

Химический факультет Московского государственного университета

им. М.В Ломоносова

Кафедра физической химии

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Часть I

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ
СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

В.Ф. Хрустов

Публикуется в соответствии с решением методической комиссии кафедры физической
химии от 2 марта 2022г.

Содержание

Список сокращений и обозначений	5
Предварительные замечания и рекомендации	6
I. Базовые принципы и условия адекватного квантово-химического моделирования структуры и свойств стационарных электронных состояний атомов и малых молекул	7
I.1. Введение	7
I.2. Вариационный принцип. Принципы минимакса и максимина.	11
I.2.1. Принцип минимакса	12
I.2.2. Принцип максимина	14
I.2.3. Теорема разделения	15
I.2.4. Приложение I.2.1. Неравенство для собственных значений пары наблюдаемых на основе неравенства для их средних значений	16
I.2.5. Литература	17
I.3. Корреляционные соотношения между энергиями и волновыми функциями молекул и их фрагментов	17
I.3.1. Правило непересечения	18
I.3.2. Приложение I.3.1. Матрица гамильтониана с двукратно вырожденным собственным значением	21
I.3.3. Задачи	22
I.3.4. Состояния атомов	23
I.3.5. Приложение I.3.2. Собственные значения и собственные функции сферически усреднённого гамильтониана атома	24
I.3.6. Задачи	29
I.3.7. Литература	29
I.3.8. Корреляционные диаграммы для двухатомных молекул	29
I.3.8.1. Состав набора состояний	29
I.3.8.1.1. Состояния молекулы из состояний разъединенных атомов	30
I.3.8.1.2. Состояния молекулы из состояний объединённого атома	31
I.3.8.2. Молекулярные орбитали из атомных	31
I.3.8.3. Корреляция КФС молекулы с КФС объединённого и разъединённых атомов	32
I.3.8.4. Корреляционные соотношения в окрестности R_e для основного состояния	33
I.3.8.5. Корреляционные соотношения для молекулы BeO	35
I.3.8.6. Гомоядерные молекулы	39
I.3.8.7. Приложение I.3.3. Собственные значения и собственные функции аксиально усреднённого гамильтониана	41
I.3.8.8. Задачи	44
I.4. Условия острого выступа для волновых функций электронных состояний молекул	44
I.4.1. Литература	48
II. Формализм вторичного квантования	49
II.1. Введение	49
II.2. Неразличимые частицы	49
II.3. Пространство чисел заполнения	51
II.4. Операторы рождения и уничтожения	53
II.5. Полевые операторы	53
II.6. Представление операторов физических величин	54

П.7. Формализм вторичного квантования на конечных наборах одночастичных состояний	57
П.8. Приведение операторов к нормально-упорядоченной форме	58
П.9. Графическое представление операторов в нормально-упорядоченной форме	61
П.10. Приложение П.1. Доказательство теоремы Вика	67
П.11. Приложение П.2. Доказательство правила определения фазового множителя для диаграмм Голдстоуна	69
П.12. Приложение П.3. Доказательство правила определения весового множителя для диаграмм Голдстоуна	71
П.13. Приложение П.4. Доказательство правила определения весового множителя для диаграмм Гугенгольца	73
П.14. Формы отображения спиновых свойств электронных состояний	75
П.14.1. Спиновые тензорные операторы	78
П.14.2. Схема построения спиновых тензорных операторов	86
П.14.3. О способах формирования в квантово-химических методах базисных наборов спиновых собственных функций с использованием спиновых тензорных операторов	91
П.14.4. Приложение П.5. Оператор поворота вокруг повернутой оси	96
П.14.5. Приложение П.6. Рекуррентные формулы для спиновых тензорных операторов	97
П.14.6. Приложение П.7. Теорема Далгаарда	99
П.15. Унитарное преобразование базисных векторов одночастичных состояний. Уравнения Хартри-Фока	100
П.16. Унитарное преобразование вектора состояния в методе <i>МКССП</i> . Уравнения метода <i>МКССП</i> и свойства их решений	103
П.17. Приложение П.8. Система уравнений метода Хартри-Фока и вторая вариация функционала энергии в нём	107
Ш. Эффективный гамильтониан. Уравнение Блоха	109
Ш.1. Общая постановка задачи. Обобщённое уравнение Блоха. Эффективные гамильтонианы Блоха и де Клуазо	109
Ш.2. Решение уравнения Блоха методами теории возмущений	115
IV. Многоконфигурационные многочастичные методы, связанные с одномерными модельными пространствами	118
IV.1. Многочастичная теория возмущений для невырожденного уровня	118
IV.2. Приложение IV.1. Скелетные диаграммы Гугенгольца для волнового оператора и эффективного гамильтониана	124
IV.3. Приложение IV.2. Лемма о факторизации Франца и Миллса	125
IV.4. Метод связанных кластеров на одномерном модельном пространстве	127
IV.4.1. Связанные и несвязанные кластеры	127
IV.4.2. Основные черты формализма метода связанных кластеров	129
IV.4.3. Сравнение метода связанных кластеров с другими подходами	131
IV.4.4. Диаграммы, при построении которых нарушается принцип Паули	139
IV.5. Метод <i>ЕОМ-СС</i>	140
IV.5.1. Метод моментов для неитерационных поправок к энергиям переходов	146
IV.5.2. Метод <i>Spin-flip</i>	149
V. Многоконфигурационные многочастичные методы, связанные с многомерными модельными пространствами	151

V.1. Общие черты метода <i>MRCC</i> в гильбертовом пространстве. Версии метода <i>SUMRCC</i>	151
V.2. Общие черты метода <i>MRCC</i> в фоковском пространстве. Версия <i>VUMRCC</i> метода <i>MRCC</i>	160
V.3. Литература	178

Список сокращений и обозначений

АО – атомная орбиталь
ВФ – волновая функция
ДС – детерминант Слэтера
KB(CI) – метод конфигурационного взаимодействия (configuration interaction method)
КФС – конфигурационная функция состояния
МКССП(MCSCF) – многоконфигурационный метод самосогласованного поля
МО – молекулярная орбиталь
МСО – молекулярная спин-орбиталь
ПКВ(FCI) – метод полного конфигурационного взаимодействия (full CI)
ПСЗ – проблема СЗ
СЗ – собственное значение
ССП(SCF) – метод самосогласованного поля
ССФ – спиновая собственная функция
СТА – сбалансированная по точности аппроксимация
СТО – спиновой тензорный оператор
ТВ (РТ) – теория возмущений (perturbation theory)
ТВММП – версия *ТВ* для многомерного $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$
ЭК – электронная конфигурация
CASSCF – complete active space-версия метода *MCSCF*
CC – coupled cluster method
ЕОМ-СС – акроним для группы методов: equation of motion – *СС*
 $\mathcal{H}(N)$ – пространство всех N -электронных ВФ в выбранном орбитальном базисе
 $\mathcal{H}_{\text{Ap}}(N)$ – подпространство $\mathcal{H}(N)$, в котором генерируются результаты метода
 $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ – модельное подпространство N -электронных волновых функций
 $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ – ортогональное дополнение к $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в $\mathcal{H}(N)$
ИH VUMRCC – модификация *VUMRCC* : intermediate Hamiltonian *VUMRCC*
MBPT – many-body *PT*
MCRPA – multiconfiguration random phase approximation
MR – multireference
MRCC – multireference *CC* methods
MRCIS – *MR*-версия метода *CI* с однократными замещениями МСО в ДС из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$
MRCISD – уточнение метода *MRCIS*, связанное с учётом двукратных замещений
 $n_{\text{верхMR}}$ – верхняя граница кратности замещений МСО в ДС из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$
 $n_{\text{вирПКВ}}$ – верхняя граница суммы чисел заполнения виртуальных МО в методе *ПКВ*
RPA – random phase approximation
SR – single reference
SRCC – single reference *CC*
STMRFOPPA – spin tensor multireference first order polarization propagator approximation
SUMRCC – state universal multireference *CC* method
VUMRCC – valence universal multireference *CC* method
ХМСQDPT2 – версия А. Грановского *ТВММП* в рамках второго порядка *ТВ*

Предварительные замечания и рекомендации

Текст представленного ниже методического пособия адресован студентам старших курсов и аспирантам первого года кафедры физической химии химического факультета. Он отображает первую часть пары спецкурсов, содержащих описание подходов и методов квантово-химического моделирования фрагментов электронно-колебательно-вращательных спектров малых молекул в динамике процессов и тенденций эволюции за последние десятилетия концепций и техник, позволяющих расширить область и точность описания этих фрагментов. В тексте этого методического пособия отражены два раздела квантовой химии. В первом разделе представлены теоремы и принципы, служащие основой для построения моделей классификации и для аппроксимации характеристик систем электронных состояний молекул. А во втором разделе построен формализм вторичного квантования, и на его языке рассмотрены концепции и расчётные схемы квантово-химических методов, на основе которых сформированы основы указанных выше процессов и тенденций.

В тексте методического пособия содержатся доказательства основных положений рассмотренных методов, некоторые из которых труднодоступны в литературе. Но он построен с расчётом на активное взаимодействие учащегося с материалом и, по возможности, с руководителем или преподавателем. Начиная со второй главы, значительное число утверждений представлено в тексте в форме автономно пронумерованных (слева) задач, которые читателю предстоит решать самостоятельно. Желательно обсуждение решений этих задач с компетентным собеседником. Списки необходимых учебников и публикаций представлены в тексте. Предполагается активное использование при работе с текстом основных положений линейной алгебры, теории матриц, квантовой механики и квантовой химии, представленных в учебной программе физико-химической группы. Но доступность указанных в тексте учебников и публикаций даёт возможность самостоятельного освоения материала. Опыт работы со студентами и аспирантами, связанный с преподаванием спецкурса, на основе которого построено это методическое пособие, позволил прийти к выводу, что образовательный процесс у слушателей, активно взаимодействующих с преподавателем, совершается успешно. Надеюсь, текст этого методического пособия поможет продвижению заинтересованных читателей в понимании подходов к построению концепций и методов квантовой химии.

