УДК 539.19

МЕТОД ЛОКАЛЬНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

С. В. Людковский

(кафедра физической химии химического факультета)

1. **Введение.** При квантовомеханических расчетах электронной энергии основная трудность состоит в вычислении интегралов. Сравнительно новый метод локального конфигурационного взаимодействия (ЛКВ) обладает тем преимуществом, что не требует расчета интегралов. Он применялся для модельных систем [1, 2], атома водорода и молекулярного иона водорода [3]. Метод основан на вычислении собственных значений (СЗ) и собственных функций (СФ) по известным значениям локальных моментов (ЛМ) [1, 2, 3]. Основная задача метода состоит в построении базиса и расчете для него ЛМ.

В полном базисе метод дает точные СЗ и СФ. Однако метод ЛКВ является малоразработанным и для него отсутствуют теоремы о верхних и нижних границах для СЗ. Уже в малых базисах можно выбрать точки конфигурационного пространства гамильтониана, где СЗ являются точными. Поэтому необходимо проводить расчеты не в одной, а в нескольких точках. Благодаря такому локальному свойству метода можно ограничиться наиболее важными областями конфигурационного пространства. Полученные решения можно использовать для исправления приближенных СФ в интегральных методах в нужных областях конфигурационного пространства, что может быть важно, например, при расчете дипольного и квадрупольного моментов молекулы. В зависимости от требуемой точности и свойств конкретной молекулы необходимая размерность базиса может быть 10^2, 10^3 или 10^6, как и в методе конфигурационного взаимодействия [4]. Сходимость в методе ЛКВ тесно связана со сходимостью решений в теории возмущений (см. раздел 5). В приложении на простом примере атома He иллюстрируется расчетная схема метода ЛКВ.

2. **Обозначения, принятые в работе.** При вычислении ЛМ использованы обозначения: $B_\alpha^{(k)}$ — коэффициенты разложения; $F_{p\alpha} \equiv PF_\alpha$ — функции электронных и ядерных координат, приводимые к нормальному виду, не требующему вычисления частных производных, α — мультииндексы, P — перестановка электронных координат; g — индексы множителей в F_α; $\mathbf{x}_g$ — векторы, задающие множители в F_α; $\mathbf{q}$ — вектор, определяющий число множителей различного типа в F_α; $\mathbf{V} \equiv (n, l, m)$ — квантовые числа атомных орбиталей; p_g — показатель степени операторов потенциальной энергии электрон-электронного или электрон-ядерного взаимодействия; $\mathbf{t}$ — вектор показателей степеней компонент операторов импульса в декартовых координатах.

3. **Выбор базиса.** Многоэлектронные базисные функции строят из одноэлектронных атомных орбиталей

$$\Phi_i(1, \ldots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p P\left[\left(\prod_{j=1}^{n} \varphi_j(\mathbf{r}_j)\right) \Theta(s_1, \ldots, s_n)\right], \qquad (1)$$

где $\mathbf{r}_j$ — пространственные, s_j — спиновые координаты электронов ($j=1, \ldots, n$), Θ — спиновый множитель, P — перестановка электронных координат, p — ее четность [4, 5].

