



$$\alpha_r(k) = \langle \Psi_{kr} | H_{H-F}(\Psi_k) | \Psi_{kr} \rangle, \quad (4)$$

$$\beta_{rs}(k) = \langle \Psi_{kr} | H_{H-F}(\Psi_k) | \Psi_{ks} \rangle, \quad (5)$$

$E_j(k)$  为久期方程之第  $j$  个解。

(3) 式与简单的原子轨道线性组合法不同的是在  $\alpha_r(k)$  与  $\beta_{rs}(k)$  中包含  $C(k')$  的积分。为了简化方程, 我们假设: 除了在共振积分中对应于核势场积分和库仑积分之中保持最近邻原子波函数乘积以外, 在其他积分中不同原子波函数的乘积都等于零。在这样的假设下,  $\alpha_r$  及  $\beta_{rs}$  与  $C(k')$  有下面的关系:

$$\begin{aligned} \alpha_r(k) &= \alpha_r^0 + \sum_{k'} \sum_{r'} \sum_m \sum_j \langle rr'_m | r'_m r \rangle C_r^{*j}(k') C_{r'}^j(k') \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{k'} \sum_m \sum_i \langle rr_m | r_m r \rangle \exp(ima(k-k')) C_r^{*j}(k') C_r^j(k'), \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \beta_{rs}(K) &= \beta_{rs}^0(k) + \sum_{K'} \sum_{r'} \sum_m \sum_j \langle rr'_m | r'_m s \rangle C_r^{*j}(k') C_{r'}^j(k') \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{K'} \sum_m \sum_j \langle rs_m | s_m r \rangle \exp(ima(k-k')) C_r^{*j}(k') C_s^j(k'), \end{aligned} \quad (7)$$

$\alpha_r^0, \beta_{rs}^0$  为核心场单电子哈密顿算符对应的  $\alpha_r, \beta_{rs}$  积分,  $\sum_j$  是对填满的能带求和,  $\langle rs | pq \rangle$  表示库仑积分。为了简化以后的式子, 引入常数  $\mathbf{K}_{rs}^p$  及积分核  $\mathbf{K}_{rs}(k-k')$ :

$$\mathbf{K}_{rs}^p = \sum_m \langle rp_m | pm_s \rangle, \quad (8)$$

$$\mathbf{K}_{rs}(k-k') = \frac{1}{2} \sum_m \langle rs_m | s_m r \rangle \exp[ima(k-k')], \quad (9)$$

$\mathbf{K}_{rs}(k-k')$  是实的, 是其宗量的偶函数, 即交换  $k$  与  $k'$  时是对称的。

我们解方程组(3)的基本思想是这样的: 首先设  $\alpha$  与  $\beta$  是已知的, 将(3)作为  $C_r$  的线性方程组来处理, 解出  $E_j$  作为  $K$  及  $C_r(k')$  的泛函, 然后对应每一个  $E_j(k)$ , 解得  $C_r(k)$  为  $\alpha$  及  $\beta$  的函数, 当将  $\alpha$  与  $\beta$  表示为  $C_r(k')$  时, 就得到一组决定  $C$  的非线性闭合方程。

以  $D(k, E)$  表示(3)之久期行列式,  $D_{rs}(k, E)$  表第  $rs$  元素之余行列式。当  $D'_B(k, E_j(k)) \equiv \partial D(k, E) / \partial E|_{E=E_j} \neq 0$  时, 方程(3)有下面形式的解:

$$C_r(k) = \sum_{s=1}^n (-1)^{r+s+1} C_s^j D_{rs}(k, E_j) / D'_B(k, E_j). \quad (10)$$

对系统的退化状态  $D'_B(k, E_j) = D_{rs}(k, E_j) = 0$ , 可以用求不定式  $\frac{0}{0}$  的方法将(10)表示为  $D_{rs}$  及  $D_B$  的高次微商。下面将设  $D'_B \neq 0$ 。在(10)中将  $\alpha$  与  $\beta$  表示成  $C(k')$ , 就得到  $C$  的方程组。但这样得到的方程组不是我们所期望的, 它的性质还较复杂, 并且不能在  $C$  之零点将它线性化来求其近似解。为了避免这些困难, 代替(10)之  $n$  个方程, 我们来讨论  $C_r^* C_s$  之  $n^2$  个方程(假设只有一个带是填满的, 忽略指标  $j$ ):

$$C_r^*(k) C_s(k) = (-1)^{r+s+1} D_{rs}(k, E_j) / D'_B(k, E_j). \quad (11)$$

以  $f_{rs}(k) = \int \mathbf{K}_{rs}(k-k') C_r^*(k') C_s(k') dk'$  作为新的未知函数, 可以将(11)表示成更典型的形式:

$$f_{rs}(k) = \int \mathbf{K}_{rs}(k-k') (-1)^{r+s+1} \frac{D_{rs}}{D'_B}(k', Q_p, f_{qt}(k')) dk' \\ r, s = 1, 2, \dots, n, \quad (12)$$

