Климко Г.Т., Лузанов А.В. Решение проблемы определения спиновых свойств молекул в унитарном формализме квантовой химии. // Журн. Структурн. Химии. – 1987. – т. 28, № 5. – с. 3 – 9.

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИНОВЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В УНИТАРНОМ ФОРМАЛИЗМЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Рассмотрена задача вычисления одно- и двухчастичных спиновых плотностей, необходимых в расчетах спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий. Предлагаемое решение ориентировано на применение вычислительных алгоритмов, использующих представления унитарной группы, и заключается в явных выражениях для матричных элементов операторов спиновых плотностей через средние от произведений бесспиновых генераторов. Тем самым снимается существовавшая ранее проблема определения спиновых характеристик молекул в рамках унитарного формализма.

ВВЕДЕНИЕ

Использование в квантовой химии представлений унитарной группы *U(r)* позволило развить эффективную технику вычисления матричных элементов гамильтониана между конфигурациями заданной спиновой мультиплетности. В ее основе лежат явные выражения для матричных элементов бесспиновых генераторов E_{ij} группы *U(r)* в базисе Гельфанда-Цейтлина, простая связь последних с бесспиновым гамильтонианом [1,2] и графическая техника вычислений, развитая в основном Шавиттом [3]. Но до последнего времени не существовало столь же непосредственных правил вычисления в терминах E_{ij} собственно спиновых эффектов (например, тензора СТВ, *D*- и *E*-параметров расщепления в нулевом поле и др. [4]). Это связано с невозможностью прямого конструирования спиновых операторов из бесспиновых E_{ij}.

В связи с этим авторы работ [5,6,7,8,9] отошли от первоначальной методики и пытались обобщить унитарный подход Палдуса-Шавитта на операторы, зависящие от спина. Это не только усложнило и отдалило практическое решение задачи, но и лишило универсальности весь формализм бесспиновых генераторов.

Тем не менее бесспиновые генераторы применимы и при вычислении спиновых свойств, что в случае одноэлектронной спиновой плотности было продемонстрировано в [10]. В этой работе дано полное явное решение задачи вычисления основных спиновых плотностей в терминах только бесспиновых E_{ij}. Мы используем полученные ранее [11,12,13] выражения для спиновых плотностей через зарядовые распределения.

1. СПИНОВЫЕ ПЛОТНОСТИ И ИХ СВЯЗЬ С ЗАРЯДОВЫМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯМИ

Определим сначала, следуя Мак-Вини и Мицуно [14], основные для теории молекул спиновые распределения. Одноэлектронная спиновая плотность $Q(1)$ и двухэлектронные — спин-орбитальная $Q(12)$ и спин-спиновая $W(12)$ — плотности N-электронного состояния $|\Psi\rangle = |\Psi(1...N)\rangle$ со спином s и проекцией s_z — s отождествляются соответственно с бесспиновыми операторами [14,15]

$$Q(1) = tr^{\sigma}_{(1)}\rho^{\Psi}_1(1)\sigma_z(1), tr_{(1)}Q(1) = 2s, \tag{1}$$

$$Q(12) = tr^{\sigma}_{(1,2)}\rho^{\Psi}_2(12)\sigma_z(1), \tag{2}$$

$$W(12)=\frac{1}{2}tr^{\sigma}_{(1,2)}\rho_2^{\Psi}(12)\left[3\sigma_z(1)\sigma_z(2)-\overline{\sigma}_z(1)\overline{\sigma}_z(2)\right], \qquad (3)$$

где $\overline{\sigma}=(\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$ — матрицы Паули; ρ_k^{Ψ} — k-частичная матрица плотности для $|\Psi\rangle$:

$$\rho_h^{\Psi}(1...k)=\binom{N}{k}Sp_{(k+1...N)}|\Psi(1...N)\rangle\langle\Psi(1...N)|. \qquad (4)$$

Здесь и далее tr$^{(\sigma)}$ — свертка по спиновым степеням свободы; tr — свертка по бесспиновым степеням свободы, так что полная свертка Sp = tr$^{(\sigma)}$tr.