Таблица 1

Множества и векторы, определяющие ветвления мультииндексов

$$\mathbf{B}_d(\alpha) = \{(ia) \mid a = 1, \ldots, M;\ \beta_{a-1} + 1 \leqslant i \leqslant \beta_a\}$$
$$\mathbf{B}_{(ia)}(\alpha) = \{(p_g,\ \mathbf{t}_{g+n}) \mid q_{\varepsilon(i,a)-1} + 1 \leqslant g \leqslant q_{\varepsilon(i,a)}\}$$
$$\mathbf{B}_{(ij)}(\alpha) = \{(p_g,\ \mathbf{t}_{g+n}) \mid q_{\varkappa(i,j)-1} + 1 \leqslant g \leqslant q_{\varkappa(i,j)}\}$$
$$\mathbf{B}_i(\alpha) = \{h \mid q_{(i-1+M\times r)} + n + 1 \leqslant h \leqslant q_{(i+M\times r)} + n;\ r = 1, \ldots, n-1;$$
$$h = i;\ q_{(M\times n+\omega(k)+i-1)} + n + 1 \leqslant h \leqslant q_{(M\times n+\omega(k)+l)} + n;$$
$$k = i+1, \ldots, n;\ q_{(M\times n+l+\omega(i)-1)} + n + 1 \leqslant h \leqslant q_{(M\times n+\omega(i)+l)} + n;\ l = 1, \ldots, i-1\}$$
$$\mathbf{b}_{jgk} = \begin{Bmatrix} \mathbf{b}_k, & 1 \leqslant g \leqslant q_{M\times n} \\ \mathbf{e}_k, & 1 + q_{M\times n} \leqslant g,\ i < j(i,\ g) \\ \mathbf{e}_{k+3}, & 1 + q_{M\times n} \leqslant g,\ i > j(i,\ g) \end{Bmatrix}$$
$$\mathbf{b}_1 = (1,\ 0,\ 0),\ \mathbf{b}_2 = (0,\ 1,\ 0),\ \mathbf{b}_3 = (0,\ 0,\ 1),$$
$$\mathbf{e}_k = (\mathbf{b}_k,\ \mathbf{0}_3),\ k = 1,\ 2,\ 3;\ \mathbf{e}_k = (\mathbf{0}_3,\ \mathbf{b}_{k-3}),\ k = 4,\ 5,\ 6.$$
$$\varepsilon(i,\ a) = (a-1)\times n + i$$
$$\varkappa(i,\ j) = M\times n + (j-1)(j-2)/2 + i$$
$$\omega(i) = (i-1)(i-2)/2$$

Индекс $j(i,\ g)$ однозначно определяется через $i,\ g: q_{\varkappa(i,j)-1} + 1 \leqslant g \leqslant q_{\varkappa(i,j)}$, $\mathbf{0}_n$ — нулевой вектор $\mathbf{R}^n$.

Наиболее компактные выражения для ЛМ можно получить в базисе атомных орбиталей водородоподобного атома. Среди двухэлектронных базисов для метода ЛКВ наиболее применимы функции Хиллераса [6, 7], которые обеспечивают быструю сходимость в методе конфигурационного взаимодействия [7]. Для интегральных методов такой базис довольно сложен, в методе ЛКВ он не приводит к громоздким выражениям.

4. **Расчет локальных моментов.** Для электронных гамильтонианов $\hat{H}$ атомов и молекул в базисе атомных орбиталей водородоподобного атома ЛМ имеют вид

$$\hat{H}^k\Phi_i = \sum_{\alpha,p} (-1)^p B_{p\alpha}^{(k)} F_{p\alpha} P\Theta, \tag{2}$$

где $B_\alpha^{(k)}$ — коэффициенты разложения по функциям F_α, α — мультииндекс. Коэффициенты $B_\alpha^{(k)}$ связаны соотношением

$$B_{p\alpha}^{(k)} = B_\alpha^{(k)}. \tag{3}$$

Мультииндексы α для M ядер и n электронов равны $\alpha = (\beta, \mathbf{q}, \tilde{\mathbf{v}}, \mathbf{w}, \tilde{\mathbf{x}})$, где $\beta = (\beta_1, \ldots, \beta_M)$, $(\beta_i - \beta_{i-1})$ — число атомных орбиталей, центрированных на i-м ядре с зарядом Z_i $(\beta_0 = 0)$; $\tilde{\mathbf{v}} = (\mathbf{v}_1, \ldots, \mathbf{v}_n)$, $\mathbf{v}_k = (n_k,\ l_k,\ m_k)$ — тройка квантовых чисел k-й атомной орбитали; $\tilde{\mathbf{x}} = (\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_{q_s})$, $\mathbf{x}_g = (k_g,\ p_g,\ \mathbf{t}_{g+n})$, $s = Mn + n(n-1)/2$, при $1 \leqslant g \leqslant q_{Mn} + n$, $\mathbf{t}_g$ — трехкомпонентный вектор, при $q_{Mn} < g \leqslant q_s$ $\mathbf{t}_{g+n}$ — шестикомпонентный вектор; $\mathbf{w} = (\mathbf{t}_1, \ldots, \mathbf{t}_n)$. Каждому α отвечает функция вида

