+ (\mathbf{H}_D + \mathbf{J} - \mathbf{K}) \Lambda^+, \quad (5.7)$$

где  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{K}$  представляют собой точные аналоги кулоновского и обменного операторов нерелятивистской теории Хартри–Фока:

$$\mathbf{J} = \sum_v \int_2 \Psi^v(2)^\dagger g_{12} \Psi^v(2) d2, \quad \mathbf{K} : \mathbf{K} \Psi^u(1) = \sum_v \Psi^v(1) \int_2 \Psi^v(2)^\dagger g_{12} \Psi^u(2) d2$$

Можно предположить, что мы не совершим большой ошибки, заменяя оператор  $\Lambda^+$  в уравнении (5.7) проектором на подпространство, растягиваемое искомыми собственными функциями фокиана “с положительными энергиями”:

$$\Lambda^+ \implies \tilde{\Lambda}^+ = \sum'_u \left( \int' \right) |\Psi^u\rangle \langle \Psi^u|$$

Конечно, мы не можем построить проектор  $\tilde{\Lambda}^+$ , не решив уравнений Хартри–Фока, однако в случае, если для решения мы избрали метод самосогласованного поля, можно действовать следующим образом:

- зададимся стартовым набором МС — например, совокупностью собственных функций дираковского гамильтониана электрона в поле голых ядер, соответствующих состояниям “с положительными энергиями”,
- построим стартовое приближение для оператора Фока, забыв на время о проекционных операторах, и найдем его собственные функции. Среди них будут решения “с положительными энергиями” и “с отрицательными энергиями”, которые несложно различить — зазор между соответствующими частями набора собственных значений огромен,
- отберем для построения оператора Фока на следующей итерации *только МС из числа решений “с положительными энергиями” — это эквивалентно введению приближенного проектора  $\tilde{\Lambda}^+$* ,
- продолжим итерации до достижения самосогласования.

При подобном образе действий *операторы проектирования* на состояния “с положительными энергиями” *вообще не фигурируют* в наших построениях — достаточно исключать приближенные МС “с отрицательными энергиями” на каждой итерации. Именно в такой форме релятивистский метод Хартри–Фока возник много лет назад и успешно используется до сих пор.

#### ■ Понятие о крамерс-ограниченном варианте метода Хартри–Фока.

В нерелятивистских расчетах очень часто применяется спин-ограниченный вариант метода Хартри–Фока: функционал энергии минимизируется при дополнительном условии факторизации спинорбиталей на пространственные и спиновые множители и включения в слейтеровский детерминант пар спинорбиталей с одинаковыми пространственными частями и разными спиновыми множителями (двукратно занятых орбиталей). Помимо уменьшения числа

вариационных параметров и упрощения расчета, спин-ограниченный метод Хартри–Фока представляет интерес как средство построения волновых функций с определенным значением полного спина.

В релятивистской квантовой механике спин не является хорошим квантовым числом и рассчитывать на получение разумных результатов при попытках факторизации МС довольно сложно; тем не менее построение аналога спин-ограниченного метода Хартри–Фока все же возможно. Отметим, что спинорбитали с одинаковыми пространственными частями и спиновыми множителями “спин вверх” и “спин вниз” переходят друг в друга при операции обращения времени, и сохраним это свойство в релятивистском подходе. Ограничимся случаем четного числа электронов и аппроксимируем волновую функцию слейтеровским детерминантом

$$\Psi^{KRHF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det |\Psi^u(1)\Psi^{\bar{u}}(2)\Psi^v(3)\Psi^{\bar{v}}(4)\dots|,$$

где  $\Psi^{\bar{u}}$  означает МС, получающийся из  $\Psi^u$  при обращении времени:

$$\Psi^u = \begin{pmatrix} \psi_{L\uparrow}^u \\ \psi_{L\downarrow}^u \\ \psi_{S\uparrow}^u \\ \psi_{S\downarrow}^u \end{pmatrix}, \quad \Psi^{\bar{u}} = K_{tr}\Psi^u = \begin{pmatrix} -\psi_{L\downarrow}^{u*} \\ \psi_{L\uparrow}^{u*} \\ -\psi_{S\downarrow}^{u*} \\ \psi_{S\uparrow}^{u*} \end{pmatrix}$$

Эта конструкция представляет собой *крамерс-ограниченный* вариант релятивистского приближения Хартри–Фока для замкнутой электронной оболочки. Несложно проверить соотношения

$$\Psi^{u\dagger}\Psi^v = (\Psi^{v\dagger}\Psi^u)^* = \Psi^{\bar{v}\dagger}\Psi^{\bar{u}}$$

$$\Psi^{\bar{u}\dagger}\Psi^v = (\Psi^{v\dagger}\Psi^{\bar{u}})^* = -\Psi^{\bar{v}\dagger}\Psi^u.$$

В частном случае  $u = v$  получаем  $\Psi^{u\dagger}\Psi^u = \Psi^{\bar{u}\dagger}\Psi^{\bar{u}}$  и  $\Psi^{\bar{u}\dagger}\Psi^u = 0$ . Пусть  $g_{12}$  — кулоновский оператор межэлектронного взаимодействия, тогда из вышеприведенных соотношений следует совпадение ряда интегралов, входящих в выражение для функционала энергии, например,

$$\langle \Psi^u \Psi^v | g_{12} | \Psi^u \Psi^v \rangle = \langle \Psi^u \Psi^{\bar{v}} | g_{12} | \Psi^u \Psi^{\bar{v}} \rangle = \dots = \langle \Psi^{\bar{u}} \Psi^{\bar{v}} | g_{12} | \Psi^{\bar{u}} \Psi^{\bar{v}} \rangle,$$

$$\langle \Psi^u \Psi^v | g_{12} | \Psi^v \Psi^u \rangle = \langle \Psi^u \Psi^{\bar{u}} | g_{12} | \Psi^v \Psi^{\bar{v}} \rangle = \dots = \langle \Psi^{\bar{v}} \Psi^{\bar{u}} | g_{12} | \Psi^{\bar{u}} \Psi^{\bar{v}} \rangle.$$

Если, кроме того, принять во внимание, что для эрмитова оператора  $\mathbf{H}_D$   $\langle \Psi^u | \mathbf{H}_D | \Psi^u \rangle = \langle \Psi^{\bar{u}} | \mathbf{H}_D | \Psi^{\bar{u}} \rangle$ , мы придем к форме функционала энергии,

подобной возникающей в обычном спин-ограниченном приближении Хартри–Фока для замкнутой электронной оболочки.

■ **Описание корреляционных эффектов.** После того, как в результате решения релятивистских уравнений Хартри–Фока (или каких-то других псевдоодноэлектронных уравнений) нами получена некоторая система ортогональных молекулярных спиноров, можно попытаться получить более точное описание стационарных состояний многоэлектронной системы, представляя волновую функцию в виде разложения по всевозможным слейтеровским детерминантам, которые можно составить из этих МС. Чтобы избежать неприятностей, связанных с болезнью Брауна–Рейвенхолла, достаточно *запретить включение в базисные детерминанты “нефизических” МС с отрицательными энергиями*. Введя обозначение  $\Psi_{uv\dots}^{u'v'}$  для детерминанта, получаемого из  $\Psi^{HF}$  заменой занятых МС  $\Psi^u, \Psi^v, \dots$  виртуальными МС  $\Psi^{u'}, \Psi^{v'}, \dots$ , такое разложение можно записать в виде

$$\Psi = d_0 \Psi^{HF} + \sum_{u u'} d_u^{u'} \Psi_u^{u'} + \sum_{u v u' v'} d_{uv}^{u'v'} \Psi_{uv}^{u'v'} + \dots \quad (5.8)$$

(суммирование ограничивается индексами МС “с положительными энергиями”). Коэффициенты  $d_0, d_u^{u'}, d_{uv}^{u'v'}, \dots$  могут быть определены

- вариационным методом (мы обеспечили ограниченность функционала энергии снизу!), который приводит к матричной задаче на собственные значения — это *релятивистский метод конфигурационного взаимодействия*,
- при помощи теории возмущений; в качестве невозмущенного гамильтониана удобно взять сумму операторов Фока для всех электронов — такой вариант теории возмущений обычно называют многочастичным,
- и другими способами, хорошо известными в нерелятивистской квантовой механике молекул.

Даже в том случае, если мы ограничимся в разложении (5.8) первыми двумя суммами, размерность задачи может оказаться огромной. Как и в нерелятивистском случае, ее можно уменьшить, если в качестве многоэлектронных базисных функций использовать не сами слейтеровские детерминанты, а их

линейные комбинации, относящиеся к неприводимым представлениям двойной группы — *конфигурационные функции состояния*. К сожалению, это сокращение не будет таким значительным, как в нерелятивистских расчетах, где уменьшение размерности многоэлектронного базиса достигается в первую очередь за счет приведения по спину (то есть эксплуатации симметрии относительно группы спиновых вращений  $SU(2)$ ).