В свою очередь, k-электронная зарядовая плотность $R(i...k)$ — это оператор

$$R(1...k)=tr^{(\sigma)}_{(1...k)}\rho_k^{\Psi}(1...k) \qquad (5)$$

с рекуррентной связью

$$tr_{(k+1)}R(1...k+1)=\frac{N-k}{k+1}R(1...k). \qquad (6)$$

Тогда для спиновой плотности (1) на основе результатов [11] (см. также [16,17,18,19]) имеем

$$Q(1)=\frac{1}{s+1}\left[\left(2-\frac{N}{2}\right)R(1)-2tr_{(2)}P^0_{12}R(12)\right], \qquad (7)$$

где P^0_{12} — бесспиновая транспозиция $1\leftrightarrow 2$. Аналогичные соотношения для (2), (3) таковы [12,13]:

$$Q(12)=\frac{1}{s+1}\left[(2-N/2)R(12)-P^0_{12}R(12)-3tr_{(3)}P^0_{13}R(123)\right], \qquad (8)$$

$$W(12)=\frac{3(I-P^0_{12})}{4(s+1)(2s+3)}\left[\lambda R(12)+3\nu tr_{(3)}P^0_{12}R(123)+12tr_{(3,4)}P^0_{13}P^0_{24}R(1234)\right](I-P^0_{12}), \qquad (9)$$

где $\lambda=(N/2-3)^2-s(s+1)/3,\quad \nu=N-7$.

Теперь понятен путь, ведущий к записи спиновых плотностей (1) — (3) через генераторы. Действительно, зарядовые плотности (5) — это средние значения бесспиновых операторов[14]. Поскольку последние всегда можно разложить по базисному набору генераторов E_{ij}, учет (7) – (9) ведет к решению поставленной задачи. При этом, кроме известных выражений для $R(1)$ и R(i2) через E_{ij}, в (8) и (9) необходимы также R(i ... k) с k > 2, сведение которых к бесспиновым генераторам рассмотрено ниже.

2. ЗАРЯДОВЫЕ ПЛОТНОСТИ В ТЕРМИНАХ ГЕНЕРАТОРОВ

Чтобы прояснить общий прием перехода от матриц зарядовых распределений к средним от генераторов, остановимся сначала на элементарном случае одноэлектронной плотности $R(1)$ с матричными элементами

$$R_{ij}=\langle\chi_j(1)|R(1)|\chi_j(1)\rangle \qquad (10)$$

в базисе r ортонормированных бесспиновых функций $\{\chi_i\}_{1\le i\le r}$. Из (10) следует

$$R=tr_{(1)}R(1)\,|\,\chi_i(1)>\langle\chi_i(1)|,$$

что с учетом (4) и (5) для $k=1$ приведет к

$$R_{ij}=N\ Sp_{(1...N)}|\Psi(1...N)\rangle\langle\Psi(1...N)|\cdot|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_i(1)|. \qquad (11)$$

В силу тождественности частиц диаду $|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_i(1)|$ можно заменить на $|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_i(l)|$ с произвольным $l = 1, 2, \ldots, N$ и придать (11) симметричный вид

$$R_{ij} = N\ Sp_{(1\ldots N)}|\Psi(1\ldots N)\rangle\langle\Psi(1\ldots N)|E_{ij} = \langle\Psi(1\ldots N)|E_{ij}|\Psi(1\ldots N)\rangle \tag{12}$$

Здесь и появляется генератор E_{ij} как одночастичный оператор (см. также [5])

$$E_{ij} = \sum_{1\le l\le N}|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_i(l)| \tag{13}$$

Действительно, выражение (13) дает точную реализацию генератора $a^+_{i\alpha}a_{i\alpha} + a^+_{i\beta}a_{i\beta}$ в пространстве N-электронных функций ($a^+_{i\alpha}$ — оператор рождения электрона в состоянии $|\chi_i\rangle$ со спином вверх). В частности, из определения (13) следует основное коммутационное соотношение

$$E_{i_1l_1}E_{i_2l_2} - E_{i_2l_2}E_{i_1l_1} = E_{i_1l_2}\sigma_{i_2j_1} - \sigma_{i_1j_2}E_{i_2l_1}\,. \tag{14}$$