I. Базовые принципы и условия адекватного квантово-химического моделирования структуры и свойств стационарных электронных состояний атомов и малых молекул

I.1. Введение

Этот спецкурс представляет собой первый спецкурс в паре моих спецкурсов, содержащих описание подходов и методов квантово-химического моделирования фрагментов электронно-колебательно-вращательных спектров малых молекул в динамике процессов и тенденций эволюции за последние десятилетия концепций и техник, позволяющих расширить область и точность описания этих фрагментов. В первом спецкурсе представлены концепции, модели и методы исследования в том разделе нерелятивистской квантовой химии, где предполагаются выполненными условия применения приближения Борна-Оппенгеймера, то есть раздельного рассмотрения состояний электронных оболочек молекул при фиксированной геометрии ядерного каркаса молекулы и состояний ядер в их кулоновском поле и в поле системы электронов, соответствующем её состоянию в рассматриваемом приближении. В этом спецкурсе лишь определена размерность подпространства значений параметров ядерной геометрии \mathbf{R} , при которых приближение Борна-Оппенгеймера неприменимо: это подпространство представляет собой окрестность тех значений параметров, обозначенных как \mathbf{R}^* , при которых пересекаются (у многоатомных молекул) или максимально сближаются (у двухатомных молекул) поверхности электронной энергии состояний одинаковой симметрии, – а описание альтернативного подхода к описанию систем электронно-колебательных состояний при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$ представлено во втором спецкурсе.

Речь в обоих спецкурсах идёт о способах моделирования и методах компьютерных расчётов, используемых для описания структуры и свойств электронных состояний малых молекул. Более того, область рассмотрения сужена на описание системы *низколежащих* электронных состояний каждого типа симметрии. Внутренние мотивы и ресурсы квантовой химии, связанные с развитием её теоретического аппарата и квантово-химической технологии: пакетов компьютерных программ, эффективно реализующих теоретические разработки, – а также запросы, адресованные квантовой химии, которые приходят из молекулярной спектроскопии, химической термодинамики и кинетики, актуализируют постановку и применение исследований, ориентированных на разработку и использование методов сбалансированной по точности аппроксимации (СТА) волновых функций (ВФ) и свойств представительных подсистем этих состояний. Достижение указанной цели следует рассматривать как необходимое условие для адекватного моделирования широких фрагментов электронно-колебательно-вращательных спектров молекул. Приведём в качестве примера запросов на такую информацию задачу моделирования процессов в верхних слоях атмосферы, в которых атомы, молекулы и их ионы взаимодействуют друг с другом, с электромагнитным полем и корпускулами, вторгающимися в атмосферу Земли. Эта задача, в свою очередь, связана с активным освоением верхних слоёв атмосферы Земли для развёртывающейся панорамы целей и методов коммуникации.

В «маршруте» исследований указанной ориентации можно выделить два этапа. На первом этапе определяют качественные особенности изучаемой системы электронных состояний: устанавливают состав системы состояний в выделенном энергетическом интервале и особенности структуры ВФ, интерпретируемые на языке эффектов статической электронной корреляции (определение этих эффектов представлено чуть ниже), чтобы определить на этой основе требования к составу исходного орбитального базиса. Используемая для этих целей техника корреляционных диаграмм и соотношений построена на основании SR- (single reference) подхода (или стратегии). В этой стратегии

предполагается возможным идентифицировать и строить ВФ рассматриваемых состояний исходя из одномерных модельных подпространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, растягиваемых одним детерминантом Слэтера (ДС) или одной конфигурационной функцией состояния (КФС), имеющим (имеющей) доминирующий вес в структуре разложения каждой ВФ-и по ДС или КФС. Такая стратегия, не требующая дорогостоящих расчётов, позволяет создать предварительные заготовки для второго этапа исследований. Сама она не способна обеспечить решение указанной выше задачи СТА ВФ и свойств рассматриваемых состояний.

Второй этап стартует, используя результаты первого. Состав системы состояний установлен, предварительный анализ структуры ВФ выполнен, исходный орбитальный базис выбран. И тут взамен ориентации на модельные представления о точных решениях электронного уравнения Э. Шрёдингера и литературные данные переходят к ориентации на результаты метода полного конфигурационного взаимодействия (*ПКВ*), обеспечивающего лучшую аппроксимацию решений электронного уравнения Э.

Шрёдингера в пространстве $\mathcal{H}(N)$ всех N -электронных ВФ, построенных в выбранном орбитальном базисе. Ставится задача формирования или выбора метода исследования, обеспечивающего минимизацию отклонений оценок свойств, получаемых этим методом, от результатов метода *ПКВ*. Приоритетом здесь обладают методы, основанные на MR- (multireference) подходе или стратегии, где построение ВФ осуществляют, используя предварительные результаты, полученных в многомерном $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$.

Расширение и усложнение названных целей и запросов породило в последние десятилетия качественное изменение способов организации и выполнения квантово-химических исследований. Речь идёт о создании новых концепций и методов моделирования и соответствующих пакетов компьютерных программ. В автономных разделах расчётных схем квантово-химических методов, реализуемых в этих пакетах программ, представлены результаты многоаспектных научных разработок, приёмов и техник. Необходимым условием продуктивности квантово-химических исследований стало теперь создание коллективов, или корпораций, в состав которых входят специалисты в комплексе разделов химической физики, математики и компьютерного программирования.

Завершим на этом обзор общих предпосылок и факторов, влияющих на тематику и организацию квантово-химических исследований, и перейдём к обзору содержания первого спецкурса. В нём отражены два раздела квантовой химии. В первом разделе представлены теоремы и принципы, служащие основой для построения моделей классификации и описания систем электронных состояний молекул. А во втором разделе построен формализм вторичного квантования, и на его языке рассмотрены концепции и расчётные схемы квантово-химических методов, реализующих SR- и MR-стратегии исследования.

В рамках первого раздела этого спецкурса рассмотрены принципы минимакса и максимина, на которых основаны вариационные методы квантовой химии; а затем – смыслы эффектов статической и динамической электронной корреляции в ВФ и свойствах электронных состояний и способы их представления в методах квантовой химии. Феномен и эффекты *статической* электронной корреляции отображают взаимосвязь термов и структуры ВФ-й электронных состояний молекулы с термами и структурой ВФ-й её разделённых или объединённых фрагментов. Эта взаимосвязь представлена в молекулярных и орбитальных корреляционных соотношениях и диаграммах, построение которых основано на правиле непересечения Е. Вигнера и И. Неймана. Феномен и эффекты *динамической* электронной корреляции определяют как «отклик» в структуре ВФ и в свойствах электронных состояний на зависимость кулоновских потенциалов в электронном гамильтониане от расстояний между электронами и расстояний между

электронами и ядрами. Эти зависимости явно выражены в точных решениях электронного уравнения Э. Шрёдингера («условие острого выступа», или «cusp condition», в ВФ) и отражены неявно и частично в результатах квантово-химических методов, построенных в орбитальных базисах. В этом спецкурсе представлены вывод условий острого выступа и абрис панорамы квантово-химических методов, в волновых функциях которых явно отражена их зависимость от межэлектронных расстояний. На химическом факультете разработкой и применениями одного из методов указанного типа занимается Д. Бохан.

Следует обратить внимание на направление развития квантовой химии, интенсивно развиваемое в последние два десятилетия, которое связано с использованием квантовых компьютеров. Укажем здесь лишь замену базовой единицы информации при переходе от «классических компьютеров» к квантовым. Базовая единица информации в квантовых компьютерах, одиночный кубит, отличается от базовой единицы информации «классических компьютеров», бита, принимающего одно из двух возможных значений (0 или 1), тем, что представляет собой вектор в двумерном пространстве, растягиваемом базисными векторами, обозначаемыми как $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, которые записываются в базе компьютерных состояний как $|0\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ и $|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$. Общее выражение состояния одиночного кубита может быть записано как $|\varphi\rangle = \alpha \cdot |0\rangle + \beta \cdot |1\rangle$ с комплексно-значными коэффициентами α, β , $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Преобразования одиночного кубита в расчётах на квантовых компьютерах выполняют одиночные квантовые операторы (single quantum gates), имеющие вид унитарных матриц второго порядка. Результатом измерения состояния одиночного кубита, находящегося в состоянии $|\varphi\rangle$, оказывается либо вектор $|0\rangle$, либо вектор $|1\rangle$. Составные кубиты представляют собой тензорные произведения одиночных кубитов. Составные квантовые операторы выполняют одновременное преобразование всех одиночных кубитов, входящих в состав составного кубита. В квантово-химических методах, алгоритмы которых реализуются на квантовых компьютерах, становится возможным выполнение преобразований, нереализуемых на «классических компьютерах». Речь идёт, в частности, о преобразованиях, предназначенных для аппроксимации результатов метода *ПКВ* в рамках *SR*-стратегии. Пока успех здесь достигнут применительно к аппроксимации результатов метода *ПКВ* для *основного* электронного состояния, но интенсивность и разнообразие подходов и методов в рамках этого направления создают основу для ожидания значительного обновления панорамы методов аппроксимации решений электронного уравнения Э. Шрёдингера. Обзор результатов и перспектив применения квантовых компьютеров в квантово-химических исследованиях представлен в серии обзорных статей, например, в 2019-м году в статье «Quantum Chemistry in the Age of Quantum Computing», *Chemical Reviews* 119 (19). Мы рассмотрим эти возможности в следующем семестре на примере метода *УСС* (версии метода связанных кластеров, в которой трансформация исходной ВФ, генерированной методом Хартри-Фока, в ВФ метода *ПКВ* осуществляется с помощью унитарного преобразования). А пока отметим активную роль в развитии указанного направления выпускников химического факультета И. Рябинкина и А. Измайлова, работающих в Канаде, в университете Торонто.

