Здесь

$$\mathscr{P}^h_{j_1-i} = \left\{\frac{1}{\Delta}\cdot I_3\cdot e^{-(j_1-i)\cdot h} - B\cdot\delta\cdot\frac{d}{d\theta} + C\cdot\delta\cdot\frac{\Psi-1}{h} + Q\cdot\delta\right\}\mathbf{U}^h_{j_1-i}(\theta).$$

Таким образом, легко видеть, что рассматриваемая дифференциально-разностная модель при каждом $i=1, 2, \ldots, j_1-j_0$, $k=0, 1, \ldots$, представляет собой краевую задачу для системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Блохин А. М.** Корректность линейной смешанной задачи о сверхзвуковом обтекании клина // Сиб. мат. журн.— 1988.— Т. XXIX, № 4.— С. 48—58.
2. **Блохин А. М.** Интегралы энергии и их приложения к задачам газовой динамики.— Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.— 240 с.
3. **Годунов С. К.** Уравнения математической физики.— М.: Наука, 1979.— 392 с.
4. **Ланкастер П.** Теория матриц.— М.: Наука, 1978.— 280 с.

В. Л. ВАСКЕВИЧ

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛА С МНОГОАТОМНОЙ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКОЙ

В последнее время резко возрос интерес к задаче расчета энергетической зонной структуры объемных кристаллов. Представляется, что в первую очередь это объясняется недавним открытием явления высокотемпературной сверхпроводимости. Во множестве статей, опубликованных в физических журналах, излагаются результаты численных экспериментов по зонной структуре конкретных кристаллов [1—3]. Систематическое изложение конкретных методов расчета зонной структуры имеется в ряде монографий [4—7], опубликованы работы и обзорного характера [8].

Следует отметить, что используемые математические модели так или иначе упрощают общую квантово-механическую постановку задачи. Часто в качестве такого упрощения выбирается так называемое одноэлектронное приближение. Этот подход использован и в настоящей статье, которая, по существу, представляет собой расширенный и модифицированный вариант работы [9].

Электронные состояния объемных высокотемпературных сверхпроводников в настоящее время рассчитываются линеаризованными методами [10, 11]. При этом используется ряд неконтролируемых приближений, что не позволяет правильно описать макроскопические характеристики и экспериментальные рентгеновские и фотоэлектронные спектры [12]. Нельзя рассчитывать при этом и на корректное описание геометрии поверхности Ферми, а тем более на точное вычисление поверхностных интегралов, характеризующих проводимость. Эти соображения стимулируют желание иметь эффективный неэмпирический метод расчета электронной зонной структуры объемных кристаллов с многоатомной элементарной ячейкой, включающей в себя атомы с d- и f-электронами. Именно такими объектами являются высокотемпературные сверхпроводники. Цель настоящей статьи состоит в изложении математических основ такого метода. Его эффективность обеспечивается, в частности, возможностью проконтролировать в рамках модели одноэлектронного приближения точность производимых аппроксимаций.

Рассматриваемый алгоритм требует в качестве исходной информацию об электронной структуре отдельных атомов, образующих элементарную ячейку кристалла. Предполагается, что информация задается набором атомных орбиталей слейтеровского типа [13].

Объемный кристалл представляет собой периодическую структуру и этим, в частности, выгодно отличается от простой неупорядоченной совокупности молекул. Это обстоятельство в полной мере используется далее как при постановке задачи, так и в расчетных формулах для многочисленных многомерных интегралов, возникающих при реализации алгоритма.

Исходная система дифференциальных и интегральных уравнений в рассматриваемой задаче существенно нелинейна. Поэтому при ее решении предлагается использовать обычный метод последовательных приближений [14, с. 199]. Тем самым достигается самосогласованность расчетов. Отметим еще, что аналитический аппарат, предлагаемый для аппроксимации кристаллического потенциала, однозначно определяется соответствующим аппаратом для приближения волновых функций кристалла.

Далее, при решении одноэлектронного уравнения Шредингера используется обычный метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО-метод). Однако в схеме рассуждений имеется и некоторая особенность. Состоит она в следующем. Как известно, в методе ЛКАО волновая функция разлагается в сумму по блоховским. Коэффициенты этого разложения — суть функции квазиимпульса $\mathbf{k}$. Предлагается каждую из них искать в виде произведения двух сомножителей, один из которых задан явно, а второй представляет собой новую неизвестную функцию. При этом вид явного сомножителя однозначно определяется атомной орбиталью, по которой сконструирована блоховская функция. Отметим, что предложенный прием, по существу, представляет собой некоторую регуляризацию решаемой задачи. По мнению автора, для успешных расчетов в случае общего кристалла с многоэлектронной элементарной ячейкой такая регуляризация необходима.

Возможно, дальнейшее изложение покажется читателю излишне детализированным. Однако такой стиль имеет и свои преимущества. В частности, подробное текстовое описание алгоритма облегчает задачу его воплощения в виде компьютерной программы.

§ 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАДАЧИ

Рассмотрим алгоритм, предназначенный для приближенных самосогласованных расчетов энергетической зонной структуры объемного идеального кристалла, заполняющего все пространство. При этом элементарная ячейка кристалла может быть как одноатомной, так и многоатомной. Важное свойство алгоритма — достаточно высокая степень общности, позволяющая организовать вычисления без каких-либо эвристических предположений. Опишем математическую модель, на которой основывается предлагаемый алгоритм.

Как известно [14, 15], для описания геометрии кристалла в трехмерном пространстве переменных $\mathbf{r}=(x, y, z)$ вводится в рассмотрение множество точек, называемое параллелепипедальной решеткой, или решеткой кристалла. Алгебраически такое множество характеризуется невырожденной квадратной матрицей A размеров 3×3. Именно, если поместить начало декартовой системы координат в один из узлов решетки, то любой другой ее узел получается как произведение $A\cdot\mathbf{m}$, где $\mathbf{m}=(m_1, m_2, m_3)$ — мультииндекс с целочисленными координатами m_j. Натянутый на столбцы A параллелепипед Ω_0 называют фундаментальным для A. Атомы кристалла располагаются внутри и на границе Ω_0. В частности, удобно считать, что один из них расположен в начале координат.

Сдвигая Ω_0 на произвольный вектор вида $A \cdot \mathbf{m}$, несложно получить общую картину расположения атомов во всем пространстве. Очевидно, что получаемая при этом структура периодична. Напомним еще, что в физике твердого тела множество Ω_0 называют элементарной ячейкой кристалла.

Будем считать далее, что в Ω_0 содержится ровно NA атомов, причем точки, в которых атомы расположены, имеют координаты $\mathbf{r}_j$, $j = 1, 2, \ldots$ $\ldots, NA$. Заряд ядра атома, расположенного в $\mathbf{r}_j$, обозначим как $z(j)$.

Рассматриваемый алгоритм предполагает существенное использование информации об энергетической структуре отдельных атомов, образующих элементарную ячейку. Будем считать, что структура атома, расположенного в точке $\mathbf{r}_j$, описывается системой волновых функций $a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, называемых атомными орбиталями. Функция $a_l(\mathbf{r})$ предполагается нормированной условием:

$$\int |a_l(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1.$$

Более точные предположения о конструкции функций $a_l(\mathbf{r})$ будут сделаны в § 3.

Охарактеризуем множество искомых величин и функций, необходимых для описания энергетической зонной структуры кристалла в целом. Это, во-первых, функция $V(\mathbf{r})$ — потенциал кристалла, удовлетворяющая условию: $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + A\mathbf{m})$, где $\mathbf{m}$ — произвольный целочисленный мультииндекс. Во-вторых, это числовой параметр ε_F, называемый уровнем Ферми кристалла. В-третьих, это зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$, также периодическая с матрицей периодов A. И, наконец, это последовательность собственных чисел $\{\varepsilon_n(\mathbf{k})\}$ одноэлектронного стационарного оператора Шредингера и соответствующая им последовательность $\{\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}$ собственных функций. Вектор независимых переменных $\mathbf{k}$ также трехмерный и часто называется квазиимпульсом.

Функции, характеризующие энергетическую зонную структуру, связаны между собой некоторой системой интегродифференциальных уравнений. Именно, справедливы следующие соотношения:

$$\begin{gathered} -\frac{1}{2} \Delta\psi_n + V(\mathbf{r})\psi_n = \varepsilon_n\psi_n; \\ e^{-i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}}\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + A\mathbf{m}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{gathered} \tag{1.1}$$

Здесь $\mathbf{m}$ — произвольный целочисленный мультииндекс; Δ — оператор Лапласа по переменным $\mathbf{r}$. Потенциал $V(\mathbf{r})$ в этом равенстве интегрируем с квадратом по элементарной ячейке:

$$\int_{\Omega_0} |V(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} < +\infty.$$

Искать $V(\mathbf{r})$ предлагается в виде суммы:

$$V(\mathbf{r}) = V_K(\mathbf{r}) + V_{x_\alpha}(\mathbf{r}), \tag{1.2}$$

где первое слагаемое — это решение следующего уравнения Пуассона:

$$\Delta V_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -4\pi\left[\rho(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^{NA} z(j) \sum_{\vec{\alpha}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - A\alpha)\right], \tag{1.3}$$

а $\delta(\mathbf{r})$ — дельта-функция Дирака. Обменный потенциал $V_{x_\alpha}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$V_{x_\alpha}(\mathbf{r}) = -3\alpha\left(\frac{3}{8\pi}\rho(\mathbf{r})\right)^{1/3}. \tag{1.4}$$

Зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$, входящая в правую часть (1.3), связана с собственными числами $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ и соответствующими волновыми функциями $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ следующим уравнением:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{|ZB|} \int_{ZB} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \, |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{k}. \tag{1.5}$$

Здесь интегрирование ведется по многограннику ZB в $\mathbf{k}$-пространстве, называемому зоной Бриллюэна. Отметим, что интеграл в равенстве (1.5) можно брать и по некоторому параллелепипеду Ω_*, натянутому на столбцы матрицы B, связанной с матрицей A следующим соотношением:

$$B^* \cdot A = 2\pi I. \tag{1.6}$$

Здесь I — единичная матрица.

Наконец, чтобы найти уровень Ферми ε_F, рассмотрим так называемую функцию состояний:

$$F(\varepsilon) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{|ZB|} \int_{ZB} \Theta(\varepsilon - \varepsilon_n(\mathbf{k})) \, d\mathbf{k}. \tag{1.7}$$

Несложно убедиться, что $F(\varepsilon)$ — монотонно неубывающая функция. Если в элементарной ячейке Ω_0 кристалла находится N_1 электронов, то ε_F определяется как корень уравнения:

$$2 \cdot F(\varepsilon_F) = N_1. \tag{1.8}$$

Уравнения (1.1) — (1.8) образуют замкнутую систему, которая и представляет собой необходимую математическую модель.

§ 2. ОБЩАЯ СХЕМА ПРИБЛИЖЕННОГО РЕШЕНИЯ

Система уравнений (1.1) — (1.8) нелинейна. Поэтому при численном построении ее решения предлагается использовать обычный метод последовательных приближений. При таком подходе приходится поочередно рассматривать следующие две задачи. Во-первых, решается стационарное уравнение Шредингера с целью нахождения энергетических зон и блоховских волновых функций при заданном кристаллическом потенциале. Во-вторых, по заданным значениям собственных чисел $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ и волновых функций $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ строится нужный кристаллический потенциал. Механизм, с помощью которого в алгоритме происходит переход от одной задачи к другой, очевиден из системы равенств (1.1) — (1.8).

Предположим, что какое-нибудь приближенное значение потенциала $V(\mathbf{r})$ найдено, и рассмотрим при фиксированном $\mathbf{k}$ задачу на собственные значения (1.1). Пусть $a_j(\mathbf{r})$ — некоторая атомная орбиталь, соответствующая атому кристалла, расположенному в точке $\mathbf{r}_{\nu(j)}$. Построим соответствующую блоховскую функцию $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, определяемую равенством

$$\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}} a_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(j)} - A\cdot\mathbf{m}). \tag{2.1}$$

Приближенное значение волновой функции $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, как и в методе сильной связи, будем искать как линейную комбинацию функций $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$,

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} c_j^n(\mathbf{k}) \, \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{2.2}$$

Здесь N — общее число используемых атомных орбиталей. Функцию $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ нормируем условием
т. е.

$$\int_{\Omega_0} |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r} = 1. \tag{2.3}$$

Как известно, в предположениях (2.2), (2.3) задача (1.1) эквивалентна минимизации функционала

$$\int\limits_{\Omega_0} \left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r} \tag{2.4}$$

на единичном шаре конечномерного пространства, состоящего из линейных комбинаций вида (2.2). При этом искомые вектора $\mathbf{c}_n(\mathbf{k}) = {\uparrow}\left(c_1^n(\mathbf{k}), \ldots, c_N^n(\mathbf{k})\right)$ и собственные числа $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ являются решением следующей системы секулярных уравнений:

$$H(\mathbf{k})\cdot\mathbf{c}_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k})\,S(\mathbf{k})\,\mathbf{c}_n(\mathbf{k}). \tag{2.5}$$

Элементы матриц $H(\mathbf{k})$ и $S(\mathbf{k})$ определяются следующими равенствами:

$$\begin{aligned} h_{ij}(\mathbf{k}) &= \int\limits_{\Omega_0}\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}; \\ s_{ij}(\mathbf{k}) &= \int\limits_{\Omega_0}\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

Формулы для вычисления интегралов (2.6) предложены в § 4 и 8.

До сих пор рассматриваемая процедура решения задачи на собственные значения (1.1) была тождественна обычной схеме метода линейных комбинаций атомных орбиталей. Существенное отличие предлагаемого в статье метода от метода ЛКАО обеспечивает следующий прием. Предлагается искать коэффициенты $c_j^n(\mathbf{k})$ разложения (2.2) в виде

$$c_j^n(\mathbf{k}) = \tilde{c}_j^n(\mathbf{k})\cdot w_j(\mathbf{k}),$$

где функция $w_i(\mathbf{k})$ задана аналитически, конкретный ее вид уточняется в § 6. Сомножитель $\tilde{c}_j^n(\mathbf{k})$ — новая неизвестная функция. Смысл подобной замены состоит в том, что в множителе $w_j(\mathbf{k})$ учитывается основная зависимость от $\mathbf{k}$ коэффициента $c_j^n(\mathbf{k})$. Второй же сомножитель $\tilde{c}_j^n(\mathbf{k})$ рассматривается при этом как незначительно осциллирующая поправка.

Отметим еще, что нормировочное условие (2.3) эквивалентно следующему:

$$(S(\mathbf{k})c_n(\mathbf{k}),\ c_n(\mathbf{k})) = 1. \tag{2.7}$$

Перейдем теперь к задаче построения потенциала $V(\mathbf{r})$ по заданным $\{\varepsilon_n(\mathbf{k})\}$ и $\{\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}$. Чтобы получить аналитический аппарат для приближения $V(\mathbf{r})$, воспользуемся уже выбранным способом приближения волновых функций линейными комбинациями вида (2.2), а также уравнениями (1.2)—(1.5). Покажем, как это можно сделать.

Подставив равенство (2.2) в (1.5), получим разложение зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ в следующем виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k,l=1}^{N}\sum_{\alpha} R_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}). \tag{2.8}$$

«Элементарная» плотность $\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$ в этом разложении задается равенством

$$\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} a_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{V(k)} - A\mathbf{m})\,a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{V(l)} - A\mathbf{m} + A\alpha). \tag{2.9}$$

Коэффициенты $R_{kl}[\alpha]$ в (2.8) постоянны. Более точная информация о них приводится в § 5, 6.

Разложение (2.8), очевидно, индуцирует соответствующее разложение решения уравнения Пуассона (1.3), а именно:

$$V_K(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} \left\{ \sum_{j=1}^{NA} \frac{z(j)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(j)} - A\mathbf{m}|} - \sum_{k,l=1}^{N} \sum_{\alpha} R_{kl}[\alpha] V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r} - A\mathbf{m}) \right\}. \quad (2.10)$$

Потенциал $V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$ в этом равенстве представляет собой решение следующего уравнения Пуассона:

$$\Delta V_{kl}^{\alpha}(r) = 4\pi a_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{V(k)}) a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{V(l)} + A\alpha). \quad (2.11)$$

Тем самым определенный аналитический аппарат для приближения потенциала $V_k(\mathbf{r})$ предложен. При этом нахождение самосогласованного потенциала сводится к нахождению массива коэффициентов $R_{kl}[\alpha]$.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУРЬЕ БЛОХОВСКОЙ ФУНКЦИИ, ПОСТРОЕННОЙ ПО АТОМНОЙ ОРБИТАЛИ

Рассмотрим в трехмерном пространстве $\mathbf{r} = (x, y, z)$ функцию $a_j(\mathbf{r})$, задаваемую в сферических координатах $(\mathbf{r}, \theta, \varphi)$ следующим равенством:

$$a_j(\mathbf{r}) = R_{nl}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (3.1)$$

Радиальная часть $R_{nl}(\mathbf{r})$ здесь имеет вид

$$R_{nl}(\mathbf{r}) = cr^{n-1}e^{-\alpha r}, \quad \alpha > 0, \quad (3.2)$$

а угловая часть $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ представляет собой сферическую гармонику следующего вида:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \begin{cases} A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)\cos m\varphi & \text{при } 0 \leqslant m \leqslant l, \\ A_l^{|m|} P_l^{|m|}(\cos\theta)\sin m\varphi & \text{при } -l \leqslant m \leqslant -1. \end{cases} \quad (3.3)$$

Нормировочный коэффициент $A_l^{|m|}$ определяется равенством

$$A_l^{|m|} = \left(\frac{2l+1}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (3.4)$$

где $\varepsilon = 1$ при $m \neq 0$ и $\varepsilon = 2$ при $m = 0$. Отметим, что функция $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ при этом нормирована условием

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}^2(\theta, \varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi = 1,$$

а целые параметры l и n в (3.1) связаны между собой неравенством $n \geqslant l+1 \geqslant 1$. Постоянный множитель c в (3.2) выбирается таким образом, чтобы функция $a_j(\vec{\mathbf{r}})$ удовлетворяла условию

$$\int a_j^2(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = 1.$$

Как известно, для c справедливо следующее явное представление:

$$c = (2\alpha)^{n+1/2}/\sqrt{(2n)!}.$$

Функцию $a_j(\mathbf{r})$ типа (3.1) принято называть атомной орбиталью слейтеровского вида. По функции $a_j(\mathbf{r})$ построим блоховскую функцию $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, определяемую равенством (2.1). Как следует оттуда, функция $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ периодична по $\mathbf{r}$ с матрицей периодов A. Поэтому ее можно разложить в ряд Фурье, т. е. представить в виде

$$\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{n}} c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}]\, e^{-iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.5)$$

