

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 530.145

МЕТОД СИММЕТРИЗИРОВАННЫХ ФУНКЦИЙ; ЕГО  
 ПРИМЕНЕНИЕ К МОЛЕКУЛЯРНЫМ И  
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

III. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ И СИММЕТРИЗИРОВАННЫЕ  
 ФУНКЦИИ РЕГУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

О. К. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт  
 комплексного электрооборудования

Поступило 24 III 1969

Показано, что молекулярные орбитали (МО) молекул и кристаллов могут быть образованы линейной комбинацией симметризованных функций (МОЛКСФ); наибольшее число членов такой линейной комбинации равно числу подсистем эквивалентных орбиталей (ЭО). В любой системе в общем случае часть СФ тождественна МО. Регулярные системы, содержащие  $n$  подсистем ЭО с одинаковым числом ( $N_a$ ) АО описываются системой из  $N_a$  МО, образованных линейной комбинацией  $n$  СФ. Энергия МО таких систем образует энергетические зоны. Если число подсистем ЭО  $n$  равно единице, то все МО системы тождественны СФ. Получены СФ для одно-, двух- и трехмерных регулярных систем.

Библ. ссылок 3.

Под термином «регулярные системы» мы будем понимать одно-, двух- и трехмерные молекулярные и кристаллические системы, состоящие из ограниченного или неограниченного числа периодически чередующихся одинаковых атомов или одинаковых групп атомов. К числу их относятся все кристаллы, поверхности кристаллов, многие линейные и циклические молекулы, полимеры и т. д.

Все эти системы очень удобно изучать с помощью симметризованных функций (СФ) [1] непосредственно или их линейных комбинаций, которые, как мы увидим дальше, представляют собой молекулярные орбитали.

1. Молекулярная орбиталь (МО) как линейная комбинация СФ. Симметризованные функции замечательны тем, что во многих случаях все или часть их являются МО. А в общем случае МО образуется линейной комбинацией СФ с предельно ограниченным числом вариационных параметров.

Пусть молекулярная система состоит из  $N$  атомов с валентными атомными орбиталями (АО)  $\psi_l$  ( $l = 1, 2, \dots, N$ ). Согласно методу МОЛКАО, молекулярная орбиталь этой системы может быть представлена в виде

$$\varphi = \sum_{l=1}^N C_l \psi_l. \quad (1)$$

Как известно, определение коэффициентов  $C_l$  и собственных значений электронной энергии производится по вариационному принципу.

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \int \left( \sum_{l=1}^N C_l^* \psi_l^* \right) H \left( \sum_{l=1}^N C_l \psi_l \right) d\tau \geq \varepsilon_0. \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  — истинная энергия МО ( $\varphi$  нормирована). В результате минимизации (2) мы получаем систему уравнений

$$\sum_{l=1}^N C_l (H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) = 0, \quad p = 1, 2, \dots, N. \quad (3)$$

Соответствующее ей вековое уравнение, определяющее корни  $\varepsilon$  и коэффициенты  $C_l$ ,

$$\text{Det}(H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) \equiv |N \times N| = 0 \quad (4)$$

имеет порядок  $N$ , равный числу АО. Картина этих расчетов  $\varepsilon$  и  $C_l$  изменится, если МО представить в виде линейной комбинации СФ, т. е.

$$\varphi = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{s=0}^{N_{\alpha}-1} \Phi_{\alpha s}, \quad (5)$$

где

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha}}} \sum_{l=0}^{N_{\alpha}-1} e^{\frac{2\pi i}{N_{\alpha}} sl} \psi_{\alpha l}; \quad (6)$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad S = 0, 1, \dots, (N_{\alpha} - 1)$$

представляет собой систему СФ;  $N_{\alpha}$  — число ЭО в подсистеме  $\alpha$  [1].