■ **Скалярное релятивистское приближение.** Итак, помимо факта многокомпонентности спиноров, практические осложнения при создании и использовании релятивистских расчетных схем обусловлены

- низкой симметрией задачи, связываемой всего лишь с двойной группой, а не с прямым произведением точечной группы и группы  $SU(2)$ , и
- существенной комплексностью искомых решений для связанных состояний (в нерелятивистском случае расчеты связанных состояний выполняемы в рамках действительной арифметики)

Ясно, что низкая симметрия проистекает из нетривиальности свойств преобразования спинового оператора  $\boldsymbol{\sigma}/2$ , входящего в релятивистский гамильтониан. Если выделить часть гамильтониана, не зависящую от спина — *приближенный скалярный гамильтониан*  $\mathbf{H}_{SC}$ , можно начать с достаточно точного решения задачи с этим оператором (это уже не так сложно — нам поможет высокая нерелятивистская симметрия), а затем воспользоваться более грубой техникой типа теории возмущений для учета вкладов оставшихся слагаемых, от спина зависящих. Естественно попытаться получить  $\mathbf{H}_{SC}$  в нерелятивистском пределе, однако это не лучшее возможное решение. При рассмотрении прямой релятивистской теории возмущений мы видели, что уже в низшем нетривиальном порядке наряду с зависящими от спина поправками (энергией спинорбитального взаимодействия), появляются поправки, описывающие скалярные релятивистские эффекты (см. уравнения (2.19–2.20)). Удобно, чтобы эти эффекты описывались оператором  $\mathbf{H}_{SC}$  — наша стартовая позиция для последующего включения в расчет спин-зависимых эффектов будет лучше; более того, интуиция подсказывает, что при исследовании систем “с замкнутыми электронными оболочками” расчета с таким  $\mathbf{H}_{SC}$  для многих целей будет достаточно.

Общий подход к построению  $\mathbf{H}_{SC}$  для многоэлектронной системы, описываемой гамильтонианом Дирака–Кулона или Брейта, был разработан в



девяностых годах прошлого века [17] и во многом напоминает технику Рутковского–Кутцельнигга.

Рассмотрим простейший случай одноэлектронной системы.

Исходное уравнение Дирака перепишем для преобразованного спинора, в котором малая компонента заменена так называемой “псевдобольшой”

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_S \end{pmatrix} \Rightarrow \widehat{\Psi} = \widehat{\mathbf{T}}\Psi = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_{\widehat{L}} \end{pmatrix}$$

$$\psi_{\widehat{L}} : \quad \psi_S = \frac{1}{2c}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi_{\widehat{L}} \quad (5.9)$$

Введенный Дайэллом неблагозвучный термин “псевдобольшая компонента” вполне осмыслен: уравнение (5.9) формально совпадает со вторым уравнением Леви-Леблона (2.7), связывающим малую и большую компоненты спинора в нерелятивистском пределе.

В полной аналогии с процедурой, описанной во второй главе, перепишем уравнение Дирака в виде

$$\mathbf{H}_D \widehat{\mathbf{T}}^{-1} \widehat{\Psi} = E \widehat{\mathbf{T}}^{-1} \widehat{\Psi};$$

правда, матрица преобразования  $\widehat{\mathbf{T}}^{-1}$  теперь не просто численная, а операторная и имеет вид

$$\widehat{\mathbf{T}}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2c}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \end{pmatrix}.$$

Привычно домножим слева на  $\widehat{\mathbf{T}}^{-1}$  и после элементарных преобразований (не забывая, что  $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = \mathbf{p}^2$ ) получим соотношение

$$\begin{pmatrix} V & \frac{\mathbf{p}^2}{2} \\ \frac{\mathbf{p}^2}{2} & \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{4c^2} - \frac{\mathbf{p}^2}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_{\widehat{L}} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mathbf{p}^2}{4c^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_{\widehat{L}} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

— обобщенное уравнение на собственные значения эрмитова оператора с нетривиальной (да еще и операторной) метрикой. Теперь вспомним, что величину  $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})$  нам уже удавалось разделить на скалярную и спин-зависимую составляющие (2.17):

$$\frac{1}{4}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) = G_{SC} + G_{SO},$$

$$G_{SC} = \frac{1}{8} ((\Delta V) + \mathbf{p}^2 V + V \mathbf{p}^2)$$

$$G_{SO} = \frac{1}{4} (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p})$$

Учитываем этот результат и приходим к уравнению

$$(\widehat{\mathbf{H}}_{SC} + \widehat{\mathbf{H}}_{SO})\widehat{\Psi} = E\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\Psi}, \quad (5.11)$$

где

$$\widehat{\mathbf{H}}_{SC} = \begin{pmatrix} V & \frac{\mathbf{p}^2}{2} \\ \frac{\mathbf{p}^2}{2} & -\frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{c^2} G_{SC} \end{pmatrix}, \quad \widehat{\mathbf{H}}_{SO} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{c^2} G_{SO} \end{pmatrix},$$

$$\widehat{\mathbf{S}} = \widehat{\mathbf{T}}^{-2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\mathbf{p}^2}{4c^2} \end{pmatrix}.$$

Пренебрегая в (5.11) зависящим от спина оператором  $\widehat{\mathbf{H}}_{SO}$ , но *сохраняя остальные величины порядка  $1/c^2$* , получим уравнение, выражающее *скалярное релятивистское приближение*:

$$\widehat{\mathbf{H}}_{SC}\widehat{\Psi} = E\widehat{\mathbf{S}}\widehat{\Psi}, \quad (5.12)$$

*Задача.* Убедитесь, что в нерелятивистском пределе соотношение (5.12) сводится к обычному уравнению Шредингера для большой компоненты, а  $\psi_{\widehat{L}}$  совпадает с  $\psi_L$ .

Исключение зависимости от спина позволяет использовать высокую “нерелятивистскую” симметрию при решении полученного уравнения. Далее, как  $\widehat{\mathbf{H}}_{SC}$ , так и  $\widehat{\mathbf{S}}$  чисто действительны, что указывает нам на возможность выполнения всех необходимых вычислений в рамках действительной арифметики. В то же время сохранение в  $\widehat{\mathbf{H}}_{SC}$  и  $\widehat{\mathbf{S}}$  спин-независимых величин, пропорциональных  $1/c^2$ , позволяет в рамках скалярного релятивистского приближения описать, скажем, такой важный эффект, как релятивистское сжатие зарядовых распределений.

*Задача.* Почти буквально следуя схеме построения прямой релятивистской теории возмущений, описанной во второй главе, найдите два первых члена разложения энергии в ряд по степеням  $\lambda = 1/c^2$  ( $E = E_0 + \lambda E_1 + \dots$ ) в рамках скалярного релятивистского приближения. Проверьте, что  $E_1$  совпадает со “скалярной” частью обычной релятивистской поправки первого порядка (2.19).

Для того, чтобы построить скалярное релятивистское приближение для оператора межэлектронного взаимодействия (кулоновского или брейтовского), необходимо преобразовать оператор  $g_{12}$  при помощи произведения операторов  $\widehat{\mathbf{T}}$ , действующих на функции координат первого и второго электронов:

$$g_{12} \implies \hat{g}_{12} = \widehat{\mathbf{T}}_1^{-1} \widehat{\mathbf{T}}_2^{-1} g_{12} \widehat{\mathbf{T}}_2^{-1} \widehat{\mathbf{T}}_1^{-1}$$

(аналогия со случаем преобразования метрики Рутковского–Кутцельнигга сохраняется) и проанализировать отдельные составляющие  $\hat{g}_{12}$ . Эти в общем несложные, но громоздкие выкладки, как и их результат, можно найти в работе [17].

## Глава 6

### Двухкомпонентные (квазирелятивистские) методы

Хотя описанные в предыдущей главе релятивистские методы расчета электронного строения молекул успешно используются на практике, для более или менее сложных систем необходимый объем вычислений часто оказывается неприемлемым. Поскольку отклонения от нерелятивистского предела не слишком и не всюду велики, свойственная этим методам “равноправная” трактовка больших и малых компонент спиноров кажется некоторым расточительством. Кроме того, досадно, что хорошо разработанный аппарат нерелятивистской квантовой химии оказывается неприменимым без радикальных изменений. Этим объясняется интерес к возможности замены уравнений Дирака–Кулона или Дирака–Кулона–Брейта для весьма сложно устроенной многокомпонентной волновой функции приближенно эквивалентными им соотношениями для *спинора Паули* — большой компоненты  $\psi_{\mathcal{L}} = \psi_{LL\dots L}$ . Спинор Паули может также рассматриваться как обычная (однокомпонентная) функция пространственных и спиновых координат электронов и имеет сходство с нерелятивистской волновой функцией, в которую и должна переходить в нерелятивистском пределе.