Коэффициенты $c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}]$ здесь определяются как интеграл:

$$c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}] = \frac{1}{|\Omega_0|} \int_{\Omega_0} \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{3.6}$$

Получим некоторое представление коэффициента $c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}]$, которое будем использовать далее при вычислении интегралов вида (2.6). Упростим равенство (3.6), воспользовавшись тем, что

$$c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}] = \frac{1}{|\Omega_0|} \int_{\Omega_0} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}} \times \left(\sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot(A\mathbf{m}+\mathbf{r}_{\nu(j)})} \times a_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(j)} - A\mathbf{m})\right) \times$$

$$\times e^{-i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}-B\mathbf{n})}\, d\mathbf{r} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}} \frac{1}{|\Omega_0|} \times \sum_{\mathbf{m}} \int_{\Omega_0} a_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(j)} - A\mathbf{m}) \times$$

$$\times e^{+i\mathbf{k}(\mathbf{r}_{\nu(j)}+A\mathbf{m}) - i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}-B\mathbf{n})}\, d\mathbf{r}. \tag{3.7}$$

Получим некоторое представление коэффициента $c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}]$, которое будем ющему виду:

$$i\mathbf{k}\cdot(A\mathbf{m}+\mathbf{r}_{\nu(j)}) - i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}-B\mathbf{n}) =$$
$$= iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)} - i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot(\mathbf{r}-A\mathbf{m}-\mathbf{r}_{\nu(j)}) + i2\pi\mathbf{m}\cdot\mathbf{n}.$$

Учитывая это равенство и продолжая (3.7), получим

$$c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}] = e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}} \times \frac{1}{|\Omega_0|} \times \sum_{\mathbf{m}} \int_{\Omega_0} a_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(j)} - A\mathbf{m}) \times$$

$$\times e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(j)}-A\mathbf{m})}\, d\mathbf{r} = e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}} \frac{1}{|\Omega_0|} \times \int a_j(\mathbf{r})\, e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}.$$

Обозначим через $TF_j(\xi)$ интеграл Фурье функции $a_j(\mathbf{r})$, т. е.

$$TF_j(\xi) = \int a_j(\mathbf{r})\, e^{-i\xi\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}.$$

Тогда равенство (3.6) можно переписать в сокращенном виде:

$$c_j[\mathbf{k}, \mathbf{n}] = \frac{1}{|\Omega_0|} TF_j(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\, e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}}. \tag{3.8}$$

В терминах монографии [16] функция $a_j(\mathbf{r})$ — это общая сферическая гармоника. Если $(\rho, \theta_*, \varphi_*)$ — сферические координаты в пространстве переменных ξ, то, как доказано в [16, гл. XI, формула XI. 5.7], имеет место следующее соотношение:

$$TF_j(\xi) = i^l (2\pi)^{3/2}/|\xi|^{1/2} \int_0^\infty J_{l+\frac{1}{2}}(|\xi| r)\, R_{nl}(r)\, r^{3/2}\, dr Y_{lm}(\theta_*, \varphi_*). \tag{3.9}$$

Здесь l, m те же, что и в представлении (3.1). Далее, интеграл по dr в (3.9) перепишем следующим образом:

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} J_{l+\frac{1}{2}}(|\xi| r) \sqrt{|\xi| r}\, dr = (-1)^{n-l-1} \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{n-l-1} \times$$

$$\times \int_0^\infty r^{l+1} e^{-\alpha r} J_{l+\frac{1}{2}}(|\xi| r) \sqrt{|\xi| r}\, dr. \tag{3.10}$$

Напомним, что, согласно условию $n \geqslant l+1$, интеграл, заключенный в фигурные скобки, вычисляется явно ([17]), поэтому (3.10) можно продолжить следующим образом:

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} J_{l+\frac{1}{2}}(|\xi| r) \sqrt{|\xi| r}\, dr = \frac{(-1)^{n-l}\, 2^{l+1}}{(2\pi)^{1/2}}\, l!\, |\xi|^{l+1} \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{n-l} \left[\frac{1}{(\alpha^2+|\xi|^2)^{l+1}}\right].$$

Подставив это равенство в (3.9), получим

$$TF_j(\xi) = i^l (2\pi)(-1)^{n-l}\, l!\,(2|\xi|)^l \times \left(\frac{d}{d\alpha}\right)^{n-l}\left[\frac{1}{(\alpha^2+|\xi|^2)^{l+1}}\right]\times Y_{lm}(\theta_*, \varphi_*). \tag{3.11}$$

Равенство (3.11) служит эффективным средством для организации вычисления $TF_j(\xi)$ при данном ξ. При этом производную по α произвольного порядка от функции $f_l(\alpha) = 1/(\alpha^2+|\xi|^2)^{l+1}$, $l \geqslant 1$, легко вычислить, используя следующее равенство:

$$(\alpha^2+|\xi|^2)\, f_{l+1}(\alpha) = f_l(\alpha). \tag{3.12}$$

Дифференцируя по α обе части (3.12) k раз, получим

$$(\alpha^2+|\xi|^2)\, f_{l+1}^{(k)}(\alpha) + 2\alpha k f_{l+1}^{(k-1)}(\alpha) + k(k-1)\, f_{l+1}^{(k-2)}(\alpha) = f_l^{(k)}(\alpha). \tag{3.13}$$

Далее, при $l = 0$ имеет место следующая аналитическая формула:

$$\left(\frac{d}{d\alpha}\right)^n\left[\frac{1}{\alpha^2+|\xi|^2}\right] = \frac{(-1)^n n!}{|\xi|}\,\frac{\sin[(n+1)\operatorname{arctg}(|\xi|/\alpha)]}{(\alpha^2+|\xi|^2)^{(n+1)/2}}. \tag{3.14}$$

Это равенство несложно доказать индукцией по n.

Комбинируем использование равенств (3.12)—(3.14) с известными формулами для вычисления сферической гармоники в точке, получаем алгоритм для отыскания по формуле (3.11) числового значения функции $TF_j(\xi)$.

Отметим еще, как следствие из (3.11), что интеграл $TF_j(\xi)$ однороден по переменным (α, ξ) степени $-(2n+1)$ и является вещественным для четных l и чисто мнимым при нечетных l.

В процессе реализации алгоритма, описываемого в настоящей статье, понадобится также вычислять преобразование Фурье от произведения двух одноцентровых атомных орбиталей вида (3.1). Покажем, что эта задача легко сводится к уже рассмотренному случаю.

Пусть

$$a_j(\mathbf{r}) = r^{n_j-1} e^{-\alpha_j r}\, Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi), \tag{3.15}$$

тогда

$$a_1(\mathbf{r})\, a_2(\mathbf{r}) = r^{n-1} e^{-\alpha r}\, Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)\, Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi), \tag{3.16}$$

где $n = n_1 + n_2 - 1$, $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. Обозначим через $\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ сферическую гармонику следующего вида:

$$\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = A_l^{|m|} e^{im\varphi} P_l^{|m|}(\cos\theta). \tag{3.17}$$

Тогда

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}(\operatorname{sign} m)^{\frac{3}{2}} \cdot [\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi) + \operatorname{sign} m\, \widetilde{Y}_{l,-m}(\theta, \varphi)]. \tag{3.18}$$

Поэтому

$$\begin{aligned} Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)\, Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2}(\operatorname{sign} m_1 m_2)^{3/2} \times \big[\widetilde{Y}_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)\, \widetilde{Y}_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) + \\ &+ \operatorname{sign} m_1 \widetilde{Y}_{l_1,-m_1}(\theta, \varphi) \times \widetilde{Y}_{l_2 m_2}(\theta, \varphi) + \operatorname{sign} m_2 \widetilde{Y}_{l_1 m_1}(\theta, \varphi) \times \widetilde{Y}_{l_2,-m_2}(\theta, \varphi) + \\ &+ \operatorname{sign}(m_1 m_2)\, \widetilde{Y}_{l_1,-m_1}(\theta, \varphi)\, \widetilde{Y}_{l_2,-m_2}(\theta, \varphi)\big]. \end{aligned} \tag{3.19}$$

С помощью формулы (3.19) задача вычисления преобразования Фурье

$$TF_{12}(\xi) = \int a_1(\mathbf{r})\, a_2(\mathbf{r})\, e^{-i\xi\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}$$

сводится к вычислению четырех интегралов следующего вида:

$$\widetilde{TF}_{12}(\xi) = \int r^{n-1} e^{-\alpha r}\, \widetilde{Y}_{l_1\sigma_1}(\theta, \varphi)\, \widetilde{Y}_{l_2\sigma_2}(\theta, \varphi)\, e^{-i\xi\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}, \tag{3.20}$$

где σ_j принимает значения $\pm m_j$, $j = 1, 2$.

Далее, произведение двух сферических гармоник вида (3.17), как известно, раскладывается в сумму:

$$\widetilde{Y}_{l_1\sigma_1}(\theta, \varphi)\,\widetilde{Y}_{l_2\sigma_2}(\theta, \varphi) = \sum_{l=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2}\left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l+1)}\right]^{1/2}\times C_{l_1l_2}(l0;\,00)\times$$
$$\times C_{l_1l_2}(l\sigma;\,\sigma_1\sigma_2)\times\widetilde{Y}_{l\sigma}(\theta, \varphi). \tag{3.21}$$

Здесь $\sigma=\sigma_1+\sigma_2$; $C_{l_1l_2}(l\sigma;\,\sigma_1\sigma_2)$ — коэффициенты Клебша — Гордана, явное выражение которых выведено Вигнером и другими авторами. Соответствующие формулы имеются, например, в [13, с. 26].

Подставляя разложение (3.21) в (3.20), видим, что задача свелась к вычислению нескольких интегралов вида

$$\int r^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l\sigma}(\theta, \varphi)\,e^{-i\boldsymbol{\xi}\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r},$$

т. е. к уже разобранной нами задаче.

§ 4. МАТРИЦА ИНТЕГРАЛОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ И НЕИЗМЕННАЯ ЧАСТЬ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ

В системе секулярных уравнений (2.5) присутствуют две матрицы: $S(\mathbf{k})$ — матрица интегралов перекрывания и $H(\mathbf{k})$ — гамильтониан системы. Произвольный элемент $s_{ij}(\mathbf{k})$ матрицы $S(\mathbf{k})$ определяется равенством

$$s_{ij}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega_0}\chi_i[\mathbf{k}, \mathbf{r}]\,\chi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \tag{4.1}$$

Воспользуемся разложением (3.5) функций $\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ в ряд Фурье, а затем применим известное равенство Парсеваля. В результате получим

$$s_{ij}(\mathbf{k}) = |\,\Omega_0\,|\sum_{\mathbf{n}}c_i[\mathbf{k}, \mathbf{n}]\,c_j^*[\mathbf{k}, \mathbf{n}].$$

Отсюда и из формулы (3.7) следует, что

$$s_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{|\,\Omega_0\,|}\sum_{\mathbf{n}}TF_i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\,TF_j^*(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\,e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})(\mathbf{r}_{\nu(i)}-\mathbf{r}_{\nu(j)})}. \tag{4.2}$$

Это равенство предлагается взять в качестве основы для вычисления элементов матрицы $S(\mathbf{k})$.

Пользуясь равенством (2.6), разложим гамильтониан $H(\mathbf{k})$ системы (2.5) в сумму:

$$h_{ij}(\mathbf{k}) = h_{ij}^{c}(\mathbf{k}) + h_{ij}^{V}(\mathbf{k}), \tag{4.3}$$

где

$$h_{ij}^{c}(\mathbf{k}) = -\frac{1}{2}\int_{\Omega_0}\Delta\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \tag{4.4}$$

$$h_{ij}^{V}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega_0}V(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \tag{4.5}$$

Вычисление правой части (4.4) сводится к вычислению трех интегралов того же типа, что и интеграл в правой части (4.1). Покажем это. Имеем по определению

$$\Delta\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}}e^{i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}}\Delta a_i(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(i)}-A\mathbf{m}). \tag{4.6}$$

Зафиксируем значение $\mathbf{m}$ и введем сферические координаты (r, θ, φ) с центром в точке $\mathbf{r}_*=\mathbf{r}_{\nu(i)}+A\mathbf{m}$. Как известно, оператор Лапласа в этих координатах имеет вид

$$\Delta = \Delta_r + \frac{1}{r^2} \Delta_{\theta,\varphi},$$

где $\Delta_r = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right)$ — радиальная часть оператора, а $\Delta_{\theta,\varphi}$ — его угловая часть. Известно, что

$$\Delta_{\theta,\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Поэтому

$$\Delta a_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_*) = [n(n-1) - l(l+1)] R_{n-2,l}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\theta, \varphi) - \\ - 2n\alpha R_{n-1,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) + \alpha^2 R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi). \tag{4.7}$$

Подставив равенство (4.7) в (4.6), получим

$$\Delta\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = [n(n-1) - l(l+1)] \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}} a_{i,n-2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(i)} - A\mathbf{m}) - \\ - 2n\alpha \left[\sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}} a_{i,n-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(i)} - A\mathbf{m})\right] + \alpha^2 \left[\sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\cdot A\mathbf{m}} a_{i,n}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(i)} - A\mathbf{m})\right]. \tag{4.8}$$

Здесь через $a_{i,k}(\mathbf{r})$ обозначена функция $R_{n,l}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$.

Подставив полученное равенство (4.8) в (4.4), видим, что вычисление элемента $h^c_{ij}(\mathbf{k})$ действительно сведено к вычислению трех интегралов вида (4.1).

Отметим еще, что матрицы $(s_{ij}(\mathbf{k}))$ и $\left(h^c_{ij}(\mathbf{k})\right)$, вообще говоря, комплекснозначны.

§ 5. АДДИТИВНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ

Зарядовая плотность $\rho(\mathbf{r})$ выражается через функции $\{\varepsilon_n(\mathbf{k})\}$ и $\{\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})\}$, нормированные условием (2.3), следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{|ZB|} \int_{ZB} \theta(\varepsilon_F - \varepsilon_n(\mathbf{k})) |\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})|^2 d\mathbf{k}. \tag{5.1}$$

Напомним, что в этой формуле ε_F обозначает уровень Ферми, а ZB — зону Бриллюэна кристалла. Выберем параметр N_z таким образом, чтобы для всех $n > N_z$ и $\mathbf{k}$ из ZB имело место неравенство

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}) > \varepsilon_F.$$

Тогда в (5.1) суммирование будет производиться по n, меняющемуся от 1 до N_z. Будем считать еще, что N_z — минимальное с таким свойством.

Для любого n от 1 до N_z волновая функция $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ представлена в следующем виде:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N} c_j^n(\mathbf{k}) \chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \tag{5.2}$$

Будем считать далее, что параметры N и N_z совпадают. Согласно определению (2.1) и пользуясь разложением (5.2), получим

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{k,l=1}^{N} c_k^n c_l^{n*} \chi_k(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \chi_l(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ = \sum_{k,l=1}^{N} c_k^n c_l^{n*} \sum_{\mathbf{m},\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\cdot A(\mathbf{m}-\mathbf{n})} a_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(k)} - A\mathbf{m}) a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(l)} - A\cdot\mathbf{n}) = \\ = \sum_{k,l=1}^{N} \sum_{\boldsymbol{\alpha}} c_k^n c_l^{n*} e^{i\mathbf{k}\cdot A\boldsymbol{\alpha}} \left[\sum_{\mathbf{m}} a_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(k)} - A\mathbf{m}) a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(l)} - A\mathbf{m} + A\boldsymbol{\alpha})\right].$$

Подставляя это равенство в (5.1), получим

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{k,l=1}^{N}\sum_{\alpha} R_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}). \tag{5.3}$$

Здесь

$$\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{m}} a_k(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(k)} - A\mathbf{m})\, a_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\nu(l)} - A\mathbf{m} + A\alpha), \tag{5.4}$$

$$R_{kl}[\alpha] = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\sum_{n=1}^{N}\int_{ZB} \theta\left(\varepsilon_F - \varepsilon_n(\mathbf{k})\right)\left(c_k^n(\mathbf{k})\, c_l^n(\mathbf{k})^* e^{i\mathbf{k}\cdot A\alpha}\, d\mathbf{k}.\right. \tag{5.5}$$

Отметим, что атомная орбиталь $a_j(\mathbf{r})$ по условию вещественна. Значит, такова же и функция $\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$. Несложно убедиться, что имеют место равенства:

$$\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \rho_{lk}^{-\alpha}(\mathbf{r}); \quad R_{kl}[\alpha] = R_{lk}[-\alpha]^*. \tag{5.6}$$

Перепишем (5.3), используя (5.6). Имеем

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{\alpha}\left\{\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \right.$$
$$\left. + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} R_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{k=2}^{N}\sum_{l=1}^{k-1} R_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\right\}.$$

Переменим в третьем слагаемом, стоящем в фигурных скобках, порядок суммирования и воспользуемся равенствами (5.6), тогда получим

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\left\{\sum_{\alpha}\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha}\sum_{k=1}^{N-1} \times\right.$$
$$\left.\times \sum_{l=k+1}^{N} R_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha}\sum_{l=1}^{N-1}\sum_{k=l+1}^{N} R_{lk}^*[-\alpha]\,\rho_{lk}^{-\alpha}(\mathbf{r})\right\}.$$

Заменив в третьем слагаемом этой формулы α на $-\alpha$, l на k и k на l, получим

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \times \sum_{\alpha}\left\{\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N}\left[R_{kl}[\alpha] \times \rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + R_{kl}^*[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\right]\right\}. \tag{5.7}$$

Обозначим через $\tilde{R}_{kl}[\alpha]$ сумму $\left(R_{kl}[\alpha] + R_{kl}^*[\alpha]\right)$, тогда равенство (5.7) можно записать следующим образом:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\sum_{\alpha}\left\{\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N}\tilde{R}_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\right\}. \tag{5.8}$$

Заметим, что согласно определению $\tilde{R}_{kl}[-\alpha] = \tilde{R}_{lk}[\alpha]$. Используем это соотношение, чтобы упростить (5.8).

