Климко Г.Т. Ортогональная группа в теории матрицы плотности. // Искусственный интеллект. – 1998. - № 2. – с. 80 – 88.

ОРТОГОНАЛЬНАЯ ГРУППА В ТЕОРИИ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ

Г.Т. Климко
Донецкий государственный институт искусственного интеллекта, Донецк, 340050, пр. В.Хмельницкого, 84, Украина, *E-mail: klimko@iai.donetsk.ua*

Реферат

Аналог квазиспинового формализма развит в рамках матрично плотностного подхода с использованием рекуррентной процедуры теории ортогональной группы. Установлено, что диагональная пространственная и все спин-спиновые корреляции для частичных состояний идентичны таковым для соответствующих дырочных состояний. Эти и другие полученные точные результаты применимы, например, для тестирования различных квантово химических методов.

Ключевые слова: ортогональная группа, квазиспин, редуцированная матрица плотности.

1. Введение

Ряд задач квантовой химии достаточно просто решается применением редуцированных матриц плотности (РМП) [1]. Это и установление критерия рутановской [2] или нерутановской природы функционала энергии для отдельного состояния открытой оболочки в [3 - 5], и решение проблемы учета спин-спиновых взаимодействий в "квантовой химии без спина" [6] и в приближении унитарной группы [7], и взгляд на высокотемпературную сверхпроводимость с точки зрения молекулярного подхода [8]… Как следует из [3, 5, 8] техника ортогональной группы удобна для построения РМП, используемой при решении проблем, подобных указанным.

Здесь рекуррентная по числу частиц процедура из теории ортогональной группы применена для построения пространственной, $\mathbf{R_{tq}}$, спин-орбитальной, $\mathbf{D_{tq}}$, и спин-спиновой, $\mathbf{F_{tq}}$, двух частичных плотностей Мак Вини произвольного состояния. Эти двух частичные плотности, независящие от спиновых переменных, были введены Мак Вини [9] для вычисления матричных элементов любых двух частичных операторов, представляющих реальный физический интерес. Плотности выражены через их “неприводимые” аналоги для состояний с минимальным числом частиц, *2u*, возможным для неприводимого представления (НП) (*s, u*) ортогональной группы [5]. Такие же соотношения установлены для переходных плотностей. В итоге метод квазиспина, предложеный в [10] для матричных элементов гамильтониана, распространяется на РМП.

Наличие ненулевых недиагональных по *u* матричных элементов операторов взаимодействия в квазиспиновом формализме [10] означает, что *seniority*, *2u*, не является "хорошим" квантовым числом [11, 12, 5 стр.762]. Его применение для классификации термов оправдывается малостью недиагональных матричных элементов по сравнению с разностью значений энергии основного и низших возбужденных состояний [11, 12]. Подобное приближение применяется иногда и для описания ядерных уровней [13] в хорошем согласии с экспериментом.

2. Неприводимые компоненты РМП в подходе ортогональной группы и квазиспиновый формализм.

Известно, что полное описание чистых спиновых состояний достигается посредством координатных функций Фока $\Phi(1, 2, ..., n+s \mid \overline{1},\overline{2},...,\overline{n-s})$, зависящих только от *2n* пространственных переменных $1,2,...,n+s, \overline{1},\overline{2},...,\overline{n-s}$. Терминология и обозначения такие же, как в статье [5]. Мы не будем загромождать их обилием верхних или нижних индексов, если это не ведет к неоднозначности. Когда функция Φ строится в базисе действительных орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \quad, \varphi_m$, то этим уже предполагается, что Φ принадлежит некоторому НП ортогональной группы O(m). Каждому неприводимому подпространству (*s, u*), *u* = s, s+1, ..., min(n, m-n), отвечает такое минимальное число *2u*, равное *seniority*, пространственных переменных, что зависящая от них неприводимая функция Фока (НФФ) $\Phi^u = \Theta^u$ принадлежит неприводимому подпространству (*s, u*), но нет функций Фока с меньшим числом переменных, принадлежатщих тому же (*s, u*). Ненормированные функции Фока с большим числом частиц, *2n > 2u*, преобразующиеся по тому же НП (*s, u*), достаточно просто выражаются через соответствующие НФФ Θ^u

$$\Phi(1, 2, ..., n+s \,|\, \overline{1},\overline{2},...,\overline{n-s}) = \cdot\, \hat{A}_{n+s}\hat{A}_{n-s} \prod_{\mu=1}^{n-s} P(\mu|\overline{\mu}) \cdot \Theta^u(n-u+1,\ldots,n+s \,|\, \overline{n-u+1},...,\overline{n-s})\,, \tag{1}$$