В работе [2] было показано, что если атомные орбитали молекулы или кристалла распределяются по  $n$  подсистемам ЭО, то вековое уравнение (4) распадается на субопределители

$$\begin{aligned} \text{Det}(H_{lp} - S_{lp}\varepsilon) &\equiv |N \times N| = \\ &= q_n |n \times n| q_{n-1} |(n-1) \times (n-1)| \dots q_1 |1 \times 1| = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где наибольший их порядок,  $n$ , равен числу подсистем ЭО. Число же субопределителей максимального порядка  $q_n$  равно наименьшему общему делителю (н. о. д.) чисел АО в подсистемах ЭО, т. е.

$$q_n = (N_1, N_2, \dots, N_n) \equiv \text{н. о. д.}$$

Величины  $q_{n-1}, q_{n-2}, \dots, q_1$  могут иметь значения  $> 0$ .

Из выражения (7) следует, что теперь МО, соответствующие различным энергетическим уровням, распределяются по группам с ограниченным числом составляющих АО; возможные числа АО, входящие в эти МО, будут равны  $n, n-1, n-2, \dots, 1$ .

Согласно правилам распределения СФ по неприводимым представлениям и теореме подбора матричных элементов [1], первая группа МО, соответствующая субопределятелям наибольшего порядка  $n$ , будет собой представлять систему

$$\varphi_{ns'} = \sum_{\alpha=1}^n C_{\alpha s'} \Phi_{\alpha s'}, \quad s' = 0, 1, \dots, (q_n - 1), \quad (8)$$

где  $s'$  — условные номера, к которым относятся СФ с кратными коэффициентами АО —  $e^{\frac{2\pi i s'}{N_n}}$ ; ( $s'$  фактически являются номерами части реализованных неприводимых представлений).

В общем случае

$$\varphi_{ms'} = \sum_{\alpha=1}^m C_{\alpha s'} \Phi_{\alpha s'}, \quad (8a)$$

$$m = 1, \dots, n; \quad s' = 0, 1, \dots, (q_m - 1).$$

Здесь  $m=n$  — число подсистем ЭО, оно же равно наибольшему порядку квазидиагональных субопределятелей.

МО типа  $\varphi_{1s'}$ , которые отвечают субопределятелям первого порядка (их число  $q_1$ ), должны быть тождественными соответствующей СФ.

Далее, согласно приведенным положениям, если в  $\alpha$  подсистемах ЭО имеются одинаковые числа АО, т. е.,  $N_1 = \dots = N_\alpha = \dots = N_n$ , то

$$|N \times N| = N_\alpha |n \times n| = 0,$$

где

$$N = \sum_{\alpha=1}^n N_\alpha = n N_\alpha;$$

или

$$\begin{aligned} \text{Det}(H_{lp} - S_{lp} \varepsilon) &= \text{Det}(H_{s\alpha\beta} - S_{s\alpha\beta} \varepsilon_s) \equiv \\ &\equiv \begin{vmatrix} H_{s11} - S_{s11} \varepsilon_s & \dots & H_{s1n} - S_{s1n} \varepsilon_s \\ \dots & \dots & \dots \\ H_{sn1} - S_{sn1} \varepsilon_s & \dots & H_{snn} - S_{snn} \varepsilon_s \end{vmatrix} = 0; \end{aligned} \quad (9)$$

$$s = 0, 1, \dots, (N_\alpha - 1),$$

где

$$H_{s\alpha\beta} = \int \Phi_{\alpha s}^* H \Phi_{\beta s} d\tau, \quad S_{s\alpha\beta} = \int \Phi_{\alpha s}^* \Phi_{\beta s} d\tau. \quad (10)$$

Эти условия отвечают регулярным системам. Очевидно, что система МО, соответствующих определителям (9), будет иметь вид:

$$z_s = \sum_{s=1}^n C_{zs} \Phi_{zs}, \quad s = 0, 1, \dots, (N_z - 1). \quad (11)$$

Таким образом, регулярные системы, состоящие из  $n$  подсистем с одинаковыми числами ( $N_z$ ) ЭО, всегда могут быть описаны системой из  $N_z$  МО, каждая из которых будет представлять собой линейную комбинацию из  $n$  СФ.