$$F_\alpha = \left\{\prod_{i=1}^{n} D^{\mathbf{t}_i}(i)\,\varphi_{\mathbf{v}_i}(i)\right\} \left\{\prod_{i=1}^{n} \prod_{a=1}^{M} \prod_{g=q_{\varepsilon(i,a)-1}+1}^{q_{\varepsilon(i,a)}} (D^{\mathbf{t}_{g+n}}(i)\,|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|^{-p_g})^{k_g}\right\} \times$$
$$\times \left\{\prod_{j=2}^{n} \prod_{i=1}^{j-1} \prod_{g=q_{\varkappa(i,j)-1}+1}^{q_{\varkappa(i,j)}} (D^{\mathbf{t}_{g+n}}(i,\ j)\, r_{ij}^{-p_g})^{k_g}\right\},$$

Таблица 2

Соотношение между мультииндексами α' и α и значения коэффициентов $Y_{\alpha'}$

№	Условия (A_i)	Соотношения между α' и α	Индексы суммирования	$Y_{\alpha'}$, ат. ед.
1	$A_1 : (1, \mathbf{0}_6) \in \mathbf{B}_{(ij)}(\alpha)$	$k'_{g-n} = k_{g-n} - 1,\ \breve{I}_g,\ g = G\{\mathbf{B}_{(ij)}(\alpha);\ (1, \mathbf{0}_6)\} + n$	$i = 1, \ldots, n-1$ $j = i+1, \ldots, n$	1
2	$A_1 : (ia) \notin \mathbf{B}_d(\alpha)$ $A_2 : (1, \mathbf{0}_3) \in \mathbf{B}_{(ia)}(\alpha)$	$k'_{g-n} = k_{g-n} - 1,\ \breve{I}_g,\ g = G\{\mathbf{B}_{(ia)}(\alpha);\ (1, \mathbf{0}_3)\} + n$	$i = 1, \ldots, n$ $a = 1, \ldots, M$	$-Z_a$
3	$A_1 : (ia) \in \mathbf{B}_d(\alpha)$	$\alpha' = \alpha$	$a = 1, \ldots, M$ $i = \beta_{a-1}+1, \ldots, \beta_a$	E_i
4	$A_1 : (ja) \in \mathbf{B}_d(\alpha)$ $A_2 : (1, \mathbf{p}) \in \mathbf{B}_{(ia)}(\alpha), \mathbf{p} \succ 0$	$k'_{g-n} = k_{g-n} - 1,\ \mathbf{t}'_j = \mathbf{t}_j + \mathbf{p},\ \breve{I}_g,\ g = G\{\mathbf{B}_{(ja)}(\alpha); (1, \mathbf{p})\} + n$	$a = 1, \ldots, M$ $j = \beta_{a-1}+1, \ldots, \beta_a$	$\prod_{i=1}^{3} C^{p_i}_{t_{ji}+p_i}$
5	$A_1 : (\mathbf{p}_{f-n}, \mathbf{t}'_f) \in \mathbf{B}_z(\alpha)$ $A_2 : (\mathbf{p}_{l-n}, \mathbf{t}'_l) \in \mathbf{B}_y(\alpha)$	$k'_{g-n} = k_{g-n} - 1,\ k'_{h-n} = k_{h-n} - 1,\ k'_{f-n} = k_{f-n} + 1,\ k'_{l-n} = k_{l-n} + 1,$ $\breve{I}_g, \breve{I}_h,\ z = J(\alpha, f),\ y = J(\alpha, l),\ g = G(\mathbf{B}_z(\alpha); (\mathbf{p}_{g-n}, \mathbf{t}_g)) + n,$ $h = G\{\mathbf{B}_y(\alpha);\ (\mathbf{p}_{l-n}, \mathbf{t}_l)\} + n,\ \mathbf{t}'_f = \mathbf{t}_f - \mathbf{b}_{ifk},\ \mathbf{t}'_l = \mathbf{t}_l - \mathbf{b}_{ilk},$ $(\bigvee \neg A_1,\ k'_{f-n} = 1,\ \hat{I}(\neg A_1, f);\ \bigvee \neg A_2,\ k'_{l-n} = 1,\ \hat{I}(\neg A_2, l))$	$i = 1, \ldots, n$ $f \in \mathbf{B}_i(\alpha')$ $l \in \mathbf{B}_i(\alpha')$ $k = 1, 2, 3$	$-k'_{f-n} \times k'_{l-n}$
6	$A_1 : (\mathbf{p}_{g-n}, \mathbf{t}'_g) \in \mathbf{B}_z(\alpha)$	$k'_{g-n} = k_{g-n} + 2\ (\bigvee \neg A_1,\ k'_{g-n} = 2,\ \hat{I}(\neg A_1, g)),\ k'_{h-n} = k_{h-n} - 2,$ $z = J(\alpha, g),\ \breve{I}_h,\ h = G\{\mathbf{B}_z(\alpha);\ (\mathbf{p}_{g-n}, \mathbf{t}_g)\} + n,\ \mathbf{t}'_g = \mathbf{t}_g - \mathbf{b}_{igk}$	$i = 1, \ldots, n$ $k = 1, 2, 3$ $g \in \mathbf{B}_i(\alpha')$	$-\dfrac{k'_{g-n} \times (k'_{g-n} - 1)}{2}$
7	$A_1 : (\mathbf{p}_{h-n}, \mathbf{t}_h) \in \mathbf{B}_z(\alpha)$	$k'_{g-n} = k_{g-n} - 1,\ \breve{I}_g,\ k'_{h-n} = k_{h-n} + 1\ (\bigvee \neg A_1,\ k'_{h-n} = 1,\ \hat{I}(\neg A_1, h)),$ $z = J(\alpha, h),\ \mathbf{t}'_h = \mathbf{t}'_g,\ \mathbf{t}_g = \mathbf{t}_h,\ \mathbf{p}'_{g-n} = \mathbf{p}_{g-n},\ \mathbf{p}'_{h-n} = \mathbf{p}_{h-n} - 2,$ $g = G\{\mathbf{B}_z(\alpha);\ (\mathbf{p}_{h-n}, \mathbf{t}_h)\} + n$	$h = n+1, \ldots, q_s$	$-k'_{h-n} \times p'_{h-n} \times$ $\times (p'_{h-n} - 1) \times u(h)$

E_j — собственное значение j-й водородоподобной атомной орбитали, $\breve{I}_g \equiv \breve{I}(k'_{g-n} = 0, g)$, $z = J(\alpha, g)$, где $z = (ia)$ при $q_{\varepsilon(ia)-1} + 1 \leqslant g - n \leqslant q_{\varepsilon(ia)}$, $z = (ij)$ при $q_{\varkappa(ij)-1} + 1 \leqslant g - n \leqslant q_{\varkappa(ij)}$, $u(h) = \begin{cases} 1/2, & n \leqslant h \leqslant q_{Mn} + n, \\ 1, & q_{Mn} + 1 \leqslant h - n \leqslant q_s. \end{cases}$