где $P(\mu|\overline{\mu})$ – оператор, проектирующий на подпространство $\{\varphi_i\}_m$ базисных орбиталей,

$$P(\mu|\overline{\mu}) = \sum_{i=1}^{m} \varphi_i(\mu)\varphi_i^*(\overline{\mu}) = P(\overline{\mu}|\mu) = P^2(\mu|\overline{\mu})\,. \tag{2}$$

Его можно назвать также синглетной базисной геминалью. Характерное для $P(\mu|\overline{\mu})$ свойство

$$\int P(x|y)\, \Phi(...,y,...)\, dy = \Phi(...,x,...) \tag{3}$$

не зависит от числа частиц в функции Фока.

В применяемых здесь формулах, полученных в [6, 14], указанные плотности Мак Вини, R(12|1'2'), D(12|1'2') и F(12|1'2'), строятся непосредственно из функций Фока Φ^u и Φ^v при сохранении для РМП нормировки Левдина [1]. В итоге мы выразим плотности Мак Вини для *2n*-частичных состояний через геминаль $P(\mu|\overline{\mu})$ и переходные плотности для НФФ Θ^u и Θ^v.

Так как вычисление интеграла перекрывания между различными функциями Φ^u и Φ^v, определенными согласно (1), уже является сложной процедурой [5], то для РМП подобная методика вычислений еще более усложнится. Поэтому применяемая здесь техника базируется на рекуррентном соотношении, установленном непосредственно для координатных функций (1),

$$\mathrm{Sp}_{(1,2,\ldots,k)}\Phi^{u}(1,2,\ldots,k,k+1,\ldots,n+s\mid 1,2,\ldots,k,\overline{k+1},\ldots,\overline{n-s}) = \mathrm{Sp}^{k}\,\Phi^{u} = \binom{\mathbf{n-u}}{\mathbf{k}}\binom{\mathbf{m-n-u+k}}{\mathbf{k}}\cdot$$

$$\cdot\binom{\mathbf{n+s}}{\mathbf{k}}^{-1}\binom{\mathbf{n-s}}{\mathbf{k}}^{-1}\cdot\Phi^{u}(k+1,\ldots,n+s\mid\overline{k+1},\ldots,\overline{n-s}),\quad 0\le k\le n\text{-}u. \tag{4}$$

Здесь Sp^{k} - свертка (шпур) по переменным 1, 2, ..., k, которые одинаково расположены в обеих наборах переменных функции Фока Φ^{u}. При значении $k = n - u$ в правой части уравнения (4) вместо функции Φ^{u} появляется НФФ Θ^{u} и для $k > n - u$ шпур исчезает вследствие требования неприводимости функции Θ^{u} [5]

$$\mathrm{Sp}_{(1)}\Theta^{u}(1,2,\ldots|1,\bar{2},\ldots) = \int\Theta^{u}(\ldots,y,\ldots|\ldots,y,\ldots)dy = 0\,, \tag{5}$$

используемого и при выводе самого соотношения (4). Численный коэффициент в правой части тождества (4) является результатом подсчета числа одинаковых слагаемых, появляющихся после применения формулы Сазаки [15] для разложения антисимметризаторов, проектирующего свойства (3) геминали $P(\mu|\bar{\mu})$ и её нормировки $\mathrm{Sp}\{P\} = m$.

Уравнение (4) значительно упрощает технику интегрирования (редукции) РМП. Продемонстрируем его работу на примере вычисления интеграла перекрывания $\langle\Phi^{\mathbf{u}}_{\mathbf{t}}|\Phi^{\mathbf{u}}_{\mathbf{q}}\rangle$ равного $\mathrm{Sp}\left\{\Phi^{\mathbf{u}}_{\mathbf{t}}(1,2,\ldots,\mathbf{n+s}|\bar{1},\bar{2},\ldots,\overline{\mathbf{n-s}})\cdot\hat{A}_{n+s}\hat{A}_{n-s}\prod_{\mu=1}^{n-v}P(\mu|\bar{\mu})\cdot\Theta^{\mathbf{v}}_{\mathbf{q}}(n\text{-}v+1,\ldots,n+s|\overline{n-v+1},\ldots,\overline{n-s})\right\}$. Под знаком шпура действие антисимметризатора вместе с множителями $\prod_{\mu=1}^{n-v}P(\mu|\bar{\mu})$ можно перенести с функции Фока, имеющей большее (или равное) число указанных множителей, на вторую функцию Фока, "поглощающей" эти $P(\mu|\bar{\mu})$ согласно уравнению (3). Интегрирования переменных, оказавшихся в результате на одной функции Фока, проводятся посредством уравнения (4). Эти два шага иллюстрирует тождество

