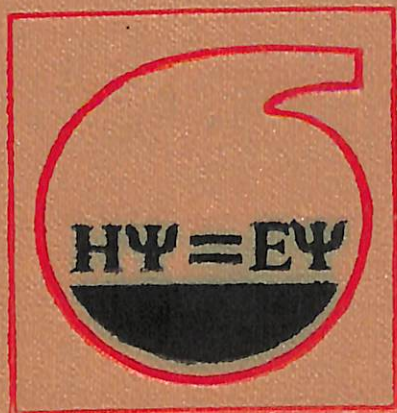


И. В. АБАРЕНКОВ

В. Ф. БРАТЦЕВ

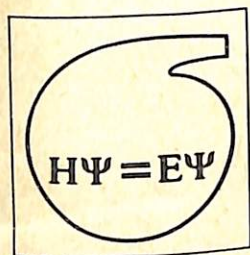
А. В. ТУЛУБ

# НАЧАЛА КВАНТОВОЙ ХИМИИ ✓



И. В. АБАРЕНКОВ В. Ф. БРАТЦЕВ  
А. В. ТУЛУБ

# НАЧАЛА КВАНТОВОЙ ХИМИИ



Допущено  
Государственным комитетом СССР  
по народному образованию  
в качестве учебного пособия  
для студентов университетов, обучающихся  
по специальности "Химия"

1



Москва "Высшая школа" 1989.

Рецензенты:

лаборатория молекулярной спектроскопии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (зав. лабораторией проф. В.М. Татевский); проф. В.И. Минкин (Ростовский государственный университет им. М.А. Суслова); проф. И.Г. Каплан (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).



Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.В.

А13 Начала квантовой химии: Учеб. пособие для хим. спец. вузов. — М.: Высш. шк., 1989. — 303 с.: ил.  
ISBN 5-06-000492-9

Пособие посвящено квантово-механической теории многоэлектронных систем и ее приложению в области электронного строения молекул. Значительное внимание уделено методу самосогласованного поля в теории атома и в теории молекул, проблеме учета электронной корреляции и методу псевдопотенциала. Высокий теоретический уровень сочетается с практическими рекомендациями по конкретным приложениям теории.

А 1703000000 (4309000000) — 467 114—89  
001 (01) — 89

ББК 24.5  
541

ISBN 5-06-000492-9

© И.В. Абаренков, В.Ф. Братцев, А.В. Тулуб, 1989

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее пособие представляет переработанный курс лекций, который авторы читают в течение многих лет на старших курсах химического факультета Ленинградского университета после вводного курса квантовой химии. При углубленном изучении квантовой химии важно найти переход от качественной характеристики электронного строения молекул к более точной количественной. Большое внимание в пособии уделяется относительно сложным математическим преобразованиям, поскольку абстрактный математический язык современной квантовой химии становится необходимым для исследования физико-химических характеристик веществ.

В этом пособии значительное внимание уделяется детальному изучению методов, лежащих в основе квантовой химии. Поэтому иллюстративный материал ограничен относительно небольшим кругом молекул.

Применение в квантовой химии ЭВМ большой мощности позволяет реализовать на практике относительно сложные математические идеи и перейти к решению актуальных для химии задач. Так, в последние годы был достигнут существенный прогресс в направлении учета эффектов электронной корреляции. С другой стороны, никогда не утратят своего значения поиски новых аппроксимаций в теории многоэлектронных систем.

В первой главе приводится ряд общих математических понятий. Основной курс квантовой химии начинается со второй главы, которая посвящена общей теории многоэлектронных систем. При изложении теории атомов в третьей главе используется легко алгоритмизируемый детерминантный метод Слейтера. Теории электронного строения молекул посвящена четвертая глава.

Авторы надеются, что предлагаемое пособие в сочетании с другими окажется полезным не только студентам старших курсов, но и преподавателям.

И.В. Абаренковым написаны § 1, 4, 5 главы 1; § 1, 4, 5, 6 главы 2 и § 7 главы 4. Глава 3 и § 2 главы 1 написаны В.Ф. Братцевым, А.В. Тулубом — § 3 главы 1; § 2, 3 и 7 главы 2 и глава 4, кроме § 7.

Авторы выражают глубокую признательность проф. В.И. Минкину и И.Г. Каплану, ст. н. с. А.И. Панину, ст. н. с. В.И. Пупышеву и проф. В.М. Татевскому за ряд ценных замечаний.

Авторы

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Квантово-химические методы основываются на определенных разделах математической теории. В связи с этим в данной главе напомним идеи теории линейных пространств и, не претендуя на полное и детальное изложение, приведем некоторые более специальные понятия, словарь математических терминов и формулировки математических утверждений, необходимые для последующего изложения материала. Из курса квантовой механики обсуждаются преимущественно лишь те вопросы, которые будут важны для построения и анализа многоэлектронных волновых функций.

§ 1. НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ЛИНЕЙНЫХ ПРОСТРАНСТВ

Линейные пространства

Пусть  $\mathcal{H}$  есть *линейное (векторное) пространство с положительно определенной эрмитовой метрикой*. Элементы (вектора) пространства  $\mathcal{H}$  обозначим символами  $f, \psi, \varphi$  и т.д. либо предложенными П.А. Дираком и широко используемыми символами  $|f\rangle, |\psi\rangle, |\varphi\rangle$  и т.д. Линейность пространства означает, что если  $\psi_1 \in \mathcal{H}$  и  $\psi_2 \in \mathcal{H}$ , то

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \in \mathcal{H},$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные комплексные числа. Введение метрики в пространстве  $\mathcal{H}$  означает, что двум любым элементам  $\psi$  и  $\varphi$  пространства  $\mathcal{H}$ , взятым в определенном порядке, сопоставляется конечное комплексное число, которое называется *скалярным произведением* этих элементов. Для него используют обозначения  $(\varphi, \psi)$  и  $\langle \psi | \varphi \rangle$ , причем

$$(\varphi, \psi) = \langle \psi | \varphi \rangle.$$

Отметим, что порядок следования элементов в этих обозначениях обратный. В дальнейшем ряд формул будем писать дважды, используя как одно, так и другое обозначение скалярного произведения.