i	$j=1$			$j=2$		
	$D_{ij}^{\mu\nu}$	μ_1	ν_1	$D_{ij}^{\mu\nu}$	μ_2	ν_2
1	$-\frac{1}{2\nu+1}$	$\mu+1$	$\nu+1$	$\frac{1}{2\nu+1}$	$\mu+1$	$\nu-1$
2	$-\frac{\nu(\nu-\mu+1)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu+1$	$\nu+1$	$-\frac{\nu(\nu-\mu+1)(\nu-\mu+2)(\nu+\mu+1)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu-1$	$\nu+1$
3	$-\frac{\nu+\mu}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu+1$	$\nu+1$	$-\frac{(\nu-\mu+1)(\nu-\mu+2)(\nu+\mu)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu-1$	$\nu+1$
4	$-\frac{\nu-\mu+1}{2\nu+1}$	μ	$\nu+1$	$\frac{\mu+\nu}{2\nu+1}$	μ	$\nu-1$
5	$-\frac{\nu(\nu-\mu+1)}{2\nu+1}$	μ	$\nu+1$	$\frac{(\nu+1)(\mu+\nu)}{2\nu+1}$	μ	$\nu-1$

$$\widehat{A}_1(\theta)=\sin\theta,\ \widehat{A}_2(\theta)=-\frac{1}{2}\sin 2\theta\,\frac{\partial}{\partial\cos\theta},\qquad \widehat{A}_3(\theta)=\sin^{-1}\theta,\ \widehat{A}_1(0)=\cos\theta,$$

$=\sum_j D_{ij}^{\mu\nu}P_{\nu_j}^{\mu_j}(\cos\theta)$. Выведено из уравнений, приведенных в [8].

где r_i, R_a — координаты электронов и ядер,

$$r_{ij}=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|,\ D^{\mathbf{t}}(i)=\frac{\partial^{|\mathbf{t}|}}{\partial x_i^{t_1}\partial y_i^{t_2}\partial z_i^{t_3}},$$

$$|\mathbf{t}|=\Sigma t_i,\ D^{\mathbf{t}}(i,j)=D^{\mathbf{t}_1}(i)D^{\mathbf{t}_2}(j),\ \mathbf{t}=(\mathbf{t}_1,\mathbf{t}_2),$$

(x_i, y_i, z_i) — декартовы координаты (табл. 1). Мультииндексы α имеют векторы $\mathbf{x}_g$ с натуральными числами k_g, p_g и неотрицательные целые числа в качестве компонент $\mathbf{t}_{g+n}$. В α не может быть двух одинаковых $\mathbf{x}_i$ и $\mathbf{x}_j$ при i, j из одного и того же множества $\{g\,|\,q_{l-1}+1\leqslant g\leqslant q_l\}$ для некоторого l. Для векторов $\mathbf{a}$ с неотрицательными целыми компонентами задается отношение частичного упорядочения: вектор $\mathbf{a}$ предшествует вектору $\mathbf{b}$ ($\mathbf{a}<\mathbf{b}$), если для $\mathbf{c}=\mathbf{a}-\mathbf{b}$ первый ненулевой элемент $\mathbf{c}$ отрицателен. Тогда каждому $\mathbf{u}=(p,\mathbf{t})$ ставится в соответствие его порядковый номер $g: g=G\{\mathbf{B}_z(\alpha);\ u\}$, где $z=(ia)$ или $z=(ij)$ на множествах векторов $\mathbf{B}_z(\alpha)$ (см. табл. 1). Так как α не имеет нулевых $\mathbf{x}_g$, то необходимо задать операции над α. Сжатие (растяжение) α начиная с номера g при условии «A_i» (табл. 2) $\bar{I}(A_i, g)$ ($\tilde{I}(A_i, g)$) означает, что из α удаляется (в α вставляется) $\mathbf{x}_g$ и все $q_p\geqslant g$ уменьшаются (увеличиваются) на 1. Для коэффициентов $B_\alpha^{(k)}$ имеется рекуррентное соотношение $B_\alpha^{(k+1)}=\sum_{\alpha'}Y_{\alpha'}B_{\alpha'}^{(k)}$, значения α' и коэффициентов $Y_{\alpha'}$ приведены в табл. 2, которая также дает правило ветвления α', т. е. допустимые значения α' по 7 различным типам.