Представим множество Z^3 всех целочисленных мультииндексов $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, по которым ведется внешнее суммирование в (5.8), в виде объединения двух непересекающихся подмножеств:

$$Z^3 = SP_+ \cup SP_-, \quad SP_+ \cap SP_- = \varnothing.$$

Подмножество SP_+ при этом включает в себя тождественно нулевой мультииндекс и лежит в полупространстве $\alpha_3 \geqslant 0$. Кроме того, если $\alpha \neq 0$ принадлежит SP_+, то $-\alpha$ должно принадлежать SP_-. Обратное также должно выполняться. Имея в виду свойства SP_+ и SP_-, равенство (5.8) запишем в следующем виде:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\left[\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[0]\,\rho_{kk}^{0}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \widetilde{R}_{kl}[0]\,\rho_{kl}^{0}(\mathbf{r})\right] +$$
$$+ \sum_{\alpha\in SP_+\setminus\{0\}} 2\times\left\{\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(r) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \widetilde{R}_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\right\} +$$
$$+ \sum_{\alpha\in SP_-} 2\times\left\{\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \widetilde{R}_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\right\}.$$

В сумме по $\alpha\in SP_-$ заменим α на $-\alpha$, тогда получим

$$\rho(\mathbf{r}) = 2\left[\sum_{k=1}^{N} R_{kk}[0]\,\rho_{kk}^{0}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \widetilde{R}_{kl}[0]\,\rho_{kl}^{0}(\mathbf{r})\right] +$$
$$+ \sum_{\alpha\in SP_+\setminus\{0\}} 2\times\left\{\sum_{k=1}^{N} \widetilde{R}_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \left[\widetilde{R}_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) +\right.\right.$$
$$\left.\left. + \widetilde{R}_{lk}[\alpha]\,\rho_{lk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right]\right\}. \tag{5.9}$$

Равенство (5.9) можно записать короче, если воспользоваться функцией $SG[\alpha]$, определяемой следующим образом:

$$SG[\alpha] = \begin{cases} 1/2 & \text{при} \quad \alpha = 0, \\ 1 & \text{при} \quad \alpha \neq 0. \end{cases}$$

Имеем из (5.9)

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha\in SP_+} 2\times SG[\alpha]\times\left\{\sum_{k=1}^{N} \widetilde{R}_{kk}[\alpha]\,\rho_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) +\right.$$
$$\left. + \sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N} \left[\widetilde{R}_{kl}[\alpha]\,\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \widetilde{R}_{lk}[\alpha]\,\rho_{lk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right]\right\}. \tag{5.10}$$

Здесь

$$\widetilde{R}_{kl}[\alpha] = 2\mathrm{Re}\,R_{kl}[\alpha] = 2\,\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\times$$
$$\times \sum_{n=1}^{N}\int_{ZB} \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon_n(\mathbf{k}))\,\mathrm{Re}\left[c_k^n(\mathbf{k})\,c_l^n(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot A\alpha}\right]d\mathbf{k}. \tag{5.11}$$

Вектор $\mathbf{c}_n = \left(c_1^n, \ldots, c_N^n\right)$ здесь — это ненулевое решение системы (2.5). В общем случае $\mathbf{c}_n$ комплекснозначен и нормирован условием (2.7).

Если $\mathbf{c}_n = \mathbf{c}_n^{(1)} + i\mathbf{c}_n^{(2)}$, где векторы $\mathbf{c}_n^{(j)} = \left(c_1^{n,(j)}, \ldots, c_N^{n,(j)}\right)$, $j = 1, 2$, вещественны, то

$$c_k^n c_l^{n*} = \left(c_k^{n,(1)} + ic_k^{n,(2)}\right)\times\left(c_l^{n,(1)} - ic_l^{n,(2)}\right) =$$
$$= \left[c_k^{n,(1)}c_l^{n,(1)} + c_k^{n,(2)}c_l^{n,(2)}\right] + i\left[c_k^{n,(2)}c_l^{n,(1)} - c_k^{n,(1)}c_l^{n,(2)}\right].$$

Таким образом,

$$\mathrm{Re}\left\{c_k^n\cdot c_l^{n*}e^{i\mathbf{k}\cdot A\alpha}\right\} = \left[c_k^{n,(1)}c_l^{n,(1)} + c_k^{n,(2)}c_l^{n,(2)}\right]\cos\mathbf{k}\cdot A\alpha -$$
$$- \left[c_k^{n,(2)}c_l^{n,(1)} - c_k^{n,(1)}c_l^{n,(2)}\right]\sin\mathbf{k}\cdot A\alpha.$$

Подставляя это равенство в (5.11), получим

$$\widetilde{R}_{kl}[\alpha] = 2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\times\sum_{n=1}^{\infty}\int_{ZB}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(\mathbf{k}))\times$$

$$\times\cos\mathbf{k}\cdot A\alpha\times\left[c_k^{n,(1)}c_l^{n,(1)}+c_k^{n,(2)}c_l^{n,(2)}\right]d\mathbf{k}-$$

$$-2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\sum_{n=1}^{N}\int_{ZB}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(k))\sin\mathbf{k}\cdot A\alpha\left[c_k^{n,(2)}c_l^{n,(1)}-c_k^{n,(1)}c_l^{n,(2)}\right]d\mathbf{k}. \quad (5.12)$$

Отметим еще, что иногда удобно будет специальным образом перенормировать сомножители в правой части (5.10). Обозначим через A_{kl}^{α} следующий интеграл:

$$A_{kl}^{\alpha}=\int_{\Omega_0}\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=\int a_k(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(k)})\,a_l(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(l)})\,d\mathbf{r}.$$

Если $A_{kl}^{\alpha}\neq 0$, то положим

$$\widetilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})=\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})/A_{kl}^{\alpha},\quad \widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]=\widetilde{R}_{kl}[\alpha]\times A_{kl}^{\alpha}.$$

В противном случае под обозначением $\widetilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$ будем понимать функцию $\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$, а под $\widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]$ — коэффициент $\widetilde{R}_{kl}[\alpha]$. Равенство (5.10) при этом можно переписать в следующем виде:

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{\alpha\in SP_+}2\times SG[\alpha]\times\left\{\sum_{k=1}^{N}\widetilde{\widetilde{R}}_{kk}[\alpha]\widetilde{\rho}_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r})+\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N}\left[\widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]\widetilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\widetilde{\widetilde{R}}_{lk}[\alpha]\widetilde{\rho}_{lk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right]\right\}. \quad (5.13)$$

Определим еще одну функцию переменных k, l, α. Именно, положим

$$g_{kl}^{\alpha}=\begin{cases}0, & \text{если } A_{kl}^{\alpha}=0,\\ 1, & \text{если } A_{kl}^{\alpha}\neq 0.\end{cases}$$

Тогда при любых k, l, α имеет место равенство

$$\int_{\Omega_0}\widetilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=g_{kl}^{\alpha}. \quad (5.14)$$

Пользуясь им и интегрируя обе части (5.13) по элементарной ячейке Ω_0, получим

$$\int_{\Omega_0}\rho(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}=\sum_{\alpha\in SP_+}2\times SG[\alpha]\times\left\{\sum_{k=1}^{N}\widetilde{\widetilde{R}}_{kk}[\alpha]\,g_{kk}^{\alpha}+\right.$$

$$\left.+\sum_{k=1}^{N-1}\sum_{l=k+1}^{N}\left[\widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]\,g_{kl}^{\alpha}+R_{lk}[\alpha]\,g_{lk}^{\alpha}\right]\right\}. \quad (5.15)$$

Отметим, что суммирование в (5.15) можно вести лишь по тем α, k, l, для которых $A_{kl}^{\alpha}\neq 0$.

§ 6. ЧИСЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ НАХОЖДЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ АДДИТИВНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Рассмотрим более подробно вопрос о вычислении коэффициентов $\widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]$ ряда (5.13), определяемых равенством

$$\widetilde{\widetilde{R}}_{kl}[\alpha]=A_{kl}^{\alpha}\{X_{kl}[\alpha]-Y_{kl}[\alpha]\}. \quad (6.1)$$

Здесь
$$A_{kl}^{\alpha}=\int\limits_{\Omega_0}\rho_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}\neq 0; \tag{6.2}$$

$$X_{kl}[\alpha]=2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\int\limits_{ZB}\sum_{n=1}^{N}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(\mathbf{k}))\cos(\mathbf{k}\cdot A\alpha)\times\left[c_k^{n,(1)}c_l^{n,(1)}+c_k^{n,(2)}c_l^{n,(2)}\right]d\mathbf{k};$$
$$(6.3)$$
$$Y_{kl}[\alpha]=2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\int\limits_{ZB}\sum_{n=1}^{N}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(\mathbf{k}))\sin(\mathbf{k}\cdot A\alpha)\times\left[c_k^{n,(2)}c_l^{n,(1)}-c_k^{n,(1)}c_l^{n,(2)}\right]d\mathbf{k}.$$

Напомним, что вектор $\mathbf{c}_n=\mathbf{c}_n^{(1)}+i\mathbf{c}_n^{(2)}$, где $c_n^{(j)}=\left(c_1^{n,(j)},\ldots,c_N^{n,(j)}\right)$, представляет собой нетривиальное решение системы (2.5), нормированный условием (2.7). Из определений (6.2) и (6.3) следует, что
$$X_{kl}[\alpha]=X_{lk}[\alpha],\quad Y_{kl}[\alpha]=-Y_{lk}[\alpha].$$

От переменных $\mathbf{c}_n$ перейдем к новым переменным $\tilde{\mathbf{c}}_n=\tilde{\mathbf{c}}_n^{(1)}+i\tilde{\mathbf{c}}_n^{(2)}$. С этой целью представим координату $c_k^{n,(j)}$ вектора $c_n^{(j)}$ в следующем виде:
$$c_k^{n,(j)}=\left(\alpha_k^2+\sum_{j=1}^{3}\sin^2\pi\left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^{\gamma_k}\tilde{c}_k^{n,(j)}. \tag{6.4}$$

Показатель γ_k в равенстве (6.4) определяется в зависимости от вида атомной орбитали $a_k(\mathbf{r})$. Пусть
$$a_k(\mathbf{r})=r^{n_k-1}e^{-\alpha_k r}Y_{lm}(\theta,\varphi),$$
тогда
$$\gamma_k=\begin{cases}n_k+1, & \text{если } n_k \text{ четное,}\\ n_k+\frac{1}{2}, & \text{если } n_k \text{ нечетное.}\end{cases}$$

Подставив представление (6.4) в равенство (6.3) и введя несколько новых обозначений, получим
$$\begin{aligned}X_{kl}[\alpha]&=2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\int\limits_{\Omega_*}F_c^{(k,l)}(\mathbf{k})\,f_{kl}(\mathbf{k})\cos(\mathbf{k}\cdot A\alpha)\,d\mathbf{k};\\ Y_{kl}[\alpha]&=2\times\frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\int\limits_{\Omega_*}F_s^{(k,l)}(\mathbf{k})\,f_{kl}(\mathbf{k})\sin(\mathbf{k}\cdot A\alpha)\,d\mathbf{k}.\end{aligned} \tag{6.5}$$

Здесь
$$f_{kl}(\mathbf{k})=\left(\alpha_k^2+\sum_{j=1}^{3}\sin^2\pi\left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^{\delta_k}\left(\alpha_l^2+\sum_{j=1}^{3}\sin^2\pi\left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^{\delta_l},$$
$$F_c^{(k,l)}(\mathbf{k})=\sum_{n=1}^{N}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(\mathbf{k}))\left[\tilde{c}_k^{n,(1)}\tilde{c}_l^{n,(1)}+\tilde{c}_k^{n,(2)}\tilde{c}_l^{n,(2)}\right]d_{kl}(\mathbf{k}),$$
$$F_s^{(k,l)}(\mathbf{k})=\sum_{n=1}^{N}\Theta(\varepsilon_F-\varepsilon_n(\mathbf{k}))\left[\tilde{c}_k^{n,(2)}\tilde{c}_l^{n,(1)}-\tilde{c}_k^{n,(1)}\tilde{c}_l^{n,(2)}\right]d_{kl}(\mathbf{k}).$$

Параметры δ_k, δ_l и весовые функции $d_{kl}(\mathbf{k})$ в этом представлении определяются следующим образом. Если $\alpha_k=\alpha_l$, то $(\delta_k+\delta_l)$ равно целой части от $(\gamma_k+\gamma_l)$, а в остальном δ_k, δ_l произвольны. Во всех остальных случаях δ_k равно целой части γ_k. Функция $d_{kl}(\mathbf{k})$ подбирается таким образом, чтобы $f_{kl}(\mathbf{k})\,d_{kl}(\mathbf{k})$ равнялось бы следующему произведению:
$$\left(\alpha_k^2+\sum_{j=1}^{3}\sin^2\pi\left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^{\gamma_k}\left(\alpha_l^2+\sum_{j=1}^{3}\sin^2\pi\left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^{\gamma_l}.$$

Разложим функции $F_c^{(k,l)}(\mathbf{k})$ и $F_s^{(k,l)}(\mathbf{k})$ в ряды Фурье. Имеем, очевидно:

$$F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) = \sum_{\beta} \widehat{F}_c^{(k,l)}[\beta]\, e^{-i\mathbf{k}\cdot A\beta}, \tag{6.6}$$

где

$$\widehat{F}_c^{(\mathbf{k},l)}[\beta] = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int\limits_{\Omega_*} F_c^{(k,l)}(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\cdot A\beta} d\mathbf{k}. \tag{6.7}$$

Пользуясь вещественностью функции $F_c^{(k,l)}(\mathbf{k})$, нетрудно убедиться, что

$$\widehat{F}_c^{(k,l)}[-\beta] = \left(\widehat{F}_c^{(k,l)}[\beta]\right)^*. \tag{6.8}$$

Воспользовавшись разбиением Z^3 на две непересекающиеся компоненты SP_+ и SP_-, определенное подробно в § 5, продолжим равенство (6.6). Имеем

$$F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) = \widehat{F}_c^{(k,l)}[0] + \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} \widehat{F}_c^{(k,l)}[\beta]\, e^{-i\mathbf{k}\cdot A\beta} + \sum_{\beta \in SP_-} \widehat{F}_c^{(k,l)}[\beta]\, e^{-i\mathbf{k}\cdot A\beta}.$$

Заменим в третьем слагаемом β на $-\beta$, тогда с учетом равенства (6.8) будем иметь

$$F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) = \widehat{F}_c^{(k,l)}[0] + 2 \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} \operatorname{Re}\left[\widehat{F}_c^{(k,l)}[\beta]\, e^{-i\mathbf{k}\cdot A\beta}\right] = \widehat{F}_c^{(k,l)}[0] +$$

$$+ 2 \times \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} \{\widehat{F}_{c,c}^{(k,l)}[\beta] \cos(\mathbf{k}\cdot A\beta) + \widehat{F}_{c,s}^{(k,l)}[\beta] \sin(\mathbf{k}\cdot A\beta)\}. \tag{6.9}$$

Коэффициенты $\widehat{F}_{c,c}^{(k,l)}[\beta]$ и $\widehat{F}_{c,s}^{(k,l)}[\beta]$ определяются равенствами:

$$\begin{aligned} \widehat{F}_{c,c}^{(k,l)}[\beta] &= \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int\limits_{\Omega_*} F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\cdot A\beta)\, d\mathbf{k}, \\ \widehat{F}_{c,s}^{(k,l)}[\beta] &= \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int\limits_{\Omega_*} F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\cdot A\beta)\, d\mathbf{k}. \end{aligned} \tag{6.10}$$

Аналогично получаем представление функции $F_s^{(k,l)}(\mathbf{k})$:

$$F_s^{(k,l)}(\mathbf{k}) = \widehat{F}_s^{(k,l)}[0] + 2 \times \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} \{\widehat{F}_{s,c}^{(k,l)}[\beta] \cos(\mathbf{k}\cdot A\beta) + \widehat{F}_{s,s}^{(k,l)}[\beta] \sin(\mathbf{k}\cdot A\beta)\} \tag{6.11}$$

где

$$\begin{aligned} \widehat{F}_{s,c}^{(k,l)}[\beta] &= \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int\limits_{\Omega_*} F_c^{(k,l)}(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\cdot A\beta)\, d\mathbf{k}. \\ \widehat{F}_{s,s}^{(k,l)}[\beta] &= \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int\limits_{\Omega_*} F_s^{(k,l)}(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\cdot A\beta)\, d\mathbf{k}, \\ \widehat{F}_s^{(k,l)}[0] &= \widehat{F}_{s,c}^{(k,l)}[0]. \end{aligned} \tag{6.12}$$

Имеют место следующие равенства:

$$I_{kl}^{s,c}(\alpha, \beta) = \int\limits_{\Omega_*} f_{kl}(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\cdot A\beta) \cos(\mathbf{k}\cdot A\alpha)\, d\mathbf{k} = 0. \tag{6.13}$$

(Их доказательство дано в следующем параграфе.) Подставляя разложения (6.9) и (6.11) и пользуясь (6.13), получим следующие представления:

$$\begin{aligned} X_{kl}(\alpha] &= 2 \times \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \widehat{F}_c^{(k,l)}[0]\, I_{kl}^c(\alpha, 0) + 2^2 \times \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \times \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} F_{c,c}^{(k,l)}[\beta]\, I_{kl}^c(\alpha, \beta), \\ Y_{kl}[\alpha] &= 4 \times \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \sum_{\beta \in SP_+ \setminus \{0\}} \widehat{F}_{s,s}^{(k,l)}[\beta]\, I_{kl}^s(\alpha, \beta). \end{aligned} \tag{6.14}$$

Интегралы $I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ и $I_{kl}^{s}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ при этом определяются равенствами:

$$I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \int_{\Omega_*} f_{kl}(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\cdot A\boldsymbol{\alpha}) \cos(\mathbf{k}\cdot A\boldsymbol{\beta})\, d\mathbf{k},$$
$$I_{kl}^{s}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \int_{\Omega_*} f_{kl}(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\cdot A\boldsymbol{\alpha}) \sin(\mathbf{k}\cdot A\boldsymbol{\beta})\, d\mathbf{k}. \tag{6.15}$$

Коэффициенты $\widehat{F}_{c,c}^{(k,l)}[\boldsymbol{\beta}]$ и $\widehat{F}_{s,s}^{(k,l)}[\boldsymbol{\beta}]$, задаваемые равенствами (6.10) и (6.12), можно приближенно вычислить, пользуясь какой-нибудь кубатурной формулой с узлами в Ω_*. Интегралы (6.15) считаются в явном виде. Соответствующие формулы приведены в следующем параграфе.

§ 7. ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ВЕСОВЫХ ИНТЕГРАЛОВ

Опишем алгоритм вычисления интегралов (6.15), определенных в § 6. При этом попутно будет доказано и равенство (6.13).

Перейдем от переменных $\mathbf{k}$, по которым ведется интегрирование в (6.13) и (6.15), к переменным $\mathbf{y}$ таким, что $\mathbf{k} = B\mathbf{y}$. Заметим, что при изменении $\mathbf{k}$ в Ω_* значения $\mathbf{y}$ пробегают весь единичный куб Q:

$$Q = \{(y_1, y_2, y_3): 0 \leqslant y_j < 1\}.$$

Это утверждение следует из определения Ω_*.

