

# МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ–ФОКА: ПРЯМАЯ ДИАГОНАЛИЗАЦИЯ ПРИ ПОСТРОЕНИИ МНОГОЭЛЕКТРОННОГО БАЗИСА

*М. С. Лицарев\*, О. В. Иванов*

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 декабря 2009 г.

Предложен метод построения многоэлектронного базиса, основанный на прямой диагонализации базисных состояний в рамках многоконфигурационной процедуры Хартри–Фока. С использованием техники лестничных операторов углового и спинового моментов этот метод обобщен на случай произвольных электронных конфигураций. Показано, что такой подход может быть легко реализован на ЭВМ и обладает низкими требованиями к вычислительным ресурсам в случае  $d$ - и  $f$ -электронов. Приводятся примеры расчетов многоэлектронных базисных состояний для нескольких электронных конфигураций и различных наборов квантовых чисел.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большинство расчетов свойств электронной структуры атомов проводится с помощью многоконфигурационного метода Хартри–Фока (далее МКХФ-метода). Этот метод по сравнению с другими является наиболее точным и применяется во многих приложениях квантовой химии, атомной спектроскопии и физики конденсированного состояния вещества.

Наиболее сложный этап реализации МКХФ-метода заключается в построении многоэлектронного CSF-базиса (configuration state functions) [1], по которому раскладывается волновая функция  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$  нерелятивистского уравнения Шредингера для атома с числом электронов  $N$  и зарядом ядра  $Z$ . Радиус-вектор  $\mathbf{r}_i$  и спиновая переменная  $\sigma_i$  здесь и далее обозначены через  $q_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ .

Построение CSF-базиса состоит из задачи отбора электронных конфигураций и для каждой конфигурации — задачи о сложении орбитальных и спиновых моментов, которая ранее решалась [1–6] с помощью техники генеалогических коэффициентов [7–10], разработанной Рака. В рамках такой процедуры построение многоэлектронных состояний с заданными спиновым и орбитальным моментами со-

стоит в последовательном (от единицы до  $N$ ) добавлении  $k$ -го момента к системе из  $k - 1$  электронов (рассматривается приближение  $LS$ -связи, когда спиновый и орбитальный моменты складываются независимо), решении системы линейных уравнений для определения этих коэффициентов и последующей дополнительной антисимметризации получающихся состояний на каждом  $k$ -м шаге [4, 5]. В случае нескольких  $nl$ -оболочек подобная процедура проводится для каждой из них, а затем по такому же правилу складываются получившиеся моменты подсистем.

При таком подходе затруднено получение общих соотношений и расчетная схема плохо поддается формализации и обобщению, особенно для содержащих неэквивалентные электроны конфигураций, которые возникают при расширении CSF-базиса даже до  $p$ -состояний. Это сильно осложняет вычисления и реализацию численного алгоритма.

Основная идея, решающая эту проблему, впервые была выдвинута в работах [11–13]. Она заключается в вычислении матричных элементов операторов квадрата полного орбитального момента  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и квадрата полного спинового момента  $\hat{\mathbf{S}}^2$  между слэтеровскими детерминантами, формирующими CSF-состояния, с последующей одновременной диагонализацией двух матриц этих операторов.

Такой подход, называемый методом прямой диа-

\*E-mail: litsarev@lpi.ru

гонализации [2], в момент своего появления и до настоящего времени практически не применялся [1]. Этот метод, однако, может быть легко реализован на ЭВМ, но предполагает использование ресурсов современных ЭВМ и соответствующего математического обеспечения для проведения матричных вычислений.

В данной работе с помощью техники лестничных операторов орбитального и спинового моментов [2, 4, 6] получены формулы для вычисления многоэлектронных CSF-состояний с заданными моментами для произвольных конфигураций. Приведены примеры расчетов для конфигураций, состоящих из одной и нескольких  $nl$ -оболочек.