Из системы вековых уравнений (9) видно, что каждой подсистеме ЭО отвечает определенный корень  $z_s$ , который в свою очередь распадается на  $N_z$  энергетических уровней—энергий МО. Это значит, что мы получаем  $n$  наборов энергетических уровней; число их в каждом наборе будет равно числу ЭО.

Если мы имеем совокупность  $N$  изолированных атомов, то для одного из энергетических уровней изолированного атома мы будем иметь  $N$ кратно вырожденных атомных орбиталей. Таким образом, каждому уровню изолированного атома будет соответствовать определенная подсистема эквивалентных орбиталей. Таких подсистем можно набрать столько, сколько имеется энергетических уровней. Тогда систему вековых уравнений (9) можно рассматривать с точки зрения теории возмущений в случае вырождения. Действительно, при образовании кристалла из атомов появляются возмущения, в результате чего вырождение снимается; происходит расщепление энергетических уровней и их распределение по определенным группам—зонам. Как мы увидим в следующих сообщениях, эти положения будут лежать в основе рассмотрения энергетических уровней регулярных систем.

Из уравнений (11) следует, что если регулярная система состоит (или рассматривать ее как состоящую) из одной системы ЭО ( $n=1$ ), то МО становятся тождественными СФ:

$$\varphi_s \equiv \Phi_s = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i}{N} sl} \psi_l, \quad s = 0, 1, \dots, (N-1). \quad (12)$$

Такая система МО должна быть справедливой для многих молекул и кристаллов, в том числе для циклических и линейных молекул, состоящих из одинаковых атомов или радикалов (например, для  $\pi$ -электронов в сопряженных молекулах), если, конечно, принимать граничное условие Борна-Кармана [3].

В приведенном обсуждении мы не принимали во внимание наличие в системах СФ комплексно сопряженных функций. Как было показано [1], если в системе СФ числа  $N_z$  делятся на 2 или 3, то все пары функций типа  $\Phi_{\alpha 1} - \Phi_{\alpha N_z}$ ,  $\Phi_{\alpha 2} - \Phi_{\alpha(N_z-1)}$ ,  $\Phi_{\alpha 3} - \Phi_{\alpha(N_z-2)}$ , ... являются комплексно сопряженными; и каждая пара относится к двукратно вырожденному неприводимому представлению; следовательно, они обра-

зуют базис субопределителей второго порядка. Из этого следует, что для таких систем СФ мы будем иметь систему МО типа

$$\varphi_1 = C_{z1}\Phi_{z1} + C_{z2N_z}\Phi_{z2N_z}, \quad \varphi_2 = C_{z2}\Phi_{z2} + C_{z(N_z-1)}\Phi_{z(N_z-1)} \dots \quad (13)$$

Согласно этому положению, казалось бы, что система уравнений (12) при указанных условиях несправедлива. Однако нетрудно показать, что для регулярных систем, состоящих из большого числа частиц, выражение (12) практически всегда правильно. Действительно, МО и собственные значения электронной энергии практически не изменятся, если вместо числа  $N$  АО (которое делится на 2 и 3) взять одно из чисел  $N+1$  или  $N-1$ , которое не делится на 2 и 3. Таким образом, для большого числа ЭО молекулярные орбитали (12) и (13) и, следовательно, соответствующие субопределители первого и второго порядков должны привести к одинаковым результатам расчета электронной энергии.

Это же положение справедливо по отношению к вековым определителям (9); при необходимости их можно привести к системе субопределителей второго порядка (разумеется, за исключением определителя номером  $s = 0$ ).