Аппарат и результаты метода *ПКВ* служат базой для модельных представлений квантовой химии и ориентиром для предсказания и проверки уровня точности оценок, получаемых квантово-химическими методами в подпространствах $\mathcal{H}_{Ap}(N)$ пространства $\mathcal{H}(N)$. Результаты метода *ПКВ* не меняются при преобразовании исходного

орбитального базиса в базис каких-то молекулярных орбиталей (МО), но оптимизация выбора базиса МО в этом методе и в методах, аппроксимирующих результаты метода *ПКВ* и построенных в том же базисе МО, необходима для перечисленных целей. Мы будем обращаться к аппарату и результатам метода *ПКВ*, имея в виду, что они получены в базисе МО, который обеспечивает выполнение требования минимизации числа ДС или построенных из них КФС в ядрах ВФ всех рассматриваемых электронных состояний при всех значениях параметров геометрии ядерного каркаса молекулы (требование «Mincore»). Ядрами ВФ мы будем называть фрагменты их разложения по ДС или КФС, в которых представлены ДС или КФС, имеющие доминантные веса в структуре этих разложений. Оптимизация структуры базиса МО и состава отдельных МО связана как с общей процедурой генерации этого базиса, так и со входящей в эту процедуру стратификацией системы МО на подсистемы *остовных*, *валентных* и *виртуальных* МО. Эта стратификация МО связана со стратификацией электронных конфигураций ДС или КФС-й, входящих в состав ядер ВФ, генерируемых методом *ПКВ*, по числам заполнения в них указанных МО.

Выбор способа генерации МО связан с выбором стратегии аппроксимации результатов метода *ПКВ*. В SR-методах МО генерируют методом *ССП*, а в MR-методах – методом *МКССП*. В обоих случаях эти МО представляют собой собственные функции эффективного одноэлектронного гамильтониана и могут быть стратифицированы по его собственным значениям, энергиям орбиталей. Эта стратификация также может служить основой для разбиения системы МО на три указанные подсистемы. Переход от первой подсистемы ко второй и третьей связан с алгебраическим ростом энергии орбиталей. Подсистему *остовных* МО определяют как подсистему МО, локализованных у ядер молекулы и имеющих значительно более низкие энергии, чем энергии МО двух других подсистем. И если мы рассматриваем *низколежащие* электронные состояния, остовные МО двукратно заняты во всех ДС или КФС в ядрах ВФ рассматриваемых состояний. Состав подсистемы *валентных* МО определяется доминантным (по отношению к виртуальным МО) представительством какой-то их части в ДС или КФС ядер всех рассматриваемых ВФ-й при всех значениях параметров ядерной геометрии молекулы.

Ориентация выбора базисной системы МО на выполнение требования «Mincore» в ВФ-х метода *ПКВ* может быть переформулирована как требование минимизации общей верхней границы суммы чисел заполнения виртуальных МО, $n_{\text{вирПКВ}}$, во всех КФС, представленных в ядрах этих ВФ, что создаёт необходимые предпосылки для настройки расчётных схем MR-методов на оптимизацию точности оценок, генерируемых ими. В MR-методах продуцирование МО выполняется методом *МКССП*. В методе *МКССП* вводится своя стратификация системы МО на подсистемы *остовных*, *валентных* и *виртуальных* МО, связанная с разбиением пространства $\mathcal{H}(N)$ в прямую сумму подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и его ортогонального дополнения, $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$.

Остовные МО по определению дважды заняты во всех базисных ДС или КФС в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, в котором методом *МКССП* генерируются ВФ электронных состояний молекулы; *валентные* МО частично заняты в этих ДС или КФС, а *виртуальные* МО в них вовсе не заняты. Финальные ВФ MR-методов генерируют в подпространствах $\mathcal{H}_{\text{Ap}}(N)$ пространства $\mathcal{H}(N)$, базис которых представляет собой объединение системы базисных ДС или КФС-й подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, составленных из остовных и валентных МО, и ДС или КФС, базисных в каком-то подпространстве ортогонального дополнения $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$, полученных замещением в базисных функциях $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ остовных МО на валентные и виртуальные и валентных МО на виртуальные. В расчётные схемы

MR-методов вводится верхняя граница, $n_{\text{верх}MR}$, кратности таких замещений. (В методах *MRCIS* и в пропагаторных методах *MCRPA* и *STMRFOPPA* $n_{\text{верх}MR}$ равна 1, а в методах *MRCISD* и *XMCQDPT2* $n_{\text{верх}MR}$ равна 2.)

Энергетическая «щель» между остовными МО и МО двух остальных подсистем значительно больше, чем энергетическая щель между подсистемами валентных и виртуальных МО, поэтому в ядра ВФ низколежащих электронных состояний, генерируемых методом *ПКВ* и методами, аппроксимирующими его результаты, входят только такие ДС или КФС, в которых какое-то число валентных МО замещено на виртуальные. По этой причине величина $n_{\text{верх}MR}$ в MR-методах применительно к ядрам генерируемых в этих методах ВФ имеет тот же смысл, что и величина $n_{\text{вир}ПКВ}$ в ядрах ВФ метода *ПКВ*. И тогда, варьируя состав подсистемы валентных МО в MR-методах, можно добиться того, что неявно генерируемая при этих вариациях величина $n_{\text{вир}ПКВ}$ станет равной величине $n_{\text{верх}MR}$, заданной в расчётной схеме MR-метода. Таким образом оптимизируется точность оценок энергии в MR-методе, то есть так наиболее адекватно в нём отображаются эффекты статической и динамической электронной корреляции, представленные в результатах метода *ПКВ* в том же орбитальном базисе, и так получает объективную основу выделение подсистемы валентных МО в системе МО, используемых для описания структуры электронных оболочек рассматриваемых электронных состояний.

Это описание приведено для того, чтобы показать, что адекватное моделирование фрагментов электронно-колебательно-вращательных спектров молекул выполнимо только при помощи MR-методов. Но для определения составов систем низколежащих электронных состояний молекул, коррелирующих с низколежащими электронными состояниями их фрагментов, и пробного, предварительного моделирования составов ВФ этих состояний создана и находит применение техника молекулярных и орбитальных корреляционных соотношений и диаграмм, которая описана ниже.

Перед тем, как перейти к описанию этой техники, необходимо рассмотреть базовые принципы систематизации электронных состояний атомов и молекул. Начнём с теорем, позволяющих установить соотношение энергий их связанных состояний, получаемых при решении электронного уравнения Шрёдингера, и оценок этих энергий, получаемых вариационными методами. Рассмотрение этого соотношения будет проведено с использованием введённой Дираком *полной системы коммутирующих операторов физических величин*, или наблюдаемых, в которую входит электронный гамильтониан, и общей для них системы собственных функций. По определению полной системы наблюдаемых, каждому их векторному собственному значению соответствует только *одномерное* пространство собственных функций. Таким образом, мы исключаем из рассмотрения вырожденные уровни энергии. Переходя от собственных функций электронного гамильтониана к их аппроксимациям, мы будем по-прежнему требовать, чтобы эти функции были собственными для операторов, входящих в полную систему коммутирующих наблюдаемых, и поэтому уровни энергии, соответствующие этим аппроксимациям, остаются невырожденными по отношению к системе собственных значений всех операторов, коммутирующих с электронным гамильтонианом.

1.2. Вариационный принцип. Принципы минимакса и максимина.

Систематизацию электронных состояний атомов и молекул мы будем проводить на основе вариационного принципа. Этот принцип устанавливает для связанных электронных состояний взаимно однозначное соответствие между решениями электронного уравнения

Э. Шрёдингера и результатами вариационной оптимизации функционала энергии E (экстремумами и экстремалиями этого функционала) [1,2]. То есть, собственные значения электронного гамильтониана \hat{H} представляют собой стационарные значения величины E ,

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad (I.1)$$

функционала от $|\Psi\rangle$. С другой стороны, стационарные значения величины E (I.1) представляют собой собственные значения \hat{H} , и соответствующие $V\Phi|\Psi\rangle$ суть его собственные функции, $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$. Вариационный принцип служит основанием вариационных методов квантовой химии, в которых задаётся зависимость $V\Phi|\Psi\rangle$ от параметров, и затем при вариации этих параметров выполняется оптимизация значений функционала E (I.1). В наиболее простой реализации вариационного метода, в линейном вариационном методе, или методе конфигурационного взаимодействия (KV), $V\Phi|\Psi\rangle$ задают как $|\mathbf{C}\rangle$, линейную комбинацию известных базисных функций $|i\rangle$, ДС или КФС,

$$|\mathbf{C}\rangle = \sum_{i=1}^m C_i \cdot |i\rangle, \quad (I.2)$$

и тогда требование равенства нулю вариации функционала (I.1) переписывается как требование равенства нулю градиента функции $E(\mathbf{C})$, которое в матричной форме имеет вид

$$\mathbf{H} \cdot |\mathbf{C}\rangle = E(\mathbf{C}) \cdot \mathbf{S} \cdot |\mathbf{C}\rangle, \quad (I.3)$$

где

$$\mathbf{H}_{ij} = \langle i | \hat{H} | j \rangle, \quad \mathbf{S}_{ij} = \langle i | j \rangle. \quad (I.4)$$

Физический смысл решений системы уравнений (I.3) устанавливается на основе принципов минимакса и максимина, которые позволяют соотнести оценки энергий связанных электронных состояний, получаемые методом KV , с низшими собственными значениями \hat{H} , а также установить характер изменения результатов метода KV при увеличении размерности пространства, растягиваемого системой базисных векторов электронных состояний.

I.2.1. Принцип минимакса

Принцип минимакса утверждает, что собственное значение электронного гамильтониана \hat{H} , соответствующее n -ному снизу по энергии связанному электронному состоянию заданного типа спиновой и пространственной симметрии, может быть определено следующим образом. Рассматривается система всех n -мерных подпространств $\mathcal{H}_n(N)$ m -мерного пространства $\mathcal{E}_m(N)$ векторов связанных N -электронных состояний, которые принадлежат одномерным неприводимым представлениям групп пространственной и спиновой симметрии. Базисные и продуцируемые методом KV векторы состояний в каждом таком пространстве являются собственными векторами всех операторов, входящих в полную систему операторов, коммутирующих с электронным гамильтонианом \hat{H} , с одинаковым для всех векторов состояний векторным собственным значением этой системы операторов.