■ **Эффективный гамильтониан для большой компоненты.** Наиболее простой способ получения уравнения для  $\psi_{\mathcal{L}}$  состоит в использовании

приема, известного как разделение по Фешбаху–Левдину. Пусть

$$P_{\mathcal{L}} = \frac{1}{2} \prod_i (\beta_i + 1)$$

— оператор проектирования на подпространство больших компонент волновых функций ( $P_{\mathcal{L}}\Psi = \psi_{\mathcal{L}}$ ), а  $P_{\mathcal{R}} = 1 - P_{\mathcal{L}}$  — проектор на подпространство остальных компонент:  $P_{\mathcal{R}}\Psi = \psi_{\mathcal{R}}$ , где

$$\psi_{\mathcal{R}} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{LL\dots S} \\ \dots \\ \psi_{SS\dots S} \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

Релятивистский гамильтониан  $\mathbf{H}$  системы распадается на четыре блока:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} & \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{R}} \\ \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{L}} & \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}} \end{pmatrix},$$

где  $\mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} = P_{\mathcal{L}}\mathbf{H}P_{\mathcal{L}}$ ,  $\mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{R}} = P_{\mathcal{L}}\mathbf{H}P_{\mathcal{R}}$  и т.д. Запишем уравнение для полной релятивистской волновой функции  $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{\mathcal{L}} \\ \psi_{\mathcal{R}} \end{pmatrix}$  в виде системы:

$$\begin{cases} \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{L}}\psi_{\mathcal{L}} + \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{R}}\psi_{\mathcal{R}} = E\psi_{\mathcal{L}} \\ \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{L}}\psi_{\mathcal{L}} + \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}}\psi_{\mathcal{R}} = E\psi_{\mathcal{R}}, \end{cases} \quad (6.2)$$

найдем выражение для  $\psi_{\mathcal{R}}$  из второго уравнения (6.2)

$$\psi_{\mathcal{R}} = (E - \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}})^{-1} \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{L}}\psi_{\mathcal{L}}$$

и подставим его в первое уравнение системы. В результате получается соотношение для большой компоненты, имеющее вид *псевдопроблемы на собственные значения*:

$$\underbrace{[\mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} + \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{R}}(E - \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}})^{-1}\mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{L}}]}_{\mathbf{H}_{eff}}\psi_{\mathcal{L}} = E\psi_{\mathcal{L}} \quad (6.3)$$

Оператор в квадратных скобках представляет собой *эффективный гамильтониан* в пространстве больших компонент (спиноров Паули).

Напомним, что линейный оператор  $\mathbf{H}_{eff}$ , действующий в фиксированном подпространстве волновых функций (*модельном пространстве*), называется эффективным гамильтонианом, если

- его собственные значения (часть или все) совпадают с подмножеством собственных значений гамильтониана системы и
- существует *волновой оператор*  $\Omega$ , переводящий собственные функции  $\mathbf{H}_{eff}$  (опять же часть или все) в собственные функции полного гамильтониана с теми же собственными значениями, причем задаваемое оператором  $\Omega$  отображение модельного пространства в подпространство полного гильбертова пространства, включающее эти собственные функции полного гамильтониана, является взаимно однозначным [11].

Волновой оператор, соответствующий эффективному гамильтониану (6.3)

$$\Omega : \quad \Omega \psi_{\mathcal{L}} = \Psi$$

может быть записан в виде

$$\Omega = P_{\mathcal{L}} + (E - \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}})^{-1} \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{L}}.$$

Очевидно, если  $\mathbf{H}_{eff}$  — эффективный гамильтониан, ассоциированный с волновым оператором  $\Omega$ , то любое неособенное преобразование модельного пространства  $U : \psi \rightarrow \psi'' = U\psi$  переводит  $\mathbf{H}_{eff}$  в оператор

$$\mathbf{H}_{eff}'' = U \mathbf{H}_{eff} U^{-1}, \quad (6.4)$$

который также является эффективным гамильтонианом с волновым оператором  $\Omega U^{-1}$ .

*Универсальный* эффективный гамильтониан (то есть такой, что все его собственные значения и векторы соответствуют собственным состояниям полного гамильтониана) удовлетворяет *обобщенному уравнению Блоха*

$$\Omega \mathbf{H}_{eff} P_{\mathcal{L}} = \mathbf{H} \Omega P_{\mathcal{L}},$$

где  $P_{\mathcal{L}}$  — оператор проектирования на модельное подпространство.

Иногда удобно определять действие волнового оператора не только на модельном пространстве, но и на *всем* пространстве волновых функций.

*Утверждение.* Пусть  $\Omega$  — неособенный (обращаемый) оператор в пространстве волновых функций; для определенности будем считать его унитарным ( $\Omega^\dagger = \Omega^{-1}$ ). Если преобразование гамильтониана при помощи этого оператора приводит его к блочно-диагональному виду

$$\begin{aligned}\Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega &= P_{\mathcal{L}} \Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega P_{\mathcal{L}} + P_{\mathcal{R}} \Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega P_{\mathcal{R}} \\ &= (\Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega)_{\mathcal{L}\mathcal{L}} + (\Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega)_{\mathcal{R}\mathcal{R}},\end{aligned}\tag{6.5}$$

то есть  $(\Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega)_{\mathcal{L}\mathcal{R}} = 0$  и  $(\Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega)_{\mathcal{R}\mathcal{L}} = 0$ ,

то  $\Omega$  является волновым оператором, соответствующим эффективно-му гамильтониану  $\mathbf{H}_{eff} = P_{\mathcal{L}} \Omega^\dagger \mathbf{H} \Omega P_{\mathcal{L}}$ .

Эффективный гамильтониан (6.3) явно зависит от искомой величины  $E$ . Можно ожидать, что даже высоколежащие собственные значения  $\mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}}$  — отрицательные числа порядка  $-c^2$ , и поэтому  $\mathbf{H}_{eff}(E)$  не должен быть слишком чувствителен к величине  $E$  при ее значениях, типичных для связанных состояний “с положительной энергией”. Тогда его итерационное построение по схеме, включающей

- выбор нулевого приближения  $E^{\{0\}}$ ,
- вычисление  $\mathbf{H}_{eff}(E^{\{0\}})$ ,
- решение проблемы на собственные значения, дающее следующее приближение  $E^{\{1\}}$ ,
- вычисление  $\mathbf{H}_{eff}(E^{\{1\}})$  и т.д.,

в принципе не должно вызывать затруднений.

В случае одного электрона

$$\psi_{\mathcal{L}} = \psi_L, \quad \psi_{\mathcal{R}} = \psi_S,$$

$$\mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{L}} = V, \quad \mathbf{H}_{\mathcal{L}\mathcal{R}} = c(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{H}_{\mathcal{R}\mathcal{R}} = V - 2c^2$$

и

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_{eff}(E) &= V + c^2(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(E - V + 2c^2)^{-1}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \\ &= V + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \left(1 - \frac{V - E}{2c^2}\right)^{-1}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\end{aligned}\tag{6.6}$$

■ **Перенормировка большой компоненты.** Уравнение (6.3) (или (6.6)) формально позволяет не рассматривать компоненту  $\psi_{\mathcal{R}}$  ( $\psi_S$ ) явным образом при вычислении энергии системы, однако без нее пока нельзя обойтись при анализе электронных распределений. Плотность вероятности заданного положения частиц в пространстве определяется вкладами как большой компоненты  $\psi_{\mathcal{L}}$ , так и остальных компонент ( $\psi_{\mathcal{R}}$ , (6.1)) волновой функции:

$$\Psi^\dagger \Psi = \psi_{\mathcal{L}}^\dagger \psi_{\mathcal{L}} + \psi_{\mathcal{R}}^\dagger \psi_{\mathcal{R}},$$

причем их соотношение сильно изменяется в зависимости от точки пространства (обычно вклад малой компоненты ничтожен вдали от атомных ядер, но может быть сопоставим с  $\psi_{\mathcal{L}}^\dagger \psi_{\mathcal{L}}$  в их окрестностях). В *одноэлектронном* случае  $\psi_{\mathcal{R}} = \psi_S = (2c^2 - V + E)^{-1}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})\psi_L$  и

$$\Psi^\dagger \Psi = \rho = \psi_L^\dagger (1 + \mathcal{N}) \psi_L, \quad \text{где} \quad \mathcal{N} = c^2(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})(2c^2 + E - V)^{-2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}).$$

Выполним преобразование

$$\psi_L \rightarrow \psi_L'' = U \psi_L, \quad U = (1 + \mathcal{N})^{1/2},$$

именуемое *перенормировкой большой компоненты*, которое должно сопровождаться преобразованием (6.4) эффективного гамильтониана

$$\mathbf{H}_{eff}'' = (1 + \mathcal{N})^{1/2} \mathbf{H}_{eff} (1 + \mathcal{N})^{-1/2}. \quad (6.7)$$

Теперь электронная плотность связана с модельной волновой функцией традиционным образом:  $\rho = \psi_L''^\dagger \psi_L''$ .