Для перехода от (12) к общему случаю зададим матричные элементы (5) величинами, аналогичными (10),

$$R_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k} = \langle\chi_{j_1}(1)\ldots\chi_{j_k}(k)|R(1\ldots k)|\chi_{j_1}(1)\ldots\chi_{j_k}(k)\rangle. \tag{15}$$

Тем же способом, что и в (12), устанавливается эквивалентность (15) среднему значению по состоянию $|\Psi\rangle$ [1]

$$R_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k} = \langle\Psi|R_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k}|\Psi\rangle. \tag{16}$$

от k-частичного бесспинового оператора

$$\hat{R}_{\mathrm{j}_1\ldots\mathrm{j}_k,\mathrm{i}_1\ldots\mathrm{i}_k} = \sum_{1\le l_1<\ldots<l_1\le N} X(l_1\ldots l_k), \tag{17}$$

$$X(l_1\ldots l_k) = |\chi_{i_1}(l_1)\ldots\chi_{i_k}(l_k)\rangle\langle\chi_{i_1}(l_1)\ldots\chi_{i_k}(l_k)| \tag{18}$$

Чтобы найти связь этих операторов с генераторами (13), запишем для (17) рекуррентное соотношение до k, исходя при этом из известной формулы разбиения произведения упорядоченных сумм [[20], с. 332]

$$\sum_{1\le l_1<\ldots<l_1\le N} X(l_1\ldots l_k)\sum_{1\le l_1\le N} Y(l) = \sum_{1\le l_1<\ldots<l_1\le N} X(l_1\ldots l_k)[Y(l_1)+\ldots+Y(l_k)] +$$
$$+\sum_{1\le l_1<\ldots<l_1\le N}[X(l_1\ldots l_k)Y(l_{k+1}) + X(l_1\ldots l_{k-1}l_{k+1})Y(l_k) + \ldots + X(l_2\ldots l_k)Y(l_1)]. \tag{19}$$

Положим в (19)

$$Y(l) = |\chi_{i_{k+1}}(l)\rangle\langle\chi_{i_{k+1}}(l)|,\quad \sum_{1\le l\le N} Y(l) = E_{i_{k+1},j_{k+1}} \tag{20}$$

Ясно, что $X(l_1\ldots l_k)$ — произведение k коммутирующих множителей вида $Y(l)$. Поэтому вторая сумма в правой части (19) дает $k+1$ одинаковых членов $\hat{R}_{\mathrm{j}_1\ldots\mathrm{j}_k,\mathrm{i}_1\ldots\mathrm{i}_k}$ по типу (17)[1] После учета (20) и равенства

$$|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_j(l)|Y(l) = \delta_{i_{k+1}}|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_{j_{k+1}}(l)|$$

получаем искомое представление

$$\hat{R}_{j_1\ldots j_{k+1},i_1\ldots i_{k+1}} = \frac{1}{k+1}(\hat{R}_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k}E_{i_{k+1},j_{k+1}} - \sigma_{i_{k+1},j_1}\hat{R}_{j_{k+1}j_2\ldots j_k,i_1\ldots i_k} - \sigma_{i_{k+1},j_2}\hat{R}_{j_{k+1}\ldots j_k,i_1\ldots i_k} - \ldots - \sigma_{i_{k+1},j_k}\hat{R}_{j_1\ldots j_{k-1}j_{k+1},i_1\ldots i_k}) =$$

---

[1] Здесь и ниже учитывается , что $P^0_{\mu\nu}\cdot R(1,2,\ldots,k) \equiv R(1,2,\ldots,k)\cdot P^0_{\mu\nu}$ где $1\le\mu<\nu\le k$

$$= \frac{1}{(k+1)!} E_{i_1 j_1} \prod_{\nu=2}^{k+1} \left(E_{i_\nu j_\nu} - \sum_{\mu=1}^{\nu-1} \delta_{i_\nu j_\mu} P_{j_\nu j_\mu} \right). \tag{21}$$

В последней формуле подстановки $P_{j_\nu j_\mu}$ действуют на индексы операторов, стоящих в произведении слева. При осуществлении рекурсии в (21) учтено, что в согласии с (12) $\hat{R}_{j_1 i_1} = E_{i_1 j_1}$.