Для любых параметров α, d имеет место равенство

$$\left(\alpha + \sum_{j=1}^{3} \sin^2 \pi \left(B^{-1}\mathbf{k}\right)_j\right)^d = \left(\alpha + \sum_{j=1}^{3} \sin^2 \pi y_j\right)^d \equiv s_{\alpha,d}(\mathbf{y}).$$

Отсюда и из определения функции $f_{kl}(\mathbf{k})$ следует, что

$$f_{kl}(\mathbf{k}) = s_{\alpha_k,\gamma_k}(\mathbf{y})\, s_{\alpha_l,\gamma_l}(y).$$

Учитывая еще, что $\mathbf{k}\cdot A\alpha = B\mathbf{y}\cdot A\alpha = 2\pi\alpha\cdot\mathbf{y}$, получим

$$I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int_{Q} s_{\alpha_k\gamma_k}(\mathbf{y})\, s_{\alpha_l\gamma_l}(\mathbf{y}) \cos(2\pi\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{y}) \cos(2\pi\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{y})\, d\mathbf{y},$$
$$I_{kl}^{s}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int_{Q} s_{\alpha_k\gamma_k}(\mathbf{y})\, s_{\alpha_l\gamma_l}(\mathbf{y}) \sin(2\pi\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{y}) \sin(2\pi\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{y})\, d\mathbf{y}, \tag{7.1}$$
$$I_{kl}^{s,c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3} \int_{\widetilde{Q}} s_{\alpha_k\gamma_k}(\mathbf{y})\, s_{\alpha_l\gamma_l}(\mathbf{y}) \sin(2\pi\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{y}) \cos(2\pi\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{y})\, d\mathbf{y}.$$

Здесь $\widetilde{Q}$ — куб, получающийся сдвигом Q на вектор $-\frac{1}{2}e$, где $e = (1, 1, 1)$.

Поскольку под интегралом в полученном представлении $I_{kl}^{s,c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$ стоит, очевидно, нечетная функция переменной $\mathbf{y}$, постольку этот интеграл равен нулю. Тем самым равенство (6.13) доказано.

Далее, из полученного представления (7.1) и известного равенства

$$\sin(2\pi\boldsymbol{\alpha}\cdot\mathbf{y}) \sin(2\pi\boldsymbol{\beta}\cdot\mathbf{y}) = \frac{1}{2}\left[\cos 2\pi(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta})\cdot\mathbf{y} - \cos 2\pi(\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta})\mathbf{y}\right]$$

следует, что

$$I_{kl}^{s}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta}) = \frac{1}{2}\left[I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha} - \boldsymbol{\beta}, 0) - I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\beta}, 0)\right]. \tag{7.2}$$

Тем самым достаточно описать алгоритм вычисления интеграла $I_{kl}^{c}(\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\beta})$, чтобы полностью решить интересующую нас проблему.

Рассмотрим функцию $s_{\alpha,d}(\mathbf{y})$ при d натуральном. Эта функция периодична по $\mathbf{y}$ с единичной матрицей периодов, поэтому ее можно разложить в ряд Фурье:

$$s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) = \sum_{\boldsymbol\beta} \widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta]\, e^{-i2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y}}, \tag{7.3}$$

где

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta] = \int_Q s_{\alpha,d}(\mathbf{y})\, e^{i2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y}} d\mathbf{y}.$$

Очевидно, что мнимая часть подынтегральной функции в последнем равенстве нечетна по $\mathbf{y}$. Поэтому интеграл от нее, взятый по Q, равен нулю. Значит, справедливо представление

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta] = \int_Q s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) \cos(2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y})\, d\mathbf{y}. \tag{7.4}$$

В частности, $\widehat{s}_{\alpha,d}[-\boldsymbol\beta] = \widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta]$. Преобразуем равенство (7.3), используя разбиение множества Z^3 из § 5 на две непересекающиеся части SP_+ и SP_-. Имеем

$$s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) = \widehat{s}_{\alpha,d}[0] + \sum_{\boldsymbol\beta\in SP_+\setminus\{0\}} \widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta]\, e^{-i2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y}} + \sum_{\boldsymbol\beta\in SP_-} \widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta]\, e^{-i2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y}}.$$

В третьем слагаемом заменим $\boldsymbol\beta$ на $-\boldsymbol\beta$, тогда

$$s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) = \widehat{s}_{\alpha,d}[0] + \sum_{\boldsymbol\beta\in SP_+\setminus\{0\}} 2\times \widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\beta] \cos(2\pi\boldsymbol\beta\cdot\mathbf{y}). \tag{7.5}$$

Вычислим в явном виде коэффициенты $\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\gamma]$ разложения (7.5). По определению имеем

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\gamma] = \int_0^1\int_0^1\int_0^1 \left(\alpha + \sum_{j=1}^3 \sin^2\pi y_j\right)^d \cos(2\pi\boldsymbol\gamma\cdot\mathbf{y})\, dy_1\, dy_2\, dy_3. \tag{7.6}$$

Разложим $\cos(2\pi\boldsymbol\gamma\cdot\mathbf{y})$ по формуле

$$\begin{aligned}\cos(2\pi\boldsymbol\gamma\cdot\mathbf{y}) &= \cos(2\pi\gamma_1 y_1)\cdot\cos(2\pi\gamma_2 y_2)\cdot\cos(2\pi\gamma_3 y_3) - \\ &- \cos(2\pi\gamma_1 y_1)\cdot\sin(2\pi\gamma_2 y_2)\cdot\sin(2\pi\gamma_3 y_3) - \\ &- \sin(2\pi\gamma_1 y_1)\cdot\sin(2\pi\gamma_2 y_2)\cdot\cos(2\pi\gamma_3 y_3) - \\ &- \sin(2\pi\gamma_1 y_1)\cdot\cos(2\pi\gamma_2 y_2)\cdot\sin(2\pi\gamma_3 y_3).\end{aligned} \tag{7.7}$$

Если умножить любое слагаемое (кроме первого) в правой части равенства (7.7) на функцию $s_{\alpha,d}(\mathbf{y})$, то получится функция, нечетная по y_1, или y_2, или y_3. Интеграл от такого произведения по Q, очевидно, равен нулю. После подстановки (7.7) в (7.6) получим

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\gamma] = \int_0^1\int_0^1\int_0^1 \left(\alpha + \sum_{j=1}^3 \sin^2\pi y_j\right)^d \prod_{j=1}^3 \cos(2\pi\gamma_j\cdot y_j)\, d\mathbf{y}.$$

Продолжим это равенство, сделав замену $\mathbf{y}$ на $\pi\mathbf{y}$ и разложив степень по мультиноминальной формуле. Получим в результате

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\gamma] = \sum_{m_0=0}^{d} \frac{d!}{m_0!}\alpha^{m_0} \sum_{m_1+m_2+m_3=d-m_0} \prod_{j=1}^3 \frac{1}{\pi m_j!}\int_0^\pi \sin^{2m_j} y_j \cos(2\gamma_j y_j)\, dy_j. \tag{7.8}$$

Значение $\widehat{s}_{\alpha,d}[\boldsymbol\gamma]$ не изменится, если знак любой компоненты γ_j вектора $\boldsymbol\gamma$ изменить на противоположный. Тем самым можно считать, что в (7.8) все γ_j неотрицательны. Известно, что

$$\sin^{2m} z = \binom{2m}{m}\frac{1}{2^{2m}} + \frac{(-1)^m}{2^{2m-1}} \sum_{p=0}^{m-1} (-1)^p \binom{2m}{p} \cos 2(m-p) z.$$

Поэтому

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin^{2m} z\cos(2\gamma\cdot z)\,dz = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad m>\gamma \ \text{или} \ \gamma<-m; \\ \dfrac{(-1)^\gamma}{2^{2m}}\dbinom{2m}{m-\gamma} & \text{при} \quad 0\leqslant\gamma\leqslant m. \end{cases} \tag{7.9}$$

В равенствах (7.8), (7.9) содержится вся необходимая информация для вычисления коэффициентов $\widehat{s}_{\alpha,d}[\gamma]$.

В частности, из (7.9) следует, что все три интеграла в правой части (7.8) отличны от нуля лишь при условии, что $\gamma_j\leqslant m_j$, $j=1, 2, 3$. При этом $|\gamma|=\gamma_1+\gamma_2+\gamma_3\leqslant m_1+m_2+m_3=d-m_0$ или $m_0\leqslant d-|\gamma|$.

Учитывая неравенство $m_0\geqslant 0$, видим, что $\widehat{s}_{\alpha,d}[\gamma]$ может отличаться от нуля лишь при $|\gamma|\leqslant d$. Напомним, что все γ_j неотрицательны.

Неравенство $m_0\leqslant d-|\gamma|$ позволяет уменьшить верхний предел суммирования по m_0 в равенстве (7.8). Далее, внутреннюю сумму в (7.8) по m_1, m_2, m_3 можно также записать в виде повторного суммирования по m_1 и m_2. При этом нижний предел суммирования по m_1 — это γ_1, а верхний предел определяется из условия, что $\gamma_2+\gamma_3\leqslant m_2+m_3\leqslant d-m_0-m_1$, т. е. $m_1\leqslant d-m_0-\gamma_2-\gamma_3$. Аналогично устанавливается, что m_2 изменяется в пределах от γ_2 до $d-m_0-m_1-\gamma_3$.

Учитывая сделанные замечания о пределах суммирования и используя (7.9), можем переписать равенство (7.8) следующим образом:

$$\widehat{s}_{\alpha,d}[\gamma] = (-1)^{|\gamma|}\frac{d!}{2^{2d}}\sum_{m_0=0}^{d-|\gamma|}\frac{(2\alpha)^{m_0}}{m_0!}\sum_{m_1=\gamma_1}^{d-m_0-\gamma_1-\gamma_2}\frac{1}{m_1!}\binom{2m_1}{m_1-\gamma_1}\times$$
$$\times\sum_{m_2=\gamma_2}^{d-m_0-m_1-\gamma_3}\frac{1}{m_2!}\binom{2m_2}{m_2-\gamma_2}\frac{1}{m_3!}\binom{2m_3}{m_3-\gamma_3}. \tag{7.10}$$

Индекс m_3 во внутренней сумме равен $d-m_0-m_1-m_2$.

Упростим теперь представление (7.5) функции $s_{\alpha,d}(\mathbf{y})$. Как отмечено ранее, в любых двух точках β и β_*, соответствующие компоненты которых могут отличаться друг от друга лишь знаком, коэффициент $\widehat{s}_{\alpha,d}[\gamma]$ принимает одно и то же значение. Поэтому равенство (7.5) эквивалентно следующему:

$$s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) = \widehat{s}_{\alpha,d}[0] + 2\times\sum_{\beta\in PN\setminus\{0\}}\widehat{s}_{\alpha,d}[\beta]\,T_\beta(y). \tag{7.11}$$

Здесь PN — подмножество SP_t, состоящее из целочисленных мультииндексов β, лежащих в первом октанте. Разобьем PN в объединение трех непересекающихся компонент и начала координат:

$$PN=\{0\}\cup PN_1\cup PN_2\cup PN_3.$$

Здесь PN_1 состоит из тех β, у которых две координаты нулевые, а третья — положительна; PN_2 — из тех векторов, у которых ровно одна координата нулевая, и PN_3 — из тех β, у которых все три координаты положительны.

Тригонометрический полином $T_\beta(\mathbf{y})$ в равенстве (7.11) определяется следующим образом. Если β принадлежит PN_1, то $T_\beta(\mathbf{y})=\cos(2\pi\beta\cdot\mathbf{y})$. Пусть β лежит в PN_2 и $\beta_{(1)}$ — соответствующий этому β элемент SP_+, полученный отражением β относительно одной из координатных плоскостей, $\beta_{(1)}\neq\beta$. Тогда

$$T_\beta(\mathbf{y})=\cos(2\pi\beta\cdot\mathbf{y})+\cos(2\pi\beta_{(1)}\cdot\mathbf{y}).$$

Наконец, если $\beta_{(0)}$ принадлежит PN_3 и $\beta_{(j)}$ суть отражения $\beta_{(0)}$ относительно всех трех координатных плоскостей, лежащие в SP_t, то

$$T_{\beta_{(0)}}(\mathbf{y})=\sum_{j=0}^{3}\cos(2\pi\beta_{(j)}\mathbf{y}).$$

Вспомнив еще, что $\widehat{s}_{\alpha,d}[\gamma]=0$ при $|\gamma|>d$, перепишем (7.11) в сокращенном виде:

$$s_{\alpha,d}(\mathbf{y}) = \widehat{s}_{\alpha,d}[0] + \sum_{\substack{0<|\beta|\leqslant d \\ \beta_j \geqslant 0}} 2 \times \widehat{s}_{\alpha,d}[\beta] \times T_\beta(\mathbf{y}). \tag{7.12}$$

Вернемся теперь к представлению (7.1) интеграла $I^c_{kl}(\alpha, \beta)$. Подставив туда разложение в сумму (7.12), получим

$$I^c_{kl}(\alpha, \beta) = \frac{|\Omega_0|}{(2\pi)^3}\Bigg\{\widehat{s}_{\alpha_k d_k}[0]\int_Q s_{\alpha_l d_l}(\mathbf{y})\cos(2\pi\alpha\cdot\mathbf{y})\cos(2\pi\beta\cdot\mathbf{y})\,d\mathbf{y} + $$
$$+ \sum_{\substack{0<|\gamma|\leqslant d \\ \gamma_j \geqslant 0}} \widehat{s}_{\alpha_k d_k}[\gamma]\Bigg[\int_Q s_{\alpha_l d_l}(\mathbf{y})\,T_\gamma(\mathbf{y})\cos 2\pi(\alpha+\beta)\,\mathbf{y}\,d\mathbf{y} +$$
$$+ \int_Q s_{\alpha_l d_l}(\mathbf{y})\,T_\gamma(\mathbf{y})\cos 2\pi(\alpha-\beta)\,\mathbf{y}\,d\mathbf{y}\Bigg]\Bigg\}. \tag{7.13}$$

Из общего вида тригонометрического полинома $T_\gamma(\mathbf{y})$ и равенства (7.13) видно, что вычисление $I^c_{kl}(\alpha, \beta)$ сводится к вычислению нескольких интегралов следующего типа:

$$\int_Q s_{\alpha,d}(y)\cos(2\pi\gamma\cdot\mathbf{y})\cdot\cos(2\pi\alpha\cdot\mathbf{y})\,d\mathbf{y}. \tag{7.14}$$

Найти значение интеграла (7.14) можно, разложив произведение косинусов в сумму и затем применяя уже описанный алгоритм вычисления величин вида (7.4).

§ 8. АДДИТИВНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ВАРЬИРУЕМОЙ ЧАСТИ ГАМИЛЬТОНИАНА СИСТЕМЫ

Рассмотрим вопрос о вычислении второго слагаемого в представлении (4.3) гамильтониана системы. В соответствии с определением (4.5) и представлением (1.2) потенциала $V(\mathbf{r})$ интеграл $h^V_{ij}(\mathbf{k})$ можно разложить в следующую сумму:

$$h^V_{ij}(\mathbf{k}) = h^K_{ij}(\mathbf{k}) + h^{EX}_{ij}(\mathbf{k}), \tag{8.1}$$

где

$$h^K_{ij}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega_0} V_K(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi^*_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \tag{8.2}$$

$$h^{EX}_{ij}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega_0} V_{x_\alpha}(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,\chi^*_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \tag{8.3}$$

Получим формулу для вычисления интеграла в правой части (8.2). Вспомним, что функция $V_K(\mathbf{r})$ — это решение уравнения Пуассона (1.3). Разобьем правую часть (1.3) в сумму двух групп слагаемых:

$$4\pi\left[\rho(\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^{NA} z(j)\sum_\alpha \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - A\alpha)\right] = 4\pi\,[\rho(\mathbf{r}) - z/|\Omega_0| -$$
$$- 4\pi\sum_{j=1}^{NA} z(j)/|\Omega_0|\,[\Phi_{0,A}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j) - 1]. \tag{8.4}$$

Здесь $z = \sum_{j=1}^{NA} z(j) = \int_{\Omega_0} \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = N_1$, где N_1 — число электронов в элементарной ячейке Ω_0;

$$\Phi_{0,A}(\mathbf{r}) = |\Omega_0| \sum_{\alpha} \delta(\mathbf{r} - A\alpha). \tag{8.5}$$

Обозначение $\Phi_{0,A}(\mathbf{r})$ заимствовано из монографии [16].

В соответствии с равенством (8.4) функцию $V_K(\mathbf{r})$ можно представить в следующем виде:

$$V_K(\mathbf{r}) = V_*(\mathbf{r}) + V_0(\mathbf{r}), \tag{8.6}$$

где слагаемые $V_*(\mathbf{r})$ и $V_0(\mathbf{r})$ представляют собой решения следующих двух уравнений Пуассона:

$$\Delta V_*(\mathbf{r}) = 4\pi \left[\frac{z}{|\Omega_0|} - \rho(\mathbf{r})\right], \tag{8.7}$$

$$\Delta V_0(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{j=1}^{NA} \frac{z(j)}{|\Omega_0|} [\Phi_{0,A}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) - 1]. \tag{8.8}$$

Как известно [16], уравнение Пуассона с периодической правой частью имеет периодическое решение, определенное с точностью до постоянного слагаемого, в случае, если интеграл по фундаментальному параллелепипеду от правой части равен нулю. Для уравнений (8.7), (8.8) это достаточное условие имеет вид:

$$\int_{\Omega_0} \rho(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = z, \tag{8.9}$$

$$\int_{\Omega_0} \Phi_{0,A}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\, d\mathbf{r} = |\Omega_0|. \tag{8.10}$$

Тем самым периодические решения $V_*(\mathbf{r})$ и $V_0(\mathbf{r})$ существуют.