2. *Симметризованные функции регулярных систем.* СФ типа (6) принципиально могут быть применены для любых регулярных систем. Однако при вычислении энергетических уровней двух- и трехмерных систем возникают огромные трудности, связанные с отсутствием в этих уравнениях координат, составляющих систему частиц. Поэтому в дальнейшем в СФ мы будем вводить координаты, соответствующие данной регулярной системе.

*а. Одномерная решетка.* Для простоты рассмотрим кристалл с одним валентным электроном в каждом атоме. Пусть этот кристалл расположен в направлении оси  $x$ . Считаем, что его длина —  $L_x$  и постоянная решетка —  $a_x$ . Далее будем считать, что конечные атомы также эквивалентны остальным атомам, что соответствует отмеченному граничному условию Борна-Кармана.

Согласно уравнениям (6), ортонормированные СФ кристалла мы можем представить в виде

$$\Phi_{\alpha s} = \frac{1}{\sqrt{N_x}} \sum_{l_x=0}^{N_x} e^{\frac{2\pi i}{N_x} s l_x} \psi_{\alpha l_x}, \quad (14)$$

$$s = 0, 1, \dots, N_x; \quad \alpha = 1, 2, \dots,$$

где  $l_x$  относится также к номерам атомов. В (14) вследствие большого числа атомов принято, что  $N_{\alpha x} \cong N_x - 1$ . Формулы (14) удобно представить еще в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{ak_x} &= \frac{1}{\sqrt{N_{ax}}} \sum_{l_x=0}^{N_{ax}} e^{ik_x a_x l_x} \psi_{al_x}(x), \\ \text{где} \quad k &= \frac{2\pi s}{L_x} = \frac{2\pi}{L_x} \quad (0, 1, \dots, N_{ax}) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

и, как отмечалось,  $L_x = a_x N_{ax}$  — длина одномерного кристалла.

В системе СФ (15) значение коэффициента нормировки  $1/\sqrt{N_{ax}}$  справедливо только для случая ортонормированных АО  $\psi_{al_x}(x)$ . Если же принять, что взаимно ортогональны только орбитали несоседних атомов (что практически соответствует действительности), то коэффициент нормировки будет иметь другое значение.

Его мы можем определить обычным способом, исходя из уравнения

$$\int \Phi_{ax}^* \Phi_{ax} d\tau = C_N^2 \int \sum_{l=0}^{N_a} e^{-\frac{2\pi i l l'}{N_a}} \psi_{al}^* \sum_{l'=0}^{N_a} e^{\frac{2\pi i l' l}{N_a}} \psi_{al'} d\tau = 1. \quad (16)$$

Нетрудно проверить, что в выражение (16) входят три типа интегралов, отличных от нуля, а именно,

$$\left. \begin{aligned} e^{ikal} \cdot e^{-lka} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{al} d\tau &= 1, \\ e^{ikal} \cdot e^{-lka(l+1)} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{a(l+1)} d\tau &= e^{-lka} \cdot \delta_a', \\ e^{ikal} \cdot e^{-lka(l-1)} \cdot \int \psi_{al}^* \cdot \psi_{a(l-1)} d\tau &= e^{lka} \cdot \delta_a'. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Числа этих интегралов соответственно составляют  $N_a$ ,  $N_a - 1$ ,  $N_a - 1$ . Однако учитывая, что в системе имеется большое количество атомов, принимаем  $N_a - 1 \cong N_a$ . Таким образом, согласно (16) и (17), мы имеем

$$C_N^2 \cdot N [1 + (e^{lka} + e^{-lka}) \delta_a'] = C_N^2 \cdot N [1 + 2\delta_a' \cdot \cos ka] = 1,$$

откуда коэффициент нормировки будет равен

$$C_N = \frac{1}{\sqrt{N_a (1 + 2\delta_{ak})}}, \quad (18)$$

где

$$\delta_{ak} = \delta_a' \cdot \cos ka = \cos ka \int \psi_{al}^* \psi_{a(l\pm 1)} d\tau. \quad (19)$$