$$\left\langle \Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}} \middle| \Phi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}} \right\rangle = \mathrm{Sp}\left\{ \prod_{\mu=1}^{n-v} P(\mu|\bar{\mu}) \cdot \Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,2,\ldots,\mathbf{n+s}|\bar{1},\bar{2},\ldots,\overline{\mathbf{n-s}}) \cdot \Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}}(n\text{-}v\text{+}1,\ldots,n\text{+}s|\overline{n-v+1},\ldots,\overline{n-s}) \right\} =$$

$$= \mathrm{Sp}\left\{ (\mathrm{Sp}^{n-v}\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}})\,\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}} \right\} = \delta_{uv} \begin{pmatrix} \mathbf{m-2u} \\ \mathbf{n-u} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{n+s} \\ \mathbf{n-u} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \mathbf{n-s} \\ \mathbf{n-u} \end{pmatrix}^{-1} \left\langle \Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}} \middle| \Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}} \right\rangle = \mathbf{C}_{\mathbf{u}}^{-2} \cdot \delta_{uv}. \qquad (6)$$

Оставшиеся в (6) интегрирования связаны только с Θ- функциями. Предполагается, что здесь и ниже все функции $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ ортонормированы. Тогда это же свойство переносится и на функции $\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$, если нормирующий множитель C_u, вычисленный в (6), включён в определение (1).

Описанная техника работает так же хорошо и для неполных шпуров, то есть для получения РМП. После ее применения все интегрируемые переменные остаются только на НФФ и результат будет отличным от нуля, если одинаковые интегрируемые переменные расположены на различных НФФ Θ^{u} и Θ^{v}. Этим объясняется существование ненулевых РМП-p между Φ^{u} и Φ^{v} лишь для $|u - v| \le p$. Если число 2p свободных переменных будет меньше $|2u - 2v|$, то хотя бы одна пара одинаковых интегрируемых переменных окажется на одной функции Φ^{u} (или Φ^{v}) и нулевой результат для РМП-p следует из тождества (5). Из (3) также следует, что проекторы P(x|y) могут остаться в РМП только со свободными переменными.

Применение описанного подхода дает явные выражения для указанных выше компонент РМП-2 между состояниями с равными значениями *seniority*, $2u = 2v$, через РМП-1 и РМП-2 для НФФ Θ^{u} и Θ^{v} и геминаль P(x|y)

$$R_{tq}(12|1'2') = \left\{ \begin{pmatrix} \mathbf{n-u} \\ 2 \end{pmatrix} \left[\left(3\mathcal{A}_{12}\mathcal{A}_{1'2'} + \mathcal{S}_{12}\mathcal{S}_{1'2'}\right)\left(P(1|1')P(2|2')\delta_{tq} - \bar{p}_{tq}(1'|1)P(2|2')\right) + \overline{\mathbf{R}}_{tq}(1'2'|12)\right] + (\mathbf{n-u}) \cdot \right.$$

$$\frac{\mathbf{m-n-u}}{2}\left[P(1|2)P(1'|2')\delta_{tq} + \left(3\mathcal{A}_{12}\mathcal{A}_{1'2'} + \mathcal{S}_{12}\mathcal{S}_{1'2'}\right)\left(\bar{p}_{tq}(1|1')P(2|2') - \bar{p}_{tq}(1|2)P(1'|2') - P(1|2)\bar{p}_{tq}(1'|2')\right) - \right.$$

$$\left.\overline{\mathbf{R}}_{tq}(12'|1'2) - \overline{\mathbf{R}}_{tq}(21'|2'1) + 2\mathcal{S}_{11'}\mathcal{S}_{22'}\left(\overline{\mathbf{R}}_{tq}(11'|22') + \overline{\mathbf{R}}_{tq}(22'|11')\right)\right] + \begin{pmatrix} \mathbf{m-n-u} \\ 2 \end{pmatrix} \overline{\mathbf{R}}_{tq}(12|1'2') \right\} \begin{pmatrix} \mathbf{m-2u} \\ 2 \end{pmatrix}^{-1},$$

$$\mathrm{D}_{tq}(12|1'2') = \frac{\mathbf{n-u}}{\mathbf{m-2u}}\left(2\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'} + \hat{A}_{12}\hat{S}_{1'2'} + \hat{S}_{12}\hat{A}_{1'2'}\right)\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1'|1)\mathrm{P}(2|2') - \left\{\binom{\mathbf{n-u}}{2}\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12) + (\mathbf{n-u})\cdot\right.$$