При частных значениях k (21) дает представление для бесспиновых операторов, отвечающих матричным элементам (16), например,

$$\hat{R}_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \frac{1}{2}\left(E_{i_1 j_1} E_{i_2 j_2} - E_{i_1 j_2} \sigma_{i_2 j_1} \right), \tag{22}$$

$$\hat{R}_{j_1 j_2 j_3, i_1 i_2 i_3} = \frac{1}{3}\left(\hat{R}_{j_1 j_2, i_1 i_2} E_{i_3 j_3} - \hat{R}_{j_2 j_3, i_1 i_2} \sigma_{i_3 j_1} - \hat{R}_{j_1 j_3, i_1 i_2} \sigma_{i_3 j_2} \right), \tag{23}$$

и т. д. Таким образом, мы располагаем всеми необходимыми представлениями зарядовых плотностей через генераторы E_{ij}.

Заметим, что выражения (21) – (23) для операторов $\hat{R}$ определяются только тождественностью частиц, а фермионный характер многоэлектронной системы связан со свойствами вектора состояния $\left|\Psi\right\rangle$ в (16).

3. ОКОНЧАТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для матричных элементов. Q_{ji} одночастичной спиновой плотности $Q(1)$ выражение в терминах E_{ij} получается [10] непосредственным использованием (7) и (22)

$$Q_{ij} \equiv \left\langle \chi_j \middle| Q(1) \middle| \chi_i \right\rangle = \left\langle \Psi \middle| \hat{Q}_{ij} \middle| \Psi \right\rangle, \tag{24}$$

$$Q_{ij} = \frac{1}{s+1}\left(bE_{ij} - E_{ij}^{(2)} \right), \quad b = r + 2 - \frac{N}{2},$$

где появляется матричный квадрат генераторов

$$E_{ij}^{(2)} = \sum_{k=1}^{r} E_{ik} E_{kj}. \tag{25}$$

Формула (24) элементарно решает задачу вычисления спиновой плотности с помощью матричных элементов бесспиновых генераторов E_{ij} и их произведений.

Получение соответствующих формул для (2) и (3) связано с использованием выражений (16) и (21) – (23) для $\hat{R}_{j_1 j_2 j_3, i_1 i_2 i_3}$ и $\hat{R}_{j_1 \ldots j_4, i_1 \ldots i_4}$ при вычислении матричных элементов $Q_{j_1 j_2, i_1 i_2}$, $W_{j_1 j_2, i_1 i_2}$ от (8) и (9). После несложных преобразований для спинорбитальной плотности (2), (8) получаем

$$Q_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \langle \Psi | \hat{Q}_{j_1 j_2, i_1 i_2} | \Psi \rangle, \tag{26}$$

$$Q_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \frac{1}{s+1}\left[b\hat{R}_{j_1 j_2, i_1 i_2} - \frac{1}{2}\left(E_{i_1 j_1} E_{i_2 j_2} - E_{i_1 j_2}^{(2)} \sigma_{i_2 j_1} \right) \right]$$

Учет (22) и перегруппировка слагаемых позволяют выделить в (26) операторы (24), и

$$\hat{Q}_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \frac{1}{2}\left(\hat{Q}_{j_1 i_1} E_{i_2 j_2} - \delta_{i_2 j_1} \hat{Q}_{j_2 i_1} \right).$$

окончательный результат приобретает компактный вид

$$Q_{j_1 j_2 i_1 i_2} = \frac{1}{2}(\tilde{Q}_{j_1 i_1} E_{i_2 j_2} - \sigma_{i_2 j_2} \tilde{Q}_{j_2 i_1})\,. \tag{27}$$