В сочетании с приемом перенормировки одноэлектронное уравнение Шредингера с гамильтонианом (6.6) можно непосредственно использовать и в исследованиях многоэлектронных систем, полагая, что  $V$  наряду с потенциалом ядер включает некоторый член, имитирующий взаимодействие с остальными электронами. Подобный подход лежит в основе *метода Вуда–Боринга* — популярного в свое время инструмента релятивистских расчетов многоэлектронных атомов. Поскольку обращение оператора, зависящего от нелокального “потенциала”  $V$  (а именно таков оператор, описывающий взаимодействие с оставшимися электронами в модели Хартри–Фока), малопривлекательно, обычной практикой было использование локального приближения для потенциала во втором слагаемом правой части (6.6) при сохранении нелокальной формы  $V$  в первом слагаемом. Некоторое неудобство метода Вуда–Боринга связано с тем, что зависимость  $\mathbf{H}_{eff}$  от энергии порождает неортогональность получаемых



одноэлектронных спиноров Паули (попросту говоря, спинорбиталей); кроме того, применимость вариационных процедур для построения приближенных собственных функций  $\mathbf{H}_{eff}$  по меньшей мере не доказана, что препятствует распространению этого подхода на молекулярные расчеты.

■ **Регулярное приближение.** Можно показать, что вариационный принцип работает для напоминающего (6.6), но не зависящего от энергии оператора — так называемого *регулярного приближения* для  $\mathbf{H}_{eff}$ :

$$\mathbf{H}_{eff}^{RA} = V + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \left(1 - \frac{V}{2c^2}\right)^{-1} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}). \quad (6.8)$$

Переход от точного эффективного гамильтониана (6.6) к регулярному приближению соответствует пренебрежению пропорциональным  $c^{-2}$  элементом метрической матрицы в модифицированном уравнении Дирака (5.11) при сохранении в нем всех остальных членов этого же порядка малости. Действительно, полагая в (5.11)

$$\hat{\mathbf{S}} \approx \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix},$$

получаем систему уравнений

$$\begin{cases} V\psi_L + \frac{\mathbf{p}^2}{2}\psi_{\hat{L}} = E\psi_L \\ \frac{\mathbf{p}^2}{2}\psi_L - \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{4c^2}\right)\psi_{\hat{L}} = 0. \end{cases}$$

Исключаем “псевдобольшую” компоненту и приходим к уравнению для большой компоненты с эффективным гамильтонианом

$$\begin{aligned} & V + \frac{\mathbf{p}^2}{2} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})}{4c^2} \right)^{-1} \frac{\mathbf{p}^2}{2} \\ &= V + \frac{1}{2} \mathbf{p}^2 \left( (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \left( 1 - \frac{V}{2c^2} \right) (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \right)^{-1} \mathbf{p}^2 \\ &= V + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) \left( 1 - \frac{V}{2c^2} \right)^{-1} (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}). \end{aligned}$$

■ **Эффективный гамильтониан Паули.** Построение многоэлектронного эффективного гамильтониана при помощи точного преобразования Фешбаха–Левдина и работа с ним в общем-то ничем не проще непосредственного решения уравнения Дирака–Кулона или Брейта. Обращение оператора, включающего не только одночастичные, но и двухчастичные слагаемые, — задача более чем сложная, а у результата уже не будет структуры достаточно простой суммы, которой обладал исходный гамильтониан. Подобная операция может приобрести практический смысл только при введении каких-то приближений и упрощений, использующих малость величины  $1/c$ . К сожалению, потери на этом пути часто оказываются чересчур серьезными.

Предположим, что мы находимся вблизи нерелятивистского предела. При вычислении эффективного гамильтониана с учетом членов порядка  $c^{-2}$  мы можем положить

$$\left(1 - \frac{V - E}{2c^2}\right)^{-1} \approx 1 + \frac{V - E}{2c^2} \approx 1 + \frac{V - E_0}{2c^2}, \quad (6.9)$$

где  $E_0$ , как и в гл. 2, — значение энергии в нерелятивистском приближении. Ограничившись этим же уровнем точности, получаем аппроксиманты остальных величин, входящих в (6.7),

$$1 + \mathcal{N} \approx 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{4c^2}, \quad U = (1 + \mathcal{N})^{1/2} \approx 1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8c^2}, \quad U^{-1} \approx 1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8c^2},$$

и выписываем выражение для эффективного гамильтониана после перенормировки большой компоненты:

$$\mathbf{H}_{eff}'' \approx \left(1 + \frac{\mathbf{p}^2}{8c^2}\right) \left(V + \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - E_0\mathbf{p}^2}{4c^2}\right) \left(1 - \frac{\mathbf{p}^2}{8c^2}\right).$$

Отбрасывая слагаемые порядка  $c^{-4}$  и выше, получаем

$$\mathbf{H}_{eff}'' \approx V + \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{4c^2} \left( (\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p}) - E_0\mathbf{p}^2 + \frac{\mathbf{p}^2V - V\mathbf{p}^2}{2} \right).$$

Теперь в очередной раз воспользуемся результатами анализа величины  $(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})V(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{p})$  (2.18), которые позволяют переписать  $\mathbf{H}_{eff}''$  в виде

$$\mathbf{H}_{eff}'' \approx V + \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{4c^2} \left( \frac{1}{2}(\Delta V) + \mathbf{p}^2(V - E_0) + (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}) \right).$$

Кроме того, вблизи нерелятивистского предела *при действии на большую компоненту спинора* (то есть в разумном приближении — на нерелятивистскую волновую функцию) оператор  $E_0 - V$  должен вести себя примерно так же, как нерелятивистский оператор кинетической энергии, и мы вправе произвести приближенную замену

$$\mathbf{p}^2(V - E_0) \longrightarrow -\mathbf{p}^4/2.$$

С учетом всех этих соображений мы приходим к *эффективному гамильтониану Паули*

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{eff}'' &= V + \frac{\mathbf{p}^2}{2} + \frac{1}{c^2} (G_{MV} + G_D + G_{SO}) \\ G_{MV} &= -\frac{\mathbf{p}^4}{8}, \quad G_D = \frac{(\Delta V)}{8}, \\ G_{SO} &= \frac{1}{4} (\boldsymbol{\sigma}, (\nabla V) \times \mathbf{p}), \end{aligned} \quad (6.10)$$

где  $G_{SO}$  — уже знакомый оператор спинорбитального взаимодействия, а компоненты  $G_{MV}$  и  $G_D$  носят названия *масс-скоростного* и *дарвиновского операторов* соответственно.<sup>1</sup> Средние значения этих операторов на нерелятивистской волновой функции — то есть поправки низшего нетривиального порядка к энергии — представляют собой в точности поправки  $E_{MV}$ ,  $E_D$  и  $E_{SO}$  первого порядка прямой нерелятивистской теории возмущений (2.20, 2.22).

Подробное обсуждение приближения (6.10) можно найти в любом учебнике по релятивистской квантовой теории. В свое время оно рассматривалось как возможная основа теоретического моделирования релятивистских многоэлектронных систем. Особенно притягательна простота получения аналога (6.10) — *гамильтониана Брейта-Паули* — для системы взаимодействующих электронов, обусловленная линейной зависимостью эффективного гамильтониана от потенциала.

Реальные возможности практического использования приближения Паули в квантовой химии оказались очень скромными. В частности, эффективный гамильтониан (6.10) и его многоэлектронные аналоги *нельзя использовать в вариационных расчетах*. Так, функционал энергии основного состояния водородоподобного иона с зарядом точечного ядра  $Q$ , описываемого гамильто-

---

<sup>1</sup>Часто пользуются определением указанных операторов с включением множителя  $1/c^2$ .

нианом (6.10), с  $1s$ -орбиталью  $e^{-\zeta r}$  в качестве пробной функции имеет вид

$$E_{var}(\zeta) = \frac{\zeta^2}{2} - Q\zeta - \frac{5\zeta^4}{8c^2} + \frac{Q\zeta^3}{4c^2}$$

и может принимать сколь угодно низкие значения при достаточно больших  $\zeta$ .

Попытки уточнить построенное приближение путем учета вкладов более высоких порядков по  $1/c$  приводят к появлению сингулярных операторов, работать с которыми практически невозможно.

Причина всех этих неудач кроется в логической небезупречности описанного построения. Основное предположение (6.9) — как и вообще идея разложения  $\left(1 - \frac{V - E}{2c^2}\right)^{-1}$  в ряд по степеням  $1/c$  — корректно только в случае, если  $|V - E| \ll 2c^2$ ; однако для кулоновского потенциала атомного ядра (даже если учитывать его конечный размер) всегда существует небольшая область, где  $|V - E| \geq 2c^2$ . Напомним, что в случае прямой релятивистской теории возмущений мы поступали куда более честно, представляя рядами *ограниченные* величины — волновую функцию и энергию. В результате получились вполне регулярные и практичные разложения.