$$\frac{\mathbf{m-n-u}}{2}\Big[\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12'|1'2) - \overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(1'2|12') - 2\hat{A}_{11'}\hat{S}_{22'}\left(\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(11'|22') - \overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(22'|11')\right) + \hat{A}_{12}\,\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|2)\mathrm{P}(1'|2') -$$

$$\left.\hat{A}_{1'2'}\,\mathrm{P}(1|2)\,\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1'|2')\Big] - \binom{\mathbf{m-n-u}}{2}\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')\right\}\binom{\mathbf{m-2u}}{2}^{-1}, \tag{7}$$

$$\mathrm{F}_{tq}(12|1'2') = \left\{\binom{\mathbf{n-u}}{2}\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12) + 2(\mathrm{n\text{-}u})(\mathrm{m\text{-}n\text{-}u})\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'}\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(11'|22') +\right.$$

$$\left. + \binom{\mathbf{m-n-u}}{2}\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')\right\}\binom{\mathbf{m-2u}}{2}^{-1}. \tag{7}$$

В уравнениях (7) $\hat{A}_{ij} = (1-(i,j))/2$ и $\hat{S}_{ij} = (1+(i,j))/2$ - соответственно антисимметризатор и симметризатор по частицам i,j, где (i,j) - транспозиция; $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$ обозначают двухчастичные плотности Мак Вини между НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$, которыми генерируются соответствующие функции $\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Phi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$ согласно уравнению (1) с учетом нормирующего множителя (6). Чтобы определить плотности $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$, достаточно в формулах (2.2), (2.3) из [6] заменить *2n*-частичные функции Фока $\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Phi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$ на *2u*-частичные НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$, соответственно, и *2n* на *2u*.

Одночастичные матрицы пространственной $\mathrm{p}_{\mathbf{tq}}$ и спиновой $\mathbf{d}_{\mathbf{tq}}$ плотности получены редукцией $\mathbf{R}_{\mathbf{tq}}$ и $\mathbf{D}_{\mathbf{tq}}$ (или $\mathbf{F}_{\mathbf{tq}}$)

$$\mathrm{p}_{tq}(1|1') = \frac{2}{\mathbf{2n-1}}\mathrm{Sp}_{(2)}\mathbf{R}_{\mathbf{tq}}(12|1'2) = \{2(\mathrm{n\text{-}u})\mathrm{P}(1|1')\delta_{tq} + (\mathrm{m\text{-}n\text{-}u})\,\overline{\mathrm{p}}_{tq}(1|1') - (\mathrm{n\text{-}u})\,\overline{\mathrm{p}}_{tq}(1'|1)\}/(\mathrm{m\text{-}2u}),$$

$$\mathbf{d}_{\mathbf{tq}}(1|1') = \frac{2}{\mathbf{2n-1}}\mathrm{Sp}_{(2)}\mathbf{D}_{\mathbf{tq}}(12|1'2) = 2\mathrm{Sp}_{(2)}\mathbf{F}_{\mathbf{tq}}(12|1'2) = \{(\mathrm{m\text{-}n\text{-}u})\,\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|1') + (\mathrm{n\text{-}u})\,\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1'|1)\}/(\mathrm{m\text{-}2u}), \tag{8}$$

где

$$\left.\begin{array}{r}\overline{p}_{tq}(1|1')\\ s\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|1')\end{array}\right\} = \mathrm{Sp}_{(\ldots|\ldots)}\left\{(u+s)\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,\ldots|\ldots)\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}(1'\ldots|\ldots) \pm (u\text{-}s)\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(\ldots|1,\ldots)\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}(\ldots|1',\ldots)\right\}. \tag{9}$$

Необычным здесь является (транспонированный) порядок штрихованных и нештрихованных переменных в правой части уравнений (7), (8). Троеточиями при Sp, $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$ в (9) обозначены интегрируемые переменные, расположенные одинаково в $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{u}}$.

Переходные РМП между функциями, принадлежащими различным НП (*s, u*) и (*s, v*), отличаются от приведенных выше выражений (7) - (9) неравным числом свободных переменных в НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}}$. Это совершенно естественно, так как переходные плотности $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{p}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}$ определяются при *2u ≠ 2v*, то есть для НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ и $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}}$, зависящих от не равного числа частиц. В частном случае, когда *2v = 2u-2*, имеем

$$R_{tq}(12|1'2') = \left(\frac{(\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)(\mathbf{m}-\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+1}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{(m-n-u)\overline{\mathbf{R}}_{tq}(12|1'2') + \right.$$

$$\left.(n\text{-}u)\left[\left(3\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{1'2'}\right)\overline{p}_{tq}(1|1')P(2|2') - \overline{\mathbf{R}}_{tq}(1'2'|12)\right]\right\}/(m\text{-}2u),$$