Положительная определенность эрмитовой метрики означает, что скалярное произведение в числе прочих должно удовлетворять соотношениям:

$$(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^*; \quad \langle \psi | \varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle^*; \tag{1.1}$$

$$(c\varphi, \psi) = c(\varphi, \psi); \quad \langle \psi | c\varphi \rangle = c \langle \psi | \varphi \rangle, \tag{1.2}$$

$$(\psi, \psi) \geq 0, \tag{1.3}$$

причем  $(\psi, \psi) = 0$ , если и только если  $\psi = 0$ . Здесь  $c$  — комплексное число; символ  $*$  означает комплексное сопряжение.

Вектор  $\psi$  называют *нормированным*, если

$$(\psi, \psi) = 1.$$

Если  $(\psi, \varphi) = 0$ , то вектора  $\psi$  и  $\varphi$  называют *ортогональными*.

Вектор  $\psi$  вида

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n,$$

где  $c_1, \dots, c_n$  — комплексные числа, называют *линейной комбинацией* векторов  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ .

Если равенство

$$c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_n \psi_n = 0 \tag{1.4}$$

имеет место в одном единственном случае, когда все коэффициенты  $c_1, c_2, \dots, c_n$  равны нулю, то вектора  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  называют *линейно независимыми*. Если равенство (1.4) имеет место при отличных от нуля коэффициентах  $c_1, c_2, \dots, c_n$ , вектора  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  называют *линейно зависимыми*.

Пространство  $\mathcal{H}$  называют *n-мерным*, если в нем существует  $n$  линейно независимых векторов, а любые  $n+1$  вектора из  $\mathcal{H}$  — линейно зависимы. Пространство  $\mathcal{H}$  может быть конечномерным и бесконечномерным. В квантовой физике в качестве бесконечномерного пространства  $\mathcal{H}$  используется так называемое *гильбертово пространство*. Переход от конечномерного к бесконечномерному пространству отнюдь не прост и требует детального математического исследования, см. [32]. В то же время для практических целей в большинстве случаев можно считать, что пространство  $\mathcal{H}$  имеет сколь угодно большое, но конечное число измерений  $n$ .

Систему заданных в определенном порядке  $n$  линейно независимых векторов  $f_1, f_2, \dots, f_n$   $n$ -мерного пространства называют *базисом* этого пространства. Любой вектор пространства единственным образом представляется в виде линейной комбинации базисных векторов:

$$\psi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n, \tag{1.5}$$

где комплексные числа  $c_1, c_2, \dots, c_n$  называют *координатами* вектора  $\psi$  в базисе  $f_1, f_2, \dots, f_n$ .

Система векторов  $e_1, e_2, \dots, e_m$  ( $m \leq n$ ) называется *ортонормированной*, если

$$(e_k, e_l) = \delta_{kl}. \tag{1.6}$$

При  $m = n$  вектора  $e_1, e_2, \dots, e_n$  образуют *ортонормированный базис*  $n$ -мерного пространства.

В пространстве  $\mathcal{H}$  всегда можно ввести ортонормированный базис, вектора которого занумерованы числами натурального ряда. Координаты  $c_k$  вектора  $\psi$  в ортонормированном базисе  $e_1, e_2, \dots, e_n$  есть

$$c_k = (\psi, e_k) = \langle e_k | \psi \rangle.$$

Таким образом,

$$\psi = \sum_{k=1}^n (\psi, e_k) e_k = \sum_{k=1}^n |e_k\rangle \langle e_k | \psi \rangle. \quad (1.7)$$

Координаты  $c_k$  и  $c'_k$  одного и того же вектора  $\psi$  в разных ортонормированных базисах  $e_k$  и  $e'_k$  связаны между собой соотношением

$$c'_k = \sum_{j=1}^n c_j u_{jk}, \quad c_j = \sum_{k=1}^n c'_k u_{jk}^*,$$

где

$$u_{jk} = (e_j, e'_k). \quad (1.8)$$

Величины  $u_{jk}$  образуют унитарную матрицу.

Если  $b_k$  и  $c_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) — координаты векторов  $\psi$  и  $\varphi$  соответственно в некотором ортонормированном базисе, то

$$(\varphi, \psi) = \langle \psi | \varphi \rangle = \sum_{k=1}^n b_k^* c_k.$$

Если некоторое множество  $\mathcal{H}'$  векторов из  $\mathcal{H}$ , не совпадающее с  $\mathcal{H}$ , само образует линейное пространство (конечномерное или бесконечномерное гильбертово), то  $\mathcal{H}'$  называют *подпространством* в  $\mathcal{H}$ .

Пусть  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  — некоторые вектора из  $\mathcal{H}$ . Множество всех линейных комбинаций

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 + \dots + c_m \psi_m$$

называют *линейной оболочкой* векторов  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_m$ .

Линейная оболочка конечного числа векторов  $\psi_1, \dots, \psi_m$  из  $\mathcal{H}$  всегда образует подпространство в  $\mathcal{H}$ . Если вектора  $\psi_1, \dots, \psi_m$  линейно независимы, то они образуют базис подпространства, и размерность подпространства равна  $m$ . В этом случае говорят, что подпространство натянуто на вектора  $\psi_1, \dots, \psi_m$ , как на базис.

Пусть дано пространство  $\mathcal{H}$  и два подпространства  $\mathcal{H}'$  и  $\mathcal{H}''$  в  $\mathcal{H}$ . Если  $\mathcal{H}'$  и  $\mathcal{H}''$  не имеют общих векторов, кроме нулевого, и любой вектор  $\psi \in \mathcal{H}$  представляется в виде суммы

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \quad \psi_1 \in \mathcal{H}', \quad \psi_2 \in \mathcal{H}'',$$

то  $\mathcal{H}$  называют *прямой суммой*  $\mathcal{H}'$  и  $\mathcal{H}''$ ;

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}' \oplus \mathcal{H}''. \quad (1.9)$$

Задание базиса в пространстве  $\mathcal{H}$  означает представление пространства  $\mathcal{H}$  в виде прямой суммы одномерных подпространств.