$Q_p = \int C_p^*(k') C_p(k') dk'$  为原子  $p$  上电子分布几率。(12) 中  $Q_p$  可作为参数, 最后决定它。这样, 对  $n$  个函数  $C_r$  有了  $n^2$  个方程, 但  $D_{rs}$  之结构将保证这二者是相容的。

方程(12)中积分的区间是  $(-\frac{\pi}{a}, +\frac{\pi}{a})$ , 由文献[3]中的方法可以将它的  $n^2$  个方程写成  $2n^2\pi/a$  长区间中的一个方程。这个方程是具有对称核的 Hammerstein 型的非线性积分方程。(12)也可以以矩阵形式写成一个方程。设  $f$  表  $f_{rs}$  构成的  $1 \times n^2$  列矩阵,  $\mathbf{K}$  为以  $\mathbf{K}_{rs}$  为对角元的  $n^2 \times n^2$  方阵,  $\Delta$  为  $(-1)^{r+s+1} D_{rs}/D'_B$  构成的  $1 \times n^2$  列矩阵, 则(12)可简写成

$$f(k) = \int \mathbf{K}(k-k') \Delta(k', f(k')) dk'. \quad (13)$$

利用不动点原理可以讨论(13)的解的存在问题<sup>[4]</sup>。下面只作粗略的讨论。由物理条件要求  $C(k)$  是  $k$  的连续函数, 可以假设  $\Delta$  对  $f$  是映象连续的。在实际问题中, 由于关联效应, 总要对长程库仑作用引入切断, 对切断了的库仑作用  $\mathbf{K}(x)$  是平方可积的, 因此运算:

$$\mathcal{A}f = \int \mathbf{K}(k-k') \Delta(k', f) dk' \quad (14)$$

对  $f$  也是一个连续映象。 $D_{rs}/D'_B$  的结构使得对任意连续的  $f$ ,  $\Delta$  有波函数的性质, 即  $\Delta$  是连续的, 平方可积的等等。由于  $\mathbf{K}$  的上述性质  $f$  的映象  $\mathcal{A}f$  也有与  $\Delta$  同样的性质。在所有连续的  $f$  组成的完备空间中,  $\mathcal{A}$  将整个空间映象于一小的区域  $\mathcal{Q}$ , 同时也将  $\mathcal{Q}$  映象于一更小的区域  $\mathcal{Q}'$ ,  $\mathcal{Q}' \subset \mathcal{Q}$ 。在  $\mathcal{Q}'$  中一定存在有不动点, 这些不动点即是方程(13)之解。此外由于  $\mathcal{A}$  不一定是一一映象, 因此方程(13)可能不止一个解。

我们更感兴趣的是(13)除了通常自洽场的解以外是否有其他的解。这些解将会牵涉到某种电子结构的“相变”。方程(13)的形式之好处, 就在于可以用 Назаров 关于分支点的定理<sup>[5]</sup>来讨论什么时候会出现新的解。 $\mathbf{K}$  是由电子的交换作用引起的, 它正比于电子的作用参数  $e^2$ , 把  $e^2$  明显地写出来:

$$f(k) = e^2 \int \mathbf{K}(k-k') \Delta(k', f(k')) dk', \quad (13')$$

于是讨论分支点的问题就可以采用标准的数学提法: 当交换作用达到什么程度  $e_0^2$  时, 方程会有新的解出现。从经验事实中还没有发现这种电子结构的“相变”, 这是否意味着可以用某些一般的物理条件证明(13')没有分支点呢? 这是一个困难的问题。当解出以  $Q_p$  为参数的积分方程(13)后, 很易得到一组决定  $Q_p$  的非线性代数方程组:

$$Q_p = - \int dk' D_{pp}(k', Q_p, f_{qt})/D'_B(k', Q_p, f_{qt}). \quad (15)$$

对这方程可以如(12)一样进行讨论, Назаров 关于分支点的定理可以同样地应用。下面以一个忽略交换作用的简单例子来讨论(15)的分支点问题。

设每一周期单元中只包含二个不同的原子, 忽略交换作用, (3)式就我们的需要可

写成

$$\begin{aligned} (K_{11}Q_1 + K_{12}Q_2 - E)C_1 + \beta(k)C_2 &= 0, \\ \beta^*(k)C_1 + (\delta + K_{21}Q_1 + K_{22}Q_2 - E)C_2 &= 0, \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $\delta$  表示  $\alpha_1^0$  与  $\alpha_2^0$  之差,  $K_{rs}$  为  $r$  及  $s$  原子各有单位电量时  $rs$  原子間之庫仑作用能. 据一般的物理情况,  $K_{rs}$  之間有下列关系:

$$K_{12} = K_{21}, \quad K_{11} + K_{22} \geq 2K_{12}. \quad (17)$$

(15)在引用了新变量后变成(由于  $Q_1 + Q_2 = 2$ , 所以只剩下一个方程)