## 2. ТЕОРИЯ

Каждое базисное CSF-состояние  $\Phi(q)$ , где  $q = (q_1, \dots, q_N)$ , представляет собой линейную комбинацию детерминантов Слэтера [1], в которых одноэлектронные ортонормированные состояния (или, другими словами, спин-орбитали) соответствуют определенной электронной конфигурации  $(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_v l_v)^{w_v}$  и  $\sum_{i=1}^v w_i = N$ ,  $v$  — число оболочек:

$$\Phi_j(q) = \sum_{k=1}^K A_k^j |\det \alpha_1^{k,j} \dots \alpha_N^{k,j}\rangle. \quad (1)$$

Детерминант Слэтера здесь и далее обозначен через

$$|\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \prod_{i=1}^N \psi_{\alpha_{\tau i}}(q_i), \quad (2)$$

суммирование ведется по всем перестановкам,  $\varepsilon_{\tau} = 1$ , если перестановка  $\tau$  четная, и  $\varepsilon_{\tau} = -1$ , если нечетная, а одноэлектронное состояние

$$\psi_{\alpha}(q) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma), \quad (3)$$

где  $P_{nl}(r)$  — неизвестная радиальная функция, которая после построения CSF-базиса ищется из вариационной процедуры Хартри–Фока,  $Y_{lm_l}(\theta, \varphi)$  — сферическая функция,  $\chi_{m_s}(\sigma)$  — спиновая часть волновой функции (3) [14], в обозначениях Дирака записывается в виде

$$|\alpha\rangle = |nlm_l m_s\rangle, \quad (4)$$

$n$ ,  $l$  и  $m_l$  — соответственно главное, азимутальное и магнитное квантовые числа,  $m_s$  — проекция спина.

Каждое базисное CSF-состояние  $\Phi(q)$  должно быть собственным состоянием операторов квадратов орбитального и спинового моментов и их проекций (на ось  $z$ ) [1],

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \Phi(q) = L(L+1) \Phi(q), \quad (5)$$

$$\hat{L}_z \Phi(q) = M_L \Phi(q), \quad (6)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \Phi(q) = S(S+1) \Phi(q), \quad (7)$$

$$\hat{S}_z \Phi(q) = M_S \Phi(q), \quad (8)$$

должно быть антисимметричным и обладать определенной четностью  $P$ .

Таким образом, в сумме (1) необходимо определить коэффициенты  $A_k$ , так чтобы выполнялись условия (5)–(8). Следует отметить, что, вообще говоря, для одной электронной конфигурации может быть несколько функций  $\Phi(q)$  с одинаковыми значениями  $L$ ,  $M_L$ ,  $S$ ,  $M_S$  и  $P$ .

### 2.1. Отбор состояний по $P$ , $M_L$ и $M_S$

Операторы  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}_z$  и оператор четности коммутируют с гамильтонианом, однако здесь нет необходимости строить и диагонализировать соответствующие матрицы, как в случае операторов  $\hat{\mathbf{L}}^2$  и  $\hat{\mathbf{S}}^2$ . Отобрать состояния (1) по  $P$ ,  $M_L$  и  $M_S$  можно следующим образом.

Четность детерминанта (2) определяется четностью суммы [6]

$$l_1 + l_2 + \dots + l_N = \sum_{j=1}^v w_j l_j. \quad (9)$$

В разложение (1) войдут лишь такие детерминанты, для которых четность соответствующих сумм (9) совпадает с заданной четностью  $P$ .

Для оператора  $\hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{zi}$  и произвольного детерминанта (2) выполняется (Приложение А) следующее соотношение:

$$\hat{L}_z |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \left( \sum_{i=1}^N m_{li} \right) |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle. \quad (10)$$

Поэтому в разложение (1) войдут лишь такие детерминанты, для которых сумма  $\sum_{i=1}^N m_{li}$  равна заданному значению  $M_L$ .

Для оператора  $\hat{S}_z$  выполняется аналогичное (10) соотношение

$$\hat{S}_z |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \left( \sum_{i=1}^N m_{si} \right) |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle, \quad (11)$$

и сумма  $\sum_{i=1}^N m_{si}$  в соответствии с правилом (8) должна равняться заданному значению  $M_S$ .

Таким образом, из всех возможных детерминантов, порожденных отдельной конфигурацией в сумме (1), останутся лишь определители, удовлетворяющие приведенным выше условиям (9)–(11).