---

Построение более или менее пригодного для практических приложений приближенного эффективного гамильтониана для большой компоненты с привлечением приема разложения в ряд по степеням  $1/c$  все же возможно, но отнюдь не так просто. Наиболее известная из применяемых для этого процедур — *преобразование Дугласа–Кролла–Хесса* [6, 7]. Она основана на конструировании определенного во всем пространстве волновых функций унитарного волнового оператора, приближенно удовлетворяющего соотношению (6.5), из одночастичных преобразований вида

$$\Omega = \Omega_0 \Omega_1.$$

Здесь оператор  $\Omega_0$  является *точным* унитарным решением аналога уравнения (6.5) для *свободной* частицы. Другой сомножитель ( $\Omega_1$ ) представляется как

$$\Omega_1^\dagger = (1 + X_1^2)^{1/2} + X_1,$$

где  $X_1$  — косоэрмитов оператор ( $X_1^\dagger = -X_1$ ).

| *Задача.* Проверьте, что  $\Omega_1$  унитарен, если  $X_1$  косоэрмитов.

Далее выписывается разложение  $\Omega^\dagger \mathbf{H}_D \Omega$  в ряд по степеням неизвестного пока оператора  $X_1$  и члены высоких порядков отбрасываются. Приближение для  $X_1$  определяется из условия обращения в ноль недиагонального блока  $(\Omega^\dagger \mathbf{H}_D \Omega)_{LS}$  (см. (6.5)). Соответствующий эффективный гамильтониан (то есть диагональный блок  $(\Omega^\dagger \mathbf{H}_D \Omega)_{LL}$ ) имеет ограниченный снизу спектр, а при учете минимального числа членов разложения  $\Omega^\dagger \mathbf{H}_D \Omega$  сохраняет структуру суммы одно- и двухчастичных слагаемых, то есть вполне годится для создания на его основе квантовохимических методов. Однако эти самые слагаемые устроены много сложнее, чем их аналоги в рассмотренном выше гамильтониане Паули, и вычисления с ними весьма трудоемки.

Исключительно важная роль приема перехода к спинорам Паули для вычислительной квантовой химии связана все же не столько с практическим использованием рассмотренных выше подходов, сколько с тем обстоятельством, что он лежит в основе модели релятивистских остовных псевдопотенциалов.

■ **Релятивистские остовные псевдопотенциалы.** Сильные поля и высокие скорости электронов в молекулах, с которыми связываются отклонения от нерелятивистской модели, характерны лишь для небольшой области пространства в окрестностях атомных ядер. Между тем известно, что в низкоэнергетических процессах — деформациях и оптических возбуждениях молекул, химических и фотохимических реакциях — распределение электронной плотности в этих областях изменяется весьма мало. Это обстоятельство в конечном счете определяет возможность просто и точно учитывать основные релятивистские эффекты в рамках метода релятивистских остовных псевдопотенциалов, который представляет собой на сегодняшний день один из самых практичных и надежных инструментов квантовой химии соединений тяжелых элементов.

*Нерелятивистский вариант модели остовных псевдопотенциалов* давно и широко используется в квантовой химии для сокращения объемов вычислений. Его основная идея заключается в том, что вместо задачи о состояниях системы всех  $n$  электронов молекулы решается более простая задача о состо-

яниях подсистемы  $n_v$  валентных электронов с эффективным гамильтонианом

$$\mathbf{H}_{PP} = \sum_{i=1}^{n_v} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \mathbf{W}(i) \right) + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6.11)$$

Одноэлектронный оператор  $\mathbf{W}$  (*псевдопотенциал*) должен описывать взаимодействие валентных электронов с атомными остовами (ядрами и основными электронами). Обычно он аппроксимируется суперпозицией атомных составляющих  $\mathbf{W}^\gamma$ :

$$\mathbf{W} = \sum_{\gamma} \mathbf{W}^\gamma$$

Операторы  $\mathbf{W}^\gamma$ , как правило, строятся таким образом, чтобы эффективный гамильтониан типа (6.11) обеспечивал удовлетворительное воспроизведение нижней части энергетических спектров свободных атомов, а также распределений атомной электронной плотности вне области пространства, ассоциируемой с локализацией остовных электронов.

Чтобы получить некоторое представление об особенностях этих операторов и возможностях их моделирования, рассмотрим атом с одним валентным электроном (атом щелочного металла). В рамках приближения Хартри–Фока (как и любой другой квази-одноэлектронной модели) мы естественно приходим к понятию валентной (спин)орбитали  $\phi_v$ , которая является собственной функцией фокиана  $\mathbf{f}$

$$\mathbf{f}\phi_v = \epsilon_v\phi_v \quad (6.12)$$

$$\mathbf{f} = \frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{Q}{r} + \mathbf{J} - \mathbf{K} \quad (6.13)$$

где  $\mathbf{J}$  и  $\mathbf{K}$  — определенные обычным образом полные кулоновский и обменный операторы; вклад самой валентной орбитали в эти операторы в соотношении (6.12) можно не учитывать.

На первый взгляд кажется, что атомный оператор псевдопотенциала  $\mathbf{W}^\gamma$  должен просто имитировать потенциальную часть фокиана (подчеркнуто в (6.13)). Однако даже в случае, когда речь идет об основном состоянии атома, валентная орбиталь соответствует далеко не низшему собственному значению фокиана и имеет узловые поверхности; так, 4s-АО атома К (штриховая линия на рис. 3) имеет 3 сферические узловые поверхности. Между тем известно,

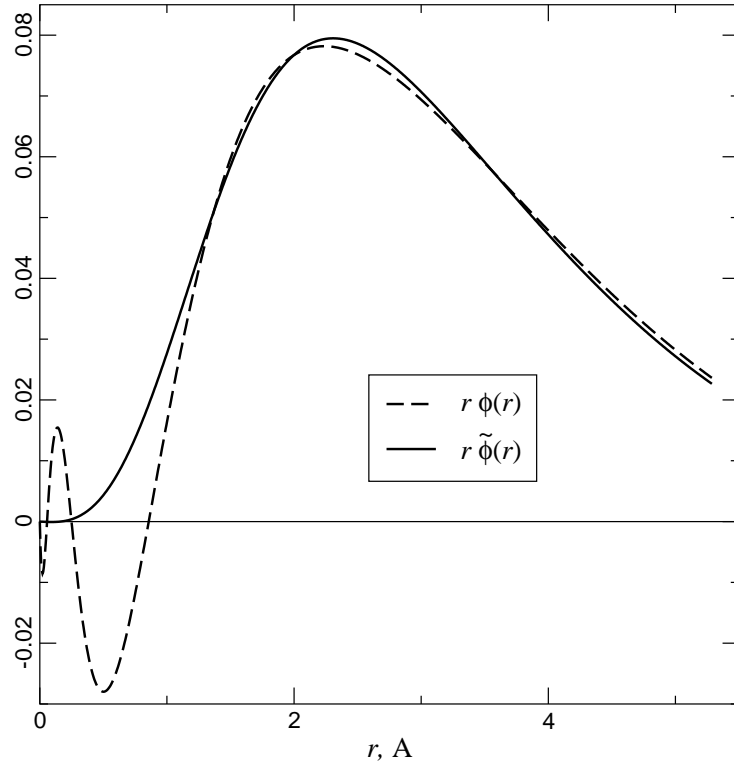


Рис. 3. Валентная  $4s$ -орбиталь  $\phi_v$  и соответствующая псевдоорбиталь  $\tilde{\phi}_v$  атома К.

что волновая функция основного состояния системы “частица в потенциале” должна быть безузловой!

Чтобы обойти эту проблему и получить возможность аппроксимировать  $\mathbf{W}^\gamma$  простыми функциями координат, потребуем, чтобы

- (а) одноэлектронная волновая функция системы с псевдопотенциалом (*псевдоорбиталь*)  $\tilde{\phi}_v$  для низшего валентного уровня не имела радиальных узловых поверхностей (следовательно, для  $s$ -состояний была безузловой),
- (б) соответствующее собственное значение совпадало с орбитальной энергией  $\epsilon_v$ ,
- (в) по крайней мере за пределами области осцилляций истинной валентной орбитали (то есть остовой области) псевдоорбиталь как можно лучше воспроизводила валентную орбиталь.

Очевидно, эти условия не определяют псевдоорбиталь однозначно и обычно дополняются требованием максимальной гладкости псевдоорбитали в остовной области; иногда добавляется условие минимального перекрывания  $\tilde{\phi}_v$  с истинными виртуальными орбиталями.