$$x = A - Bf(x), \quad (18)$$

其中

$$\begin{aligned} x &= A + B(Q_1 - 1) = A + B(1 - Q_2), \\ A &= \frac{1}{2|\beta|}[(K_{11} - K_{22}) - \Delta] \quad B = \frac{1}{2|\beta|}[K_{11} + K_{22} - 2K_{12}], \end{aligned} \quad (19)$$

$$f(x) = [x^2 + x\sqrt{1+x^2}]/[1+x^2+x\sqrt{1+x^2}], \quad (20)$$

$1/|\beta|$  是  $1/|\beta(k)|$  的积分, 是一正的值.  $K_{rs} \sim e^2$ , 所以  $B \sim e^2$ . 当  $e^2 = e_0^2$  时設(18)有解  $x_0$ , 則  $x_0$  为分支点的条件是

$$B_0 = -1/f'(x_0). \quad (21)$$

由(17)知道  $B_0 \geq 0$ , 同时由(20)式:

$$\text{sgn } f'(x_0) = \text{sgn}\{1 + 2x_0^2 \pm \sqrt{(1 + 2x_0^2) - 1}\} = +,$$

所以当任何  $e_0^2 > 0$  时 (21) 总不能被滿足. 因此(18)沒有分支点. 当  $e_0^2 = 0$  时(18)有一个解  $x = A$ , 因此当  $e^2$  取任何值时 (18) 有一个解, 而且仅有一个解. 在这个简单的情况中沒有出現电子結構的相变現象. 这个例子当  $\beta(k) = \text{常数}$  时相当于一双原子分子, 沒有分支点即表明在上面的近似条件下双原子分子只能存在一个稳定的基态. 这个結果与原子核的位置无关, 所以其物理图象可以更清楚地表述为: 二个原子只能形成一种电子結構稳定的分子. 这是与实际情况一致的.

方程(11)可以綫性化, 从而可以用解綫性积分方程的方法求近似的自洽解. 为此要将方程(11)之結構作适当变化. 由于庫仑作用的长性, 无限长分子中电子庫仑积分是发散的, 若引入切断后, 它也是較大的量. 同样核勢場的积分也是較大的量. 若分子中不包含負电性相差很大的原子, 它們的和是一个較小的量. 交換作用也是較小的量. 因此可以期望将  $D_{rs}/D'_E$  对上述二量展开而能得到較好的結果. 从  $\alpha_0$  中分出核心場的庫仑項(对  $\beta_0$  也可以相似地作, 下面不再討論):

$$\alpha_r^0 = \alpha_r^{00} - \sum_{r'} \sum_m \langle rr'_m | r'_m r \rangle,$$

利用  $C_r$  的归一化条件,  $\alpha_r$  变成

$$\begin{aligned} \alpha_r(k) &= \alpha_r^{00} + \sum_{K'} \sum_{r'} \sum_m [\langle rr'_m | r'_m r \rangle - \\ &\quad - \frac{1}{n} \sum_{r''} \langle rr'_m | r''_m r \rangle] C_r^*(k') C_r(k') + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{K'} \sum_m \langle rr_m | r_m r \rangle \exp(ima(k - k')) C_r^*(k') C_r(k'), \end{aligned} \quad (22)$$

利用(22)之  $\alpha_r$  表示式, 可以将(11)与(15)同时綫性化, 得到所需的綫性方程。进一步的近似可以利用  $C_r^* C_r \doteq D_{0rs} |C_r|^2 / D_{0rr}$ , 将  $n^2$  个方程簡化为  $n$  个方程。这里  $D_{0rs}$  表令  $C_r = 0$  之  $D_{rs}$ 。我們不在这这里写出这些方程了, 因为它们适用于数字計算, 而不适用于定性討論。

我們的討論提出了使人感到兴趣的 Hammerstein 型的积分方程, 証明了解的存在, 并提出了一种近似的自洽場計算方法。对于电子結構的相变問題只以一简单的例子进行了討論, 对于各种具体問題进一步討論这一点是很有意思的。

工作中曾得李蔭远先生与陈春先同志指正, 并由刘德森等同志檢驗过部分結果, 謹在此表示感謝。

### 参 考 文 献

- [1] Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951), 69.
- [2] 郝柏林、刘德森、陈式刚, *物理学报*, **17** (1961), 289.
- [3] Mikhlin S. G.: *Integral equations*.
- [4] Красносельский, М. А.: *Топологические методы в теории нелинейных интегральных уравнений*.
- [5] Назаров Н. Н.: *Нелинейные интегральные уравнение типа Гаммерштейна*.

## ON THE NON-LINEAR INTEGRAL EQUATIONS IN LCAO-SCF METHOD

CHEN SHIH-KANG

### ABSTRACT

Roothaan's LCAO-SCF method is extended to the problem of an infinite long-chain, conjugated molecule. A system of non-linear integral equation is obtained. The nature of the equation as well as the question of the existence of anomalous solutions are discussed. Finally, we suggest a method of linearization and approximations.