Два подпространства в  $\mathcal{H}$  *ортогональны*, если любой вектор одного подпространства ортогонален любому вектору другого подпространства.

Если подпространства  $\mathcal{H}'$  и  $\mathcal{H}''$  в  $\mathcal{H}$  ортогональны, и их прямая сумма есть все пространство  $\mathcal{H}$ , то  $\mathcal{H}''$  называется *ортогональным дополнением* к  $\mathcal{H}'$  (и  $\mathcal{H}'$  — ортогональным дополнением к  $\mathcal{H}''$ ).

Пусть  $\mathcal{H}'$  — подпространство в  $\mathcal{H}$ , а  $\mathcal{H}''$  — ортогональное дополнение к  $\mathcal{H}'$ . Любой вектор  $\psi \in \mathcal{H}$  единственным образом представляется в виде суммы

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \quad (1.10)$$

где  $\psi_1 \in \mathcal{H}'$ ,  $\psi_2 \in \mathcal{H}''$ . Вектор  $\psi_1$  называют *проекцией* (ортогональной) вектора  $\psi$  в  $\mathcal{H}'$ .

Одной из реализаций пространства  $\mathcal{H}$  в квантово-химических приложениях является пространство интегрируемых с квадратом модуля кусочно непрерывных комплексных функций  $\psi(x_1, \dots, x_p)$  вещественных аргументов, где каждый из аргументов меняется в интервале от  $-\infty$  до  $+\infty$ . Скалярное произведение в этом пространстве вводится как интеграл:

$$(\varphi, \psi) = \langle \psi | \varphi \rangle = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty}}_p \psi^*(x_1, \dots, x_p) \varphi(x_1, \dots, x_p) dx_1 \dots dx_p. \quad (1.11)$$

### Операторы

Пусть в пространстве  $\mathcal{H}$  определен линейный оператор  $\hat{L}$ . Определить в  $\mathcal{H}$  оператор  $\hat{L}$  означает задать рецепт сопоставления каждому вектору  $\varphi$  из  $\mathcal{H}$  вектора  $\psi$  из  $\mathcal{H}$ :

$$\psi = \hat{L}\varphi, \quad |\psi\rangle = \hat{L}|\varphi\rangle. \quad (1.12)$$

(Не будем рассматривать случаи, когда оператор определен лишь на подмножестве из  $\mathcal{H}$ .) *Линейность оператора*  $\hat{L}$  означает, что если  $\psi_1 \in \mathcal{H}$  и  $\psi_2 \in \mathcal{H}$ , то

$$\hat{L}(c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \hat{L}\psi_1 + c_2 \hat{L}\psi_2, \quad (1.13)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные комплексные числа.

Оператор  $\hat{L}^+$  называют *эрмитовски сопряженным* оператору  $\hat{L}$ , если для любых  $\psi_1$  и  $\psi_2$  из  $\mathcal{H}$  справедливо равенство

$$(\hat{L}\psi_1, \psi_2) = (\hat{L}^+\psi_2, \psi_1)^*; \quad \langle \psi_2 | \hat{L} | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{L}^+ | \psi_2 \rangle^*. \quad (1.14)$$

Оператор  $\hat{L}$  называют *самосопряженным* или *эрмитовским* (эрмитовым), если

$$\hat{L}^+ = \hat{L}. \quad (1.15)$$

Оператор  $\hat{U}$  называют *унитарным*, если<sup>1</sup>

$$\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{U}^+\hat{U} = \hat{I}, \quad (1.16)$$

где  $\hat{I}$  — единичный оператор.

<sup>1</sup> Отметим, что в конечномерном случае достаточно для определения  $\hat{U}$  использовать только одно из произведений в равенстве (1.16). В гильбертовом пространстве из  $\hat{U}\hat{U}^+ = \hat{I}$  не вытекает  $\hat{U}^+\hat{U} = \hat{I}$ .

Если в пространстве  $\mathcal{H}$  задан ортонормированный базис  $e_1, \dots, e_n$ , то линейному оператору  $\hat{L}$  соответствует матрица  $L$  с элементами:

$$L_{kl} = (\hat{L}e_l, e_k) = \langle e_k | \hat{L} | e_l \rangle. \quad (1.17)$$

Это означает, что равенство (1.12) можно записать в виде

$$b_k = \sum_l L_{kl} c_l,$$

где  $b_k$  и  $c_k$  — координаты в ортонормированном базисе  $e_1, \dots, e_n$  векторов  $\psi$  и  $\varphi$  соответственно.

Эрмитовски сопряженным операторам соответствуют эрмитовски сопряженные матрицы, эрмитовскому оператору соответствует эрмитовская матрица, унитарному — унитарная.

Одному и тому же оператору  $\hat{L}$  в разных ортонормированных базисах  $e_k$  и  $e'_k$  соответствуют разные матрицы  $L$  и  $L'$ , которые связаны между собой преобразованием подобия:

$$L' = U^{-1} L U, \quad (1.18)$$

где  $U$  — унитарная матрица с матричными элементами (1.8).

Если в  $\mathcal{H}$  задана ортонормированная система  $e_1, \dots, e_m$  ( $m \leq n$ ) и матрица  $L$  с элементами  $L_{kl}$  ( $k, l = 1, 2, \dots, m$ ), то тем самым задан линейный оператор  $\hat{L}$  в подпространстве  $\mathcal{H}'$ , натянутом на вектора  $e_1, \dots, e_m$ , как на базис.