### 2.2. Вычисление матричных элементов $L^2_{ij}$ и $S^2_{ij}$

Чтобы построить матрицу  $L^2$ , рассмотрим лестничные операторы  $\hat{L}^+$  и  $\hat{L}^-$ ,

$$\hat{L}^\pm = \hat{l}_1^\pm + \hat{l}_2^\pm + \dots + \hat{l}_N^\pm, \quad (12)$$

где

$$\hat{l}^\pm = \hat{l}_x \pm i \hat{l}_y, \quad (13)$$

$$\hat{l}^\pm |\alpha\rangle = \eta_\alpha^\pm |nlm_l \pm 1, m_s\rangle \equiv \eta_\alpha^\pm |\alpha \pm 1_l\rangle, \quad (14)$$

$$\eta_\alpha^\pm = \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)}, \quad (15)$$

здесь и ниже введено обозначение  $\pm 1_{l,s} = m_{l,s} \pm 1$ . Оператор  $\hat{L}^2$  выражается через операторы  $\hat{L}^+$  и  $\hat{L}^-$  [15] следующим образом:

$$\hat{L}^2 = \hat{L}^+ \hat{L}^- + \hat{L}_z^2 - \hat{L}_z. \quad (16)$$

Действие операторов  $\hat{L}^+$ ,  $\hat{L}^-$  на произвольный детерминант (2) приводит к следующей сумме (Приложение В):

$$\begin{aligned} \hat{L}^\pm |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle &= \\ &= \sum_{k=1}^N \eta_{\alpha_k}^\pm |\det \alpha_1 \dots \alpha_k \pm 1_l \dots \alpha_N\rangle. \end{aligned} \quad (17)$$

С учетом соотношения (17) оператор  $\hat{L}^2$  действует на отдельный детерминант следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle &= \\ &= \sum_{k,p=1}^N \eta_{\alpha_k}^+ \eta_{\alpha_p}^- |\det \alpha_1 \dots \alpha_k + 1_l \dots \alpha_p - 1_l \dots \alpha_N\rangle + \\ &+ M_L(M_L - 1) |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

В результате, вычисление матричного элемента

$$L^2_{ij} = \langle \det \alpha_1^i \dots \alpha_N^i | \hat{L}^2 | \det \alpha_1^j \dots \alpha_N^j \rangle \quad (19)$$

сводится к  $N^2 + 1$  сравнению бра-детерминанта  $\langle \det \dots |$  в выражении (19) с детерминантами, порожденными действием оператора  $\hat{L}^2$  на кет-детерминант  $|\det \dots \rangle$  в этом выражении в соответствии

с формулой (18), и добавлению значений  $\eta_k^+ \eta_p^-$  к  $(i, j)$ -му элементу матрицы  $L^2_{ij}$  (если результат отличен от нуля).

Как видно из формулы (19), схема вычисления матричного элемента  $L^2_{ij}$  не зависит от структуры электронной конфигурации (наличия различных  $nl$ -оболочек), поскольку в (19) входят одноэлектронные состояния, стоящие в детерминантах, которые сравниваются между собой. Это общее правило очень просто реализовать в виде численного алгоритма.

Для оператора  $\hat{S}^2$  получаются похожие, но чуть более простые формулы, поскольку множитель

$$\xi_\alpha^\pm = \sqrt{\frac{3}{4} - m_s(m_s \pm 1)}, \quad (20)$$

появляющийся в результате действия лестничных спиновых операторов  $\hat{s}^\pm = \hat{s}_x \pm i \hat{s}_y$ , может быть равен либо нулю, либо единице. В результате имеем

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle &= \\ &= \sum_{k,p=1}^N |\det \alpha_1 \dots \alpha_k + 1_s \dots \alpha_p - 1_s \dots \alpha_N\rangle + \\ &+ M_S(M_S - 1) |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle, \end{aligned} \quad (21)$$

где

$$|\alpha \pm 1_s\rangle = |nlm_l m_s \pm 1\rangle. \quad (22)$$

В сумму (21) войдут только ненулевые детерминанты (которые могут появиться в результате действия лестничных операторов и принципа Паули) и детерминанты с ненулевым множителем  $\xi_\alpha^\pm$ , равным единице.

### 2.3. Диагонализация матриц $L^2$ и $S^2$

После вычисления матричных элементов остается диагонализировать матрицы  $L^2$  и  $S^2$  [12, 13] для того, чтобы получить CSF-состояния с заданными  $M_L$ ,  $M_S$ ,  $P$  и всеми возможными парами  $L, S$  для заданной линейной комбинации детерминантов, соответствующей определенной электронной конфигурации.