В этой форме записи легко проводится редукция типа (6) для $k = 1$

$$\sum_{l=1}^{r} \tilde{Q}_{jl,il} = \frac{N-1}{2} \tilde{Q}_{jl}\,, \tag{28}$$

так как из (13) следует $\left(I = \sum_{i=1}^{r} |\chi_i\rangle\langle\chi_j| \right)$

$$\sum_{l=1}^{r} E_{ll} = N \cdot I\,. \tag{29}$$

Аналогично строится спин-спиновая плотность (3), (9)

$$W_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \langle \Psi | \tilde{W}_{j_1 j_2, i_1 i_2} + \tilde{W}_{j_2 j_1, i_2 i_1} - \tilde{W}_{j_2 j_1, i_2 i_1} - \tilde{W}_{j_1 j_2, i_1 i_2} | \Psi \rangle\,, \tag{30}$$

$$\tilde{W}_{j_1 j_2, i_1 i_2} = \frac{1}{8(2s+3)} \left\{ 3\left[(s+1)\tilde{Q}_{j_1 i_1} \tilde{Q}_{j_2 i_2} + (sE_{i_1 j_1} + \tilde{Q}_{j_1 i_1})\sigma_{i_2 j_2} \right] - 2s\tilde{R}_{j_1 j_2 i_1 i_2} \right\}. \tag{31}$$

Для перехода к матричным элементам плотности (3) в форме (30), (31) недостаточно применения (9), (16) и (21)—(24). Здесь существенно использование следующих из условия спиновой чистоты тождеств (П.10) для конструкций, обобщающих (25). Вывод подобных соотношений и некоторые их применения вынесены в Приложение.

Отметим, что общим для всех рассмотренных спиновых плотностей является появление комбинации генераторов в виде оператора Q_{ij}, которому с учетом (14), (25) и (29) можно придать форму

$$\tilde{Q}_{ji} = \frac{1}{s+1}\left[N\delta_{ij} - \left(2 - \frac{N}{2}\right) E_{ij} - \sum_{l=1}^{r} E_{li} E_{il} \right] \tag{32}$$

с коэффициентами, не содержащими r. Поэтому имело бы смысл, исходя из [3], развить более специализированную графическую технику вычисления переходных величин $\langle [m] | \tilde{Q}_{ji} | [m'] \rangle$, где $|[m]\rangle$— базисный вектор, в каноническом представлении $U(r)$, отвечающий схеме Гельфанда-Цейтлина $[m]$ (см. [21, с. 335]). Таким образом, вычисление спиновых плотностей и соответствующих молекулярных свойств, определяемых спином, может основываться на уже разработанной методике получения матричных элементов бесспиновых генераторов, и нет необходимости в ее обобщении на группы $U(2r)$ унитарных преобразований в базисе спин-орбиталей.

Авторы признательны Г. Е. Вайману и М. М. Местечкину за полезные обсуждения работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При вычислении матричных элементов (24), (26) и (31) возникают конструкции, представляющие собой аналог матричной степени генераторов

$$E_{ij}^{(p)} = \sum_{k_1, k_2, \ldots, k_{p-1}=1}^{r} E_{ik_1} E_{k_1 k_2} \ldots E_{k_{p-1}, j}\,, E_{ij}^{(0)} = \delta_{ij}\,, \tag{П.1}$$

а также инварианты алгебры группы $U(r)$ — операторы Казимира [22,23]

$$C_p = \sum_{i=1}^{r} E_{ij}^{(p)}, \quad 0 \le p \le r\,. \tag{П.2}$$

Последние коммутируют со всеми генераторами и диагональны в базисе неприводимого представления группы $U(r)$, а операторы (П .1) имеют те же трансформационные свойства, что и E_{ij}, и удовлетворяют обобщенным коммутационным соотношениям

$$E^{(p)}_{i_1j_1}E^{(q)}_{i_2j_2}-E^{(q)}_{i_2j_2}E^{(p)}_{i_1j_1}=\sum_{u>\nu}\left(E^{(u)}_{i_1j_1}E^{(\nu)}_{i_2j_2}-E^{(\nu)}_{i_2j_2}E^{(u)}_{i_1j_1}\right), \qquad (\text{П.3})$$

В справедливости (П.3) можно убедиться последовательным применением(14).