Далее, пользуясь условиями (8.9), (5.15) и (5.13), получаем следующее равенство:

$$\begin{aligned} z/|\Omega_0| - \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha \in SP_+} 2 \times SG[\alpha] \times \Bigg\{ \sum_{k=1}^{N} \tilde{\tilde{R}}_{kk}[\alpha] \times \\ \times \left[\frac{1}{|\Omega_0|} g_{kk}^{\alpha} - \tilde{\rho}_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right] + \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^{N} \Bigg[\tilde{\tilde{R}}_{kl}[\alpha] \left(\frac{1}{|\Omega_0|} g_{kl}^{\alpha} - \tilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \right. \\ \left. + \tilde{\tilde{R}}_{lk}[\alpha] \times \left(\frac{1}{|\Omega_0|} g_{lk}^{\alpha} - \tilde{\rho}_{lk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right)\Bigg]\Bigg\}. \end{aligned} \tag{8.11}$$

Из (8.7) и (8.11) следует, что $V_*(\mathbf{r})$ представима в виде

$$\begin{aligned} V_*(\mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\alpha \in SP_+} 2 \times SG[\alpha] \times \Bigg\{ \sum_{k=1}^{N} \tilde{\tilde{R}}_{kk}[\alpha] V_{kk}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \\ + \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^{N} \left[\tilde{\tilde{R}}_{kl}[\alpha] \times V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) + \tilde{\tilde{R}}_{lk}[\alpha] \times V_{lk}^{\alpha}(\mathbf{r})\right]\Bigg\}. \end{aligned} \tag{8.12}$$

Функция $V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})$ в этом равенстве по определению представляет собой периодическое решение уравнения Пуассона:

$$\Delta V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_0|} g_{kl}^{\alpha} - \tilde{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}). \tag{8.13}$$

Правая часть этого уравнения вещественна, поэтому и функция $V_{kl}^{\alpha}(r)$ также вещественна. Как известно [16], решение уравнения (8.13) представимо в виде ряда Фурье:

$$V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_0|} \sum_{\beta \neq 0} \frac{\hat{V}_{kl}^{\alpha}[\beta]}{|B\beta|^2} e^{-iB\beta \cdot \mathbf{r}}, \tag{8.14}$$

где

$$\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta] = \int\limits_{\Omega_0} \left(\widetilde{\rho}^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r}) - \frac{1}{|\Omega_0|} g^{\alpha}_{kl}\right) e^{iB\beta\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{8.15}$$

Пользуясь вещественностью функции $\widetilde{\rho}^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r})$, несложно убедиться, что $\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta] = \widehat{V}^{\alpha}_{kl}[-\beta]^*$. Поэтому правую часть в (8.14) можно переписать в следующем виде:

$$V^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{1}{|\Omega_0|} \sum_{\beta\in SP_+\setminus\{0\}} \frac{1}{|B\beta|^2} \left[\operatorname{Re}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta]\cos(B\beta\cdot\mathbf{r}) - \operatorname{Im}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta]\sin(B\beta\cdot\mathbf{r})\right]. \tag{8.16}$$

Из (8.16) получаем, в частности, что

$$\begin{gathered}
\int\limits_{\Omega_0} V^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r})\cos(B\beta\cdot\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \begin{cases} \dfrac{1}{2|B\beta|^2}\operatorname{Re}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta] & \text{при } \beta\in SP_+, \\ 0 \quad \text{при } \beta\notin SP_+\setminus\{0\}, \end{cases} \\
\int\limits_{\Omega_0} V^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r})\sin(B\beta\cdot\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \begin{cases} -\dfrac{1}{2|B\beta|^2}\operatorname{Im}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta] & \text{при } \beta\in SP_+\setminus\{0\}, \\ 0 \quad \text{при } \beta\notin SP_+. \end{cases}
\end{gathered} \tag{8.17}$$

Выведем теперь формулу, пригодную для вычисления интеграла следующего вида:

$$\int\limits_{\Omega_0} V^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\overset{*}{\chi}_j(\mathbf{k},\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{8.18}$$

При этом будем действовать следующим образом. Разложив в ряд Фурье произведение $\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\overset{*}{\chi}_j(\mathbf{k},\mathbf{r})$, воспользуемся представлением (8.16) и применим равенство Парсеваля.

Согласно определению (2.1) имеем равенство

$$\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\overset{*}{\chi}_j(\mathbf{k},\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n},\mathbf{n}'} c_i[\mathbf{k},\mathbf{n}]\,\overset{*}{c}_j[\mathbf{k},\mathbf{n}']e^{iB(\mathbf{n}'-\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}}, \tag{8.19}$$

где

$$c_l[\mathbf{k},\mathbf{n}] = \frac{1}{|\Omega_0|}\int\limits_{\Omega_0} \chi_l(\mathbf{k},\mathbf{r})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{8.20}$$

Подставив (8.19) в (8.18) и пользуясь затем равенствами (8.17), получим

$$\begin{aligned}
\int\limits_{\Omega_0} V^{\alpha}_{kl}(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\overset{*}{\chi}_j(\mathbf{k},\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{n}} c_i[\mathbf{k},\mathbf{n}] \sum_{\beta\in SP_+\setminus\{0\}} \overset{*}{c}_j[\mathbf{k},\mathbf{n}+\beta] \times \\
\times \frac{1}{2}\frac{1}{|B\beta|^2}\operatorname{Re}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta] - i\sum_{\mathbf{n}} c_i[\mathbf{k},\mathbf{n}] \sum_{\beta\in SP_+\setminus\{0\}} \overset{*}{c}_j[\mathbf{k},\mathbf{n}+\beta] \times \\
\times \frac{1}{2}\frac{1}{|B\beta|^2}\operatorname{Im}\widehat{V}^{\alpha}_{kl}[\beta].
\end{aligned} \tag{8.21}$$

Напомним, что для коэффициентов $c_l[\mathbf{k},\mathbf{n}]$ было получено представление (3.8). Воспользовавшись им, перепишем равенство (8.21) в следующем виде:

$$\int\limits_{\Omega_0} V_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \frac{1}{|\Omega_0|^2}\sum_{\mathbf{n}} TF_i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\times$$

$$\times\left\{\sum_{\beta\in SP_+\setminus\{0\}} TF_j^*(\mathbf{k}-B\mathbf{n}-B\beta)\frac{1}{2}\frac{1}{|B\beta|^2}\times\operatorname{Re}\widehat{V}_{kl}^{\alpha}[\beta]-\right.$$

$$\left.-\,i\sum_{\beta\in SP_+\setminus\{0\}} TF_j^*(\mathbf{k}-B\mathbf{n}-B\beta)\frac{1}{2}\frac{1}{|B\beta|^2}\operatorname{Im}\widehat{V}_{kl}^{\alpha}[\beta]\right\}. \tag{8.22}$$

Эту формулу и предлагается взять в качестве расчетной. Вопрос о том, как вычислять в точке значение функции $TF_l(\cdot)$, рассмотрен нами в § 2.

Разберем еще алгоритм нахождения численного значения интеграла $\widehat{V}_{kl}^{\alpha}[\beta]$ при $\beta\neq 0$. Имеем по определению

$$\widehat{V}_{kl}^{\alpha}[\beta] = \int\limits_{\Omega_0}\widehat{\rho}_{kl}^{\alpha}(\mathbf{r})\,e^{iB\beta\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r} = c_{kl}^{\alpha}\sum_{\mathbf{m}}\int\limits_{\Omega_0} a_k(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(k)}-A\mathbf{m})\times$$

$$\times\, a_l(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(l)}-A\mathbf{m}+A\alpha)\,e^{iB\beta\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r} = c_{kl}^{\alpha}\int a_k(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(k)})\times$$

$$\times\, a_l(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{\nu(l)}+A\alpha)\,e^{iB\beta\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}. \tag{8.23}$$

Здесь интегрирование ведется по всему пространству, коэффициент c_{kl}^{α} равен 1 при условии, что $A_{kl}^{\alpha}=0$, и равен $1/A_{kl}^{\alpha}$ — в противном случае. Вопрос о вычислении интеграла вида (8.23) при $\mathbf{r}_{\nu(k)}=\mathbf{r}_{\nu(l)}-A\alpha$ был разобран нами в § 3. Случай, когда под интегралом стоит произведение двух разноцентровых орбиталей, подробно рассмотрен в § 10.

Объединяя равенства (8.12) и (8.22), получим расчетную формулу для интеграла

$$\int\limits_{\Omega_0} V_*(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r}.$$

Выведем теперь формулу, пригодную для вычисления интеграла

$$\int\limits_{\Omega_0} V_0(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r},$$

где $V_0(\mathbf{r})$ — второе слагаемое в равенстве (8.6). Рассмотрим с этой целью функцию $\widetilde{V}_0(\mathbf{r})$ — периодическое решение следующего уравнения Пуассона:

$$\Delta\widetilde{V}_0(\mathbf{r}) = \Phi_{0,A}(\mathbf{r}) - 1. \tag{8.24}$$

Из (8.8) следует, что $V_0(\mathbf{r})$ разлагается в сумму:

$$V_0(\mathbf{r}) = 4\pi\sum_{k=1}^{NA}\frac{z(k)}{|\Omega_0|}\widetilde{V}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_k). \tag{8.25}$$

Решение $\widetilde{V}_0(\mathbf{r})$ уравнения (8.24) представляется следующим рядом Фурье:

$$\widetilde{V}_0(\mathbf{r}) = -\frac{1}{|\Omega_0|}\sum_{\mathbf{n}\neq 0}\frac{1}{|B\mathbf{n}|^2}e^{-iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}.$$

Пользуясь этим равенством, а также равенствами (8.19) и (8.17), получим

$$\int\limits_{\Omega_0}\widetilde{V}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_k)\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = \int\limits_{\Omega_0} V_0(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{r}_k)\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r}+\mathbf{r}_k)\,d\mathbf{r} =$$

$$= -\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{n}'}\frac{1}{|B(\mathbf{n}'-\mathbf{n})|^2}e^{-iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_k+iB\mathbf{n}'\cdot\mathbf{r}_k}c_i[\mathbf{k},\mathbf{n}]\,c_j^*[\mathbf{k},\mathbf{n}'].$$

Пользуясь, как и ранее, представлением (3.8) коэффициентов $c_l[\mathbf{k}, \mathbf{n}]$, перепишем последнее равенство следующим образом:

$$\int_{\Omega_0} \widetilde{V}_0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_k)\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r} =$$
$$= -\frac{1}{|\Omega_0|^2}\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{n}'}\frac{1}{|B(\mathbf{n}'-\mathbf{n})|^2}\,TF_i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\,TF_j^*(\mathbf{k}-B\mathbf{n}')\times$$
$$\times e^{-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}_{\nu(i)}+i(\mathbf{k}-B\mathbf{n}')\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}-iB(\mathbf{n}-\mathbf{n}')\cdot\mathbf{r}_k}. \tag{8.26}$$

Суммирование здесь производится по всем целочисленным несовпадающим мультииндексам $\mathbf{n}$, $\mathbf{n}'$. Показатель экспоненты в правой части (8.26) удобно переписать в следующем виде:

$$-i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\cdot\mathbf{r}_{\nu(i)}+i(\mathbf{k}-B\mathbf{n}')\cdot\mathbf{r}_{\nu(j)}-iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_k+iB\mathbf{n}'\cdot\mathbf{r}_k=$$
$$=i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{\nu(i)}-\mathbf{r}_{\nu(j)})+iB\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}_{\nu(i)}-\mathbf{r}_k)+iB\mathbf{n}'\cdot(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_{\nu(j)}).$$

Из (8.25) и (8.26) следует, что

$$\int_{\Omega_0} V_0(\mathbf{r})\,\chi_i(\mathbf{k},\mathbf{r})\,\chi_j^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\,d\mathbf{r} = -\frac{4\pi}{|\Omega_0|^3}\sum_{k=1}^{NA} z(\mathbf{k})\sum_{\mathbf{n}\neq\mathbf{n}'}\frac{1}{|B(\mathbf{n}'-\mathbf{n})|^2}\times$$
$$\times\,TF_i(\mathbf{k}-B\mathbf{n})\times TF_j^*(\mathbf{k}-B\mathbf{n}')\,e^{i[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_{\nu(i)}-\mathbf{r}_{\nu(j)})+B\mathbf{n}\cdot(\mathbf{r}_{\nu(i)}-\mathbf{r}_k)+B\mathbf{n}'(\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_{\nu(j)})]}. \tag{8.27}$$

Тем самым вопрос о вычислении интеграла в правой части (8.2) полностью рассмотрен.

Расчетная формула для интеграла (8.3) конструируется аналогично формуле (8.22). При этом коэффициенты $\widehat{V}_{x_\alpha}[\boldsymbol{\beta}]$ разложения $V_{x_\alpha}(\mathbf{r})$ в ряд типа (8.16) предлагается находить численно.

§ 9. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ГАРМОНИК ПРИ ПОВОРОТЕ СИСТЕМЫ КООРДИНАТ

Рассматриваемый в этом параграфе вопрос уже давно и весьма хорошо изучен. Соответствующие сведения приводятся здесь с единственной целью иметь «под рукой» достаточно полное изложение всего интересующего нас алгоритма.

Пусть в трехмерном пространстве с декартовыми координатами (x, y, z) зафиксирован вектор $\xi=(\xi_1, \xi_2, \xi_3)$. Введем новую систему координат (x', y', z'), получающуюся поворотом исходной вокруг направления $\xi\times e_3$. Угол поворота θ_* определяется условием: $\cos\theta_*=\xi_3/|\xi|$. Ось z' при этом направлена по вектору ξ.

Координатам (x, y, z) и (x', y', z') соответствуют сферические координаты (r, θ, φ) и (r', θ', φ'). Ясно, что $r=r'$.

Нас будет интересовать вопрос о коэффициентах разложения сферической гармоники $Y_{lm}(\theta, \varphi)$, определяемой равенством (3.3), в сумму следующего вида:

$$Y_{lm}(\theta,\varphi)=\sum_{\sigma=-l}^{l} D_l^{m\sigma}(\xi)\,Y_{l\sigma}(\theta',\varphi'). \tag{9.1}$$

Напомним, что гармоника $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ нормирована условием

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} Y_{lm}^2(\theta,\varphi)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=1.$$

Декартовы координаты (x, y, z) и (x', y', z') связаны между собой следующей системой равенств:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = H \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}, \quad H = \begin{bmatrix} l_1 & m_1 & n_1 \\ l_2 & m_2 & n_2 \\ l_3 & m_3 & n_3 \end{bmatrix}. \tag{9.2}$$

Как известно [18], коэффициенты матрицы вращения H следующим образом зависят от компонент вектора ξ:

$$\begin{gathered} l_1 = \frac{\xi_3}{|\xi|} + \frac{\xi_2}{\xi_1^2 + \xi_2^2}\left(1 - \frac{\xi_3}{|\xi|}\right), \\ l_2 = -\frac{\xi_1 \xi_2}{\xi_1^2 + \xi_2^2}\left(1 - \frac{\xi_3}{|\xi|}\right); \quad l_3 = -\frac{\xi_1}{|\xi|}, \\ m_1 = l_2; \quad m_2 = \frac{\xi_3}{|\xi|} + \frac{\xi_1^2}{\xi_1^2 + \xi_2^2}\left(1 - \frac{\xi_3}{|\xi|}\right), \\ m_3 = -\frac{\xi_2}{|\xi|}; \quad n_1 = \frac{\xi_1}{|\xi|}, \quad n_2 = \frac{\xi_2}{|\xi|}, \quad n_3 = \frac{\xi_3}{|\xi|}. \end{gathered} \tag{9.3}$$

Перейдем к явному определению коэффициентов в (9.1) через компоненты вектора ξ. При $l = 0$ имеем, очевидно:

$$D_0^{0,0}(\xi) = 1. \tag{9.4}$$

Далее, пусть $l = 1$ и $m = 0$, тогда имеет место равенство:

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = n_2 Y_{1,-1}(\theta', \varphi') + n_3 Y_{10}(\theta', \varphi') + n_1 Y_{1,1}(\theta', \varphi').$$

Таким образом, справедливы следующие соотношения:

$$D_1^{0,-1}(\xi) = n_2, \quad D_1^{0,0}(\xi) = n_3, \quad D_1^{0,1}(\xi) = n_1. \tag{9.5}$$

Аналогично рассматриваются случаи $l = 1$, $m = \pm 1$. При этом получаются следующие равенства:

$$\begin{gathered} D_1^{1,-1}(\xi) = l_2, \quad D_1^{1,0}(\xi) = l_3, \quad D_1^{1,1}(\xi) = l_1, \\ D_1^{-1,-1}(\xi) = m_2, \quad D_1^{-1,0}(\xi) = m_3, \quad D_1^{-1,1}(\xi) = m_1. \end{gathered} \tag{9.6}$$

При $l \geqslant 2$ для вычисления коэффициентов разложения (9.1) удобно использовать какое-нибудь рекуррентное соотношение, связывающее значение сферической гармоники при данном l со значениями гармоник при $l - 1$ и $l - 2$. В качестве начальных данных рекуррентного процесса следует использовать равенства (9.4)—(9.6).

§ 10. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ДВУХ РАЗНОЦЕНТРОВЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Как отмечалось в § 8, для вычисления гамильтониана системы (2.5) необходимо уметь вычислять интегралы следующего вида:

$$FL_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = \int a_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)\, a_2(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2 + A\alpha)\, e^{iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{10.1}$$

Здесь $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ — заданные вещественные векторы; $\mathbf{n}$, α целочисленны; матрицы A, B связаны соотношением (1.6). Сомножители $a_1(\mathbf{r})$, $a_2(\mathbf{r})$ под интегралом имеют вид, аналогичный (3.1), т. е.

$$a_j(\mathbf{r}) = r^{n_j - 1} e^{-\alpha_j r} Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi), \quad j = 1, 2.$$

Сферическая гармоника $Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi)$ определена равенством (3.3).