Пусть пространство  $\mathcal{H}$  размерности  $n$  представлено в виде прямой суммы  $m$  подпространств

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \oplus \mathcal{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_m$$

размерностью

$$n_1 + n_2 + \dots + n_m = n.$$

Введем в каждом подпространстве  $\mathcal{H}_k$  свой ортонормированный базис  $e_{ks}$  ( $s = 1, 2, \dots, n_k$ ). Тогда система векторов  $e_{1s}$  ( $s = 1, 2, \dots, n_1$ ),  $e_{2s}$  ( $s = 1, 2, \dots, n_2$ ), ...,  $e_{ms}$  ( $s = 1, 2, \dots, n_m$ ) образует ортонормированный базис в  $\mathcal{H}$ . Матрица  $L$ , соответствующая оператору  $\hat{L}$  в таком базисе, записывается в виде *блочной матрицы*:

$$L = \begin{pmatrix} n_1 & n_2 & n_m \\ L_{11} & L_{12} \dots L_{1m} \\ L_{21} & L_{22} \dots L_{2m} \\ \dots & \dots & \dots \\ L_{m1} & L_{m2} & L_{mm} \end{pmatrix} \begin{matrix} n_1 \\ n_2 \\ \dots \\ n_m \end{matrix},$$

т.е. матрицы, элементами которой являются не числа, а блоки. Блок с индексами  $kl$  есть прямоугольная матрица, с  $n_k$  — число строк, с  $n_l$  — число столбцов, матричные элементы которой —

$$\{L_{kl}\}_{st} = L_{ks, lt} = (\hat{L}e_{lt}, e_{ks}) = \langle e_{ks} | \hat{L} | e_{lt} \rangle, \quad (1.19)$$

$$s = 1, 2, \dots, n_k; \quad t = 1, 2, \dots, n_l.$$

С блочными матрицами можно работать по тем же формальным правилам, как и с обычными числовыми матрицами, если помнить, что в отличие от обычных матриц элементы блочной матрицы некоммутативны (неперестановочны), так как они сами являются матрицами.

Подпространство  $\mathcal{H}'$  в  $\mathcal{H}$  называется *инвариантным относительно оператора  $\hat{L}$* , если из  $\psi \in \mathcal{H}'$  следует  $\hat{L}\psi \in \mathcal{H}'$ . Если  $\mathcal{H}'$  инвариантно относительно самосопряженного оператора  $\hat{L}$ , то и ортогональное дополнение к  $\mathcal{H}'$  инвариантно относительно  $\hat{L}$ .

Если пространство  $\mathcal{H}$  представлено в виде прямой суммы подпространств, инвариантных относительно  $\hat{L}$ , то блочная матрица этого оператора будет блочно диагональной, т.е. все недиагональные блоки представляют собой нулевые матрицы. В этом случае диагональный блок будет определять в инвариантном подпространстве оператор, который называется *сужением оператора  $\hat{L}$*  на инвариантное подпространство.

Если подпространство, инвариантное относительно  $\hat{L}$ , одномерно, то сужение  $\hat{L}$  есть просто оператор растяжения

$$\hat{L}\psi = \lambda\psi.$$

В этом случае вектор  $\psi$  называют *собственным вектором*, а число  $\lambda$  — *собственным числом оператора  $\hat{L}$* . (В иной терминологии — собственная функция и собственное значение.)

В случае бесконечномерного гильбертова пространства  $\mathcal{H}$  у оператора  $\hat{L}$  кроме собственных чисел, совокупность которых образует так называемый *дискретный спектр*, может быть и *плотный спектр*, который здесь не рассматривается.

В случае линейного самосопряженного оператора  $\hat{L}$  с чисто дискретным спектром все пространство  $\mathcal{H}$  можно представить в виде прямой суммы одномерных инвариантных относительно  $\hat{L}$  пространств. Это означает, что можно ввести такой ортонормированный базис, в котором матрица оператора  $\hat{L}$  будет диагональна. Элементами этого ортонормированного базиса являются собственные вектора оператора  $\hat{L}$ , а элементами диагональной матрицы — собственные числа оператора  $\hat{L}$ .

Если оператор  $\hat{L}$  задан матрицей  $L$  в базисе  $e_1, \dots, e_n$ , то переход к базису  $e'_1, \dots, e'_n$

$$e'_k = \sum_{j=1}^n u_{kj}^* e_j,$$

в котором матрица оператора  $\hat{L}$  диагональна, осуществляется с помощью унитарной матрицы  $U$ ; ее столбцы являются собственными векторами

матрицы  $L$ :

$$\sum_j L_{kj} u_{jt} = \lambda_t u_{kt}; \quad (1.20)$$

$k, t = 1, 2, \dots, n.$

Матрица

$$L' = U^{-1}LU \quad (1.21)$$

является диагональной, и на ее диагонали стоят собственные числа  $\lambda_t$  матрицы  $L$ , т.е. собственные числа оператора  $\hat{L}$ .

Если  $m$  собственных чисел оператора  $\hat{L}$  совпадают между собой, то соответствующие одномерные инвариантные относительно  $\hat{L}$  подпространства однозначно не определяются. Однозначно определяется только их прямая сумма, т.е. инвариантное относительно  $\hat{L}$  подпространство размерности, равной кратности вырождения  $m$  собственного числа.

### Функции от операторов

Рассмотрим оператор проектирования  $\hat{P}_R$ , который любому вектору  $\psi$  из  $\mathcal{H}$  сопоставляет его (ортогональную) проекцию [см. (1.10)] на подпространство  $R$  в  $\mathcal{H}$ :

$$\hat{P}_R \psi = \varphi, \quad \hat{P}_R |\psi\rangle = |\varphi\rangle, \quad (1.22)$$

$\psi \in \mathcal{H}, \quad \varphi \in R.$

Оператор проектирования является эрмитовским

$$\hat{P}_R^\dagger = \hat{P}_R \quad (1.23)$$

и идемпотентным

$$\hat{P}_R^2 = \hat{P}_R. \quad (1.24)$$

Оказывается, что любой оператор, удовлетворяющий (1.23) и (1.24), есть оператор проектирования на какое-то подпространство.