Например, для гетероядерных двухатомных молекул рассматривается векторное пространство электронных состояний, представляющих собой собственные векторы операторов квадрата полного электронного спина и его проекции на межъядерную ось, а также проекции углового момента на эту ось.

Поэтому все уровни энергии, получаемые методом KV в таком пространстве, невырождены. И пусть система $\{|\Psi_i\rangle\}_{i=1}^n$ n собственных векторов \hat{H} , соответствующих его низшим собственным значениям, $\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$, принадлежит $\mathcal{E}_m(N)$. В каждом из подпространств $\mathcal{H}_n(N)$ определяется верхняя грань средних значений \hat{H} на нормированных векторах электронных состояний $|\varphi\rangle$, $\sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$. А затем определяется

нижняя грань верхних граней $\sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$, установленных во всех подпространствах

$\mathcal{H}_n(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$, $\inf_{\mathcal{H}_n(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$. Принцип минимакса утверждает, что

$$\inf_{\mathcal{H}_n(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_n. \quad (I.5)$$

Доказательство. Используем два вспомогательных утверждения.

Первое утверждение. Для двух векторных пространств \mathcal{A} и \mathcal{B} сформируем векторные пространства их суммы, $\mathcal{A} + \mathcal{B}$, и пересечения, $\mathcal{A} \cap \mathcal{B}$. Размерности \dim этих пространств связаны равенством

$$\dim(\mathcal{A} + \mathcal{B}) + \dim(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = \dim \mathcal{A} + \dim \mathcal{B}. \quad (I.6)$$

Для доказательства равенства (I.6) надо построить базисную систему Γ_0 векторов для пространства $\mathcal{A} \cap \mathcal{B}$, а затем – базисные системы $\bar{\Gamma}_1$ и $\bar{\Gamma}_2$, которые дополняют Γ_0 до базисных систем Γ_1 и Γ_2 пространств \mathcal{A} и \mathcal{B} , соответственно. Система векторов $\bar{\Gamma}_1 \cup \bar{\Gamma}_2$ линейно независима. Система векторов $\Gamma_0 \cup \bar{\Gamma}_1 \cup \bar{\Gamma}_2$ также линейно независима и полна в пространстве $\mathcal{A} + \mathcal{B}$. Поэтому она – базисная система в $\mathcal{A} + \mathcal{B}$. $\dim(\mathcal{A} + \mathcal{B})$ равна мощности этого базиса, то есть,

$$(\dim \mathcal{A} - \dim(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})) + (\dim \mathcal{B} - \dim(\mathcal{A} \cap \mathcal{B})) + \dim(\mathcal{A} \cap \mathcal{B}) = \dim(\mathcal{A} + \mathcal{B}). \quad (I.7)$$

Из (I.7) следует (I.6).

Второе утверждение. Если для размерностей подпространств \mathcal{A} и \mathcal{B} в пространстве \mathcal{E} выполнено неравенство $\dim \mathcal{A} > \dim \mathcal{B}$, то $\mathcal{B}^\perp \cap \mathcal{A} \neq \{0\}$. В этой импликации подпространство \mathcal{B}^\perp представляет собой ортогональное дополнение к \mathcal{B} в \mathcal{E} , а подпространство $\{0\}$ содержит лишь нулевой вектор.

Истинность этой импликации доказывается следующим образом. Введём обозначения $\dim \mathcal{A} = a$, $\dim \mathcal{B} = b$, $\dim \mathcal{E} = e$. При этом выполнено неравенство $a > b$. Запишем соотношения, связывающие (в силу истинности первого утверждения) размерности рассматриваемых подпространств:

$$\dim(\mathcal{B}^\perp \cap \mathcal{A}) = \dim \mathcal{A} + \dim \mathcal{B}^\perp - \dim(\mathcal{A} + \mathcal{B}^\perp) = a + e - b - \dim(\mathcal{A} + \mathcal{B}^\perp) \geq a - b > 0. \quad (I.8)$$

Перейдём к доказательству принципа минимакса. Рассмотрим подпространство $\mathcal{H}_{n-1}^0(N) = L(|\Psi_i\rangle)_{i=1}^{n-1}$, $\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$. Буква L использована здесь и ниже для обозначения линейной оболочки векторов состояний. Подпространство $\mathcal{H}_{n-1}^0(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$ выбрано как линейная оболочка векторов $|\Psi_i\rangle$, которым соответствуют *нижние* $n-1$ собственных значений оператора \hat{H} . Из второго утверждения следует, что $\mathcal{H}_n(N) \cap (\mathcal{H}_{n-1}^0(N))^\perp \neq \{0\}$.

Значит, существует ненулевой вектор состояния $|\varphi_0\rangle$, который принадлежит подпространству $\mathcal{H}_n(N) \cap (\mathcal{H}_{n-1}^0(N))^\perp$. Ввиду того, что $|\varphi_0\rangle \in (\mathcal{H}_{n-1}^0(N))^\perp$, выполнено неравенство $\langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle \geq E_n$. Поэтому выполнены неравенства $\sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq \underbrace{\langle \varphi_0 | \hat{H} | \varphi_0 \rangle}_{|\varphi_0\rangle \in \mathcal{H}_n(N) \cap (\mathcal{H}_{n-1}^0(N))^\perp} \geq E_n$. Если $\mathcal{H}_n(N) = \mathcal{H}_n^0(N)$, в нём достигается нижняя граница E_n этих верхних границ. Поэтому $\inf_{\mathcal{H}_n(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_n$.

Истинность принципа минимакса доказана. Применим его для доказательства утверждения, что при рассмотрении электронных состояний определённой пространственной и спиновой симметрии n -ное снизу собственное значение \bar{E}_n матрицы гамильтониана, полученное в пространстве $\mathcal{E}_m(N)$ методом КВ, представляет собой оценку сверху для n -ного снизу собственного значения E_n оператора \hat{H} : $\bar{E}_n \geq E_n$.

Оценки энергий электронных состояний $\{\bar{E}_j\}$ в методе ПКВ мы получаем, решая проблему собственных значений оператора \hat{H} , который представляет собой внешнюю проекцию \hat{H} на m -мерное ($m \geq n$) пространство $\mathcal{E}_m(N)$ векторов электронных состояний: $\hat{H} = \hat{P}_m \hat{H} \hat{P}_m$. Здесь \hat{P}_m – проектор на $\mathcal{E}_m(N)$. Система $\{|\Psi_i\rangle\}_{i=1}^n$ n собственных векторов \hat{H} , соответствующих его низшим собственным значениям, $\hat{H}|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle$, как правило, не принадлежит $\mathcal{E}_m(N)$.

Из принципа минимакса следует, что

$$\bar{E}_n = \inf_{\mathcal{H}_n(N) \subset \mathcal{E}_m(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \inf_{\mathcal{H}_n(N) \subset \mathcal{E}_m(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle. \quad (\text{I.9})$$

При расширении размерности пространства $\mathcal{E}_m(N)$, связанном с включением в него системы векторов $\{|\Psi_i\rangle\}_{i=1}^n$, разрастается система соревнующихся подпространств $\mathcal{H}_n(N)$. При этом минимальная величина верхних границ средних значений $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$ снижается до своего предельного значения в подпространстве $\mathcal{H}_n^0(N)$. Таким образом, истинность неравенства $\bar{E}_n \geq E_n$ доказана.

1.2.2. Принцип максимина

Рассмотрим подпространство $\mathcal{H}_{n-1}^\perp(N)$. Из второго утверждения, доказанного выше, следует, что $\mathcal{H}_n^0(N) \cap \mathcal{H}_{n-1}^\perp(N) \neq \{0\}$. Поэтому существует ненулевой вектор состояния $|\varphi_1\rangle$, который принадлежит подпространству $\mathcal{H}_n^0(N) \cap \mathcal{H}_{n-1}^\perp(N)$. Для любого вектора состояния $|\varphi_1\rangle$ из подпространства $\mathcal{H}_n^0(N)$ выполнено неравенство $\langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle \leq E_n$. Поэтому выполнено также неравенство

$$\inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_{n-1}^\perp(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \leq \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_n^0(N) \cap \mathcal{H}_{n-1}^\perp(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \inf \langle \varphi_1 | \hat{H} | \varphi_1 \rangle \leq E_n. \quad (\text{I.10})$$

Эта верхняя грань достигается, если $\mathcal{H}_{n-1}(N) = \mathcal{H}_{n-1}^0(N)$.

Отсюда следует принцип максимина:

$$\sup_{\mathcal{H}_{n-1}(N)} \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_{n-1}^\perp(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = E_n. \quad (\text{I.11})$$

I.2.3. Теорема разделения

Рассмотрим векторное пространство $\mathcal{E}_m(N)$, векторы состояний в котором, как и выше, имеют одни и те же характеристики спиновой и пространственной симметрии. Методом ПКВ получаем в $\mathcal{E}_m(N)$ оценки энергий для m нижних по энергии электронных состояний $\bar{E}_1^{(m)}, \dots, \bar{E}_m^{(m)}$. Как было доказано выше, справедливы неравенства $E_j \leq \bar{E}_j^{(m)}$.

Будем определять оценки для энергий электронных состояний $\bar{E}_j^{(m+1)}$, добавив к базису векторов состояний $\{|\chi_i\rangle\}_{i=1}^m$ в $\mathcal{E}_m(N)$ вектор $|\chi_{m+1}\rangle$.