Все функции, стоящие в виде множителей в F_α, можно преобразовать к виду, не требующему вычисления частных производных:

Таблица 3

и индексов μ_j, ν_j для операторов $\widehat{A}_i(\theta)$

$j=3$			$j=4$		
$D_{ij}^{\mu\nu}$	μ_3	ν_3	$D_{ij}^{\mu\nu}$	μ_4	ν_4
$\frac{(\nu+\mu)(\nu+1)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu+1$	$\nu-1$	$\frac{(\nu+1)(\nu^2-\mu^2)(\nu+\mu+1)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu-1$	$\nu-1$
$-\frac{\nu-\mu+1}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu+1$	$\nu-1$	$-\frac{(\nu-\mu+1)(\nu+\mu-1)(\nu+\mu)}{2\mu(2\nu+1)}$	$\mu-1$	$\nu-1$

$\widehat{A}_5(\theta)=\sin^2\theta\ \frac{\partial}{\partial\cos\theta}$, $D_{ij}^{\mu\nu}$ — коэффициенты разложения $\widehat{A}_i(\theta)P_\nu^\mu(\cos\theta)=$

$$D^i(1,2)\,r_{12}^{-p_1}=\sum_{k_1=0}^{[l_1/2]}\sum_{k_2=0}^{[l_2/2]}\sum_{k_3=0}^{[l_3/2]}\sum_{m_1=r_1}^{l_4}\sum_{k_4=0}^{[m_1/2]}\sum_{m_2=r_2}^{l_5}\sum_{k_5=0}^{[m_2/2]}\sum_{m_3=r_3}^{l_6}\sum_{k_6=0}^{[m_3/2]}\left\{\prod_{i=1}^{6}R_{k_ip_i}^{(l_i)}\right\}\times$$

$$\times\left\{\prod_{j=1}^{3}C_{l_{j+3}}^{m_j}\,\frac{(2k_j+q(l,j))!\,(-1)^{2k_{j+3}+q(m,j)+m_j-l_{j+3}}}{(2k_j+q(l,j)-l_{j+3}+m_j)!}\times\right.$$

$$\left.\times(\alpha_{j1}-\alpha_{j2})^{2(k_j+k_{j+3})+q(l,j)+q(m,j)+m_j-l_{j+3}}\right\}r_{12}^{-p_1};$$

$p_i=p_{i-1}+2k_i+2[(l_i+1)/2]$, $i=2,3,4$; $p_i=p_{i-1}+2k_i+2[(m_i+1)/2]$, $i=5,6,7$; $\alpha_j=x,y,z$ $(j=1,2,3)$; $r_i=\max(l_{i+3}-2k_i-q(l,i),0)$, $i=1,2,3$; $q(l,j)=l_j-2[l_j/2]$.

Коэффициенты $R_{kp}^{(l)}$ вычисляются итерационно:

$$R_{kp}^{(2m)}=(2k+1)R_{kp}^{(2m-1)}-(p+2m+2k-2)R_{k-1,p}^{(2m-1)},$$

$$R_{kp}^{(2m+1)}=2(k+1)R_{k+1,p}^{(2m)}-(p+2m+2k)R_{kp}^{(2m)}.$$

Для $m=0$ и 1 они равны:

$$R_{0p}^{(0)}=1,\ R_{0p}^{(1)}=-p,\ R_{0p}^{(2)}=-p,\ R_{1p}^{(2)}=p(p+2),\ R_{0p}^{(3)}=3p(p+2),$$

$$R_{1p}^{(3)}=-p(p+2)(p+4).$$

Отсюда можно более просто вычислить $D^t(i)\,|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_a|^{-p}$. Члены типа $D^t(i)\varphi_{\nu_i}(i)$ с помощью цепного правила и данных табл. 3 легко представить в виде линейной комбинации функций

$$f_{l,\gamma}(r,\theta,\varphi)=r^{l_1}e^{-\gamma r/2}L_{l_2}^{l_3}(\gamma r)\,P_{l_4}^{l_5}(\cos\theta)\,e^{il_6\varphi},$$