Сначала можно, например, привести матрицу  $L^2$  к диагональному виду с помощью преобразования  $R$ ,

$$(L^2)'_{diag} = R L^2 R^{-1}, \quad (23)$$

и этим же преобразованием подействовать на матрицу  $S^2$ ,

$$(S^2)' = R S^2 R^{-1}. \quad (24)$$

Затем с помощью преобразования  $T$  привести матрицу  $(S^2)'$  к диагональному виду, сохранив при этом вид матрицы  $(L^2)'_{diag}$ :

$$(L^2)''_{diag} = T(L^2)'_{diag}T^{-1} = (L^2)'_{diag}, \quad (25)$$

$$(S^2)''_{diag} = T(S^2)'T^{-1}. \quad (26)$$

Столбцы матрицы  $TR$  являются собственными векторами матриц  $L^2$  и  $S^2$  и, соответственно, искомыми коэффициентами  $A_k$  разложения (1), отвечающими собственным значениям  $L(L+1)$  и  $S(S+1)$ .

Матрица  $R$  строится из собственных векторов матрицы  $L^2$ , которые образуют строки матрицы  $R$ . Строками матрицы  $T$  являются собственные векторы матрицы  $(S^2)'$ . Поиск собственных векторов, как правило, осуществляется численно [16].

### 3. СРАВНЕНИЕ С РАСЧЕТАМИ ДРУГИХ АВТОРОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты расчетов, оформленные в виде таблиц коэффициентов  $A_k$  и программного кода, расположены по электронному адресу [17].

В качестве примера рассмотрим одну конфигурацию  $d^4$ , состоящую из эквивалентных электронов, и конфигурацию  $n_1s^1n_2d^2n_3f^1$ , состоящую из трех  $nl$ -оболочек и неэквивалентных электронов.

Для конфигурации  $d^4$  существует 16 различных детерминантов с  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$  и  $P = 0$ . Как легко проверить, они совпадают с данными, представленными Слэтером [3] (с точностью до фазового множителя). При одних и тех же фиксированных значениях  $L$  и  $S$  в случае вырождения волновые функции, вычисленные в данной работе, представляют собой линейную комбинацию соответствующих волновых функций из работы [3].

Для конфигурации  $n_1s^1n_2d^2n_3f^1$  существует 66 детерминантов, входящих в сумму (1), с  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$  и  $P = 1$ . В качестве примера в указанных таблицах представлены результаты расчетов для  $L = 3$  и всех возможных значений  $S$  для данного  $L$ .

Для более сложных конфигураций число детерминантов в разложении (1) заметно возрастает и, например, для конфигурации  $n_1p^4n_2d^3n_3f^2$  составляет 5162 детерминантов с  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0.5$  и  $P = 0$ .

К недостатку данного метода следует отнести тот факт, что в случае больших конфигураций возникает необходимость работать с матрицами боль-

шой размерности. Так, например, для конфигурации  $n_1s^1n_2p^2n_3d^3n_4f^4$  сумма (1) состоит из 90328 детерминантов для  $M_L = 0$ ,  $M_S = 0$  и  $P = 0$ . Однако поскольку энергия системы не зависит от  $M_L$  и  $M_S$ , а зависит только от  $L$ ,  $S$ ,  $P$  и других квантовых чисел (одноэлектронные состояния) [1], в расчетах целесообразно использовать как можно большие значения  $M_L$  и  $M_S$  (при одних и тех же фиксированных  $L$ ,  $S$ ,  $P$ ). Например, для той же конфигурации  $n_1s^1n_2p^2n_3d^3n_4f^4$  сумма (1) будет включать всего лишь 6302 детерминанта для  $M_L = 10$ ,  $M_S = 0$  и  $P = 0$ .

Получающиеся матрицы являются сильно разреженными, что существенно ускоряет вычисления. К тому же в рамках МКХФ-метода при построении CSF-базиса с заданными числами  $L$ ,  $S$  не обязательно решать полную задачу на собственные значения, а можно ограничиться поиском собственных векторов по заданным  $L$ ,  $S$ .

Все это в совокупности позволяет говорить о реальной применимости данного метода в настоящее время.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке научных программ Президиума РАН, ОФН РАН и РФФИ (грант № 08-02-00757). Авторы выражают благодарность Е. Г. Максимова и В. П. Шевелько за ценные обсуждения и замечания в ходе подготовки статьи.