Пусть размерность  $\mathcal{H}$  есть  $n$ , размерность  $R - m$ . Введем ортонормированный базис  $e_1, \dots, e_m$  в  $R$  и ортонормированный базис  $e_{m+1}, \dots, e_n$  в ортогональном дополнении  $\mathcal{H} \ominus R$ . Тогда

$$\hat{P}_R e_k = \begin{cases} e_k & k = 1, 2, \dots, m \\ 0 & k = m + 1, \dots, n \end{cases} \quad (1.25)$$

Таким образом, собственные числа оператора проектирования есть 1 и 0, причем число единиц равно размерности подпространства  $R$ , а число нулей — размерности ортогонального дополнения к  $R$ . В указанном

базисе матрица оператора  $\hat{P}_R$  есть блочная матрица

$$P_R = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{O} \\ \mathbf{O} & \mathbf{O} \end{pmatrix} \begin{matrix} m \\ n-m \end{matrix}, \quad (1.26)$$

блоки которой — единичная  $\mathbf{I}$  и нулевые  $\mathbf{O}$  матрицы. Оператор проектирования можно записать в дираковских обозначениях

$$\hat{P}_R = \sum_{k=1}^m |e_k\rangle \langle e_k|. \quad (1.27)$$

Рассмотрим линейный самосопряженный оператор  $\hat{L}$ . Обозначим его собственные вектора (ортонормированные) через  $\psi_k$ , а его собственные числа — через  $\lambda_k$ . Пусть  $\hat{P}_k$  — оператор проектирования на одномерное подпространство, образованное ортом  $\psi_k$ . Тогда

$$\hat{L} = \sum_{k=1}^n \lambda_k \hat{P}_k. \quad (1.28)$$

Пусть  $f(x)$  — некоторая функция скалярного аргумента  $x$ . Функцией  $f$  от оператора  $\hat{L}$  называется оператор

$$f(\hat{L}) = \sum_{k=1}^n f(\lambda_k) \hat{P}_k. \quad (1.29)$$

Если  $f(x)$  разлагается в степенной ряд

$$f(x) = \sum_j a_j x^j, \quad (1.30)$$

то (1.29) сводится к

$$f(\hat{L}) = \sum_j a_j (\hat{L})^j. \quad (1.31)$$

Аналогично вводится и функция от матрицы. Если  $L$  — матрица оператора  $\hat{L}$  в базисе  $e_1, \dots, e_n$ , то преобразованием подобия (1.21) она приводится к диагональному виду  $L'$ , затем строится диагональная матрица  $f(L')$ , элементами которой являются  $f(\lambda_k)$ , и преобразованием подобия, обратным (1.21), матрица приводится к исходному базису:

$$f(L) = U f(L') U^{-1}. \quad (1.32)$$

Если  $f(x)$  имеет вид (1.30), то

$$f(L) = \sum_j a_j (L)^j. \quad (1.33)$$

Например, если  $f(x)$  — арифметический квадратный корень из  $1+x$ , то

$$f(L) = \sqrt{1+L} = 1 + \frac{1}{2}L - \frac{1}{8}L^2 + \frac{1}{16}L^3 - \dots \quad (1.34)$$

Отметим, что в случае многозначной функции надо выбирать определенную ветвь [в (1.34) взято арифметическое значение корня].

## § 2. ОПЕРАТОРЫ МОМЕНТА КОЛИЧЕСТВА ДВИЖЕНИЯ J

### Операторы повышения, понижения; оператор квадрата момента

Векторный оператор  $\hat{J}$  называется оператором момента количества движения, если его компоненты  $\hat{J}_k$  удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_1, \hat{J}_2] &= i\hat{J}_3; \\ [\hat{J}_2, \hat{J}_3] &= i\hat{J}_1; \\ [\hat{J}_3, \hat{J}_1] &= i\hat{J}_2. \end{aligned} \quad (1.35)$$

Операторы  $\hat{J}_k$  действуют в пространстве  $\mathcal{H}$  и предполагаются самосопряженными относительно введенного там скалярного произведения. Пространство  $\mathcal{H}$  — это, как правило, пространство состояний системы. В случае одной бесспиновой частицы элементами пространства  $\mathcal{H}$  являются волновые функции  $\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z)$ , т.е. интегрируемые с квадратом модуля функции трех переменных. Волновая функция одного электрона зависит от четырех аргументов: добавляется спиновая степень свободы, а волновая функция многоэлектронной системы — от многих четверок аргументов, относящихся к отдельным электронам. В еще более сложных случаях пространство состояний может состоять из векторных, или тензорных функций многих переменных и т.д.

Можно задать вопрос: Насколько однозначно коммутационные соотношения (1.35) определяют оператор  $\hat{J}$ ? Нетрудно убедиться, что полной однозначности нет. Если  $\hat{J}$  — решение уравнений (1.35) при условии самосопряженности компонент, то компоненты оператора  $\hat{U}^+ \hat{J} \hat{U}$ , где  $\hat{U}$  — произвольный унитарный оператор, также самосопряженные операторы и удовлетворяют соотношениям (1.35).

Оператор  $\hat{J}$  называют *неприводимым*, если в  $\mathcal{H}$  не существует подпространства  $\mathcal{H}'$ ,  $\mathcal{H}' \in \mathcal{H}$ , инвариантного относительно всех его трех компонент. В противном случае говорят, что оператор *приводим*.

Если оператор момента количества движения  $\hat{J}$  является приводимым и  $\mathcal{H}'$  — его инвариантное подпространство, то ортогональное дополнение  $\mathcal{H}'' = \mathcal{H} - \mathcal{H}'$  также инвариантно относительно  $\hat{J}$  и, следовательно, изучение оператора  $\hat{J}$  сводится к изучению его сужений  $\hat{J}'$  и  $\hat{J}''$  на подпространствах  $\mathcal{H}'$  и  $\mathcal{H}''$ , в конечном итоге неприводимым.