$$D_{tq}(12|1'2') = \left(\frac{(\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)(\mathbf{m}-\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+1}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{(n-u)\left[\left(\hat{A}_{12} + \hat{A}_{1'2'}\right)\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|1')P(2|2') + \overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12)\right] + \right.$$

$$\left. + (m-n-u)\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')\right\}/(m-2u),$$

$$F_{tq}(12|1'2') = \left(\frac{(\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)(\mathbf{m}-\mathbf{n}-\mathbf{u}+1)}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+1}\right)^{\frac{1}{2}}\left\{(m-n-u)\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') - (n-u)\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12)\right\}/(m-2u). \tag{10}$$

Редукцией из (10) получаем p_{tq} и $\mathbf{d}_{\mathbf{tq}}$, которые отличаются от аналогичных величин для НФФ

$$\left.\begin{array}{r}\overline{p}_{tq}(1|1')\\ s\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|1')\end{array}\right\} = \left(\frac{(\mathbf{u}+\mathbf{s})(\mathbf{u}-\mathbf{s})}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{Sp}_{(\ldots|\ldots)}\left\{\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,\ldots|1',\ldots) \pm \Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1',\ldots|1,\ldots)\right\}\ И_{q}^{u-1}(\ldots|\ldots), \tag{11}$$

симметричных или антисимметричных в их аргументах, только численным множителем:

$$\left(\frac{(\mathbf{n-u}+1)(\mathbf{m-n-u}+1)}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+1}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\mathrm{p}_{\mathrm{tq}}(1|1')}{\overline{\mathrm{p}}_{\mathrm{tq}}(1|1')} = \frac{\mathbf{d}_{\mathbf{tq}}(1|1')}{\overline{\mathbf{d}}_{\mathbf{tq}}(1|1')}\,. \tag{11'}$$

Аналогичные двухчастичные плотности $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$ для НФФ определяются выражениями

$$\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \frac{1}{2}\,\overline{\mathrm{p}}_{\mathrm{tq}}(1|2)\mathrm{P}(1'|2') + 2\left(\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{1'2'}\right)\hat{S}_{11'}\,\mathrm{I}_{\mathrm{tq}}^{(+)}(12|1'2'),$$

$$\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \frac{1}{2}\,\overline{\mathrm{d}}_{\mathrm{tq}}(1|2)\mathrm{P}(1'|2') + \left[\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'} - \left(\hat{A}_{12}\hat{S}_{1'2'} + \hat{S}_{12}\hat{A}_{1'2'}\right)(1,1')\right]\mathrm{I}_{\mathrm{tq}}^{(-)}(12|1'2')/\mathrm{s}\,,$$

$$\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'}\left(1 - 2(1,1')\right)\mathrm{I}_{\mathrm{tq}}^{(+)}(12|1'2')/\mathrm{s}(2\mathrm{s}-1)\,, \tag{12}$$

в которых

$$\mathrm{I}_{\mathrm{tq}}^{(\pm)}(12|1'2') = \left(\frac{(\mathbf{u+s})(\mathbf{u-s})}{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+2}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{Sp}_{(\ldots|\ldots)}\Big\{(\mathrm{u}+\mathrm{s}-1)\,\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,2,\ldots|1',\ldots)\;\text{И}_{\mathrm{q}}^{\mathrm{u}-1}(2'\ldots|\ldots)\,\pm$$

$$\pm\,(\mathrm{u}-\mathrm{s}-1)\,\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1'\ldots|1,2,\ldots)\;\text{И}_{\mathrm{q}}^{\mathrm{u}-1}(\ldots|2'\ldots)\Big\}. \tag{12'}$$

Наиболее простые выражения получаются для ненулевых РМП-2 между Φ^{u} и $\Phi^{\mathrm{u}-2}$. В этом случае $\mathbf{R}_{\mathbf{tq}}$, $\mathbf{D}_{\mathbf{tq}}$ и $\mathbf{F}_{\mathbf{tq}}$ отличаются, аналогично (11'), от соответствующих $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$ только численным множителем:

$$\left(\binom{\mathrm{n}-\mathrm{u}+2}{2}\cdot\frac{(\mathrm{m-n-u}+2)(\mathrm{m-n-u}+1)}{(\mathrm{m}-2\mathrm{u}+2)(\mathrm{m}-2\mathrm{u}+1)}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{13}$$