На основе принципов минимакса (I.9) и максимина (I.11) построим следующие соотношения:

$$\bar{E}_j^{(m)} = \inf_{\mathcal{H}_j(N) \subset \mathcal{E}_m(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_j^{(m)}(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq \inf_{\substack{\mathcal{H}_j(N) \subset \mathcal{E}_{m+1}(N) \\ \mathcal{E}_m(N) \subset \mathcal{E}_{m+1}(N)}} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_j(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \bar{E}_j^{(m+1)}, \quad (\text{I.12})$$

$$\begin{aligned} \bar{E}_j^{(m)} &= \\ &= \sup_{\mathcal{H}_{j-1}^{(m)}(N) \subset \mathcal{E}_m(N)} \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_{j-1}^{(m)\perp}(N)} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \sup_{\mathcal{H}_{j-1}^{(m)}(N) + L(|\chi_{m+1}\rangle)} \inf_{|\varphi\rangle \in (\mathcal{H}_{j-1}^{(m)}(N) + L(|\chi_{m+1}\rangle))^\perp} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \leq \sup_{\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)} \inf_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_j^{(m+1)\perp}} \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle = \bar{E}_{j+1}^{(m+1)}. \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Прокомментирую цепочку соотношений (I.13). Построили пространство $\mathcal{E}_{m+1}(N)$ как $\mathcal{E}_{m+1}(N) = \mathcal{E}_m(N) + L(|\chi_{m+1}\rangle)$. Перебираем в $\mathcal{E}_{m+1}(N)$ только подпространства $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)$, которые построены как $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N) = \mathcal{H}_{j-1}^{(m)}(N) + L(|\chi_{m+1}\rangle)$. Если мы построили пространство $\mathcal{E}_{m+1}(N)$ и подпространство $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)$ указанным способом, то отсюда следует равенство $\mathcal{H}_{j-1}^{(m)\perp}(N) = \mathcal{H}_j^{(m+1)\perp}(N)$. Если же расширить рассматриваемую совокупность подпространств $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)$, то есть включить в неё подпространства $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)$, которые не содержат вектор $|\chi_{m+1}\rangle$, то верхний предел нижних границ средних значений $\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle$ в $\mathcal{H}_j^{(m+1)}(N)$ может вырасти.

В итоге получим неравенства

$$\bar{E}_j^{(m+1)} \leq \bar{E}_j^{(m)} \leq \bar{E}_{j+1}^{(m+1)}: \quad (\text{I.14})$$

увеличив размерность пространства $\mathcal{E}_m(N)$ на единицу добавлением одного вектора состояния в его базисную систему векторов состояний, мы получаем систему $m+1$ собственных значений $\{\bar{E}_j^{(m+1)}\}$ оператора \hat{H} в $\mathcal{E}_{m+1}(N)$, которые расположены между соседними собственными значениями $\{\bar{E}_j^{(m)}\}$ этого оператора в $\mathcal{E}_m(N)$.

1.2.4. Приложение 1.2.1. Неравенство для собственных значений пары наблюдаемых на основе неравенства для их средних значений

В ряде разделов квантовой химии возникает задача сопоставления спектров наблюдаемых на основе известных соотношений между их средними значениями. Ниже, в разделе спецкурса, посвящённом молекулярным и орбитальным корреляционным соотношениям, возникает задача сопоставления энергий атомных орбиталей, собственных значений гамильтониана электрона в сферически усреднённом поле ядра и остальных электронов, при разных собственных значениях оператора углового момента \hat{l} . С их ростом растёт среднее значение этого гамильтониана на произвольном векторе состояния. Утверждается, что при этом растут и собственные значения указанного гамильтониана.

Придём к решению этой задачи, исходя из более общей её формулировки. А именно, сопоставим собственные значения K -тых снизу по энергии невырожденных уровней энергии гамильтонианов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 , связанных равенством $\hat{H}_2 = \hat{H}_1 + \hat{V}$, при условии, что среднее значение \hat{V} на любом векторе состояния положительно. Будем считать, во-первых, что речь идёт о связанных состояниях и, во-вторых, что векторы состояний нормированы.

Для $K = 1$ эта задача решается просто. Решения проблемы собственных значений для операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 ищем в одном и том же пространстве L . Записываем решения соответствующих проблем собственных значений:

$$\hat{H}_1 |\Psi_1\rangle = E_1 \cdot |\Psi_1\rangle, \hat{H}_2 |\Psi_2\rangle = E_2 \cdot |\Psi_2\rangle.$$

Распишем выражение среднего значения оператора \hat{H}_2 на векторе состояния $|\Psi_2\rangle$:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | \hat{V} | \Psi_2 \rangle.$$

Второе слагаемое по условию положительно, поэтому

$$\langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle.$$

Но E_1 представляет собой нижнюю границу средних значений оператора \hat{H}_1 в пространстве L , и она достигается на векторе $|\Psi_1\rangle$, а не на векторе $|\Psi_2\rangle$. Поэтому справедливо неравенство

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle.$$

Совместим два последних неравенства:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \leq \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2.$$

Получим решение этой задачи для возбуждённых состояний на основе принципа минимакса. Рассмотрим m -мерное пространство, $\mathcal{E}_m(N)$, векторов связанных N -электронных состояний, которые принадлежат какой-то системе одномерных неприводимым представлений групп пространственной и спиновой симметрии, общей для операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 . В это пространство по построению включены два $K-1$ -мерных подпространства $(\mathcal{H}_{K-1}^0)_1(N) = L\left(\left|\Psi_{1_i}\right\rangle\right)_{i=1}^{K-1}, \hat{H}_1 |\Psi_{1_i}\rangle = E_{1_i} \cdot |\Psi_{1_i}\rangle$ и $(\mathcal{H}_{K-1}^0)_2(N) = L\left(\left|\Psi_{2_i}\right\rangle\right)_{i=1}^{K-1}, \hat{H}_2 |\Psi_{2_i}\rangle = E_{2_i} \cdot |\Psi_{2_i}\rangle$. Буква L использована для обозначения линейной оболочки векторов состояний. Подпространства $(\mathcal{H}_{K-1}^0)_1$ и $(\mathcal{H}_{K-1}^0)_2$ выбраны как

линейные оболочки векторов $\{|\Psi_{1_i}\rangle\}$ и $\{|\Psi_{2_i}\rangle\}$, соответственно, которым соответствуют *нижние* $K-1$ собственных значений операторов \hat{H}_1 и \hat{H}_2 .

Проведём независимую вариацию средних значений $\langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle$ и $\langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$ на всех K -мерных подпространствах $\mathcal{H}_K(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$ и применим к результатам каждой из этих вариаций принцип минимакса. В соответствии с этим принципом, результат первой вариации имеет вид $\inf_{\mathcal{H}_K(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_K(N)} \langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle = E_{1_K}$, а результат второй вариации записывается

аналогично: $\inf_{\mathcal{H}_K(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_K(N)} \langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle = E_{2_K}$. Теперь вариации средних значений $\langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle$ и

$\langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$ выполняются на одних и тех же подпространствах $\mathcal{H}_K(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$.

Следовательно, мы можем утверждать, что сопоставляем средние значения $\langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle$ и $\langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$ на одних и тех же векторах состояния $|\varphi\rangle$ и считать, что для всех сопоставляемых средних значений выполнено неравенство $\langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle < \langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$. Отсюда следует, что в каждом подпространстве $\mathcal{H}_K(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$ выполняется неравенство

$\sup_{|\varphi\rangle \in (\mathcal{H}_K)(N)} \langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle < \sup_{|\varphi\rangle \in (\mathcal{H}_K)(N)} \langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$, и поэтому, суммируя результаты сопоставления $\langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle$ и

$\langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$ во всех подпространствах $\mathcal{H}_K(N) \subset \mathcal{E}_m(N)$, приходим к выводу:

$\inf_{\mathcal{H}_K(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_K(N)} \langle\varphi|\hat{H}_1|\varphi\rangle < \inf_{\mathcal{H}_K(N)} \sup_{|\varphi\rangle \in \mathcal{H}_K(N)} \langle\varphi|\hat{H}_2|\varphi\rangle$. Используя принцип минимакса, можем теперь

утверждать, что выполняется неравенство $E_{1_K} < E_{2_K}$.

1.2.5. Литература

1. Эпштейн С.Т. *Вариационный метод в квантовой химии*. – Издательство Мир, Москва, 1977.
2. Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. *Molecular Electronic-Structure Theory*. – John Wiley and Sons Ltd, England, 2000.

1.3. Корреляционные соотношения между энергиями и волновыми функциями молекул и их фрагментов

Приступая к квантово-химическому исследованию систем низколежащих электронных состояний молекул, необходимо собрать и систематизировать материал, который позволит, во-первых, определить состав системы состояний в рассматриваемом интервале их энергий и, во-вторых, задать способы и результаты предварительных построений систем ДС или КФС, входящих в ядра их волновых функций. В разделе I.1 спецкурса была обрисована проблематика оптимизации расчётных схем квантово-химических методов, ориентированных на СТА результатов метода *ПКВ*. Но она должна быть основана на результатах указанных выше этапов сбора и систематизации материала. На этих этапах мы будем использовать SR-подход, не требующий компьютерных расчётов. И оговорим область и пределы его применимости.

Приступаем к описанию этих этапов исследования. Рассмотрим используемые здесь техники и процедуры на простейшем примере систем электронных состояний

двухатомных молекул. Начнём с систематизации этих состояний в корреляции с систематизацией состояний двух подсистем электронных состояний атомов. Первая – состояния атомов, соответствующие диссоциационным пределам состояний молекул, или состояния разъединённых атомов. Вторая – состояния атома, образующегося при слиянии двух ядер молекулы в одно ядро. Будем называть их состояниями объединённого атома. Для приведения в соответствие оценок энергий электронных состояний молекул при разных значениях параметров ядерной геометрии молекулы (межъядерного расстояния R для двухатомной молекулы), включая предельные значения этих параметров ($R = \infty$ и $R = 0$ для двухатомной молекулы), надо будет воспользоваться правилом непересечения Е. Вигнера и И. Неймана. Перейдём к его рассмотрению.