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

#### Действие оператора $\hat{L}_z$

Рассмотрим действие оператора  $\hat{L}_z = \sum_{i=1}^N \hat{l}_{zi}$  на произвольный детерминант (2):

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \sum_{i=1}^N \hat{l}_{zi} \prod_{j=1}^N \psi_{\alpha_{\tau j}}(q_j). \quad (27)$$

Поскольку

$$\hat{l}_{zi} \psi_{\alpha}(q_i) = m_i \psi_{\alpha}(q_i), \quad (28)$$

$$\hat{l}_{zi} \psi_{\alpha}(q_j) = \psi_{\alpha}(q_j) \hat{l}_{zi}, \quad i \neq j, \quad (29)$$

имеем

$$\hat{l}_{zi} \prod_{j=1}^N \psi_{\alpha_{\tau j}}(q_j) = m_{l\tau i} \prod_{j=1}^N \psi_{\alpha_{\tau j}}(q_j). \quad (30)$$

Используя соотношение

$$\sum_{i=1}^N m_{l\tau i} = \sum_{i=1}^N m_{li} \quad (31)$$

для произвольной перестановки  $\tau$ , окончательно получаем

$$\hat{L}_z |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \left( \sum_{i=1}^N m_{li} \right) |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle. \quad (32)$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ В

#### Действие оператора $\hat{L}^\pm$

Рассмотрим  $j$ -й член суммы в правой части выражения (17):

$$\eta_{\alpha_j}^\pm |\det \alpha_1 \dots \alpha_j \pm 1_l \dots \alpha_N\rangle. \quad (33)$$

Детерминант (2) может быть записан в виде

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \prod_{k=1}^N \psi_{\alpha_k}(q_{\tau k}). \quad (34)$$

Тогда выражение (33) преобразуется к виду

$$\frac{\eta_{\alpha_j}^\pm}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \psi_{\alpha_j \pm 1_l}(q_{\tau j}) \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \psi_{\alpha_k}(q_{\tau k}). \quad (35)$$

Поскольку

$$\eta_{\alpha_j}^\pm \psi_{\alpha_j \pm 1_l}(q_{\tau j}) = \hat{l}_{\tau j}^\pm \psi_{\alpha_j}(q_{\tau j}), \quad (36)$$

выражение (35) переходит в

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \hat{l}_{\tau j}^\pm \prod_{k=1}^N \psi_{\alpha_k}(q_{\tau k}). \quad (37)$$

Выполняя суммирование в выражении (37) по всем  $j$  и внося сумму по  $j$  под знак суммы по перестановкам  $\tau$ ,

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \sum_{j=1}^N \hat{l}_{\tau j}^\pm \prod_{k=1}^N \psi_{\alpha_k}(q_{\tau k}), \quad (38)$$

а также используя для произвольной перестановки  $\tau$  соотношение

$$\sum_{j=1}^N \hat{l}_{\tau j}^\pm = \sum_{j=1}^N \hat{l}_j^\pm, \quad (39)$$

окончательно получаем левую часть выражения (17)

$$\begin{aligned} \left( \sum_{j=1}^N \hat{l}_j^\pm \right) \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\tau} \varepsilon_{\tau} \prod_{k=1}^N \psi_{\alpha_k}(q_{\tau k}) = \\ = \hat{L}^\pm |\det \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle. \end{aligned} \quad (40)$$

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. Froese Fisher, T. Brage, and P. Jonsson, *Computational Atomic Structure; an MCHF Approach*, Institute of Physics Publ., Bristol and Philadelphia (2003).
2. Е. Кондон, Г. Шортли, *Теория атомных спектров*, Изд-во иностр. лит., Москва (1949).
3. J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, McGraw-Hill, New York-Toronto-London (1960).
4. I. Lindgren and J. Morrison, *Atomic Many-Body Theory*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1982).
5. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Ленинград (1975).
6. И. И. Собельман, *Введение в теорию атомных спектров*, Физматлит, Москва (1963).
7. G. Racah, Phys. Rev. **61**, 186 (1941).
8. G. Racah, Phys. Rev. **62**, 438 (1942).
9. G. Racah, Phys. Rev. **63**, 367 (1943).
10. G. Racah, Phys. Rev. **76**, 1352 (1949).
11. N. M. Gray and L. A. Wills, Phys. Rev. **38**, 248 (1931).
12. M. H. Johnson Jr., Phys. Rev. **38**, 1628 (1931).
13. M. H. Johnson Jr., Phys. Rev. **39**, 197 (1932).
14. Г. А. Бете, *Квантовая механика*, Мир, Москва (1965).
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, т. III, Физматлит, Москва (2001), § 26.
16. Дж. Голуб, Ч. Ван Лоун, *Матричные вычисления*, Мир, Москва (1999).
17. <http://td.lpi.ru>, раздел Сотрудники, М. С. Лицарев.