Наиболее простая процедура построения псевдопотенциала на основе результатов атомных расчетов в рамках какого-нибудь орбитального приближения начинается с конструирования псевдоорбитали, удовлетворяющей указанным условиям. Как только в нашем распоряжении оказалась псевдоорбиталь, мы можем восстановить  $\mathbf{W}^\gamma$  в виде обычной функции расстояния от ядра:

$$\mathbf{W}^\gamma = W^\gamma(r) = \frac{(\epsilon_v - \mathbf{p}^2/2) \tilde{\phi}_v(r)}{\tilde{\phi}_v(r)} \quad (6.14)$$

(напомним, что псевдоорбиталь не имеет узлов, и на нее можно делить).

“Разглаживание” функции в остовной области соответствует уменьшению кинетической энергии. Поскольку суммарная эффективная энергия валентного электрона при переходе от валентной орбитали к псевдоорбитали не меняется (условие (b)), должна возрасти его потенциальная энергия. Таким образом,  $W^\gamma(r)$  заведомо отличается от ашпроксиманты оператора потенциальной энергии из (6.12) неким дополнительным слагаемым, которое носит *отталкивательный* характер.

Можно ли использовать построенный таким образом псевдопотенциал в расчетах других состояний атома? Если вспомнить концепции “атомов в молекулах”, успех такого предприятия породил бы надежду на применимость нашего псевдопотенциала и в молекулярных расчетах. Численный эксперимент для уже упоминавшегося атома К показывает, что характеристики  $ns$ -состояний,  $n > 4$ , в таких расчетах воспроизводятся неплохо, тогда как результаты для состояний с другими значениями орбитального углового момента никуда не годятся. Это неудивительно, если обратить внимание на радиальную узловую структуру соответствующих орбиталей (ясно, что радиальные части псевдоорбиталей с низшими для заданного значения орбитального углового момента энергиями должны быть безузловыми). Орбиталь  $3d$  вообще не имеет радиальных узловых поверхностей и, таким образом, может сама по себе рассматриваться как псевдоорбиталь; следовательно, вводить дополнительный потенциал для компенсации потери кинетической энергии не нужно. Это справедливо и для состояний  $4f$ ,  $5g$  и т.д. Случай  $4p$ -орбитали,



имеющей только две радиальные узловые поверхности, кажется промежуточным — дополнительный отталкивающий потенциал вводить придется, но, видимо, он будет иметь меньшую амплитуду, чем в случае  $s$ -АО.

Общепринятый выход состоит в определении *своего* локального псевдопотенциала  $W_l^\gamma(r)$  для каждого значения орбитального углового момента  $l$  (уравнение (6.14) в этом случае заменяется аналогичным соотношением, в котором фигурирует радиальная часть псевдоорбитали). Вводя проекторы  $\mathbf{P}_l^\gamma$  на подпространства функций с заданными значениями углового момента  $l$  относительно точки, в которой находится атомное ядро  $\gamma$ ,

$$\mathbf{P}_l^\gamma = \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}^\gamma\rangle \langle Y_{lm}^\gamma|, \quad (6.15)$$

полный оператор  $\mathbf{W}$  можно записать в виде

$$\mathbf{W}^\gamma = \sum_l W_l^\gamma(r) \mathbf{P}_l^\gamma. \quad (6.16)$$

Именно такая (*полулокальная*) форма псевдопотенциалов чаще всего используется в практике квантовохимических расчетов. Помимо сокращения числа явно рассматриваемых частиц, применение метода полулокальных псевдопотенциалов позволяет снизить требования к используемым базисным системам — ясно, что достаточно гладкую псевдоорбиталь проще аппроксимировать линейной комбинацией гауссовых функций, чем “осциллирующие” истинные валентные орбитали.

Попытаемся построить аналог оператора (6.16), исходя из релятивистского описания атома. Ограничимся пока приближением Хартри–Фока и предположим, что самосогласованное поле является сферически симметричным. Одноэлектронные состояния в этом случае характеризуются квантовыми числами  $j$ ,  $m$  и  $l$  (см. уравнение (4.6)). Перейдем к двухкомпонентному представлению. “Валентные” двухкомпонентные спиноры  $\psi_{ljm}'' = (1 + \mathcal{N})^{1/2} \varphi_L^{lj}(r) \mathcal{Y}_{ljm}$ , как и их нерелятивистские аналоги, будут, вообще говоря, иметь радиальные узловые поверхности. Нам не составит труда определить соответствующие *псевдоспиноры*  $\tilde{\psi}_{ljm}$  с помощью все того же приема “разглаживания” радиальных функций в основной области и построить соответствующие локальные псевдопотенциалы. Поскольку одноэлектронные энергии и — в несколько меньшей степени — радиальные части валентных спиноров с одинаковыми  $l$ , но разными значениями  $j$  различны, локальные псевдопотенциалы для функций с различными парами значений  $l$  и  $j$  ( $W_{lj}(r)$ ) должны быть разными.

Полный атомный оператор псевдопотенциала можно записать в виде

$$\mathbf{W}^\gamma = \sum_{lj} W_{lj}^\gamma(r) \mathbf{P}_{lj}^\gamma, \quad (6.17)$$

где  $\mathbf{P}_{lj}^\gamma$  — проектор на подпространство сферических спиноров  $\mathcal{Y}_{ljm}$  со всевозможными значениями  $m$ , центрированных на ядре атома  $\gamma$ . Поскольку для каждого  $l$  в зависимости от способа сложения орбитального и спинового моментов возможны лишь два значения  $j$  ( $j = l + 1/2$  и  $j = l - 1/2$ ), суммирование по  $j$  раскрывается весьма просто:

$$\mathbf{W}^\gamma = \sum_l \left( W_{l,l+1/2}^\gamma(r) \mathbf{P}_{l,l+1/2}^\gamma + W_{l,l-1/2}^\gamma(r) \mathbf{P}_{l,l-1/2}^\gamma \right).$$

Иными словами, при переходе от нерелятивистского случая к релятивистскому *локальный потенциал для каждого значения  $l$  заменяется двумя компонентами*:  $W_l^\gamma(r) \Rightarrow W_{l,l-1/2}^\gamma(r), W_{l,l+1/2}^\gamma(r)$ .

■ **Скалярные релятивистские псевдопотенциалы и эффективные операторы спинорбитального взаимодействия.** Для практических приложений удобно несколько изменить представление релятивистских псевдопотенциалов. Для каждого значения  $l$  вместо пары потенциалов  $W_{l,l-1/2}^\gamma, W_{l,l+1/2}^\gamma$  введем

- потенциал, усредненный по взаимным ориентациям спина и орбитального момента (т.е. по  $j$ )

$$\overline{W}_l^\gamma = \frac{(l+1)W_{l,l+1/2}^\gamma + lW_{l,l-1/2}^\gamma}{2l+1}$$

(обратите внимание на статистические веса при усреднении, пропорциональные, как и положено,  $2j+1$ ), и

- разностный потенциал

$$\Delta W_l^\gamma = W_{l,l+1/2}^\gamma - W_{l,l-1/2}^\gamma.$$

Несложно проверить, что

$$W_{lj}^\gamma = \overline{W}_l^\gamma + \begin{cases} \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{l}{2} \Delta W_l^\gamma & (j = l + 1/2) \\ \frac{2}{2l+1} \cdot \frac{(-l-1)}{2} \Delta W_l^\gamma & (j = l - 1/2). \end{cases}$$

Очевидное операторное соотношение

$$\mathbf{j}^2 = (\mathbf{l} + \mathbf{s})^2 = \mathbf{l}^2 + \mathbf{s}^2 + 2(\mathbf{l}, \mathbf{s}),$$

справедливое вне зависимости от того, по отношению к какой точке определяется пространственный угловой момент, позволяет нам записать значение скалярного произведения  $(\mathbf{l}, \mathbf{s})$  для определенных значений  $l$  и  $j$  как

$$\langle (\mathbf{l}, \mathbf{s}) \rangle_{lj} = \frac{\langle \mathbf{j}^2 \rangle_{lj} - \langle \mathbf{l}^2 \rangle_{lj} - \langle \mathbf{s}^2 \rangle_{lj}}{2} = \begin{cases} \frac{l}{2} & (j = l + 1/2) \\ \frac{(-l - 1)}{2} & (j = l - 1/2). \end{cases} \quad (6.18)$$

С учетом (6.18) выражение для  $W_{lj}^\gamma$  приобретает вид

$$W_{lj}^\gamma = \overline{W}_l^\gamma + \frac{2}{2l+1} \Delta W_l^\gamma \langle (\mathbf{l}^\gamma, \mathbf{s}) \rangle_{lj}.$$

Подставляя этот результат в общее выражение для полулокального релятивистского псевдопотенциала (6.17), получаем

$$\mathbf{W}^\gamma = \underbrace{\sum_l \overline{W}_l^\gamma \mathbf{P}_l^\gamma}_{\mathbf{W}_{SC}^\gamma} + \underbrace{\sum_l \frac{2}{2l+1} \Delta W_l^\gamma (\mathbf{P}_l^\gamma \mathbf{l}^\gamma \mathbf{P}_l^\gamma, \mathbf{s})}_{\mathbf{W}_{SO}^\gamma} \quad (6.19)$$