1.3.1. Правило непересечения

Правило непересечения формулируется следующим образом: потенциальные кривые электронных состояний одинаковой симметрии у двухатомных молекул не пересекаются, а у многоатомных – области пересечения двух соответствующих гиперповерхностей электронной энергии имеют размерность, на 2 меньшую, чем у этих гиперповерхностей. Традиционно это правило обосновывается в приближении первого порядка теории возмущений, что вряд ли убедительно, ибо ряды теории возмущений для молекулярных задач, как правило, сходятся асимптотически. Ниже предложено обоснование правила, не связанное с приближёнными методами решения электронного уравнения.

Отметим, прежде всего, что правило непересечения не следует понимать так, что пересечения быть не может или, что разность размерностей может быть только такой. Правило формулирует типическую ситуацию. Нарушаться оно может разве что при отдельных значениях параметров, на их множествах меры нуль. Так же, как справедливы правила: «на плоскости две прямые пересекаются» и в «многомерном пространстве две прямые не пересекаются». Проверка ситуации «на типичность» может быть осуществлена «малым шевелением» параметров.

В контексте правила непересечения электронный гамильтониан \hat{H}_e и энергия ϵ одного из его уровней заданной симметрии интересуют нас как функции параметров ядерной геометрии, внутренних координат. Множества \hat{H}_e и ϵ , рассматриваемые как отображения множества внутренних координат, образуют топологические многообразия [П. 1.3.1. (1)]. Если не введены никакие дополнительные условия, размерность ν этих многообразий равна числу внутренних координат. Правило непересечения будет обосновано в данном подходе, если мы докажем, что введение условия двукратного вырождения одного из уровней энергии определённой симметрии снижает размерность многообразия \hat{H}_e , а значит – и размерность многообразия собственных значений (СЗ) ϵ , зависящих от тех же параметров, что и \hat{H}_e . Способ введения зависимости \hat{H}_e от параметров для решения этого вопроса не имеет значения. Удобно начать рассмотрение с конечномерного пространства \mathcal{L} , где размерность многообразия всех эрмитовых операторов \hat{H} и их матриц \mathbf{H} в ортонормированном базисе $\Gamma = \{\varphi_k\}_1^n$ конечна.

При определённых, достаточно общих условиях [П. 1.3.1. (2)], типичная ситуация такова, что все матричные элементы \mathbf{H}_{ij} вещественны, отличны от нуля и все СЗ \mathbf{H} , h_i , в уравнении

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{h}, \quad (1.15)$$

где \mathbf{U} – ортогональная матрица собственных векторов, различны. Последнее становится очевидным, если переписать (1.15) в виде

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{U}^\dagger \quad (\text{I.16})$$

и рассматривать (I.16) как способ задания \mathbf{H} , исходя из \mathbf{U} и \mathbf{h} .

На языке операторов уравнению (I.15) эквивалентно уравнение

$$\hat{H}_e \psi_k = h_k \cdot \psi_k, \quad (\text{I.17})$$

где

$$(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n) = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n) \cdot \mathbf{U}. \quad (\text{I.18})$$

Аналогом (I.16) для \hat{H}_e служит выражение

$$\hat{H}_e = \sum_{k=1}^n h_k \cdot |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \quad (\text{I.19})$$

где $|\psi_k\rangle\langle\psi_k|$ – записанный в дираковских векторных обозначениях проектор на

одномерное пространство, связанное с ψ_k . Форма (I.19) удобна для перехода к

бесконечномерным пространствам, где задан исходный гамильтониан электронного

уравнения Шрёдингера. Вычислим теперь размерность N_0 многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e . При

перечисленных условиях матрица \mathbf{H} определяется своими $N_0 = \frac{n \cdot (n+1)}{2}$ элементами

(расположенными, например, в её верхнем треугольнике). Эту же размерность можно

вычислить, исходя из записи \mathbf{H} в виде (I.16). При отсутствии вырождения СЗ соответствие

между \mathbf{H} и парой (\mathbf{U}, \mathbf{h}) – взаимно однозначное, и N_0 можно представить как сумму

размерностей n многообразия \mathbf{h} и размерности многообразия \mathbf{U} , которая равна

$n^2 - \frac{n \cdot (n-1)}{2} - n = \frac{n \cdot (n-1)}{2}$ (вычли $\frac{n \cdot (n-1)}{2}$ условий ортогональности столбцов \mathbf{U} и

n – их нормированности). Обращаясь к (I.19), видим, что оператор \hat{H}_e однозначно

определяется набором n СЗ h_k и способом разбиения \mathcal{L} на систему n ортонормированных

одномерных подпространств, натянутых на n функций ψ_k . Из (I.18) очевидно взаимно

однозначное соответствие между многообразиями \mathbf{H} и \hat{H}_e .

Посмотрим теперь, как изменится размерность многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e , если ввести условие двукратного вырождения, например, первых уровней:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{U}_{\cdot 1} = h_1 \cdot \mathbf{U}_{\cdot 1}, \quad \mathbf{H} \cdot \mathbf{U}_{\cdot 2} = h_1 \cdot \mathbf{U}_{\cdot 2}; \quad (\text{I.20})$$

$$\hat{H} \psi_1 = h_1 \cdot \psi_1, \quad \hat{H} \psi_2 = h_1 \cdot \psi_2. \quad (\text{I.21})$$

($\mathbf{U}_{\cdot k}$ – k -тый столбец матрицы \mathbf{U}). В связи с тем, что векторы $\mathbf{U}_{\cdot 1}$ и $\mathbf{U}_{\cdot 2}$ в (I.20) определены

с точностью до ортогонального преобразования между ними, взаимно однозначное

соответствие между \mathbf{H} и парой (\mathbf{U}, \mathbf{h}) теряется. При любом выборе векторов $\mathbf{U}_{\cdot 1}$ и $\mathbf{U}_{\cdot 2}$,

согласованном с требованием ортогональности \mathbf{U} , формула (I.16) порождает одну и ту же

матрицу \mathbf{H} [П. I.3.1. (3)]. Аналогично, первые два слагаемые в (I.19) принимают вид $h_1 \cdot \hat{Q}$,

где $\hat{Q} = |\psi_1\rangle\langle\psi_1| + |\psi_2\rangle\langle\psi_2|$ имеет смысл проектора на двумерное подпространство,

натянутое на ψ_1 и ψ_2 . \hat{Q} инвариантен относительно ортогонального преобразования базиса

в этом двумерном пространстве. Матрица \mathbf{H} и оператор \hat{H}_e однозначно определяются

заданием $n-1$ СЗ h_k и $n-2$ столбцов матрицы \mathbf{U} или, соответственно, $n-2$ -х

ортогональных одномерных подпространств в \mathcal{L} . Размерность многообразий этих

столбцов равна $n \cdot (n-2) - \frac{(n-2) \cdot (n-3)}{2} - n + 2 = \frac{n \cdot (n-1)}{2} - 1$, т.е. на 1 меньше, чем

размерность многообразия \mathbf{U} для \mathbf{H} и \hat{H}_e при отсутствии вырождения. Это снижение размерности многообразия преобразований \mathbf{U} исходного базиса на 1 не зависит от n и определяется тем, что при введении условия двукратного вырождения СЗ матрица \mathbf{H} и оператор \hat{H}_e перестают зависеть от одного параметра, определяющего ортогональное преобразование базиса в двумерном пространстве, соответствующем вырожденному СЗ. Искомая размерность N_1 многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e равна $\frac{n \cdot (n-1)}{2} - 1 + n - 1 = \frac{n \cdot (n+1)}{2} - 2 = N_0 - 2$. Условие двукратного вырождения одного СЗ \mathbf{H} и \hat{H}_e снижает размерность соответствующего многообразия на 2.

А как изменится размерность многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e , если вводится условие равенства двух СЗ, соответствующих собственным функциям разных типов симметрии? Когда \mathcal{L} содержит функции двух типов симметрии (относящихся либо к двум разным неприводимым представлениям, либо к двум строкам одного из них), то при соответствующем выборе базиса матрицы \mathbf{H} и \mathbf{U} приобретают одинаковую блочно-диагональную структуру, а \hat{H}_e в (I.19) разбивается на две подсуммы. При формировании многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e эти блоки и подсуммы между собой «не взаимодействуют», т.е. друг через друга не выражаются, а рассматриваются независимо. Условие равенства двух СЗ h , относящихся к состояниям разной симметрии, не нарушает взаимно однозначного соответствия между \mathbf{H} и \hat{H}_e с одной стороны, и \mathbf{U} – с другой. Размерность \mathbf{H} и \hat{H}_e уменьшается на 1, как и размерность многообразия СЗ и становится равной $N_1 = N_0 - 1$. Отметим, что уменьшение размерности многообразия \mathbf{H} и \hat{H}_e в этом случае также не зависит от n .

Пусть теперь в N -мерных многообразиях \mathbf{H} и \hat{H}_e выделено P -параметрическое семейство. Оно может быть определено заданием $d = N - P$ условий на N независимых матричных элементов \mathbf{H} , либо заданием d_1 условий на \mathbf{h} и d_2 – на \mathbf{U} в (I.16) и (I.19), $d = d_1 + d_2$. Проведя представленные выше построения, получим, что размерность многообразий \mathbf{H} и \hat{H}_e при отсутствии вырождения СЗ равна $N_0 - d = P_0$; когда вводится условие равенства двух СЗ одного типа симметрии, размерность многообразия равна $N_1 - d = P_0 - 2$; когда совпадают два СЗ разной симметрии, она равна $N_2 - d = P_0 - 1$. Понижение размерности многообразия от её исходной величины опять-таки не зависит. Перенести полученные выводы на многообразия гамильтонианов электронного уравнения \hat{H}_e можно было бы переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$. Но тогда пришлось бы для образования многообразий конечной размерности вводить бесконечное множество условий.