Для проверки нормировочных соотношений и редукционных формул из [11] тип

$$\sum_{l=1}^{r}W_{il,jl}=(s-1/2)Q_{ij} \qquad (\text{П.4})$$

потребуются собственные числа c_p операторов Казимира и рекуррентные формулы для $E^{(p)}_{ij}\left|\Psi\right\rangle$.

Из (29) видно, что $c_t = N$. Для определения c_2 воспользуемся тождеством

$$\sum_{1\le k<l\le N}P^0_{kl}=\sum_{1\le k<l\le N}\sum_{i,j=1}^{r}\left|\chi_i(k)\chi_j(l)\right\rangle\left\langle\chi_i(k)\chi_j(l)\right|=\frac{1}{2}(C_2-rc_1). \qquad (\text{П.5})$$

При вычислении собственного значения оператора в левой части (П.5) применим формулу Фока-Дирака

$$\sum_{1\le k<l\le N}P^0_{kl}\left|\Psi\right\rangle=\left(N-\frac{N^2}{4}-s(s+1)\right)\left|\Psi\right\rangle \qquad (\text{П.6})$$

для чистой по спину функции $\left|\Psi\right\rangle$ $\left(S^2\left|\Psi\right\rangle=s(s+1)\left|\Psi\right\rangle\right)$. Тогда из (П.5) и (П.6) следует

$$c_2=Nb-2s(s+1),\quad b=r+2-N/2 \qquad (\text{П.7})$$

Далее нам потребуется оператор

$$B_{i_1i_2i_3j_1j_2j_3}=\sum_{k\ne l\ne m}S^0_{klm}\left|\chi_{i_1}(k)\chi_{i_2}(l)\chi_{i_3}(m)\right\rangle\left\langle\chi_{i_1}(k)\chi_{i_2}(l)\chi_{i_3}(m)\right|, \qquad (\text{П.8})$$

где S^0_{klm} — бесспиновыи симметризатор по частицам *k, l, m.* Результат действия бесспинового оператора (П.8) на $\left|\Psi\right\rangle$ всегда равен нулю — либо вследствие невозможности симметризации координатной функции в $\left|\Psi\right\rangle$, принадлежащей двухстолбцовому $[2^{N/2-s},1^{2s}]$ представлению *U(r)* по координатам более чем двух частиц, либо из-за отсутствия любой из ортонормированных орбиталей $\left|\chi_{j_1}\right\rangle$, $\left|\chi_{j_2}\right\rangle$, $\left|\chi_{j_3}\right\rangle$, в разложении $\left|\Psi(1...N)\right\rangle$ по функциям $\{\chi_j\}_{1\le i\le r}$. Подобно (П.5) оператор (П.8) можно представить через произведение генераторов E_{ij}. После свертки в тождестве

$$B_{i_1i_2i_3j_1j_2j_3}\left|\Psi\right\rangle=0 \qquad (\text{П.9})$$

по индексам $j_1 = i_2$ и $j_2 = i_3$ получим

$$E^{(3)}_{ij}\left|\Psi\right\rangle=\left\{(2b-1)E^{(2)}_{ij}+[s(s+1)-b(b-1)]E_{ij}\right\}\left|\Psi\right\rangle \qquad (\text{П.10})$$

Полная свертка в (П.10) с учетом уже полученных значений c_r и c_2 дает

$$c_3=Nb^2+s(s+1)(N+2-4b). \qquad (\text{П.11})$$

Степень *p* матричных произведений генераторов в (П.10) можно повысить умножением слева обеих частей на $E^{(p-1)}_{i_1j}$ и суммированием

$$E^{(p)}_{ij}\left|\Psi\right\rangle=\left\{(2b-1)E^{(p-1)}_{ij}+[s(s+1)-b(b-1)]E^{p-2}_{ij}\right\}\left|\Psi\right\rangle \qquad (\text{П.12})$$