а для $\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}$, $\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}$ и $\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}$ имеем

$$\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \hat{S}_{11'}\hat{S}_{22'}\,\mathbf{I}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')\,,$$

$$\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \hat{A}_{11'}\hat{S}_{22'}\,\mathbf{I}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')/\mathrm{s}$$

$$\overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \left[\frac{(2(2,1')+1)}{2\mathrm{s}(2\mathrm{s}-1)}\,\hat{A}_{11'}\hat{A}_{22'} + \hat{S}_{11'}\hat{S}_{22'}\right]\mathbf{I}_{\mathbf{tq}}(12|1'2')\,, \tag{13'}$$

где

$$\mathbf{I_{tq}}(12|1'2') = 4\left(\binom{\mathbf{u}+\mathbf{s}}{2}\binom{\mathbf{u}-\mathbf{s}}{2}\cdot\binom{\mathbf{m}-2\mathbf{u}+4}{2}^{-1}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{Sp}_{(\dots|\dots)}\left\{\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,2,\dots|1',2',\dots)\,И_{\mathrm{q}}^{\mathrm{u}-2}(\dots|\dots)\right\}. \qquad (13'')$$

В этом случае РМП-1 равна нулю. Из выражений (13') следуют свойства транспонирования:

$$\overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \overline{\mathbf{R}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12),\ \ \overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = -\overline{\mathbf{D}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12),\ \ \overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(12|1'2') = \overline{\mathbf{F}}_{\mathbf{tq}}(1'2'|12). \qquad (13''')$$

Описанный алгоритм обобщает квазиспиновый формализм на РМП: уравнения (1) и (4), если учесть нормирующий множитель (6), создают и уничтожают синглетные пары, перестановка операций (1) и (4) подобна коммутации спиновых операторов $\hat{\mathbf{S}}_{\pm}$, а аналог оператора $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{z}}$ определяется здесь соотношением [5]

$$\hat{\mathbf{O}}_{\mathbf{N}}\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}} = -\sum_{\mathbf{i}<\mathbf{j}}\left|\mathbf{P(ij)}\right\rangle\left\langle\mathbf{P(ij)}\right|\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{(n-u)(m-n-u+1)}}{\mathbf{m}}\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}} = \lambda_0\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}, \qquad (14)$$

Уравнения (1), (4), (14) позволяют строить подпространства квазиспинового мультиплета (то есть наборы функций $\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ с числом частиц равным *2u*, *2u+2*, ..., *2m-2u*) точно так же, как это делается в случае обычных спиновых функций, когда используют $\hat{\mathbf{S}}_{\pm}$ и $\hat{\mathbf{S}}_{\mathbf{z}}$. Сам термин "квазиспин" появился благодаря этой аналогии. Полное число таких подпространств (квазиспиновых мультиплетов) совпадает с числом независимых НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ с $2s \le 2u \le m$ и $1 \le t \le (m)_{su}$, где

$$(\mathrm{m})_{\mathrm{su}} = \frac{\mathbf{(m+1-2u)(2s+1)}}{\mathbf{(m+1-u-s)(u+s+1)}}\binom{\mathbf{m}}{\mathbf{u+s}}\binom{\mathbf{m+2}}{\mathbf{u-s}}. \qquad (15)$$

Усреднение РМП, определяемых одной из формул (7) - (9), по всем $(m)_{su}$ значениям t ведет к "усредненному квазиспиновому мультиплету" (УКМ), который подробно рассмотрен в [5].

Аналогия между квазиспиновым формализмом и развитой РМП-техникой усиливается соотношениями, полученными для РМП-1 и РМП-2 с максимально возможным различием *u* и *v*. В этих случаях РМП для произвольного числа частиц отличаются от соответствующих РМП с минимальным числом частиц только численным множителем (11') или (13), соответственно. В квазиспиновом формализме соответствующий матричный элемент отличается подобным образом от "редуцированного матричного элемента". Как раз в отмеченных случаях свободные переменные в РМП расположены только на одной из двух НФФ $\Theta_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}$ или $\Theta_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}}$ (см. формулы (11) и

(13")) и РМП имеют свойства транспонирования (13"') в дополнение к свойствам перестановки аргументов из работ [6, 14]. Следовательно, эти ситуации тоже должны рассматриваться как "неприводимые". После вычисления с помощью РМП матричных элементов взаимодействия, все случаи становятся подобными тем, которые рассматриваются в квазиспиновом формализме.

3. Частичные и дырочные состояния.

Из формул (11') и (13) для численных множителей видно, что соответствующие РМП остаются неизменными при замене *n* на *m - n*. Это указывает на тесную связь между *(N=2n)*- и *(2m–N)*-частичными состояниями, которая и в других случаях также существует между парами РМП, происходящими от тех же Θ_t^u и Θ_q^v функций.