б. Двухмерная и простая кубическая решетка. Записывая систему уравнений (15) в виде

$$\Phi_{zk} = C_N \sum_{l_x=0}^{N_x} C_{al_x}(x) \psi_{al_x}(x), \quad (20)$$

мы видим, что коэффициенты  $C_{al_x}(x)$  отличаются друг от друга множителем  $e^{ik_x a_x l_x}$ ; таким образом

$$C_{al_x}(x_0 + a_x l_x) = e^{ik_x a_x l_x} C_{a0}(x_0), \quad (21)$$

где  $x_0$  — координата начального атома с номером  $l_x = 0$ .

Так как в уравнении (15)  $C_{a0}(x_0) = 1$ , то

$$C_{al_x}(x_0 + a_x l_x) = \exp ik_x a_x l_x. \quad (22)$$

Точно так же мы можем поступить в случае многомерных систем. Подобно выражению (22) для двухмерной и простой кубической решеток соответственно мы имеем

$$C_{al_x l_y}[(x_0 + a_x l_x), (y_0 + a_y l_y)] = \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y)], \quad (23)$$

$$\begin{aligned} C_{al_x l_y l_z}[(x_0 + a_x l_x), (y_0 + a_y l_y), (z_0 + a_z l_z)] = \\ = \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z)]. \end{aligned} \quad (24)$$

Отсюда, согласно (20), соответствующие СФ для этих систем могут быть представлены в виде

$$\Phi_{zk_x k_y} = C_{N_{xy}} \sum_{l_x, l_y=0}^{N_{xy}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y)] \psi_{al_x l_y}(x, y), \quad (25)$$

$$z = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y = \frac{2\pi}{L_{xy}} (0, 1, \dots, N_{xy}),$$

$$\begin{aligned} \Phi_{zk_x k_y k_z} = C_{N_{xyz}} \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{xyz}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + \\ + k_z a_z l_z)] \psi_{al_x l_y l_z}(x, y, z); \end{aligned} \quad (26)$$

$$z = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y, k_z = \frac{2\pi}{L_{xyz}} (0, 1, \dots, N_{xyz}).$$

Для ортонормированных АО коэффициенты нормировки имеют значения

$$C_{N_{xy}} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay}}} \quad \text{и} \quad C_{N_{xyz}} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay} \cdot N_{az}}}. \quad (27)$$

Уравнения (25) и (26) можно записать также в векторной форме, например,

$$\Phi_{z k_x k_y k_z} \equiv \Phi_{\alpha k} = C_{N_r} \sum_{l_r}^{N_{ar}} e^{i \bar{k} \bar{r}} \psi_{\alpha l_r}(\bar{r}), \quad (28)$$

где

$$\bar{k} \bar{r} = k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z \equiv k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z \quad (29)$$

представляет собой скалярное произведение векторов  $\bar{k}$  и  $\bar{r}$ . Нетрудно показать, что вектор  $\bar{k}$  представляет собой волновой вектор, перпендикулярный поверхности распространения дебройлевских волн. По абсолютной величине  $\bar{k}$  пропорционален волновому числу. Действительно, согласно теории де Бройля, состояние электрона в рассматриваемых условиях в зависимости от времени должно описываться системой волновых функций

$$\Phi_{\alpha k}(x, y, z, t) = \Phi_{\alpha k}(x, y, z) e^{-i\omega t}, \quad (30)$$

где  $\omega = 2\pi\nu$  — циклическая частота колебаний, или, согласно (28),

$$\Phi_{\alpha k}(x, y, z, t) = C_{N_{xyz}} \sum_{l_r}^{N_{ar}} e^{i(\bar{k} \bar{r} - \omega t)} \psi_{\alpha l_r}(\bar{r}). \quad (31)$$

Это — уравнение плоской волны с периодически изменяющейся амплитудой. В самом деле, для заданного момента времени поверхность равных фаз определяется как

$$k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z = \bar{k} \bar{r} = \text{const.}$$