Однако продемонстрированная выше логика вывода может быть применена к многообразиям \hat{H}_e и без экстраполяции от n -мерного пространства. Будем использовать для \hat{H}_e представление

$$\hat{H}_e = \sum_k h_k \cdot |\psi_k\rangle\langle\psi_k|, \quad (\text{I.22})$$

аналогичное (I.19) [П. I.3.1. (4)]. Если в пространстве \mathcal{L} , где задан \hat{H}_e , выбран полный ортонормированный набор $\{\varphi_k\}$, то набор $\{\psi_k\}$ порождается ортогональным (в предположении о вещественности φ_i и ψ_i) преобразованием \mathbf{U} , и оператор \hat{H}_e определяется набором СЗ h_k и независимых матричных элементов \mathbf{U} . Сформируем теперь

на множестве операторов \hat{H}_e P -мерное многообразие, задав зависимость h_k и U_{ij} от P вещественных параметров α_l . Ранг матрицы якобиана $\left\{ \frac{\partial h_k, U_{ij}}{\partial \alpha_l} \right\}$ равен P , и мы можем определить α_1 как h_1 , α_2 как h_2 , α_3 как U_{12} и т.д.

Пусть теперь в данном P -мерном многообразии введено условие $h_1 = h_2$. Тогда первые два слагаемые в (I.22) принимают вид

$$h_1 \cdot (|\psi_1\rangle\langle\psi_1| + |\psi_2\rangle\langle\psi_2|) = h_1 \cdot \hat{Q} . \quad (\text{I.23})$$

Условие $\alpha_1 = \alpha_2$ уменьшает размерность многообразия на 1. Если ψ_1 и ψ_2 принадлежат одной строке одного и того же неприводимого представления группы симметрии \hat{H}_e , то \hat{Q} – проектор на двумерное подпространство, связанное с этой симметрией характеристикой. Переопределим теперь базис в \mathcal{L} как набор $\{\psi_k\}$. Если мы будем теперь варьировать параметры, определяющие \hat{H}_e при оговорённых условиях, то отметим, как и ранее, что вариация $\alpha_3 = U_{12}$ не меняет \hat{Q} , а значит и \hat{H}_e . Таким образом, число параметров, определяющих \hat{H}_e , уменьшилось на два. Если же ψ_1 и ψ_2 имеют разные симметричные характеристики, U_{12} равен нулю и не может быть включён в список параметров, задающих многообразие. Если не оговорено противное, $|\psi_1\rangle\langle\psi_1|$ и $|\psi_2\rangle\langle\psi_2|$ в этом случае суть проекторы на два одномерных подпространства опять-таки с разными симметричными характеристиками. Любая вариация параметров, изменяющая эти функции, изменяет и \hat{H}_e . Стало быть, при этих условиях ограничение $h_1 = h_2$ не уменьшает число параметров, определяющих \hat{H}_e , и размерность многообразия \hat{H}_e снижается на 1.

Возвращаясь к параметризации \hat{H}_e внутренними координатами ядерного каркаса, получаем правило непересечения. В частности, для однопараметрического семейства \hat{H}_e двухатомной молекулы (параметр – межъядерное расстояние) существование двукратно вырожденного СЗ, связано с двумерным подпространством собственных функций, принадлежащих одной строке одного неприводимого представления группы симметрии \hat{H}_e , не может быть типической ситуацией, тогда как вырождение СЗ по проекции полного электронного спина и знаку проекции углового момента на межъядерную ось типичны. Для специального типа двухатомных молекул, одного электрона в поле двух кулоновских центров, двукратное вырождение СЗ с одинаковыми симметричными характеристиками, вводимыми для \hat{H}_e двухатомной молекулы, становится типической ситуацией. Причина тому – существование для данной системы дополнительного (к общему набору для двухатомных молекул) оператора, коммутирующего с \hat{H}_e , и порождающего дополнительное дробление подпространств неприводимых представлений.

I.3.2. Приложение I.3.1. Матрица гамильтониана с двукратно вырожденным собственным значением

1. О топологических многообразиях можно прочесть, например, в учебнике Д. Александрова и Н. Нецветаева «Геометрия», М., Наука, 1990, часть 5, глава III. Нам здесь важно то, что связано с размерностью ν топологического многообразия. Всякая точка ν -мерного топологического многообразия обладает окрестностью, гомеоморфной ν -

мерному евклидову пространству \mathcal{R}^V , то есть, существует взаимно однозначное и непрерывное «в обе стороны» отображение точек \mathcal{R}^V и V -мерного топологического многообразия.

2. Предположение вещественности \hat{H}_e , заданного в \mathcal{L} , (нерелятивистский гамильтониан \hat{H}_e электронного уравнения Шрёдингера в отсутствие внешних полей тоже вещественен) позволяет без потери общности выбирать базис вещественных функций $\{\varphi_k\}$. Для того, чтобы отличие от нуля всех матричных элементов \mathbf{H}_{ij} было типической ситуацией, достаточно, чтобы все φ_k относились к одной и той же строке одного и того же неприводимого представления группы симметрии гамильтониана.

3. Если матрица \mathbf{h} имеет структуру

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} h_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & h_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & h_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & h_{n-1} \end{pmatrix}, \quad (\text{П. I.3.1.(1)})$$

которой соответствует разбиение матрицы \mathbf{U} по блокам

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{11} & \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{21} & \mathbf{U}_{22} \end{pmatrix}, \quad (\text{П. I.3.1.(2)})$$

то матрица \mathbf{H} , согласно (I.16), и при учёте условия $\mathbf{U} \cdot \mathbf{U}^\dagger = \mathbf{E}_n$ (\mathbf{E}_n – единичная матрица $n \times n$) имеет следующий вид

$$\mathbf{H} = h_1 \cdot \mathbf{E}_n + \begin{pmatrix} \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{21}^\dagger & \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{22}^\dagger \\ \mathbf{U}_{22} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{21}^\dagger & \mathbf{U}_{22} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{22}^\dagger \end{pmatrix}, \quad (\text{П. I.3.1.(3)})$$

где \mathbf{h}_2 – диагональная матрица $(n-2) \times (n-2)$ с разными элементами. То есть, матрица

$$\begin{pmatrix} \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{21}^\dagger & \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{22}^\dagger \\ \mathbf{U}_{22} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{21}^\dagger & \mathbf{U}_{22} \cdot \mathbf{h}_2 \cdot \mathbf{U}_{22}^\dagger \end{pmatrix} \text{ не зависит от первых двух столбцов матрицы } \mathbf{U}.$$

4. Выражение (I.22) можно рассматривать как общий способ задания \hat{H}_e , если h_k – произвольные вещественные числа, функции ψ_k ортонормированы, принадлежат неприводимым представлениям группы симметрии \hat{H}_e и образуют полный набор. Подразумевается, что суммирование в (I.22) дополнено интегрированием для непрерывного спектра. Написанное в п.2 этого дополнения о вещественности функций и отличии от нуля матричных элементов \mathbf{H}_{ij} оператора \hat{H}_e выполнено в выражении (I.22).

I.3.3. Задачи

1. Докажите, что матрица \mathbf{H} (I.16) – точное представление оператора \hat{H}_e (I.19), а выражение (I.22) при оговорённых условиях задаёт произвольный оператор \hat{H}_e .

2. Докажите справедливость формулы (П. I.3.1. (3)).

3. Насколько изменится размерность многообразия \hat{H}_e , когда есть одно k -кратно вырожденное СЗ и когда есть k двукратно вырожденных СЗ? Рассмотрите типичные вырождения уровней энергии для 3-х и 4-х атомных молекул.

4. Могут ли пересекаться потенциальные кривые двухатомных молекул, соответствующие одноконфигурационным волновым функциям, например, решениям проблемы ССП?

А теперь перейдём к систематизации уровней энергий атомов.

I.3.4. Состояния атомов

Информация о систематике состояний атомов и структуре соответствующих электронных оболочек необходима для построения корреляционных диаграмм в связи с тем, что при некоторых предельных значениях геометрических параметров (предел объединённых и разъединённых атомов) рассматриваемые молекулы либо становятся атомами, либо порождают атомы как изолированные фрагменты.

Ряд утверждений в тексте данного раздела приведён без доказательства. Эти утверждения оформлены в конце раздела как задачи.

Далее мы имеем дело с молекулами, которым в указанных пределах соответствуют атомы первых периодов таблицы Менделеева. Для классификации большей части состояний электронных оболочек этих атомов применяется приближение L - S связи, и для некоторых состояний – приближение j - j связи. Каждому приближению соответствует свой модельный гамильтониан \hat{H}_0 , уровни энергии которого группируются в рассматриваемой области спектра так же, как, на основе экспериментальных данных, у соответствующего набора состояний атома [П. I.3.2. (1)].

В приближении L - S связи в качестве модельного выбирается нерелятивистский гамильтониан. В качестве «хороших квантовых чисел» здесь выбираются полный угловой момент L и спин S , а основные поправки к \hat{H}_0 пропорциональны скалярному произведению (\vec{L}, \vec{S}) .

В связи с тем, что \hat{H}_0 коммутирует с операторами \hat{L}^2 , его проекцией \hat{L}_z , повышающим \hat{L}_+ и понижающим \hat{L}_- операторами и – с пропорциональными им операторами пространственных вращений вокруг ядра, каждый уровень \hat{H}_0 характеризуется значением L и $(2L+1)$ -кратно вырожден по СЗ \hat{L}_z . Значение L атомного состояния записывается в изображении термина прописной латинской буквой со следующей индексацией [П. I.3.2. (2)]:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
индекс	S	P	D	F	G	H	I	J	K

Аналогично, в связи с тем, что \hat{H}_0 не зависит от спиновых переменных, коммутирует с операторами \hat{S}^2 , \hat{S}_z , \hat{S}_+ и \hat{S}_- , каждый уровень \hat{H}_0 характеризуется значением S и $(2S+1)$ -кратно вырожден по СЗ \hat{S}_z . Коммутация \hat{H}_0 с операторами \hat{O}_p , соответствующими операторам \hat{P} перестановки индексов электронов, приводит к тому, что с каждым СЗ \hat{H}_0 связано неприводимое представление группы перестановок. То же относится и к \hat{S}^2 , и к \hat{L}^2 . Принцип Паули выделяет некоторую подсистему неприводимых

представлений, соответственно – СЗ \hat{L}^2 и \hat{S}^2 , допустимых при заданной конфигурации электронной оболочки. Подробнее об этом – ниже.