Действительно, сравнивая, например, формулы (8), (11), (11') для РМП-1 *N*-частичных состояний с аналогичными формулами для *(2m–N)*-частичных состояний получим равенства

$$(-1)^{u-v}\, p_{tq}^{(m-n)}(1|1') = 2P(1|1')\delta_{uv}\delta_{tq} - p_{tq}^{(n)}(1'|1)\,,$$

$$(-1)^{u-v}\, d_{tq}^{(m-n)}(1|1') = d_{tq}^{(n)}(1'|1)\,. \qquad (16)$$

А простая комбинация плотностей, являющаяся "сопряженным" инвариантом,

$$(-1)^{u-v+1}\Big(\mathbf{p}_{tq}^{(m-n)}(1|1') - 2\,\frac{\mathbf{m-n}}{\mathbf{m}}P(1|1')\delta_{uv}\delta_{tq}\Big) = \mathbf{p}_{tq}^{(n)}(1|1') - 2\,\frac{\mathbf{n}}{\mathbf{m}}P(1|1')\delta_{uv}\delta_{tq}\,, \qquad (17)$$

связывает РМП-1 для произвольной пары состояний Φ_t^u и Φ_q^v. При аналогичном сравнении пространственных, спин-орбитальных или спин-спиновых плотностей для *N*- и *(2m-N)*-частичных состояний, генерированных одной парой НФФ Θ_t^u и Θ_q^v, необходимо учитывать свойства транспонирования РМП (так, плотности (11) соответственно симметричны или антисимметричны в своих переменных) и определения (8), (11'). В результате получаем

$$(-1)^{u-v}\mathbf{R}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{m-n})}(12|1'2') = \mathbf{R}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{n})}(1'2'|12) + \left(3\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'} + \hat{S}_{12}\hat{S}_{1'2'}\right)\{P(1'|1)P(2'|2)\delta_{uv}\delta_{tq} - p_{tq}^{(n)}(1'|1)P(2'|2)\},$$

$$(-1)^{u-v}\mathbf{D}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{m-n})}(12|1'2') = \tfrac{1}{2}\left(\hat{A}_{12} + \hat{A}_{1'2'}\right)\mathbf{d}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{n})}(1'|1)P(2|2') - \mathbf{D}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{n})}(1'2'|12),$$

$$(-1)^{u-v}\mathbf{F}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{m-n})}(12|1'2') = \mathbf{F}_{\mathbf{tq}}^{(\mathbf{n})}(1'2'|12). \tag{18}$$

Если в определение (1) для $\Phi_{\mathbf{t}}^{\mathbf{u}}(1,\ldots,m-n+s|1,\ldots,m-n-s)$ и $\Phi_{\mathbf{q}}^{\mathbf{v}}(1,\ldots,m-n+s|1,\ldots,m-n+s)$ ввести явно фазу $(-1)^{u+s}$ и $(-1)^{v+s}$, соответственно, то в (16) – (18) множитель $(-1)^{u-v}$ не появится.

После применения формул (16) для $u = v$ в первом и втором уравнениях (18) выделяются комбинации плотностей одинаковые для *N*- и *(2m-N)*-частичных состояний

$$\mathbf{R}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{m-n})}(12|1'2') - \tfrac{1}{4}\left(2-(1,2)\right)\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{m-n})}(1|1')\,\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{m-n})}(2|2') =$$

$$= \mathbf{R}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{n})}(1'2'|12) - \tfrac{1}{4}\left(2-(1,2)\right)\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{n})}(1'|1)\,\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{n})}(2'|2),$$

$$-\left\{\mathbf{D}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{m-n})}(12|1'2') - \tfrac{1}{2}\left(\hat{A}_{12} + \hat{A}_{1'2'}\right)d_{tt}^{(m-n)}(1|1')\,\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{m-n})}(2|2')\right\} =$$

$$= \mathbf{D}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{n})}(1'2'|12) - \tfrac{1}{2}\left(\hat{A}_{12} + \hat{A}_{1'2'}\right)d_{tt}^{(n)}(1'|1)\,\mathbf{p}_{\mathbf{tt}}^{(\mathbf{n})}(2'|2), \tag{19}$$

Первое уравнение (19) своей формой напоминает корреляционный оператор из [16]. Его интерпретация проста: "диагональные" корреляционные эффекты одинаковы для частиц (для конфигураций γ^{N}) и для дырок (для конфигураций γ^{2m-N}). Из последней формулы (19) следует, что "диагональные" спин-орбитальные корреляции для дырочных состояний только знаком отличаются от таких же корреляций для частичных состояний. Аналогично, вычтя следствие из (16):

$$\hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'}(-1)^{u-v}d_{tq}^{(m-n)}(1|1')(-1)^{u-v}d_{tq}^{(m-n)}(2|2') = \hat{A}_{12}\hat{A}_{1'2'}\,d_{tq}^{(n)}(1'|1)\,d_{tq}^{(n)}(2'|2),$$

для $u = v$, из последнего тождества (18), получим, что спин-спиновые корреляции одинаковые для частичных и для дырочных состояний. Очевидно, новые "сопряженные" инварианты, можно конструировать из уравнений (16), (18) и из ОХФ плотностей $p(1|1') = (N/m)P(1|1')$ и др.