Первая сумма в (6.19), обычно называемая *скалярным* либо усредненным релятивистским псевдопотенциалом, по форме не отличается от полулокального нерелятивистского псевдопотенциала (6.16). Вторая сумма представляет собой *эффективный оператор спинорбитального взаимодействия*. Многоэлектронный гамильтониан типа (6.11) также естественно разбить на две составляющие:

$$\mathbf{H}_{PP} = \mathbf{H}_{SC} + \mathbf{H}_{SO} \quad (6.20)$$

$$\mathbf{H}_{SC} = \sum_i \left( -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_\gamma \mathbf{W}_{SC}^\gamma(i) \right) + \sum_{i>j} r_{ij}^{-1} \quad (6.21)$$

$$\mathbf{H}_{SO} = \sum_i \sum_\gamma \mathbf{W}_{SO}^\gamma(i). \quad (6.22)$$

Свойства пространственной и спиновой симметрии  $\mathbf{H}_{SC}$  ничем не отличаются от свойств симметрии нерелятивистского многоэлектронного гамильтониана. Его собственные функции принадлежат определенным линейным

представлениям точечной группы симметрии ядерной конфигурации и характеризуются определенным значением полного спина и его проекции на заданную ось. Оператор  $\mathbf{H}_{SO}$ , вообще говоря, смешивает функции различной пространственной и спиновой симметрии; в результате собственные функции  $\mathbf{H}_{PP}$  характеризуются более низкой релятивистской симметрией, определяемой двойной группой.

Оператор (6.22) является одночастичным, однако его не следует рассматривать как всего лишь аналог одночастичной составляющей оператора спинорбитального взаимодействия в квазирелятивистских подходах с явным описанием остовных электронов. В рамках подобных подходов пренебрежение двухчастичными слагаемыми гамильтониана, зависящими от спина, является весьма грубым приближением и приводит к значительным ошибкам (для расстояний между термами с общим нерелятивистским пределом это могут быть десятки процентов). Модель псевдопотенциалов позволяет избежать таких ошибок. Если исходные данные для построения псевдопотенциалов — валентные атомные биспиноры и соответствующие орбитальные энергии — были получены в результате релятивистских расчетов с гамильтонианом Дирака–Кулона (Брейта), в них содержится некая усредненная информация о всех типах взаимодействия валентных электронов с электронами остова, в том числе и о тех, которые при переходе к спинорам Паули интерпретируются как двухэлектронные спинорбитальные или спин-спиновые. Эта информация переносится на псевдопотенциал, то есть при его использовании вклады указанных взаимодействий неявно учитываются. Конечно, информация о спин-зависимых составляющих взаимодействий между валентными электронами теряется, но их интенсивность невелика и, что особенно важно, сравнительно медленно возрастает с ростом зарядов атомных ядер.

■ **Решение квазирелятивистской многоэлектронной задачи. Метод конфигурационного взаимодействия.** Приближенные собственные функции “двухкомпонентных” гамильтонианов, спектр которых ограничен снизу (в первую очередь нас будет интересовать гамильтониан  $\mathbf{H}_{PP}$  (6.20)),

в принципе можно строить теми же методами, что и в случае обычного нерелятивистского гамильтониана, сожалея при этом, что спин не является хорошим квантовым числом и что обойтись без комплексной арифметики вряд ли удастся. Например, можно

- решить уравнения Хартри–Фока (в неограниченном или крамерс-ограниченном варианте),
- сконструировать из полученных одноэлектронных функций (молекулярных спиноров Паули) слейтеровские детерминанты и
- аппроксимировать многоэлектронную волновую функцию линейной комбинацией этих детерминантов, определив коэффициенты при помощи вариационного принципа (путем решения матричного уравнения на собственные значения)

— это аналог обычного метода конфигурационного взаимодействия. Однако на практике оказывается более удобным отказаться от работы с решениями проблемы Хартри–Фока для полного квазирелятивистского гамильтониана. Дело в том, что эти решения существенно двухкомпонентны (то есть у них не разделяются пространственная и спиновая части) и поэтому неудобны для вычисления матричных элементов в базисе составленных из них детерминантов. Вместо этого берут пространственные молекулярные орбитали, полученные из уравнений Хартри–Фока для его спин-независимой части ( $\mathbf{H}_{SC}$  в случае модели релятивистских псевдопотенциалов), приписывают им множители “спин вверх”  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  или “спин вниз”  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  и конструируют слейтеровские детерминанты именно из таких просто устроенных молекулярных спиноров. В этом случае выполнить интегрирование по спиновым переменным при вычислении матричных элементов  $\mathbf{H}_{PP}$ , в том числе и его двухчастичной компоненты, достаточно просто.

---

Заметим, что решение квазиодноэлектронных уравнений типа ССП с учетом спинорбитальных взаимодействий само по себе не слишком сложно и целесообразно в том случае, если его результат может рассматриваться не как исходная точка для дальнейших построений, а как окончательный ответ. Оценки различных свойств молекул в приближении Хартри–Фока таким ответом считать обычно нельзя — слиш-

ком велики ошибки из-за пренебрежения корреляционными эффектами. Напротив, решение уравнений *теории функционалов электронной плотности*, близких уравнениям Хартри–Фока по форме и в то же время включающих корреляционные поправки, — распространенный и эффективный метод получения данных об основных состояниях молекул соединений тяжелых элементов.

Необходимо помнить, что  $\mathbf{W}_{SO}$  может связывать одночастичные функции с разной пространственной симметрией и ориентацией спина, и для матричных элементов  $\mathbf{H}_{SO}$  (а, следовательно, и  $\mathbf{H}_{PP}$  в целом) нельзя пользоваться нерелятивистскими правилами отбора по спину и симметрии. Поэтому, работая в базисе детерминантов, мы не можем ограничиться лишь его частью с определенным значением проекции полного спина на фиксированную ось (то есть с заданным числом “спинов вверх” и “спинов вниз”) либо определенной пространственной симметрией, как это делается в нерелятивистских расчетах. Результат — многократное увеличение размерности детерминантного базиса и соответственно объема вычислений по сравнению с нерелятивистским вариантом метода, причем, как мы уже констатировали в предыдущей главе, возможности сокращения размерности задачи путем перехода к конфигурационным функциям состояния не так уж значительны.

В связи с указанными обстоятельствами получили большое распространение вычислительные схемы, позволяющие — к сожалению, обычно не без потери точности результатов — использовать более высокую нерелятивистскую симметрию хотя бы на наиболее трудоемких промежуточных стадиях расчетов. Ниже мы рассмотрим одну из таких схем.

■ **Приближение взаимодействия скалярных состояний.** Предположим, что мы решили задачу на собственные значения скалярного гамильтониана

$$\mathbf{H}_{SC}\Psi_{\mu}^{SC} = E_{\mu}^{SC}\Psi_{\mu}^{SC} \quad (6.23)$$

(векторы  $\Psi_{\mu}^{SC}$  называют скалярными или  $\Lambda$ - $S$  состояниями; последний термин обязан своим происхождением стандартным обозначениям  $\Lambda$  и  $S$  для проекции орбитального момента на ось молекулы и полного спина, которыми характеризуются эти состояния для линейных молекул). Будем строить приближенные собственные состояния полного гамильтониана  $\mathbf{H}_{PP}$  при по-

мощи вырожденной или квазивырожденной теории возмущений, считая  $\mathbf{H}_{SC}$  гамильтонианом нулевого приближения. В низшем порядке искомые волновые функции аппроксимируются линейными комбинациями невозмущенных функций  $\Psi_\mu^{SC}$  с одинаковыми или близкими значениями невозмущенных энергий, причем коэффициенты и приближения для искомым энергий могут быть найдены путем решения задачи на собственные значения матрицы оператора

$$\mathbf{H}_{eff}^{[0-1]} = P\mathbf{H}_{PP}P = P(\mathbf{H}_{SC} + \mathbf{H}_{SO})P,$$

где

$$P = \sum_{\mu}^{\text{квази-вырожд.}} |\Psi_\mu^{SC}\rangle \langle \Psi_\mu^{SC}|$$

— проектор на подпространство, растягиваемое (квази)вырожденными решениями скалярного уравнения. Матрица  $\mathbf{H}_{eff}^{[0-1]}$  в базисе этих решений будет состоять из элементов

$$\langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{eff}^{[0-1]} | \Psi_\nu^{SC} \rangle = E_\mu^{SC} \delta_{\mu\nu} + \langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_\nu^{SC} \rangle.$$

Таким образом, дополнительно к решению скалярной задачи — то есть без использования нерелятивистской симметрии — нам придется лишь

- вычислить матричные элементы вида  $\langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_\nu^{SC} \rangle$  — *параметры спинорбитальных взаимодействий скалярных состояний*. Учитывая, что (а) их не так уж и много, (б) разложения  $\Psi_\mu^{SC}$  по детерминантным функциям нам известны, (с) оператор  $\mathbf{H}_{SO}$  представляет собой сумму одночастичных операторов, это относительно просто, и
- диагонализировать полученную эрмитову комплексную матрицу, что опять-таки несложно благодаря ее малой размерности.