Цель настоящего параграфа — получение формулы для интеграла (10.1), удобной для организации расчетов. Преобразование интеграла (10.1) начнем с переноса начала координат в середину вектора $(A\alpha - \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$. Сделав замену переменных $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - 0.5(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - A\alpha)$, получим

$$FL_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = e^{iB\mathbf{n}\cdot\frac{1}{2}(\mathbf{r}_1+\mathbf{r}_2)}(-1)^{\mathbf{n}\cdot\alpha}L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}], \tag{10.2}$$

где

$$L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}] = \int a_1\left(\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) a_2\left(\mathbf{r} + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) e^{iB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{10.3}$$

Здесь $\mathbf{r}_0 = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. При выводе равенства (10.2) использовано очевидное соотношение

$$\frac{1}{2}B\mathbf{n}\cdot A\alpha = \frac{1}{2}A^*B\mathbf{n}\cdot\alpha = \pi\mathbf{n}\cdot\alpha.$$

Из равенства (10.2) следует, в частности, что

$$FL_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = FL_{21}^{-\alpha}[\mathbf{n}; \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1]. \tag{10.4}$$

Займемся теперь преобразованием интеграла (10.3). Поворотом системы координат вокруг оси $(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\times e_3$ на угол θ_*, где

$$\cos\theta_* = \frac{1}{c}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\cdot e_3, \quad c = |\mathbf{r}_0 + A\alpha|,$$

добьемся совпадения векторов $\frac{1}{c}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)$ и e_3'. Иными словами, сделаем замену переменных $\mathbf{r} = H_1^*\cdot\mathbf{r}'$, где H_1 — соответствующая матрица вращения. Тогда равенство (10.3) можно переписать в следующем виде:

$$L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}] = \int a_1\left(H_1^*\mathbf{r}' - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) a_2\left(H_1^*\mathbf{r}' + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) e^{iH_1B\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}'}\, d\mathbf{r}'.$$

Поворачивая новую систему координат вокруг оси e_3' таким образом, чтобы проекция вектора $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3) = H_1B\mathbf{n}$ на плоскость $z' = 0$ перешла бы в вектор, параллельный положительному направлению оси y', получим

$$L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}] = \int a_1\left(H^*\mathbf{r} - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) a_2\left(H^*\mathbf{r}'' + \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right) e^{iHB\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}''}\, d\mathbf{r}''.$$

Здесь $\mathbf{r}'' = H_2\mathbf{r}'$, H_2 — соответствующая матрица вращения, $H = H_2H_1$. Вектор $\xi' = HB\mathbf{n}$ имеет вид: $\xi = \left(0, (\xi_1^2 + \xi_2^2)^{1/2}, \xi_3\right)$. Кроме того, имеют место следующие равенства:

$$\left|H^*\mathbf{r} \pm \frac{1}{2}(\mathbf{r}_0 + A\alpha)\right|^2 = \left|\mathbf{r} \pm \frac{c}{2}e_3''\right|^2,$$

$$Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi) = \sum_{\sigma=-l_j}^{l_j} D_{l_j}^{m_j\sigma} Y_{l_j\sigma}(\theta_1, \varphi_1).$$

Во втором из них коэффициенты $D_{l_j}^{m_j\sigma}$ однозначно определяются угловыми координатами (θ_*, φ_*) вектора $(\mathbf{r}_0 + A\alpha)$, а координаты (r, θ_1, φ_1) — сферические в системе $\mathbf{r}''$. Способ вычисления коэффициентов $D_l^{m\sigma}$ рассмотрен в § 9.

Величину $L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}]$ можно теперь представить следующим образом:

$$L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}] = \sum_{\sigma_1=-l_1}^{l_1}\sum_{\sigma_2=-l_2}^{l_2} D_{l_1}^{m_1\sigma_1} D_{l_2}^{m_2\sigma_2} I_{12}(\sigma_1, \sigma_2). \tag{10.5}$$

Здесь через $I_{12}(\sigma_1, \sigma_2)$ обозначен интеграл

$$I_{12}(\sigma_1, \sigma_2) = \int r_1^{n_1-1} r_2^{n_2-1} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} Y_{l_1\sigma_1}(\theta_1, \varphi_1)\, Y_{l_2\sigma_2}(\theta_2, \varphi_2)\, e^{i\left(y\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}+z\xi_3\right)} d\mathbf{r}. \tag{10.6}$$

В последнем равенстве использованы обозначения:

$$r_1 = \left|\mathbf{r} - \frac{c}{2} e_3''\right|, \quad r_2 = \left|\mathbf{r} + \frac{c}{2} e_3''\right|,$$

(θ_1, φ_1) — угловая часть сферических координат с центром в точке $ce_3''/2$; (θ_2, φ_2) — угловая часть сферических координат с центром в точке $-ce_3''/2$.

Перейдем от вещественных сферических гармоник $Y_{l\sigma}(\theta, \varphi)$ к комплексным $\widetilde{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$, определенным равенствам (3.17). Из равенств (3.18) и (10.6) следует, что

$$I_{12}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{4}(\operatorname{sign}\sigma_1 \operatorname{sign}\sigma_2)^{3/2} \times \{\widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2) + \operatorname{sign}\sigma_2 \times \widetilde{I}_{12}(\sigma_1, -\sigma_2) + \\ + \operatorname{sign}\sigma_1 \times \widetilde{I}_{12}(-\sigma_1, \sigma_2) + \operatorname{sign}\sigma_1 \times \operatorname{sign}\sigma_2 \times \widetilde{I}_{12}(-\sigma_1, -\sigma_2)\}. \tag{10.7}$$

Интеграл $\widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2)$ определен формулой, аналогичной равенству (10.6):

$$\widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2) = \int r_1^{n_1-1} r_2^{n_2-1} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2} \times \widetilde{Y}_{l_1\sigma_1}(\theta_1, \varphi_1) \times \widetilde{Y}_{l_2\sigma_2}(\theta_2, \varphi_2) \times \\ \times e^{i\left(y\sqrt{\xi_1^2+\xi_2^2}+z\xi_3\right)} d\mathbf{r}. \tag{10.8}$$

Далее до конца этого параграфа мы будем заниматься преобразованием к более простому виду интеграла $\widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2)$ при фиксированных σ_1 и σ_2, в связи с чем аргументы σ_1, σ_2 в обозначении будем опускать.

Перейдем в формуле (10.8) к сфероидальным координатам (ξ, η, φ), которые связаны с декартовыми координатами (x, y, z) следующими соотношениями:

$$x = \frac{c}{2}[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos\varphi = \rho\cos\varphi,$$

$$y = \frac{c}{2}[(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin\varphi = \rho\sin\varphi,$$

$$z = \frac{c}{2}\xi\eta.$$

При этом $1 \leqslant \xi < \infty$, $-1 \leqslant \eta \leqslant 1$, $0 \leqslant \varphi < 2\pi$. Кроме того, имеют место равенства: $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$,

$$d\mathbf{r} = \left(\frac{c}{2}\right)^3 (\xi^2 - \eta^2)\, d\xi\, d\eta\, d\varphi; \quad r_1 = \frac{c}{2}(\xi + \eta), \quad r_2 = \frac{c}{2}(\xi - \eta).$$

Согласно определению имеем

$$\widetilde{Y}_{l_j\sigma_j}(\theta_j, \varphi) = A_{l_j}^{|\sigma_j|} e^{i\sigma_j\varphi} (\sin\theta_j)^{|\sigma_j|} \sum_{k_j=0}^{l_j-|\sigma_j|} a_{k_j}^{(j)}(|\sigma_j|) \cos^{k_j}\theta_j.$$

Поэтому равенство (10.8) эквивалентно следующему:

$$\widetilde{I}_{12} = A_{l_1}^{|\sigma_1|} A_{l_2}^{|\sigma_2|} \int_{-1}^{1}\int_{1}^{\infty} (\xi + \eta)^{n_1} (\xi - \eta)^{n_2} e^{-\frac{cs_1}{2} - \frac{cs_2}{2}\eta} \times \left(\frac{c}{2}\right)^{n_1+n_2+1} \times \\ \times \sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|} a_{k_1}^{(1)} \cos^{k_1}\theta_1 \times \sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|} a_{k_2}^{(2)} \cos^{k_2}\theta_2 \times \sin^{|\sigma_1|}\theta_1 \sin^{|\sigma_2|}\theta_2 \times \\ \times \int_0^{2\pi} e^{i\xi_3 c\xi\eta/2 + i\left(\xi_1^2+\xi_2^2\right)^{1/2}\rho\sin\varphi} \times e^{i(\sigma_1+\sigma_2)\varphi}\, d\varphi\, d\xi\, d\eta. \tag{10.9}$$

Здесь $s_1=\alpha_1+\alpha_2$, $s_2=\alpha_1-\alpha_2$, $\xi=(\xi_1, \xi_2, \xi_3)=H_1B\mathbf{n}$. Далее будем использовать также следующие обозначения:

$$\mu_1=\frac{cs_1}{2};\ \mu_2=\frac{cs_2}{2};\ \mu_3=\frac{c\xi_3}{2};\ \mu=\mu_1-i\mu_3\eta;$$

$$b_1=\frac{c}{2}\left(\xi_1^2+\xi_2^2\right)^{1/2};\ b=b_1\left(1-\eta^2\right)^{1/2}.$$

Ясно, что $\left(\xi_1^2+\xi_2^2\right)\rho\sin\varphi=b\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\sin\varphi$. Внутренний интеграл по φ в равенстве (10.9) преобразуем таким образом:

$$\int_0^{2\pi} e^{i[b(\xi^2-1)^{1/2}\sin\varphi+(\sigma_1+\sigma_2)\varphi]}\,d\varphi=\int_{-\pi}^{\pi} e^{i[b(\xi^2-1)^{1/2}\sin\varphi-(\sigma_1+\sigma_2)\varphi]}\,d\varphi\,(-1)^{\sigma_1+\sigma_2}=$$

$$=2\pi(-1)^{\sigma_1+\sigma_2}J_\sigma\left(b\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\right).$$

Здесь мы воспользовались известной формулой Бесселя [19]; $J_\sigma(\cdot)$ — функция Бесселя первого рода степени $\sigma=\sigma_1+\sigma_2$.

Равенство (10.9) можно записать теперь так:

$$\widetilde{I}_{12}=2\pi(-1)^\sigma\left(\frac{c}{2}\right)^{n_1+n_2+1}A_{l_1}^{|\sigma_1|}A_{l_2}^{|\sigma_2|}\int_{-1}^{1}\int_{1}^{\infty}(\xi+\eta)^{n_1}(\xi-\eta)^{n_2}\times$$

$$\times e^{-\mu_1\xi-\mu_2\eta}\sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|}a_{k_1}^{(1)}\cos^{k_1}\theta_1\sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|}a_{k_2}^{(2)}\cos^{k_2}\theta_2\times\sin^{|\sigma_1|}\theta_1\times\sin^{|\sigma_2|}\theta_2\times e^{i\mu_3\xi\eta}\times$$

$$\times J_\sigma\left(b_1\left(1-\eta^2\right)^{1/2}\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\right)d\xi\,d\eta. \qquad (10.10)$$

Выразим функции $\cos\theta_j$ и $\sin\theta_j$ в этом интеграле через ξ, η. Легко заметить, что

$$\cos\theta_1=\frac{z-c/2}{r_1}=\frac{\xi\eta-1}{\xi+\eta};\ \cos\theta_2=\frac{z+c/2}{r_2}=\frac{\xi\eta+1}{\xi-\eta};$$

$$\sin\theta_1=\rho/r_1=\frac{\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\left(1-\eta^2\right)^{1/2}}{\xi+\eta};\ \sin\theta_2=\rho/r_2=\frac{\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\left(1-\eta^2\right)^{1/2}}{\xi-\eta}.$$

Подставив эти равенства в (10.10) и пользуясь при этом известным соотношением

$$J_\sigma(z)=(\operatorname{sign}\sigma)^{|\sigma|}J_{|\sigma|}(z),\quad \sigma\neq0,$$

получим

$$\widetilde{I}_{12}=2\pi A_{l_1}^{|\sigma_1|}A_{l_2}^{|\sigma_2|}(-1)^{|\sigma_1|+|\sigma_2|}\left(\frac{c}{2}\right)^{|\mathbf{n}|+1}(\operatorname{sign}\sigma)^{|\sigma|}\times\sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|}\sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|}a_{k_1}^{(1)}a_{k_2}^{(2)}\times$$

$$\times\int_{-1}^{1}\int_{1}^{\infty}(\xi+\eta)^{n_1-k_1-|\sigma_1|}\times(\xi-\eta)^{n_2-k_2-|\sigma_2|}\times(\xi\eta-1)^{k_1}(\xi\eta+1)^{k_2}\times$$

$$\times\left(\xi^2-1\right)^{\frac{|\sigma_1|+|\sigma_2|}{2}}\times\left(1-\eta^2\right)^{\frac{|\sigma_1|+|\sigma_2|}{2}}e^{-(\mu_1-i\eta\mu_3)\xi-\mu_2\eta}\times$$

$$J_{|\sigma|}\left(b_1\left(1-\eta^2\right)^{1/2}\left(\xi^2-1\right)^{1/2}\right)d\xi\,d\eta. \qquad (10.11)$$

Напомним, что согласно условию $n_j-k_j-|\sigma_j|\geqslant n_j-l_j\geqslant1$, $|\mathbf{n}|=n_1+n_2$. При любых натуральных d_1, d_2 имеет место равенство

$$(\xi\pm\eta)^{d_1}(\xi\eta\pm1)^{d_2}e^{-\mu_1\xi-\mu_2\eta+i\mu_3\xi\eta}=(-1)^{d_1+d_2}\left(\frac{d}{d\mu_1}\pm\frac{d}{d\mu_2}\right)^{d_1}\left(1\pm i\frac{d}{d\mu_3}\right)^{d_2}\times$$

$$\times e^{-\mu_1\xi-\mu_2\eta+i\mu_3\xi\eta}. \qquad (10.12)$$

Известно, что функция Бесселя $J_{|\sigma|}(\cdot)$ удовлетворяет следующему рекуррентному соотношению:

$$w^{|\sigma|+2\alpha} J_{|\sigma|}(\varepsilon w) = \varepsilon^{-|\sigma|} \left(\frac{d}{\varepsilon\, d\varepsilon}\right)^{\alpha} \left[(\varepsilon w)^{|\sigma|+\alpha} J_{|\sigma|+\alpha}(\varepsilon w)\right]. \qquad (10.13)$$

Несложно убедиться, что при любых целых σ_1, σ_2 число $\alpha = (|\sigma_1| + |\sigma_2| - |\sigma_1 + \sigma_2|)/2$ также целое и неотрицательное. Пользуясь при $w = (1-\eta^2)^{1/2}(\xi^2-1)^{1/2}$ и $\varepsilon = b_1$ соотношением (10.13) и учитывая равенство $|\sigma| + 2\alpha = |\sigma_1| + |\sigma_2|$, а также формулу (10.12), перепишем (10.11) в следующем виде:

$$\tilde{I}_{12} = (-1)^{|n|} 2\pi A_{l_1}^{|\sigma_1|} A_{l_2}^{|\sigma_2|} \left(\frac{c}{2}\right)^{|n|+1} (\operatorname{sign}\sigma)^{|\sigma|} b_1^{-|\sigma|} \times \left(\frac{d}{b_1\, db_1}\right)^{\alpha} \times$$

$$\times \left[\sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|} \sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|} a_{k_1}^{(1)} a_{k_2}^{(2)} b_1^{|\sigma|+\alpha} \left(\frac{d}{d\mu_1} + \frac{d}{d\mu_2}\right)^{n_1-k_1-|\sigma_1|} \times \left(\frac{d}{d\mu_1} - \frac{d}{d\mu_2}\right)^{n_2-k_2-|\sigma_2|} \times \right.$$

$$\left. \times \left(1 + i\frac{d}{d\mu_3}\right)^{k_1} \left(1 - i\frac{d}{d\mu_3}\right)^{k_2} \times b_1^{|\sigma|+\alpha} I(\mu_1, \mu_2, \mu_3, b_1, |\sigma| + \alpha) \right], \qquad (10.14)$$

где через $I(\mu_1, \mu_2, \mu_3, b_1, |\sigma| + \alpha)$ обозначен повторный интеграл

$$\int_{-1}^{1} (1-\eta^2)^{\frac{|\sigma|+\alpha}{2}} e^{-\mu_2\eta} \int_{1}^{\infty} (\xi^2-1)^{\frac{|\sigma|+\alpha}{2}} e^{-(\mu_1 - i\mu_3\eta)\xi} \times$$

$$\times J_{|\sigma|+\alpha}\left(b_1 (1-\eta^2)^{1/2} (\xi^2-1)^{1/2}\right) d\xi\, d\eta. \qquad (10.15)$$

Перейдем в равенстве (10.14) от переменных μ_1, μ_2, μ_3 к переменным α_1, α_2, ξ_3. Имеем согласно определению:

$$\frac{d}{d\mu_1} + \frac{d}{d\mu_2} = \frac{2}{c}\frac{\partial}{\partial\alpha_1}; \quad \frac{d}{d\mu_1} - \frac{d}{d\mu_2} = \frac{2}{c}\frac{\partial}{\partial\alpha_2}.$$

Поэтому

$$\sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|} \sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|} a_{k_1}^{(1)} a_{k_2}^{(2)} \left(\frac{d}{d\mu_1} + \frac{d}{d\mu_2}\right)^{n_1-k_1-|\sigma_1|} \left(\frac{d}{d\mu_1} - \frac{d}{d\mu_2}\right)^{n_2-k_2-|\sigma_2|} \times$$

$$\times \left(1 + i\frac{d}{d\mu_3}\right)^{k_1} \left(1 - i\frac{d}{d\mu_3}\right)^{k_2} = Q_1\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) Q_2\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_2}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right), \qquad (10.16)$$

где

$$Q_j\left(\frac{\partial}{\partial\alpha}, \frac{\partial}{\partial\xi}\right) = \sum_{k_j=0}^{l_j-|\sigma_j|} a_k^{(j)} \left(\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^{n_j=k_j-|\sigma_j|} \left(\frac{c}{2} \pm i\frac{\partial}{\partial\xi_3}\right)^{k_j}, \qquad (10.17)$$

причем знак плюс справа выбирается при $j=1$, а при $j=2$ следует выбирать знак минус.