Соответственно обобщается и (П.11)

$$c_3 = (2b-1)c_{p-1} + [s(s+1)(N+2-4b)]c_{p-2}. \qquad (\text{П}.13)$$

Для частных случаев s = 0 и s = *N/2* из (П.13) легко воспроизводятся формулы (19) из [23]. а именно

$$c_p^{(s=0)} = Nb^{p-1}, \quad c_p^{(s=n/2)} = N(b-1)^{p-1},$$

Соотношение (П.10)

непосредственно использовалось при установлении формул (30) и (31) для анизотропии спаривания спинов. При проверке всех тождеств (3) и (4)из [11], гарантирующих спиновую чистоту состояния, кроме (П.7) и (П.10)

, применялись (П.12) и (П.13) для $p = 4$. Исключение составляют условия исчезновения спиновой плотности (24) в синглетном состоянии и спин-спиновой плотности (30) в синглетном и дублетном состояниях [4, с. 71; [24]]. Они дают дополнительные соотношения вида

$$\left\langle \Psi \middle| bE_{ij} - E_{ij}^{(2)} \middle| \Psi \right\rangle = 0, \quad s = 0.$$

которые не следуют из (П.7)— (П.13).

---

[1] Matsen F. A. Int. J. Quant. Chem., 1974, S8, 379.

[2] Paldus J. In: Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives. V. 2/Ed. H. Eyring., 1976, p. 131.

[3] Shavittl. Int. J. Quant. Chem., 1977, Sll, 131; 1978, 812, 5.

[4] Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Чуеылкин Н. Д. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров.— Новосибирск: Наука, 1978.

[5] Patterson C. W., Harter W. G. Int. J. Quant. Chem., 1977, Sll, 445.

[6] The unitary group for the evaluation of electronic energy matrix elements. Lecture notes in chemistry, N 22/Ed. J. Hinze, 1981.— 371 p.

[7] Pickup B. T., Mukhopannyay A. Int. J. Quant. Chem., 1984, 26, 101.

[8] Gould M. D., Chandler G. S. Int. J. Quant. Chem., 1984, 25, 1089.

[9] Gould M. D., Chandler G. S. Int. J. Quant. Chem., 1985, 27, 787.

[10] Лузанов А. В. Теор. и эксперим. химия, 1985, 21, 344.

[11] Вайман Г. Е., Лузанов А. В., Местечкин М. М. Теор. и мат. физика, 1976, 28, 65.

[12] Лузанов А. В. Физика молекул, 1981, вып. 10, 65.

[13] Luzanov A. V., Whyman G. E. Int. J. Quant. Chem., 1981, 20, 1179.

[14] McWeeny R., Mizuno Y. Proc. Roy. Soc., 1961, A259, 1299, 554.

[15] McWeeny R., Kutzelnigg W. Int. J. Quant. Chem., 1968, 2, 187.

[16] Лузанов А. В. Тезисы докл. VI Всесоюз. совещ. по квантовой химии. Кишинев,Штиинца, 1975, с. 116.

[17] Okado T., Риепо T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, 48, 2025.

[18] Mestechkin M. M., Klimko G. T. Int. J. Quant. Chem., 1978, 13, 579.

[19] Harriman J. E. Int. J. Quant. Chem., 1979, 15, 611.

[20] Боголюбов Н. Н. Избранные труды в трех томах. Т. 2.— Киев: Наук, думка, 1970.

[21] Барит А., Рончка Р. Теория представлений групп и ее приложения. Т. 1.— М.:Мир, 1980.

[22] Переломов А. М., Попов В. С. Ядер, физика, 1966, 3, 924.

[23] Попов В. С., Переломов А. М. Ядер, физика, 1968, 7, 460

[24] Klimko G. T., Mestechkin M. M., Whyman G. E. Int. J. Quant. Chem., 1980, 17,415.