---

Объем расчетов остается умеренным и в том случае, когда спин-зависимая составляющая квазирелятивистского гамильтониана содержит двухчастичные слагаемые, поэтому возможности использования описанной схемы не органичиваются моделью релятивистских остовных потенциалов. В частности, ее весьма часто применяют для изучения релятивистских расщеплений электронных термов молекул, вклю-

чающих атомы достаточно легких элементов, пренебрегая скалярными релятивистскими эффектами и описывая спин-зависимые взаимодействия при помощи соответствующих слагаемых гамильтониана Брейта–Паули.

Сразу отметим, что в нерелятивистских расчетах обычно ограничиваются построением одной собственной функции из вырожденной совокупности (например, одной компоненты спинового мультиплета). Здесь же нам нужны волновые функции всех вырожденных скалярных состояний, однако нет никакой необходимости выполнять их расчеты независимо — так, все компоненты спинового мультиплета можно получить из какой-нибудь одной при помощи операторов повышения и понижения проекции полного спина (правила действия этих операторов на слейтеровские детерминанты весьма незатейливы).

Анализ следующих порядков теории возмущений немедленно показывает, что надежность рассматриваемого приближения тем выше, чем больше энергетическая щель между выделенной совокупностью квазивырожденных скалярных состояний и прочими скалярными состояниями и чем меньше матричные элементы  $\langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_\kappa^{SC} \rangle$ , где  $\Psi_\kappa^{SC}$  — состояние за пределами этой совокупности.

Приведем явное выражение для поправки второго порядка:

$$\langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{eff}^{(2)} | \Psi_\nu^{SC} \rangle = \sum_\kappa \frac{\langle \Psi_\mu^{SC} | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_\kappa^{SC} \rangle \langle \Psi_\kappa^{SC} | \mathbf{H}_{SO} | \Psi_\nu^{SC} \rangle}{E_\nu^{SC} - E_\kappa^{SC}}.$$

По мере перехода от более легких элементов к более тяжелым не только возрастают амплитуды спинорбитальных взаимодействий, но и уменьшаются типичные интервалы между электронными термами (как говорят, увеличивается плотность состояний), поэтому надежность результатов, получаемых в рамках рассматриваемого подхода, снижается.

Достаточно популярны процедуры расчета электронного строения молекул соединений тяжелых элементов, явно эксплуатирующие одно-



частичный характер оператора  $\mathbf{H}_{SO}$  (6.22). В их основе лежит приближение конфигурационного взаимодействия с учетом всех *однократных* возбуждений слейтеровских детерминантов, доминирующих в волновых функциях исследуемых состояний. Игнорирование *двукратных* возбуждений, весьма важных для описания эффектов кулоновской корреляции электронов, приводит к значительным систематическим ошибкам, которые затем корректируются на основании данных точного решения более простой задачи со скалярным гамильтонианом.

---

# Литература

- [1] А.Мессиа. Квантовая механика. Т.2. М., “Наука”, 1979.
- [2] Дж.Д.Бьеркен, С.Д.Дрелл. Релятивистская квантовая теория. Т.1. М., “Наука”, 1978.
- [3] Л.Н.Лабзовский. Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения. М., “Наука”, 1996.
- [4] J.Almlof, O.Gropen. Relativistic effects in chemistry. *Rev.Comput.Chem.*, 1996, v.8, 203.
- [5] C.B.Kellogg. An introduction to relativistic electronic structure theory in quantum chemistry. 1997.  
<http://zopyros.ccqc.uga.edu/~kellogg/docs/rltvt/node1.html>
- [6] B.A.Hess, C.M.Marian. Relativistic effects in the calculation of electronic energies. In: Computational molecular spectroscopy. P.Jensen and P.R.Bunker (Eds.), NY, 2000, p.171.
- [7] M.Reiher, B.Hess. Relativistic electronic-structure calculations for atoms and molecules. In: Modern methods and algorithms of quantum chemistry. J.Grotendorst (Ed.), J. von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC series, v.3, 2000, 479; <http://www.fz-juelich.de/nic-series/Volume3/hess.pdf>
- [8] W.C. Ermler, R.B. Ross and P.A. Christiansen. Spin-orbit coupling and other relativistic effects in atoms and molecules. *Adv. Quant. Chem.*, v. 19, 1988, 139.
- [9] P.Schwerdtfeger. Relativistic Pseudopotentials. In: Theoretical chemistry and physics of heavy and superheavy elements. U.Kaldor and S.Wilson (Eds.) Kluwer: Dordrecht, 2003, p.399.
- [10] Е.Вигнер. Теория групп и ее приложения к квантовомеханической теории атомных спектров. М., изд.ин.лит., 1961.

- [11] А.В.Зайцевский. Эффективные операторы в теории электронного строения молекул. МГУ, химический ф-т, каф. физической химии, 2004. 40 с.  
<http://www.chem.msu.su/rus/teaching/zajzevskii/welcome.html>
- [12] W.Kutzelnigg. Perturbation theory of relativistic corrections. 1. The non-relativistic limit of the Dirac equation and a direct perturbation expansion. *Z.Phys. D*, 1989, v.11, 15.
- [13] A.Rutkowski, W.H.E.Schwarz. Effective Hamiltonian for near-degenerate states in direct relativistic perturbation theory. I. Formalism. *J.Chem.Phys.*, 1996, v.104, 8546.
- [14] W.Kutzelnigg. Direct perturbation theory of relativistic effects for explicitly correlated wave functions: The He isoelectronic series. *J.Chem.Phys.*, 1997, v.106, 6634.
- [15] R.E.Stanton, S.Havriliak. Kinetic balance: a partial solution to the problem of variational safety in Dirac calculations. *J.Chem.Phys.*, 1984, v.81, 1910.
- [16] J.Sucher. Foundations of the relativistic theory of many-electron atoms. *Phys.Rev. A*, 1980, v.22, 348.
- [17] K.G.Dyall. An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac-Coulomb-Breit Hamiltonian. *J.Chem.Phys.* 1993, v.100, 2118.

# Предметный указатель

- Брауна–Рейвенхолла болезнь, 30  
Брейта оператор, 29  
Вуда–Боринга метод, 71  
Дирака уравнение для свободного электрона, 11  
Дирака уравнение для электрона во внешнем поле, 15  
Дирака–Кулона(–Брейта) гамильтониан, 31, 54  
Дугласа–Кролла–Хесса преобразование, 75  
Клебша–Гордана коэффициенты, 43  
Крамерса теорема, 38  
Леви–Леблона уравнение, 19, 56  
Паули эффективный гамильтониан, 73  
Паули матрицы, 9  
Паули спинор, 67  
Фешбаха–Левдина техника разделения, 68  
Хартри–Фока приближение, 58  
алгебраическое приближение, 54  
антилинейный оператор, 37  
антиунитарный оператор, 37  
биспинор, 12  
бозонное представление, 47  
вариационный коллапс, 56  
волновой оператор, 69  
дарвиновская поправка, 23  
двойная группа, 45  
дефицит кинетической энергии, 58  
изменение метрики, 17, 64  
кинетический баланс, 58  
конфигурационное взаимодействие, 62, 84  
конфигурационные функции состояния, 63  
копредставление, 52  
корреляционные эффекты, 62  
крамерс-ограниченный метод Хартри–Фока, 60  
крамерсовская пара, 38  
магнитное взаимодействие, 30  
магнитный момент электрона, 19  
масс-скоростная поправка, 23, 74  
межэлектронное взаимодействие, 28  
многоэлектронная волновая функция, 28  
нерелятивистский предел, 18, 50  
обращение времени, 36  
перенормировка большой компоненты, 71  
полная группа симметрии, 52  
полный угловой момент, 41  
полулокальный псевдопотенциал, 80  
правила отбора, 48  
приближение взаимодействия скалярных состояний, 85  
проективное представление, 45

- проектирование на состояния “с положительными энергиями”, 30
- пространственная инверсия, 39
- прямая релятивистская теория возмущений, 20, 31
- псевдоорбиталь, 78
- псевдопотенциал, 76
- псевдоспинор, 80
- регулярное приближение, 72
- скалярное релятивистское приближение, 63
- скалярные релятивистские эффекты, 22, 63
- спинорбитальное взаимодействие, 22, 74, 82, 86
- сферический спинор, 42
- угловой момент, 40
- фермионное представление, 47
- четность, 39
- эффективный гамильтониан, 19, 68
- эффективный оператор спинорбитального взаимодействия, 82