Последнее выражение представляет собой уравнение плоскости, характеризуемой радиусом вектором  $\bar{r}(x, y, z)$ ; перпендикулярно к этой плоскости направлен вектор  $\bar{k}$ . Таким образом, вектор  $\bar{k}$  имеет направление распространения плоской волны. Так как длина волны  $\lambda$  представляет собой расстояние между точками (по направлению движения волны), фазы которых отличаются на  $2\pi$ , то, согласно (31),

$$[k(r + \lambda) - \omega t] - (kr - \omega t) = 2\pi,$$

откуда

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (32)$$

*в. Объемноцентрированная кубическая решетка.* Объемноцентрированную кубическую систему можно рассматривать как совмещение двух простых кубических решеток с параллельным переносом осей координат; причем, если за координаты узловых точек одной решетки принять  $(x, y, z)$ , то соответствующие координаты для другой решетки должны быть

$$\left[ \left( x + \frac{1}{2} a_x \right), \quad \left( y + \frac{1}{2} a_y \right), \quad \left( z + \frac{1}{2} a_z \right) \right].$$

Соответственно этому,

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha k} &= \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha x} \cdot N_{\alpha y} \cdot N_{\alpha z}}} \left[ \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp[i(k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z)] \times \right. \\
&\quad \times \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[ k_x a_x \left( l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + k_y a_y \left( l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} \Big] \equiv \\
&\equiv \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha r}}} \left[ \sum_{l_{r_1}=0}^{N_{\alpha r_1}} e^{i \bar{k} \bar{r}_1} \psi_{\alpha r_1} + \sum_{l_{r_2}=0}^{N_{\alpha r_2}} e^{i \bar{k} \bar{r}_2} \psi_{\alpha r_2} \right], \quad (33)
\end{aligned}$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad |\bar{k}| = \frac{2\pi s}{L_{xyz}}, \quad \bar{r}_1 = a_x l_x + a_y l_y + a_z l_z$$

$$\bar{r}_2 = \left( a_x l_x + \frac{1}{2} a_x \right) + \left( a_y l_y + \frac{1}{2} a_y \right) + \left( a_z l_z + \frac{1}{2} a_z \right).$$

г. Гранецентрированная кубическая решетка. Подобно объемно-центрированной кубической решетке, гранецентрированную кубическую решетку можно представить как систему четырех совместных простых кубических решеток с параллельным переносом осей координат. Если координаты узловых точек одной из решеток принять как  $(x, y, z)$ , то соседние узлы трех остальных решеток будут иметь координаты:

$$\begin{aligned}
&\left[ x, \left( y + \frac{1}{2} a_y \right), \left( z + \frac{1}{2} a_z \right) \right], \quad \left[ \left( x + \frac{1}{2} a_x \right), y, \left( z + \frac{1}{2} a_z \right) \right]; \\
&\left[ \left( x + \frac{1}{2} a_x \right), \left( y + \frac{1}{2} a_y \right), z \right].
\end{aligned}$$

Симметризованные функции, соответствующие этим координатам, будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
\Phi_{\alpha k} &= \frac{1}{\sqrt{N_{\alpha x} \cdot N_{\alpha y} \cdot N_{\alpha z}}} \left[ \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\{i [k_x a_x l_x + k_y a_y l_y + k_z a_z l_z]\} \times \right. \\
&\quad \times \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[ k_x a_x l_x + k_y a_y \left( l_y + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + k_z a_z \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{\alpha xyz}} \exp\left\{i \left[ k_x a_x \left( l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + k_y a_y \left( l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z l_z \right] \right\} \psi_{\alpha l_x l_y l_z} \Big]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + k_y a_y l_y + k_z a_z \left( l_z + \frac{1}{2} \right) \Big] \Big\} \psi_{a l_x l_y l_z} + \\
 & + \sum_{l_x, l_y, l_z=0}^{N_{xyz}} \exp \left\{ l \left| k_x a_x \left( l_x + \frac{1}{2} \right) + \right. \right. \\
 & \left. \left. + k_y a_y \left( l_y + \frac{1}{2} \right) + k_z a_z l_z \right| \right\} \psi_{a l_x l_y l_z}; \quad (34)
 \end{aligned}$$