где $i=\sqrt{-1}$, $l=(l_1, ..., l_6)$, l_i — целые числа, $L_l^m(x)$ — обобщенные многочлены Лагерра, $P_l^m(x)$ — присоединенные функции Лежандра первого рода, (r, θ, φ) — сферические координаты. При этом $\frac{d}{dx} L_n^{\xi}(x) = -L_{n-1}^{\xi+1}(x)$ (см. [8]).

Для двухатомных молекул в базисе функций Хиллерааса также образуется представление типа (2) и выполняется условие (3). Разложение осуществляется по F_α вида

$$F_\alpha = \prod_{j=1}^{n} \Phi_{s(j)}(j) \prod_{j<l} r_{jl}^{p_{jl}}, \quad s(j) = (s_{j1}, \ldots, s_{j9}),$$

$$\mathbf{q} = (s(1), \ldots, s(n)), \quad \mathbf{p} = (p_{12}, \ldots, p_{n-1,n}), \quad \alpha = (\mathbf{q}, \mathbf{p}),$$

$$\Phi_{s(j)}(j) = \xi_j^{s_1} \eta_j^{s_2} (\xi_j^2 - 1)^{s_3/2} (1 - \eta_j^2)^{s_4/2} e^{-s_5 \xi_j} e^{s_6 \eta_j} e^{i s_7 \varphi_j} r_{aj}^{s_8} r_{bj}^{s_9}$$

(ξ, η, φ) — эллипсоидальные координаты [6, 7]. В данном случае можно аналогично протабулировать $Y_{\alpha'}$ и правило ветвления.

5. **Вычисления методом ЛКВ.** Полученные выражения просты для программирования и позволяют вычислить электронную энергию с любой требуемой точностью. Проблемой метода является выбор значений электронных координат и начального приближения для волновых функций. Согласно существующим критериям [9, 10], для электронных координат лучше выбирать области, отвечающие максимумам электронной плотности. Для выбора начального приближения можно использовать простые правила [9, 10]. Если начальное приближение $\tilde{\psi}_0 = \sum_i c_i \Phi_i$ достаточно точное и для него абсолютно сходится к СФ гамильтониана $\hat{H}$ ряд теории возмущений Рэлея—Шредингера, то при генерировании базисных функций в методе ЛКВ с помощью ЛМ $\hat{H}^k \tilde{\psi}_0 (k=1, 2, ...)$ вычисляемые приближенные СЗ и СФ с ростом размерности базиса сходятся к точным.

6. **Выводы.** Полученные выражения ЛМ $\hat{H}^k \Phi_i$ позволяют рассчитывать электронную энергию молекул и атомов. Метод расчета ЛМ более прост при использовании в качестве базисных атомных орбиталей водородоподобного атома. ЛМ могут быть вычислены как численно в заданной точке конфигурационного пространства гамильтониана, так и в аналитическом виде. Спектр СЗ и СФ может быть вычислен с любой требуемой точностью.

Приложение. *Расчет СЗ и СФ атома He в электронном состоянии* 1^1S. Данный пример приводится не с целью получения точных СЗ и СФ, а для иллюстрации того, как по известным значениям ЛМ проводятся расчеты методом ЛКВ. В качестве одной базисной функции возьмем $\Phi_1 = 1S(1)\, 1S(2)\, \Theta(1, 2)$, где $1S$ — атомная орбиталь He^+, $\Theta(1, 2) = \frac{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)}{\sqrt{2}}$ — спиновый множитель [4]. ЛМ Φ_1 равны:

$$\hat{H}\Phi_1 = \Phi_1 \left(\frac{1}{r_{12}} - 4 \right),$$

$$\hat{H}^2 \Phi_1 = \Phi_1 \left\{ \left(\frac{1}{r_{12}} - 4 \right)^2 + \frac{2}{r_{12}^3} \left[-r_1 - r_2 + \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sum_{j=1}^{3} \alpha_{j1} \alpha_{j2} \right] \right\},$$