Можно доказать, что все неприводимые операторы момента количества движения конечномерны. Для того чтобы найти все неприводимые самосопряженные решения уравнений (1.35), удобно от операторов  $\hat{J}_k$  перейти к новым операторам  $\hat{J}_\pm$  и  $\hat{J}_3$ . Можно убедиться, что

$$[\hat{J}_+, \hat{J}_3] = -\hat{J}_+; \quad [\hat{J}_-, \hat{J}_3] = \hat{J}_-; \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = 2\hat{J}_3, \quad (1.36)$$

а также  $\hat{J}_\pm^+ = \hat{J}_\pm$ . Верно и обратное утверждение: из уравнений (1.36) вытекают уравнения (1.31), и если  $\hat{J}_\pm^+ = \hat{J}_\pm$ , то  $\hat{J}_k$  самосопряжены. Опе-

раторы  $\hat{J}_+$  и  $\hat{J}_-$  названы соответственно *оператором повышения* и *оператором понижения*. Название и смысл введенных терминов объясняются следующим.

Пусть  $\varphi_m$  — собственная функция оператора  $\hat{J}_3$ , соответствующая собственному значению  $m$ :  $\hat{J}_3 \varphi_m = m \varphi_m$ . Тогда функция  $\varphi_+ = \hat{J}_+ \varphi_m$  либо равна нулю, либо также есть собственная функция оператора  $\hat{J}_3$ , отвечающая собственному значению  $m + 1$ . Аналогично функция  $\varphi_- = \hat{J}_- \varphi_m$  либо равна нулю, либо есть собственная функция  $\hat{J}_3$  с собственным значением  $m - 1$ .

Введем в рассмотрение оператор квадрата момента количества движения

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2.$$

Он играет важную роль в теории моментов количества движения благодаря следующим его свойствам:

а) оператор  $\hat{J}^2$  коммутирует со всеми операторами  $\hat{J}_k$ ;  $k = 1, 2, 3$  (следовательно, и с  $\hat{J}_\pm$ );

б) имеют место равенства

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 + \hat{J}_3, \quad (1.37)$$

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 - \hat{J}_3; \quad (1.38)$$

в) оператор  $\hat{J}^2$  в силу неприводимости кратен единичному:  $\hat{J}^2 = \lambda \hat{1}$ . Пусть  $j$  есть максимальное из собственных значений оператора  $\hat{J}_3$  и пусть  $\varphi_j$  — соответствующая ему собственная функция. Поскольку  $\hat{J}_+ \varphi_j = 0$ , то, пользуясь (1.38), получим  $\lambda = j(j + 1)$ . Величина  $j$  называется *весом неприводимого момента количества движения*.

Пусть  $\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle = 1$ . Если  $\hat{J}_- \varphi_j \neq 0$ , то можно подобрать такое  $\alpha_j$ , что  $\hat{J}_- \varphi_j = \alpha_j \varphi_{j-1}$ ,  $\langle \varphi_{j-1} | \varphi_{j-1} \rangle = 1$ . Аналогично вводим  $\alpha_{j-1}$ ,  $\varphi_{j-2}$ ,  $\alpha_{j-2}$  и т.д. В силу конечномерности  $\hat{J}_3$  обязательно найдется такое  $k$ , при котором  $\hat{J}_- \varphi_{j-k} = 0$ . Пользуясь (1.37), будем иметь  $j(j + 1) - (j - k)^2 + (j - k) = 0$ , следовательно,  $k = 2j$ . Отсюда можно сделать выводы: во-первых, вес неприводимого оператора количества движения может быть либо целым, либо полуцелым, так как число  $k$  — целое; во-вторых, оператор  $\hat{J}_3$  имеет  $2j + 1$ , различное собственное значение  $m = j, j - 1, \dots, -j$  и каждому соответствует одна и только одна из  $(2j + 1)$  функций  $\varphi_j, \varphi_{j-1}, \dots, \varphi_{-j}$ . Этот набор функций представляет собой базис того пространства  $\mathcal{H}$ , в котором действует неприводимый оператор  $\hat{J}$ . В равенствах  $\hat{J}_- \varphi_m = \alpha_m \varphi_{m-1}$  константы  $\alpha_m$  подбирались так, чтобы функции  $\varphi_m$  были нормированы на единицу. Отсюда  $|\alpha_m|^2 = \langle \hat{J}_- \varphi_m | \hat{J}_- \varphi_m \rangle = j(j - 1) - m(m - 1)$ . Фазовый множитель в произведении  $\alpha_m \varphi_{m-1}$  может произвольным образом распределяться между  $\alpha_m$  и  $\varphi_{m-1}$ . Припишем функциям  $\varphi_m$  такие относительные фазовые множители, чтобы  $\alpha_m$  оказались вещественными и положительными. При этом условии оператор  $\hat{J}_-$  действует на базисные функции  $\varphi_m$  согласно



$$\hat{J}_- \varphi_m = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} \varphi_{m-1}. \quad (1.39)$$

Поскольку  $\hat{J}_+ \varphi_m = \hat{J}_+ \hat{J}_- \varphi_m / \alpha_{m+1}$ , то вследствие (1.37) оператор  $\hat{J}_+$  действует на базисные функции согласно

$$\hat{J}_+ \varphi_m = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \varphi_{m+1}. \quad (1.40)$$

Так как  $\varphi_m$  — собственные функции оператора  $\hat{J}_3$ , отвечающие собственному значению  $m$ , то

$$\hat{J}_3 \varphi_m = m \varphi_m. \quad (1.41)$$

Равенства (1.39) — (1.41) дают общее решение уравнений (1.36) при условии неприводимости, самосопряженности  $\hat{J}_3$  и взаимной сопряженности  $\hat{J}_+$  и  $\hat{J}_-$ . Каждое решение однозначно характеризуется весом  $j$  и действует в пространстве размерности  $2j+1$ , где существует такой базис, в котором действие операторов  $\hat{J}_+$ ,  $\hat{J}_-$ ,  $\hat{J}_3$  задается формулами (1.39) — (1.41). Этот базис называют *каноническим базисом* или *канонической цепочкой*. Зная действие операторов на функции какого-либо базиса, можно написать их матричное представление. Матричные элементы будем нумеровать индексами  $m$  и  $m'$ , пробегающими  $2j+1$  значения от  $+j$  до  $-j$ . В этом случае при заданном  $j$  матрица, соответствующая  $\hat{J}_+$ , строится следующим образом: нужно вычислить последовательность чисел  $\alpha_m = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}$  при  $m = j, j-1, \dots, -j+1$  и поставить ее над диагональю матрицы. Остальные элементы матрицы положить равными нулю. Поскольку  $\hat{J}_- = \hat{J}_+^\dagger$ , то матрица, соответствующая  $\hat{J}_-$ , получается из матрицы  $\hat{J}_+$  транспонированием, т.е. те же  $\alpha_m$  располагаются под диагональю. В соответствии с (1.41) матрица  $\hat{J}_3$  диагональна и  $(\hat{J}_3)_{mm} = m$ . Матрицы, отвечающие  $\hat{J}_1$  и  $\hat{J}_2$ , вычисляются, если принять во внимание, что

$$\hat{J}_1 = \frac{1}{2} (\hat{J}_+ + \hat{J}_-), \quad \hat{J}_2 = \frac{1}{2i} (\hat{J}_+ - \hat{J}_-). \quad (1.42)$$