Далее, запишем в переменных α_1, α_2, ξ_3 и $\rho = (\xi_1^2 + \xi_2^2)^{1/2}$ интеграл $I(\mu_1, \mu_2, \mu_3, b_1, |\sigma|)$. Для этого сначала упростим его представление (10.15). Во внутреннем интеграле по ξ сделаем замену:

$$\xi = (1+t^2)^{1/2}, \quad \text{т. е.} \quad t = (\xi^2-1)^{1/2}.$$

Учитывая, что $d\xi = t/(1+t^2)^{1/2} dt$ и используя обозначение $\mu = \mu_1 - i\mu_3\eta$, получим

$$\int_{1}^{\infty} (\xi^2-1)^{\frac{|\sigma|+\alpha}{2}} e^{-\mu\xi} J_{|\sigma|+\alpha}\left(b(\xi^2-1)^{1/2}\right) d\xi = \frac{1}{b_1^{1/2}} \int_{0}^{\infty} t^{|\sigma|+\alpha+1/2} e^{-\mu(1+t^2)^{1/2}} \times$$

$$\times J_{|\sigma|+\alpha}(bt) \frac{(bt)^{1/2}}{(1+t^2)^{1/2}} dt. \qquad (10.18)$$

Интеграл (10.18) является табличным [17], и последнее равенство можно продолжить следующим образом:

$$\int\limits_1^\infty (\xi^2-1)^{\frac{|\sigma|+\alpha}{2}} e^{-\mu\xi} J_{|\sigma|+\alpha}\left(b(\xi^2-1)^{1/2}\right) d\xi =$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{b^{|\sigma|+\alpha}}{(\mu^2+b^2)^{(|\sigma|+\alpha)/2+1/4}} K_{|\sigma|+\alpha+1/2}\left[(\mu^2+b^2)^{1/2}\right]. \qquad (10.19)$$

Здесь $K_{|\sigma|+\alpha+1/2}(z)$ — цилиндрическая функция Макдональда степени $|\sigma|+\alpha+1/2$. Из (10.15) и (10.19) следует, что

$$I(\mu_1, \mu_2, \mu_3, b_1, |\sigma|+\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} b_1^{|\sigma|+\alpha} \int\limits_{-1}^{1} e^{-\mu_2\eta} \times$$

$$\times \frac{(1-\eta^2)^{|\sigma|+\alpha}}{\left[(\mu_1-i\mu_3\eta)^2+b_1^2(1-\eta^2)\right]^{\frac{|\sigma|+\alpha}{2}+\frac{1}{4}}} K_{|\sigma|+\alpha+1/2}\left(\left[(\mu_1-i\mu_3\eta)^2+b_1^2(1-\eta^2)\right]^{1/2}\right). \qquad (10.20)$$

Введем обозначение:

$$Y(\alpha_1, \alpha_2, \xi_3, \rho, \beta, \gamma) = \int\limits_{-1}^{1} e^{(\alpha_2-\alpha_1)\eta} \frac{(1-\eta^2)^\beta}{\left[(\alpha_1+\alpha_2-i\xi_3)^2+\rho^2(1-\eta^2)\right]^{\beta/2+1/4}} \times$$

$$\times K_{\gamma+1/2}\left[\{(\alpha_1+\alpha_2-i\xi_3\eta)^2+\rho^2(1-\eta^2)\}^{1/2}\right] d\eta. \qquad (10.21)$$

Тогда равенство (10.20) можно переписать в следующем виде:

$$I(\mu_1, \mu_2, \mu_3, b_1, |\sigma|+\alpha) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{c}{2}\right)^{|\sigma|+\alpha} \rho^{|\sigma|+\alpha} Y\left(\frac{c\alpha_1}{2}, \frac{c\alpha_2}{2}, \frac{c\xi_3}{2}, \frac{c\rho}{2}, |\sigma|+\alpha, |\sigma|+\alpha\right). \qquad (10.22)$$

Здесь $\rho = (\xi_1^2+\xi_2^2)^{1/2}$.

Вернемся теперь к равенству (10.14) и, воспользовавшись представлениями (10.16) и (10.22), получим

$$\tilde{I}_{12} = (-1)^{|n|} (\operatorname{sign}\sigma)^{|\sigma|} (2\pi) A_{l_1}^{|\sigma_1|} A_{l_2}^{|\sigma_2|} (c/2)^{2(|\sigma|+\alpha)+1} \frac{1}{\rho^{|\sigma|}} \left(\frac{d}{\rho d\rho}\right)^\alpha \times$$

$$\times\left\{\rho^{2(|\sigma|+\alpha)} Q_1\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) Q_2\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_2}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, Y\left(\frac{c\alpha_1}{2}, \frac{c\alpha_2}{2}, \frac{c\xi_3}{2}, \frac{c\rho}{2}, |\sigma|+\alpha, |\sigma|+\alpha\right)\right\}. \qquad (10.23)$$

Напомним, что $\alpha = (|\sigma_1|+|\sigma_2|-|\sigma|)/2 \geqslant 0$, $\sigma = \sigma_1+\sigma_2$.

Как следует из определения оператора Q_1, Q_2, их суперпозицию можно представить так:

$$Q_1\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) Q_2\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_2}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) = \sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|} a_{k_1}^{(1)} (c/2)^{k_1} \sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|} a_{k_2}^{(2)} (c/2)^{k_2} \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{k_1+k_2} a(m, k_1, k_2) \frac{\partial^{n_1+n_2-|\sigma_1|-|\sigma_2|-k_1-k_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1-k_1-|\sigma_1|}\partial\alpha_2^{n_2-k_2-|\sigma_2|}\partial(i\mu_3)^m} (\cdot), \qquad (10.24)$$

где

$$a(m, k_1, k_2) = \sum_{j=\max(0,m-k_2)}^{\min(m,k_1)} (-1)^j \frac{k_1!k_2!}{j!(k_1-j)!(m-j)!(k_2-m+j)!}. \qquad (10.25)$$

Объединив формулы (10.5) — (10.8), (10.23) в одну, получим искомое аналитическое представление функции $L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}]$, определяемой равенством (10.3).

Таким образом, вычисление исходного трехмерного интеграла (10.1), зависящего от семнадцати параметров, сведено аналитическими преобразованиями к вычислению некоторого дифференциального выражения от одномерного шестипараметрического интеграла.

Отметим еще, что при $\alpha_1=\alpha_2=0$ подынтегральная функция в $Y(\cdot)$ имеет на отрезке интегрирования две особые точки типа полюса высокого порядка. Поэтому интеграл при этих α_1, α_2 расходится.

Выделим два частных случая полученного представления. Во-первых, если $c>0$ и $\xi_1=\xi_2=\xi_3=0$, то итоговая формула задает двуцентровый интеграл

$$\int a_1(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\,a_2(\mathbf{r}-\mathbf{r}_2)\,d\mathbf{r},$$

используемый в § 5 для вычисления нормировочных множителей A_{kl}^{α} в представлении зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$. Во-вторых, устремляя к нулю параметр c, получим в пределе выражение для преобразования Фурье произведения двух одноцентровых атомных орбиталей. Отметим, что другой способ вычисления этого преобразования рассмотрен в § 3.

§ 11. ЧИСЛЕННЫЙ АЛГОРИТМ ОТЫСКАНИЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ФУРЬЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ДВУХ РАЗНОЦЕНТРОВЫХ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В этом параграфе подробно рассматривается вопрос о том, как можно вычислить правую часть формулы (10.24).

Как известно, функция Макдональда, входящая в правую часть равенства (10.21), удовлетворяет следующим рекуррентным соотношениям:

$$K_{\frac{1}{2}}(z)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{z^{1/2}}\,e^{-z},\quad K_{-\frac{1}{2}}(z)=K_{\frac{1}{2}}(z),$$
$$K_{|\sigma|+1+1/2}(z)=K_{|\sigma|-1/2}(z)+\frac{2|\sigma|+1}{z}K_{|\sigma|+1/2}(z). \tag{11.1}$$

Отсюда, в частности, следует, что при любом $|\sigma|\geqslant 0$ имеет место равенство

$$K_{|\sigma|+1/2}(z)=e^{-z}\,\frac{1}{z^{1/2}}\,p_{|\sigma|}\left(\frac{1}{z}\right), \tag{11.2}$$

где $p_{|\sigma|}(w)$ — полином степени $|\sigma|$:

$$p_{|\sigma|}(w)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\left(p_0^{|\sigma|}+p_1^{|\sigma|}w+\ldots+p_{|\sigma|}^{|\sigma|}w^{|\sigma|}\right). \tag{11.3}$$

Несложно убедиться в том, что имеют место соотношения:

$$p_0(w)=\sqrt{\pi/2},\quad p_1(w)=\sqrt{\pi/2}\,(1+w),$$
$$p_{|\sigma|+1}(w)=(2|\sigma|+1)\,w\,p_{|\sigma|}(w)+p_{|\sigma|-1}(w),\quad |\sigma|\geqslant 1.$$

В частности, $p_0^{|\sigma|+1}=1$; $p_{|\sigma|+1}^{|\sigma|+1}=\frac{1}{2^{2|\sigma|}}\,\frac{(2|\sigma|+1)!}{|\sigma|!}$. Приведем еще несколько первых значений полинома $p_{|\sigma|}(w)$:

$$p_2(w)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(1+3w+3w^2);$$
$$p_3(w)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(1+6w+15w^2+15w^3);$$
$$p_4(w)=\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,(1+10w+45w^2+105w^3+105w^4).$$

Подставив теперь представление (11.2) в (10.21), а получившийся результат — в (10.23), видим, что задача вычисления функции $L_{12}^{\alpha}[\mathbf{n}]$ сводится к отысканию некоторого дифференциального выражения от линейной комбинации интегралов следующего вида:

$$\int_{-1}^{1} e^{-\mu_2\eta} \frac{(1-\eta^2)^{|\sigma|}}{\left[(\mu_1 - i\mu_3\eta)^2 + b_1^2(1-\eta^2)\right]^{\gamma/2}} e^{-\left[(\mu_1-i\mu_3\eta)^2+b_1^2(1-\eta^2)\right]^{1/2}} d\eta. \quad (11.4)$$

Параметр γ здесь изменяется от $|\sigma|+1$ до $2|\sigma|+1$, а параметр $|\sigma|$ — от 0 до l_1+l_2. Всего таких интегралов $(l_1+l_2+1)(l_1+l_2+2)/2$.

Как следует из формулы (10.24), от интеграла (11.4) требуется взять следующий дифференциальный оператор:

$$Q_1\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_1}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) Q_2\left(\frac{\partial}{\partial\alpha_2}, \frac{\partial}{\partial\xi_3}\right) \frac{1}{\rho^{|\sigma|}} \left(\frac{d}{\rho d\rho}\right)^{\alpha} \{\rho^{2(|\sigma|+\alpha)}\}. \quad (11.5)$$

Дифференцирование по ρ внесем под знак интеграла. Введем обозначения:

$$g(\mu_2, \eta) = e^{-\mu_2\eta}; \quad h(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta) = \left[(\mu_1 - i\mu_3\eta)^2 + \left(\frac{c\rho}{2}\right)^2 (1-\eta^2)\right]^{\frac{1}{2}},$$
$$f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta) = \frac{1}{\rho^{|\sigma|}} \left(\frac{d}{\rho d\rho}\right)^{\alpha} \left\{\rho^{2(|\sigma|+\alpha)} \frac{1}{h^{\gamma}} e^{-h(\mu_1,\mu_3,\rho^2,\eta)}\right\}. \quad (11.6)$$

Тогда результат операции (11.5) над интегралом (11.4) запишем следующим образом:

$$Q_1 Q_2 \int_{-1}^{1} (1-\eta^2)^{|\sigma|} g(\mu_2, \eta) f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)\, d\eta. \quad (11.7)$$

Из равенства (10.24) следует, что выражение (11.7) представляет собой линейную комбинацию интегралов вида:

$$\int_{-1}^{1} (1-\eta^2)^{|\sigma|} \frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m} [g(\mu_2, \eta) f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)]\, d\mu. \quad (11.8)$$

Чтобы найти приближенное значение интеграла (11.8) по какой-нибудь квадратурной формуле, нужно уметь вычислять значение подынтегральной функции в точке. Зафиксируем η и рассмотрим вопрос об отыскании смешанной производной

$$\frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m} [g(\mu_2, \eta) f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)].$$

Напомним, что параметры μ_1, μ_2 определены равенствами:

$$\mu_1 = \frac{c}{2}(\alpha_1 + \alpha_2), \quad \mu_2 = \frac{c}{2}(\alpha_1 - \alpha_2).$$

Воспользовавшись два раза формулой Лейбница, несложно получить для рассматриваемой производной следующее представление:

$$\frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m} [g f_{\alpha,\gamma}] = (-1)^{n_1} \left(\frac{c}{2}\right)^{n_1+n_2} g \sum_{k_1=0}^{n_1} \binom{n_1}{k_1} (-1)^{k_1} \eta^{n_1-k_1} \times$$
$$\times \sum_{k_2=0}^{n_2} \binom{n_2}{k_2} \eta^{n_2-k_2} \frac{\partial^{k_1+k_2+m}}{\partial\mu_1^{k_1+k_2}\partial(i\mu_3)^m} [f_{\alpha,\gamma}]. \quad (11.9)$$

Далее, функция $f_{\alpha,\gamma}$ зависит от аргумента h, т. е. $f_{\alpha,\gamma}=F(h)$, где h определена равенством (11.6). Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial(i\mu_3)}[f_{\alpha,\gamma}] = -\eta\frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{\alpha,\gamma}].$$

Подставляя это равенство в (11.9) и меняя порядок суммирования по k_1 и k_2, получим

$$\frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m}[g\cdot f_{\alpha,\gamma}] = (-1)^{n_1+m}\left(\frac{c}{2}\right)^{n_1+n_2} g \times$$

$$\times\, \eta^m \sum_{n=0}^{n_1+n_2} a(n, n_1, n_2)\,\eta^{n_1+n_2-n}\frac{\partial^{n+m}}{\partial\mu_1^{n+m}}[f_{\alpha,\gamma}]. \qquad (11.10)$$

Коэффициенты $a(n, n_1, n_2)$ определены ранее равенством (10.25). Таким образом, достаточно уметь вычислять производные по μ_1 произвольного порядка от функции $f_{\alpha,\gamma}$. Сведем эту задачу к более простой.

Согласно определению функция $f_{\alpha,\gamma}$ задается равенством (11.6). Взяв от обеих его частей производную по μ_1 порядка n и воспользовавшись при дифференцировании по переменной ρ^2 формулой Лейбница, получим

$$\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{\alpha,\gamma}] = \frac{1}{\rho^{|\sigma|}}\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\right)^{\alpha}[\rho^{2(|\sigma|+\alpha)}f_{0,\gamma}] =$$

$$= 2^{\alpha}\rho^{|\sigma|}\sum_{j=0}^{\alpha}\binom{\alpha}{j}\frac{(|\sigma|+\alpha)!}{(|\sigma|+j)!}\rho^{2j}\frac{\partial^{n+j}}{\partial\mu_1^n\partial^j(\rho^2)}[f_{0,\gamma}].$$

Правую часть этого равенства при фиксированном n легко вычислить, если известны значения смешанных производных $\frac{\partial^{n+j}}{\partial\mu_1^n\partial^j(\rho^2)}[f_{0,\gamma}]$ при j, изменяющемся от 0 до α. Найти их можно следующим образом.

Функция $f_{0,\beta}$ является при любом β функцией аргумента h, т. е. $f_{0,\beta}=F(h)$, где h определена равенством (11.6). При этом, как несложно убедиться, имеет место соотношение

$$\frac{\partial}{\partial(\rho^2)}[f_{0,\beta}] = \frac{1}{2}\left(\frac{c}{2}\right)^2(1-\eta^2)\frac{1}{\mu_1-i\mu_3\eta}\frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{0,\beta}]. \qquad (11.11)$$

Далее, при любом $\beta\geqslant 0$ справедливо рекуррентное соотношение

$$\frac{1}{\mu_1-i\mu_3\eta}\frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{0,\beta}] = -f_{0,\beta+1}-\beta f_{0,\beta+2}. \qquad (11.12)$$

В частности, при $\beta=\gamma$ и $j\geqslant 1$ получаем из (11.11), (11.12):

$$\frac{\partial^{n+j}}{\partial\mu_1^n\partial^j(\rho^2)}[f_{0,\gamma}] = -\frac{1}{2}\left(\frac{c}{2}\right)^2(1-\eta^2)\left\{\frac{\partial^{n+j-1}}{\partial\mu_1^n\partial^{j-1}(\rho^2)}[f_{0,\gamma+1}] + \right.$$

$$\left. +\,\gamma\frac{\partial^{n+j-1}}{\partial\mu_1^n\partial^{j-1}(\rho^2)}[f_{0,\gamma+2}]\right\}. \qquad (11.13)$$

Равенства (11.11)—(11.13) свели задачу к вычислению производных порядка n по μ_1 от функций $f_{0,\beta}$, где β принимает значения от нуля до $\gamma+2\alpha$.

Вычислить производную вида $\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,\gamma}]$ при $\gamma\geqslant 3$ или $\gamma=1$ можно, продифференцировав по μ_1 нужное число раз обе части равенства (11.12) и воспользовавшись в очередной раз формулой Лейбница. В результате получаем

$$\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,1}] = (-1)^{n+1}\sum_{k=0}^{n}\frac{n!}{k!}(-1)^k\frac{1}{(\mu_1-i\mu_3\eta)^{n+1-k}}\frac{\partial^{k+1}}{\partial\mu_1^{k+1}}[f_{0,0}], \tag{11.14}$$

$$\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,\gamma}] = -\frac{1}{\gamma-2}\left\{\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,\gamma-1}] + \right.$$

$$\left. + (-1)^{n+1}\sum_{k=0}^{n}\frac{n!}{k!}\frac{(-1)^k}{(\mu_1-i\mu_3\eta)^{n+1-k}}\frac{\partial^{k+1}}{\partial\mu_1^{k+1}}[f_{0,\gamma-2}]\right\}, \quad \gamma\geqslant 3.$$

Тем самым задача свелась к отысканию производных по μ_1 нужного порядка от функций $f_{2,0}$ и $f_{0,0}$.

Для вычисления $\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,2}]$ воспользуемся следующими рекуррентными соотношениями:

$$h^2 f_{0,2} = f_{0,0};\quad h^2 = (\mu_1 - i\mu_3\eta)^2 + \left(\frac{c\rho}{2}\right)^2(1-\eta^2);$$

$$h^2\frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{0,2}] + 2(\mu_1 - i\mu_3\eta)f_{0,2} = \frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{0,0}]; \tag{11.15}$$

$$h^2\frac{\partial^n}{\partial\mu_1}[f_{0,2}] + 2n(\mu_1 - i\mu_3\eta)\frac{\partial^{n-1}}{\partial\mu_1^{n-1}}[f_{0,2}] +$$

$$+ 2n(n+1)\frac{\partial^{n-2}}{\partial\mu_1^{n-2}}[f_{0,2}] = \frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,0}].$$

Наконец, разберемся с тем, как считать производную $\frac{\partial^n}{\partial\mu_1^n}[f_{0,0}]$. Согласно определению имеем

$$f_{0,0}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta) = e^{-h(\mu_1,\mu_3,\rho^2,\eta)}.$$

Поэтому
$$\frac{\partial}{\partial\mu_1}[f_{0,0}] = -\frac{\partial}{\partial\mu_1}[h]\cdot f_{0,0},$$

$$\frac{\partial^{(k+1)}}{\partial\mu_1^{k+1}}[f_{0,0}] = -\sum_{n=0}^{k}\binom{k}{n}\frac{\partial^{(n+1)}}{\partial\mu_1^{(n+1)}}[h]\frac{\partial^{(k-n)}}{\partial\mu_1^{(k-n)}}[f_{0,0}]. \tag{11.16}$$

Пользуясь равенствами (11.16), можно найти численное значение производной по μ_1 от функции $f_{0,0}$ любого порядка, если дополнительно известны производные по μ_1 от функции h. Их можно вычислить, воспользовавшись следующими рекуррентными соотношениями:

$$\frac{\partial h}{\partial\mu_1}\cdot h = \mu_1 - i\mu_3\eta,\quad \frac{\partial^2 h}{\partial\mu_1^2} = \left[1-\left(\frac{\partial h}{\partial\mu_1}\right)^2\right]\Big/h,$$

$$\frac{\partial^{(k+1)}}{\partial\mu_1^{k+1}}[h] = -\frac{1}{h}\sum_{n=0}^{k-1}\binom{k}{n}\frac{\partial^{(n+1)}}{\partial\mu_1^{n+1}}[h]\frac{\partial^{(k-n)}}{\partial\mu_1^{(k-n)}}[h],\quad k\geqslant 2. \tag{11.17}$$

Таким образом, алгоритм вычисления в фиксированной точке η значения подынтегральной функции из (11.8) задается серией формул (11.9)—(11.17). Пользуясь ими, можно организовать приближенное вычисление интеграла (11.8) по квадратурной формуле с узлами в нулях полинома Чебышева:

$$\int_{-1}^{1} (1-\eta^2)^{|\sigma|} \frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m} [g(\mu_2, \eta) f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)]\, d\eta \cong$$

$$\cong \frac{\pi}{n} \sum_{k=1}^{n} (1-t_k)^{|\sigma|+1/2} \frac{\partial^{n_1+n_2+m}}{\partial\alpha_1^{n_1}\partial\alpha_2^{n_2}\partial(i\mu_3)^m} [g(\mu_2, t_k) f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, t_k)]. \quad (11.18)$$

Здесь $t_k = \cos\pi(2k-1)/2n$, $k=1, \ldots, n$. Отметим еще, что при $\mu_3 \neq 0$ функции $h(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)$ и $f_{\alpha,\gamma}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)$ комплекснозначны.