и аналогично вычисляется $\hat{H}^3 \Phi_1$. В качестве второй базисной функции возьмем $\Phi_2 = \hat{H}\Phi_1$. СЗ находят из векового уравнения

$$\det \begin{pmatrix} \hat{H}^1\Phi_1 - E\Phi_1 & \ldots & \hat{H}^1\Phi_k - E\Phi_k \\ \hat{H}^k\Phi_1 - E\hat{H}^{k-1}\Phi_1 & \ldots & \hat{H}^k\Phi_k - E\hat{H}^{k-1}\Phi_k \end{pmatrix} = 0,$$

СФ $\psi = \sum_{i=1}^{k} C_i \Phi_i$ вычисляются из неоднородной системы линейных алгебраических уравнений:

$$\sum_{i=1}^{k} C_i \widehat{H}^j \Phi_i = E^j;\ j = 0,\ 1,\ \ldots,\ k-1;\ \widehat{H}^0 \equiv 1,$$

где k — размерность базиса. В данном случае можно найти точку конфигурационного пространства гамильтониана $x_0(r_1 = -r_2;\ r_{12} = 0{,}713)$, в которой электронная энергия E равна точному значению — 2,904 ат. ед. [11]. СФ является локально нормированной $\psi(x_0) = 1$: $C_1 = 4{,}583$, $C_2 = 0{,}162$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Silverstone H. J., Yin M. L., Somorjiai R. L. J. Chem. Phys., 1967, 47, p. 4824. [2] Delos J. B., Blinder S. M. Ibid., p. 2784. [3] Rothstein S. M., Welsch J. E., Silverstone H. J. Ibid., 1969, **51**, p. 2932. [4] Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972. [5] Paldus J. J. Chem. Phys., 1974, **61**, p. 5321. [6] Rothstein E. V. Phys. Rev., 1971, **A15**, p. 1581. [7] Clary D. C. Mol. Phys. (London), 1977, **34**, p. 793. [8] Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1, 2. М.: Наука, 1973, 1974. [9] Kolos W., Wolniewicz L. J. Chem. Phys., 1969, **50**, p. 3228. [10] Ruedenberg K. et al. Chem. Phys., 1982, **71**, p. 41. [11] Jolly P. et al. Chem. Phys. Letts, 1980, **73**, p. 122.

Поступила в редакцию
14.11.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1984, т. 25, № 5

УДК 539.21:537.1;548:537.1

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОЭДС В РЕЛАКСАЦИОННОМ РЕЖИМЕ (I)

Ю. П. Дрожжов

(кафедра физики полупроводников)

Хорошо известно, что характер протекания кинетических процессов в полупроводниках определяется соотношением между временем перераспределения объемного заряда (τ_M) и временем установления генерационно-рекомбинационного равновесия (τ_R). Случай

$$\tau_M \ll \tau_R \tag{1}$$

часто реализуется в кристаллических полупроводниках при не слишком большой концентрации примесей, обратное соотношение

$$\tau_M \gg \tau_R \tag{2}$$

может иметь место в аморфных полупроводниках или, при определенных условиях, в кристаллических полупроводниках. Более того, даже для одного и того же материала возможен переход от (1) к (2) при изменении, например, температуры. Поэтому в настоящее время принято говорить о двух режимах протекания кинетических явлений в полупроводнике: рекомбинационном (условие (1)) и релаксационном (2) [1, 2]. Наиболее существенное различие между этими двумя режимами состоит в том, что в первом случае процесс релаксации протекает в условиях локальной квазинейтральности, а во втором — локальной квазистационарности [1].

В настоящей работе рассматривается поведение системы носителей заряда в полупроводнике при действии света и электрического