$$\alpha = 1, \dots, n; \quad k_x, k_y, k_z = \frac{2\pi}{L_{xyz}} (0, 1, \dots, N_{xyz});$$

ИЛИ

$$\Phi_{\alpha k} = \frac{1}{\sqrt{N_{ax} \cdot N_{ay} \cdot N_{az}}} \sum_{j=1}^4 \sum_{r_j=0}^{N_{ar_j}} e^{i \bar{k} \bar{r}_j} \psi_{a r_j}; \quad (35)$$

$$k_j = \frac{2\pi}{L_{r_j}} (0, 1, \dots, N_{ar_j}); \quad \bar{k}_1 \bar{r}_1 = k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z;$$

$$\bar{k}_2 \bar{r}_2 = k_x r_x + k_y \left( r_y + \frac{1}{2} a_y \right) + k_z \left( r_z + \frac{1}{2} a_z \right)$$

и т. д.

В заключение отметим, что нахождение СФ и МО для любых других регулярных систем описанным здесь способом не представляет трудности.

### ՀԱՄԱԶԱՓՎԱԾ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆՆԵՐԻ ՄԵԹՈԴԸ, ՆՐԱ ԿԻՐԱՌՈՒՄԸ ՄՈՒԵԿՈՒՎԱՅԻՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

#### III. ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՄՈՒԱՅԻՆ ՕՐԲԻՏԱԿՆԵՐԸ ԵՎ ՀԱՄԱԶԱՓՎԱԾ ՅՈՒՆԿՑԻԱՆՆԵՐԸ

##### Ն. Կ. ԴԱՎԹՅԱՆ

##### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ մոլեկուլների և բյուրեղների մոլեկուլային օրբիտալները կարող են կազմվել համաչափված ֆունկցիաների գծային համակցությամբ: Այդպիսի գծային համակցության անդամների առավելագույն քանակը հավասար է էկվիվալենտ օրբիտալների ենթասիստեմների քանակին:

Ընդհանրապես ցանկացած սիստեմում համաչափված ֆունկցիաների մի մասը նույնական է մոլեկուլային օրբիտալներին: Եթե ենթասիստեմների քանակը հավասար է մեկի, ապա բոլոր համաչափված ֆունկցիաները նույնական են մոլեկուլային օրբիտալներին:

Այն կանոնավոր սիստեմները, որոնք պարունակում են համարժեք օրբիտալների հավասար քանակով ( $N_a$ )  $n$  ենթասիստեմներ, միշտ նկարագրվում

են  $N_2$  մոլեկուլային օրբիտալների սիստեմով: Այդ մոլեկուլային օրբիտալները կազմված են  $n$  թվով համաչափված ֆունկցիաների գծային համակցությամբ: Այդպիսի սիստեմների մոլեկուլային օրբիտալների էներգիաները կազմում են էներգետիկ գոտիներ:

Ստացված են համաչափված ֆունկցիաներ միաչափ, երկչափ և եռաչափ կանոնավոր սիստեմների համար:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Օ. Կ. Դավթյան*, *Արմ. քիմ. թ.*, **23**, 871 (1970).
2. *Օ. Կ. Դավթյան, Վ. Ե. Կլիմենկո Փ. Վ. Մակորդեյ*, *Արմ. քիմ. թ.*, **23**, 775 (1970).
3. *Մ. Բորն, Թ. Կարման*, *Phys. Z.*, **13**, 297 (1912); **14**, 15 (1913).