В заключение перепишем равенство (10.23), используя введенные в этом параграфе обозначения (11.3) и (11.6). Имеем

$$\widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2) = (-1)^{|n|} (\operatorname{sign}\sigma)^{|\sigma|}\, 2\pi A_{l_1}^{|\sigma_1|} A_{l_2}^{|\sigma_2|} \left(\frac{c}{2}\right)^{2(|\sigma|+\alpha)+1} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{|\sigma|+\alpha} p_k^{|\sigma|+\alpha} \sum_{k_1=0}^{l_1-|\sigma_1|} \left(\frac{c}{2}\right)^{k_1} a_{k_1}^{(1)} \sum_{k_2=0}^{l_2-|\sigma_2|} \left(\frac{c}{2}\right)^{k_2} a_{k_2}^{(2)} \times$$

$$\times \sum_{m=0}^{k_1+k_2} a(m, k_1, k_2) \frac{\partial^{n_1+n_2-k_1-k_2-|\sigma_1|-|\sigma_2|+m}}{\partial\alpha_1^{n_1-k_1-|\sigma_1|}\partial\alpha_2^{n_2-k_2-|\sigma|}\partial(i\mu_3)^m} \times$$

$$\times \left\{ \int_{-1}^{1} (1-\eta^2)^{|\sigma|+\alpha} g(\mu_2, \eta) f_{\alpha,|\sigma|+\alpha+k+1}(\mu_1, \mu_3, \rho^2, \eta)\, d\eta \right\}. \quad (11.19)$$

Коэффициенты $a(m, k_1, k_2)$ определены ранее равенством (10.25).

Как следствие (11.19) и (10.7) отметим два соотношения:

$$\widetilde{I}_{12}(-\sigma_1, -\sigma_2) = (-1)^{|\sigma_1+\sigma_2|} \widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2), \quad (11.20)$$

$$I_{12}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{4} (\operatorname{sign}\sigma_1 \operatorname{sign}\sigma_2)^{3/2} \times \{[1 + (-1)^{|\sigma_1+\sigma_2|} \times$$

$$\times \operatorname{sign}(\sigma_1\sigma_2)]\, \widetilde{I}_{12}(\sigma_1, \sigma_2) + [\operatorname{sign}\sigma_2 + (-1)^{|\sigma_1+\sigma_2|} \operatorname{sign}\sigma_1]\, \widetilde{I}_{12}(\sigma_1, -\sigma_2)\}. \quad (11.21)$$

§ 12. СИСТЕМА СЕКУЛЯРНЫХ УРАВНЕНИЙ ПРИ ФИКСИРОВАННОМ ЗНАЧЕНИИ КВАЗИИМПУЛЬСА

Отыскание коэффициентов $c_j^n(\mathbf{k})$ разложения (5.2) волновой функции $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{n})$ в ряд по блоховским функциям сводится, как известно, к системе секулярных уравнений:

$$H(\mathbf{k})\mathbf{c}_n(\mathbf{k}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}) c_n(\mathbf{k}). \quad (12.1)$$

Здесь $\mathbf{c}_n(\mathbf{k}) = (c_1^n(\mathbf{k}), \ldots, c_N^n(\mathbf{k}))$, $H(\mathbf{k})$ — гамильтониан, а матрица $S(\mathbf{k})$ составлена из интегралов перекрывания. Как $H(\mathbf{k})$, так и $S(\mathbf{k})$ — матрицы размеров $N \times N$. Вектор $\mathbf{c}_n(\mathbf{k})$ нормирован условием

$$(S(\mathbf{k})\mathbf{c}_n(\mathbf{k}),\ \mathbf{c}_n(\mathbf{k})) = 1. \quad (12.2)$$

Матрицы $H(\mathbf{k})$, $S(\mathbf{k})$ самосопряженные, и, вообще говоря, комплекснозначные. Собственные числа $H(\mathbf{k})$, $S(\mathbf{k})$ вещественны. Кроме того, матрица $S(\mathbf{k})$ положительно определена и, значит, ее собственные числа положительны.

Системе (12.1) с комплексными $H(\mathbf{k})$ и $S(\mathbf{k})$ всегда соответствует вещественная система также с самосопряженными матрицами размеров $2N \times 2N$. Опишем соответствующую конструкцию. Для этого разложим $H(\mathbf{k})$, $S(\mathbf{k})$ и $\mathbf{c}_n(\mathbf{k})$ в сумму вещественной и мнимой частей:

$$H(\mathbf{k}) = H^{(1)} + iH^{(2)}, \quad S(\mathbf{k}) = S^{(1)} + iS^{(2)},$$
$$\mathbf{c}_n(\mathbf{k}) = \mathbf{c}^{(1)} + i\mathbf{c}^{(2)}. \tag{12.3}$$

Тогда система (12.1) эквивалентна следующей:

$$H_R \cdot \mathbf{c}_R = \varepsilon S_R \cdot \mathbf{c}_R, \tag{12.4}$$

где $\mathbf{c}_R = (\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)})$ и

$$H_R = \left[\begin{array}{c|c} H^{(1)} & -H^{(2)} \\ \hline H^{(2)} & H^{(1)} \end{array}\right], \quad S_R = \left[\begin{array}{c|c} S^{(1)} & -S^{(2)} \\ \hline S^{(2)} & S^{(1)} \end{array}\right]. \tag{12.5}$$

Как уже отмечалось, $H^*(\mathbf{k}) = H(\mathbf{k})$ и $S^*(\mathbf{k}) = S(\mathbf{k})$. Поэтому

$$\begin{gathered} H^{(1)*} = H^{(1)}; \quad H^{(2)*} = -H^{(2)}; \\ S^{(1)*} = S^{(1)}; \quad S^{(2)*} = -S^{(2)}. \end{gathered} \tag{12.6}$$

Таким образом, матрицы H_R и S_R системы (12.4) симметрические.

Если при данном $\varepsilon = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ существует нетривиальное решение $(\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)})$ системы (12.4), то и вектор $(-\mathbf{c}^{(2)}, \mathbf{c}^{(1)})$ также представляет собой нетривиальное решение этой системы. Эти два решения, очевидно, ортогональны друг другу. Отсюда, в частности, следует, что любое собственное число системы (12.4), по меньшей мере, двукратно.

Задача об отыскании тех значений ε, при которых система (12.4) имеет нетривиальное решение $(\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)})$, известным способом сводится к случаю, когда матрица S_R единичная. Опишем подробнее, как это можно сделать.

Учитывая, что матрица $S(\mathbf{k})$ самосопряженная, приведем ее к диагональному виду. Иными словами, найдем такую ортогональную матрицу T_1, что $S_R = T_1 S_g T_1^*$. Столбцы T_1 — нормированные собственные вектора $S_R(\mathbf{k})$. Диагональная матрица S_g имеет на диагонали собственные числа S_R.

Далее, образуем матрицу $H_1 = T_1^* H_R T_1$, тогда система (12.4) эквивалентна следующей:

$$H_1 \cdot \mathbf{c}_{(1)} = \varepsilon S_g \cdot \mathbf{c}_{(1)}, \tag{12.7}$$

где

$$\mathbf{c}_{(1)} = T_1^* \cdot \mathbf{c}, \quad \mathbf{c} = (\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)}).$$

Матрица H_1 системы (12.7) самосопряженная и вещественная.

В силу положительной определенности матрицы $S(\mathbf{k})$, а значит, и матрицы S_R, на диагонали в S_g стоят положительные числа. Поэтому можно извлечь из S_g квадратный корень. Обозначим его как $S_g^{1/2}$ и образуем матрицу $H_2 = S_g^{-1/2} H_1 S_g^{-1/2}$. Очевидно, что H_2 — вещественная и самосопряженная матрица. Система (12.7) при этом эквивалентна следующей:

$$H_2 \cdot \mathbf{c}_{(2)} = \varepsilon \mathbf{c}_{(2)}, \tag{12.8}$$

где $\mathbf{c}_{(2)} = S_g^{1/2} \mathbf{c}_{(1)}$. Нормировочное условие (12.2), которому удовлетворяет вектор $\mathbf{c}$, равносильна следующему условию на $\mathbf{c}_2$:

$$(\mathbf{c}_{(2)}, \mathbf{c}_{(2)}) = 1. \tag{12.9}$$

Таким образом, задача (12.4) сведена к отысканию собственных чисел и нормированных собственных векторов вещественной матрицы H_2.

Сделаем некоторые замечания о структуре используемых матриц. Пусть собственные числа $S_R(\mathbf{k})$, каждое из которых двукратно, разбиты на две одинаковые группы и при этом

$$S_g = \mathrm{diag}\,\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_N\}.$$

Тогда ортогональная матрица T_1 будет иметь ту же структуру, что и матрицы H_R и S_R, т. е.

$$T_1 = \left[\begin{array}{c|c} T^{(1)} & -T^{(2)} \\ \hline T^{(2)} & T^{(1)} \end{array}\right].$$

Здесь $T^{(1)}$, $T^{(2)}$ — квадратные матрицы размеров $N \times N$. Отсюда следует, в частности, что самосопряженные матрицы H_1 и H_2 имеют ту же структуру, что и H_R, т. е.

$$H_2 = \left[\begin{array}{c|c} H_2^{(1)} & -H_2^{(2)} \\ \hline H_2^{(2)} & H_2^{(1)} \end{array}\right].$$

Рассмотрим в заключение вопрос о структуре матриц H_R и S_R системы (12.4) в случае кристалла с одноатомной элементарной ячейкой. Предположим, что базис из N блоховских функций разбит на две непересекающиеся части, состоящие из N_1 и N_2 функций соответственно, $N = N_1 + N_2$. При этом атомная орбиталь, участвующая в блоховской функции $\chi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ с индексом j из отрезка $[1, N_1]$, имеет сомножителем сферическую гармонику $Y_{l_j m_j}(\theta, \varphi)$ с четным параметром l_j. Если же j принадлежит отрезку $[N_1 + 1, N]$, то соответствующий параметр l_j должен быть нечетным. Из равенств (4.2) и (3.11) следует, что матрицы S_1 и S_2 в разложении (12.3) имеют следующую структуру:

$$S_1 = \left[\begin{array}{c|c} S_1^{ee} & 0 \\ \hline 0 & S_1^{00} \end{array}\right], \quad S_2 = \left[\begin{array}{c|c} 0 & S_2^{e0} \\ \hline S_2^{0e} & 0 \end{array}\right]. \tag{12.10}$$

Матричные блоки здесь имеют размеры:

$$S_1^{ee} - N_1 \times N_1; \quad S_1^{00} - N_2 \times N_2; \quad S_2^{e0} - N_1 \times N_2; \quad S_2^{0e} - N_2 \times N_1.$$

Аналогичную структуру имеют и матрицы H_1, H_2 в разложении (12.3), т. е.

$$H_1 = \left[\begin{array}{c|c} H_1^{ee} & 0 \\ \hline 0 & H_1^{00} \end{array}\right], \quad H_2 = \left[\begin{array}{c|c} 0 & H_2^{e0} \\ \hline H_2^{0e} & 0 \end{array}\right]. \tag{12.11}$$

Подставляя равенства (12.10), (12.11) в (12.5), видим, что система (12.4) распадается на две. Пусть $\mathbf{c} = (\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)})$, где $\mathbf{c}^{(j)} = (\mathbf{c}_{jN_1}, \mathbf{c}_{jN_2})$ при $j = 1, 2$, а векторы $\mathbf{c}_{jN_1}$ и c_{jN_2} имеют соответственно N_1 и N_2 компонент. Образуем два вектор-столбца высоты по следующему правилу:

$$\mathbf{c}_{12}(\mathbf{c}_{1N_2}, \mathbf{c}_{2N_1}); \quad \mathbf{c}_{21} = (\mathbf{c}_{2N_2}, \mathbf{c}_{1N_1}).$$

Тогда две системы, на которые распадается система (12.4), имеют следующий вид:

$$H_{12}\mathbf{c}_{12} = \varepsilon S_{12}\mathbf{c}_{12}; \quad H_{21}\mathbf{c}_{21} = \varepsilon S_{21}\mathbf{c}_{21}, \tag{12.12}$$

где

$$H_{12} = \left[\begin{array}{c|c} H_1^{00} & -H_2^{0e} \\ \hline H_2^{e0} & H_1^{ee} \end{array}\right], \quad H_{21} = \left[\begin{array}{c|c} H_1^{00} & H_2^{0e} \\ \hline -H_2^{e0} & H_1^{ee} \end{array}\right],$$

$$S_{12} = \left[\begin{array}{c|c} S_1^{00} & -S_2^{0e} \\ \hline S_2^{e0} & S_1^{ee} \end{array}\right], \quad S_{21} = \left[\begin{array}{c|c} S_1^{00} & S_2^{0e} \\ \hline -S_2^{e0} & S_1^{ee} \end{array}\right].$$

Ввиду симметричности матриц S_1, H_1 и антисимметричности матриц S_2, H_2 все операторы H_{ij} и S_{ij} симметричны.

Набор чисел $\{\varepsilon_j\}$, при которых существуют нетривиальные решения первой из систем (12.12), совпадает с соответствующим набором для второй из них. В самом деле, пусть $\varepsilon = \varepsilon_j$ соответствует нетривиальное решение $c_{12}^{(j)}\left(c_{1N_2}^{(j)}, c_{2N_1}^{(j)}\right)$ первой из систем (12.12). Тогда, как несложно убедиться, вектор $c_{21}^{(j)} = \left(-c_{2N_1}^{(j)}, c_{1N_2}^{(j)}\right)$ представляет собой решение второй системы (12.12) с тем же значением ε.

Предположим, что первая из задач (12.12) решена и, в частности, найдено множество нетривиальных ортогональных решений системы, состоящее из векторов $c_{12}^{(j)}$, $j = 1, 2, \ldots, N$, подчиненных нормировочному условию:

$$\left(S_{12}c_{12}^{(j)}, c_{12}^{(j)}\right) = 1. \tag{12.13}$$

Положив $c_j = \left(0_{N_1}, c_{12}^{(j)}, 0_{N_2}\right)$, где 0_M — столбец нулей высоты M, получим N ортогональных решений системы (12.4), нормированных условием $(S_R c_j, c_j) = 1$. Еще N независимых решений системы (12.4) несложно получить, используя информацию о структуре пространства собственных векторов этой системы, отвечающих одному и тому же собственному числу.

Таким образом, трудоемкость вычислительного процесса в случае одноатомной ячейки может быть существенно уменьшена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Callaway J., Wang C. S.** Self-consistent calculation of Energy Bands in Ferromagnetic Nickel // Phys. Rev. B.— 1973.— V. 7, N 3.— P. 1096—1103.
2. **Gupta M., Freeman A. J., Ellis D. E.** Electronic structure and lattice instability of metallic VO_2 // Ibid.— 1977.— V. 16, N 8.— P. 3338—3351.
3. **Painter G. S., Ellis D. E.** Electronic Band Structure and Optical Properties of Graphite from a Variational Approach // Ibid.— 1970— V. 1, N 12.— P. 4747—4752.
4. **Каллауэй Дж.** Теория энергетической зонной структуры.— М.: Мир, 1969.— 360 с.
5. **Займан Д.** Вычисление блоховских функций.— М.: Мир, 1973.— 160 с.
6. **Бассани Ф., Пастори Парравичини Дж.** Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах.— М.: Мир, 1982.— 392 с.
7. **Немошкаленко В. В., Антонов В. Н.** Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов.— Киев: Наук. думка, 1985.— 408 с.
8. **Фарберович О. В., Домашевская Э. П.** Неэмпирические расчеты электронной структуры кристаллов // Журн. физ. химии.— 1987.— Т. LXI, № 3.— С. 792—800.
9. **Васкевич В. Л.** Математические основы метода численного анализа электронной зонной структуры кристалла // Некоторые приложения функционального анализа к задачам математической физики.— Новосибирск: Ин-т математики СО АН СССР, 1988.— С. 33—55.
10. **Mattheis L. F.** Electronic Band Properties and Superconductivity in $La_{2-y}X_yCuO_4$ // Phys. Rev. Lett.— 1987.— V. 58, N 10.— P. 1028.
11. **Freeman A. J., Yu J.** Electronic Structure and high T_c superconductivity in transition metal oxides // Phys. Rev. B.— 1988.— V. 150.— P. 50—55.
12. **Redinger J., Freeman A. J., Yu J., Massida S.** Local density theory of x-ray and photoemission from $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: the high T_c superconductor // Phys. Lett. A.— 1987.— V. 124, N 8.— P. 469—473.
13. **Абаренков И. В., Братцев В. Ф., Тулуб А. В.** Начала квантовой химии.— М.: Высш. шк., 1989.— 304 с.
14. **Эварестов Р. А., Смирнов В. П.** Методы теории групп в квантовой химии твердого тела.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1987.— 375 с.
15. **Киттель Ч.** Введение в физику твердого тела.— М.: Наука, 1978.— 792 с.
16. **Соболев С. Л.** Введение в теорию кубатурных формул.— М.: Наука, 1974.— 808 с.
17. **Диткин В. А., Прудников А. П.** Интегральные преобразования и операционное исчисление.— М.: Наука, 1974.— 543 с.
18. **Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.** Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов.— М.: Наука, 1986.— 544 с.
19. **Янке Е., Эмде Ф., Лёш Ф.** Специальные функции.— М.: Наука, 1977.— 343 с.