Тогда

$$\hat{J}^2 = j(j+1) \mathbf{I}.$$

Рассмотрим в качестве примера оператор неприводимого момента количества движения с весом  $j=1$  и построим матрицы этого оператора в каноническом базисе. В этом случае  $m = 1, 0, -1$ ;  $\alpha_1 = \alpha_0 = \sqrt{2}$  и

$$\hat{J}_+ = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix},$$

где использован следующий порядок расположения матричных элементов  $A_{mm'}$  матрицы:

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{10} & A_{1-1} \\ A_{01} & A_{00} & A_{0-1} \\ A_{-11} & A_{-10} & A_{-1-1} \end{pmatrix}.$$

Отсюда согласно (1.42)

$$\hat{J}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_2 = \frac{1}{i\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{J}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Возводя в квадрат эти матрицы, можно проверить, что

$$\hat{J}^2 = 2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 2\mathbf{I}.$$

### Канонический базис

В общем случае оператор момента количества движения  $\hat{J}$  есть прямая сумма неприводимых, т.е. все пространство  $\mathcal{H}$ , в котором действует оператор  $\hat{J}$ , разлагается в прямую сумму подпространств  $\mathcal{H}_{\gamma j}$ , инвариантных относительно оператора, а его сужение  $\hat{J}(\gamma j)$  на  $\mathcal{H}_{\gamma j}$  является неприводимым оператором момента количества движения веса  $j$ :

$$\mathcal{H} = \sum_{\gamma j} \mathcal{H}_{\gamma j}, \quad (1.43)$$

$$\hat{J} = \sum_{\gamma j} \hat{J}(\gamma j). \quad (1.44)$$

Оператор  $\hat{J}(\gamma j)$  (1.44) одного и того же веса  $j$  может встречаться неоднократно. Такие однотипные (эквивалентные) операторы различаются индексом  $\gamma$ .

Осуществить разложение [(1.43), (1.44)] можно двумя способами. В первом способе строится оператор  $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2$ , находятся его собственные значения  $\lambda_j = j(j+1)$  и отвечающие им собственные подпространства. Тем самым все пространство  $\mathcal{H}$  будет представлено в виде прямой суммы подпространства  $\mathcal{H}_j$ :

$$\mathcal{H} = \sum_j \mathcal{H}_j. \quad (1.45)$$

В силу того, что  $[\hat{J}^2, \hat{J}_k] = 0$ , каждое  $\mathcal{H}_j$  инвариантно относительно  $\hat{J}$  и разложению (1.45) сопутствует разложение

$$\hat{J} = \sum_j \hat{J}^{(j)}, \quad (1.46)$$

где  $\hat{J}^{(j)}$  — сужение  $\hat{J}$  на  $\mathcal{H}_j$ . Операторы  $\hat{J}^{(j)}$  могут быть приводимыми. Чтобы найти их инвариантные подпространства, сначала построим для каждого значения  $j$  в пределах  $\mathcal{H}_j$  ортонормированный полный набор решений уравнения

$$\hat{J}_3^{(j)} \varphi_{\gamma j} = j \varphi_{\gamma j}. \quad (1.47)$$

Затем от каждой функции  $\varphi_{\gamma j}$  этого набора, действуя оператором  $\hat{J}_-^{(j)}$ , строим каноническую цепочку  $\varphi_{\gamma j m}$ ,  $m = j, \dots, -j$ . Обозначим через  $\mathcal{H}_{\gamma j}$  линейную оболочку цепочки, а через  $\hat{J}(\gamma j)$  сужение  $\hat{J}^{(j)}$  на  $\mathcal{H}_{\gamma j}$ . Оче-

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Глава 1. Математическое введение . . . . .	4
§ 1. Некоторые сведения из теории линейных пространств . . . . .	4
Линейные пространства . . . . .	4
Операторы . . . . .	7
Функции операторов . . . . .	10
§ 2. Операторы момента количества движения $\mathbf{J}$ . . . . .	12
Операторы повышения, понижения; оператор квадрата момента . . . . .	12
Канонический базис . . . . .	15
Орбитальный момент количества движения . . . . .	16
Спин . . . . .	19
Прямое произведение матриц и операторов . . . . .	21
Суммарный момент количества движения . . . . .	23
Сложение двух неприводимых моментов . . . . .	24
§ 3. Споровые функции многоэлектронных систем . . . . .	27
Случай двух электронов . . . . .	27
Способ наложения . . . . .	30
Формула Вигнера . . . . .	31
§ 4. Пространственная симметрия молекул . . . . .	32
Операции симметрии . . . . .	32
Оператор поворота на конечный угол. Преобразование инверсии . . . . .	33
Группа симметрии, ее неприводимые представления . . . . .	36
§ 5. Вариационный принцип . . . . .	41
Одномерный случай . . . . .	41
Уравнение Эйлера в одномерном случае . . . . .	43