Заметим, что для систем, имеющих пространственную симметрию, функции Фока Φ_t^u принадлежат тому же НП Г точечной группы, что и НФФ Θ_t^u, так как геминали (2), входящие в уравнение (1), полносимметричны. Поэтому симметрия у частичных и дырочных состояний одинакова. Для них индекс t заменяет три квантовых числа $\Gamma j б$, которые соответственно обозначают НП, его компоненту и число повторений НП Г в НП (*s, u*) ортогональной группы.

4. Заключение

Результаты, установленные выше, покрывают приближение полного конфигурационного взаимодействия в m-мерном реальном базисе и поэтому все следствия из них имеют наиболее общий характер. Например, уравнения (16), (18) можно непосредственно применять для тестирования верности результатов, получаемых в различных КВ приближениях.

Кроме того, практическая ценность выведенных выше формул состоит в упрощении построения РМП. Так, на первой стадии установленный рецепт вычисления РМП предполагает привлечение теории групп для конструирования НФФ Θ_t^u и Θ_q^v с $u \geq v$ из базисных орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_m$. Затем для этих *2u*- и *2v*-частичных состояний вычисляются РМП с помощью результатов из работы [6] и формул (9), (11), (12'), (13"). После этого РМП для произвольного числа частиц воспроизводятся с помощью выражений (7), (8), (10) и коэффициентов (11'), (13). Здесь имеется возможность конструирования РМП только для состояний с числом частиц $N \leq m$ и последующего применения уравнений (16), (18) для *(2m-N)*-частичных состояний. Такая процедура уже использована, как вспомагательная техника, для построения РМП-2 в базисе реальных d-орбиталей, чтобы объяснить случайное вырождение ^2P и ^2H термов в d^3- и в d^7-оболочках, не зависящее от природы межчастичного взаимодействия [17]. С аналогичной целью описанная схема применяется и при вычислении коэффициентов векторной связи для не Рутановских термов в g^N и h^N конфигурациях икосаэдрических систем.

5. Литература

1. P.-O. Lowdin, Phys. Rev., 97, 1474 (1955).
2. C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960)
3. М.М. Местечкин, Г.Т. Климко, В.А. Кузьмицкий, Теорет. и эксперим. химия. 20, 641 (1984).
4. G.T. Klimko, M.M. Mestechkin, B.N. Plakhutin, et al., Int. J. Quantum Chem., 37, 35 (1990).
5. G.T. Klimko and M.M. Mestechkin, Int. J. Quantum Chem.,37, 753 (1990).
6. M.M. Mestechkin and G.T. Klimko, Int. J. Quantum Chem., 13, 579 (1978).
7. Г.Т. Климко, А.В. Лузанов, Журн. структ. химии, 28, N5, 3 (1987).
8. M. Mestechkin, G. Whyman, G. Klimko, Mol.Phys., 82, 1079 (1994).
9. R.McWeeny and B.T.Sutcliffe, Methods of Molecular Quantum Mechanics (Academic Press, London, 1969).
10. B.R.Judd, Second Quantization and Atomic Spectroscopy (The Johns Hopkins Press, Baltimore, 1967).
11. G.Racah, Phys.Rev., 76, 1352 (1949).
12. I.G.Kaplan, Symmetry of Many-Electronic Systems, (Academic, New York, 1975).
13. B.F.Bayman, Some Lectures on Group and Their Applications to Spectroscopy (Universitetets Institut for Teoretisk Fysic and Nordisk Institut for Teoretisk Atomfisik, Copenhagen,1957).
14. Г.Е. Вайман, А.В. Лузанов и М.М. Местечкин, Теорет. и мат. физика, 28, 65 (1976).
15. F.Sasaki, K.Ohno, J. Math. Phys., 4, 1140 (1963).
16. М.М. Местечкин, Метод матрицы плотности в теории молекул.–Киев: Наук. думка, 1977.–352с.
17. Г.Т.Климко, Журнал физической химии, 1, ... (1999).