Уравнение Эйлера в многомерном случае . . . . .	44
Дополнительные условия, множители Лагранжа . . . . .	44
Выбор множителей Лагранжа . . . . .	45
<b>Глава 2. Квантовая механика многоэлектронных систем . . . . .</b>	<b>47</b>
§ 1. Адиабатическое приближение . . . . .	47
§ 2. Операторы и волновые функции многоэлектронных систем . . . . .	50
Оператор Гамильтона, одночастичные и двухчастичные составляющие, симметрия операторов . . . . .	50
Симметрия волновых функций . . . . .	52
Слейтеровские определители . . . . .	54
Матричные элементы со слейтеровскими определителями . . . . .	58
§ 3. Разделение пространственных и спиновых переменных . . . . .	62
Координатные волновые функции . . . . .	62
Свойства симметрии координатных волновых функций . . . . .	63
Базисные функции . . . . .	67
Разложение по спин-геминалям . . . . .	70
§ 4. Уравнение Хартри – Фока. Однодетерминантное приближение . . . . .	72
Оболочка, конфигурация . . . . .	72
Однодетерминантное приближение . . . . .	76
Функционал энергии в однодетерминантном приближении . . . . .	76
Отделение спиновых переменных . . . . .	77
Уравнения Хартри – Фока . . . . .	79
§ 5. Редуцированные матрицы плотности. Канонические уравнения Хартри – Фока . . . . .	80
Определение редуцированных матриц плотности . . . . .	80
Физический смысл РМП . . . . .	83
Канонические уравнения Хартри – Фока, самосогласование, физический смысл собственных чисел . . . . .	86
Натуральные спин-орбитали . . . . .	90
§ 6. Неканонические орбитали . . . . .	92
Ортогонализация. Выражение РМП через неортогональные орбитали . . . . .	92
Уравнения для неканонических орбиталей . . . . .	95
Уравнение Адамса – Гильберта . . . . .	97
Связь с дополнительными условиями. Локализованные орбитали . . . . .	100

§ 7. Представление вторичного квантования . . . . .	103
Числа заполнения . . . . .	103
Операторы рождения и уничтожения . . . . .	108
Пространство Фока . . . . .	110
Оператор энергии в представлении вторичного квантования . . . . .	112
Понятие об эффективном операторе энергии . . . . .	114
<b>Глава 3. Электронная структура атомов . . . . .</b>	<b>116</b>
§ 1. Одноэлектронное приближение . . . . .	117
Экранирующий потенциал . . . . .	117
Одноэлектронная задача . . . . .	118
Спектр одноэлектронной задачи . . . . .	120
Спектр атома в приближении независимых частиц . . . . .	121
§ 2. Базисы конфигурации . . . . .	125
Представление индивидуальных квантовых чисел . . . . .	125
$JM_J$ -представления. Схема $LS$ -связи и схема $jj$ -связи . . . . .	128
Блочная структура секулярной матрицы в различных представлениях . . . . .	132
§ 3. Построение базисной системы термов и уровней . . . . .	135
Метод оператора повышения и понижения . . . . .	135
Метод генеалогических коэффициентов . . . . .	142
§ 4. Вычисление матричных элементов . . . . .	147
Матричные элементы в $\{nlm\}$ -представлении . . . . .	147
Матричные элементы в $\{nljm_j\}$ -представлении . . . . .	155
Вспомогательные таблицы . . . . .	156
Метод диагональных сумм . . . . .	160
Матричные элементы в $JM_J$ -представлениях . . . . .	162
Матричные элементы кинетической энергии . . . . .	164
§ 5. Методы вычисления радиальных волновых функций . . . . .	165
Метод Ритца . . . . .	165
Уравнения Хартри – Фока для радиальных волновых функций . . . . .	168
§ 6. Решение секулярной задачи . . . . .	171
Приближенное решение . . . . .	171
Полуэмпирическая оценка параметров . . . . .	175
Неэмпирические расчеты . . . . .	178
Периодическая система элементов . . . . .	181
	301

Глава 4. Методы теоретического исследования электронного строения молекул . . . . .	184
§ 1. Симметрия электронных волновых функций . . . . .	187
Преобразование симметрии . . . . .	187
Примеры классификации волновых функций по типам их симметрии . . . . .	191
Алгебра операторов . . . . .	192
Характеры неприводимых представлений . . . . .	196
§ 2. Молекулярные термы . . . . .	200
Молекулярные термы на примере линейных молекул . . . . .	200
Термы, порождаемые заданной электронной конфигурацией . . . . .	202
Примеры построения термов . . . . .	206
§ 3. Качественное описание электронного строения молекул . . . . .	208
Анализ орбитальных энергий свободных атомов . . . . .	208
Построение симметризованных функций . . . . .	209
Характер изменения орбитальных энергий валентных электронов при образовании химической связи . . . . .	212
Понятие о корреляционных диаграммах. Изменение эффективной атомной конфигурации . . . . .	215
Изменение, эффективной атомной, конфигурации . . . . .	218
§ 4. Переход от качественного описания электронного строения к количественному. Уравнение Рундана . . . . .	220
Схема построения матрицы Фока . . . . .	220
Уточнение структуры молекулярной орбитали . . . . .	222
Общие формулы для матрицы Фока . . . . .	224
Преобразование канонических орбиталей . . . . .	228
Геминальные волновые функции . . . . .	229
Молекула водорода . . . . .	231
§ 5. Описание различных базисных наборов . . . . .	233
Орбитали слейтеровского типа . . . . .	233
Орбитали гауссовского типа . . . . .	235
Сжатие базиса . . . . .	235
Другие базисные наборы . . . . .	240
Некоторые тождественные соотношения . . . . .	242
§ 6. Энергия корреляции . . . . .	246
Метод наложения конфигураций . . . . .	247
Метод многоконfigurационного самосогласованного поля . . . . .	252

Теория возмущений . . . . .	259
Метод полного наложения конфигураций в пространстве активных орбиталей . . . . .	262
§ 7. Метод псевдопотенциала . . . . .	272
Физические и математические предпосылки метода псевдопотенциала . . . . .	272
Оператор псевдопотенциала в случае одного валентного электрона . . . . .	278
Случай нескольких валентных электронов. Метод псевдопотенциала в расчетах молекул . . . . .	291
Приложение . . . . .	296
Литература . . . . .	297