Возвращаясь к индексам термина, укажем, что его спиновая мультиплетность, т.е. величина $(2S + 1)$, записывается как верхний индекс слева от буквы, обозначающей L .

Например, терм с $L = 1$ и $S = 1$ обозначают как 3P . Оператор \hat{H}_0 коммутирует также с оператором \hat{O}_I , соответствующим операции \hat{I} инверсии радиус-векторов электронов относительно ядра. В связи с тем, что $\hat{I}^2 = \hat{1}$ – единичный оператор, для собственных функций ψ оператора \hat{H}_0 , справедливо

$$\hat{O}_I \psi = I \cdot \psi, \quad (I.24)$$

с $I = \pm 1$. Если $I = -1$, то в обозначении термина в качестве правого верхнего индекса пишут букву *o* (odd – нечётный), если $I = 1$, ничего не пишут. Если хотят отразить в классификации релятивистские эффекты, указывают в качестве правого нижнего индекса значение J в этом состоянии, связанное с СЗ \hat{J}^2 , $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. (Набор возможных значений J определяется по правилу сложения моментов: $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S$.)

Наряду с символом термина, имеющим описанную структуру, состоянию атома сопоставляется электронная конфигурация, которая выделяет данное состояние из совокупности состояний, связанных с одним и тем же набором квантовых чисел операторов, коммутирующих с \hat{H}_0 . Эта характеристика вводится, во-первых, в SR-подходе, то есть, в предположении, что существует такой набор функций, зависящих от пространственных координат одного электрона, атомных орбиталей, АО, в котором применимо одноконфигурационное моделирование собственных функций \hat{H}_0 . Т.е., если построить из этих АО и одночастичных спиновых функций α и β ДС, спроецировать их на состояния той же симметрии, что и ψ , (полученные конструкции называют конфигурационными функциями состояний, КФС-й) и затем разложить ψ по этой системе КФС (система должна быть полной), то в разложении ψ существует одна КФС, вес которой значительно превышает веса остальных. Эта КФС и моделирует ψ . Набор АО, входящих в неё, с их весами называют электронной конфигурацией, сопоставляемой состоянию атома. Но при явном выписывании электронной конфигурации вводятся дополнительные предположения. Второе предположение состоит в том, что указанные АО могут быть моделированы функциями φ_{nl} , полученными в приближении центрального поля, т.е. собственными функциями некоего эффективного одноэлектронного оператора \hat{F}_c , инвариантного относительно вращений вокруг ядра [П. I.3.2. (3)].

Для того, чтобы установить соотношение между энергиями атома, соответствующими разным электронным конфигурациям, используется третье предположение, называемое принципом *aufbau*: минимальной энергии КФС соответствует набор φ_{nl} , сумма энергий ε_{nl} , которых минимальна [П. I.3.2. (4)].

Как было указано выше, сопоставление состоянию атома определённой электронной конфигурации ограничивает набор возможных для него значений L и S . Рассмотрим указанную связь на примерах состояний атомов Ве (конфигурации $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s 2p$) и О ($1s^2 2s^2 2p^4$). Эти результаты будут использованы в следующем разделе. Прежде всего, следует отделить заполненные оболочки, которые дают нулевой вклад в L и S атомного состояния и чётны. Заполненной оболочкой называют подсистему орбиталей, которые образуют базис какого-то неприводимого представления для операторов, коммутирующих с \hat{H}_0 , и которые все вместе входят в электронную конфигурацию, причем

каждая – два раза: со спиновыми функциями α и β . Остаются незаполненные оболочки. Их структура однозначно определяет набор возможных L и S . Построим КФС Ψ_L со всеми возможными значениями L и S для подсистемы электронов, заселяющих незаполненные оболочки. Им однозначно соответствуют КФС для всех электронов атома. Чтобы решить эту задачу, исходя из структуры незаполненных оболочек, т.е. набора угловых моментов l_i и спинов $s_i = \frac{1}{2}$ всех заселяющих эти оболочки электронов, необходимо: *во-первых*, определить по правилу сложения моментов, какие значения L могут иметь при данной электронной конфигурации КФС Ψ_L , построенные как линейные комбинации антисимметризованных произведений Φ_{KL} орбиталей незаполненных оболочек на спиновые функции α и β ,

$$\Psi_L = \sum_K C_{KL} \cdot \Phi_{KL}; \quad (I.25)$$

во-вторых, построить Ψ_L с заданными значениями L , исходя из набора всех возможных Φ_{KL} с СЗ \hat{L}_Z , равным L , с помощью условия

$$\hat{L}_+ \Psi_L = 0, \quad (I.26)$$

вытекающего из записи

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_- \cdot \hat{L}_+ + \hat{L}_Z \cdot (\hat{L}_Z + 1), \quad (I.27)$$

(условие (I.26) определяет C_{KL} в (I.25)); набор спиновых функций α и β , партнёров для орбиталей Φ_{KL} , следует формировать с условием минимальности СЗ \hat{S}_Z , чтобы не потерять состояния с малыми значениями S ; *в-третьих*, спроецировать Ψ_L на подпространство функций, собственных для \hat{S}^2 с допустимыми по правилу сложения моментов значениями S .

Чётность I функции Ψ_L однозначно определяется электронной конфигурацией [П. I.3.2. (5)]:

$$I = (-1)^{\sum_j l_j}. \quad (I.28)$$

Суммирование в (I.28) проводится по всем φ_{nl} в Φ_{KL} (сумма не зависит от K). Таким образом, мы определим набор допустимых термов и узнаем структуру соответствующих им КФС, что необходимо для установления корреляции структур волновых функций молекулы и атомов в пределах объединённого и разъединённых атомов.

Продемонстрируем использование описанной методики на обещанных примерах низших электронных состояний атомов Be и O . Для атома Be начнём с конфигурации $1s^2 2s^2$. Эта конфигурация состоит из заполненных оболочек, поэтому ей соответствует только терм 1S . В конфигурации $1s^2 2s 2p$ выделим подсистему $2s 2p$. Из (I.28) и по правилу сложения моментов ей соответствуют только термы P^0 . Две АО различны, поэтому при умножении их произведения $2s^1 2p^2$ (верхний индекс здесь и ниже – номер электрона, от координат которого зависит функция) на спиновые функции

$$\Xi_0 = \alpha^1 \beta^2 - \beta^1 \alpha^2; \quad \Xi_1 = \alpha^1 \beta^2 + \beta^1 \alpha^2, \quad (I.29)$$

собственные для \hat{S}^2 с S , равным 0 и 1, соответственно, и затем – при антисимметризации получим отличные от нуля КФС. Таким образом, конфигурации $1s^2 2s 2p$ соответствуют термы $^3P^0$ и $^1P^0$.

В конфигурации атома O $1s^2 2s^2 2p^4$ выделим подсистему $2p^4$. Для всех состояний с данной конфигурацией, исходя из (I.28), имеем $I = +1$. По правилу сложения моментов

состояния с этой конфигурацией могут иметь L от 0 до 4. Начнём с $L = 4$. Произведение $2p_{+1}^1 2p_{+1}^2 2p_{+1}^3 2p_{+1}^4$ (нижний индекс – СЗ \hat{l}_z для АО) – собственная функция \hat{L}^2 с $L = 4$.

Умножим эту функцию на любое произведение спиновых функций α и β и затем

подействуем на полученное спин-орбитальное произведение антисимметризатором $\hat{\mathcal{A}}$. Антисимметризация одинаковых спин-орбиталей даёт нулевой результат. Таким образом, терма с $L = 4$ при этой конфигурации нет. То же – для $L = 3$. Пусть $L = 2$. Единственный ненулевой ДС с СЗ \hat{L}_z , равным 2, может построен как

$$\Phi_{12} = \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_0^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \alpha^3 \cdot \beta^4]. \quad (\text{I.30})$$

Легко видеть, что $\hat{L}_+ \Phi_{12} = 0$, так что $\Psi_2 = \Phi_{12}$. Ввиду того, что

$\Psi_2 = \Phi_{12} = \frac{1}{4} \cdot \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_0^4 \cdot (\alpha^1 \cdot \beta^2 - \alpha^2 \cdot \beta^1) \cdot (\alpha^3 \cdot \beta^4 - \alpha^4 \cdot \beta^3)]$, из (I.29) видим, что $\hat{S}^2 \Psi_2 = 0$, т.е. $S = 0$. Таким образом, единственный терм с $L = 2$ – это 1D . Пусть $L = 1$. С СЗ \hat{L}_z , равным 1, можно построить лишь функции

$$\begin{aligned} \Phi_{11} &= \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \alpha^3 \cdot \beta^4], \\ \Phi_{21} &= \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \beta^3 \cdot \alpha^4]. \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

Так что

$$\Psi_1 = C_{11} \cdot \Phi_{11} + C_{21} \cdot \Phi_{21}. \quad (\text{I.32})$$

Коэффициенты в (I.32) определяются из условия (I.26) с учётом равенств

$$\begin{aligned} \hat{l}_{+k} 2p_{+1}^k &= 0; \quad \hat{l}_{+k} 2p_0^k = \sqrt{2} \cdot 2p_{+1}^k; \quad \hat{l}_{+k} 2p_{-1}^k = \sqrt{2} \cdot 2p_0^k; \\ \hat{l}_+ |l, m\rangle &= \sqrt{l \cdot (l+1) - m \cdot (m+1)} \cdot |l, m+1\rangle, \\ \hat{l}_- |l, m\rangle &= \sqrt{l \cdot (l+1) - m \cdot (m-1)} \cdot |l, m-1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

$$\hat{L}_+ \Phi_{11} = \sqrt{2} \cdot \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_0^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \alpha^3 \cdot \beta^4] = \sqrt{2} \cdot \Phi_{12} = -\hat{L}_+ \Phi_{21}. \quad (\text{I.34})$$

Отсюда

$$0 = \hat{L}_+ \Psi_1 = \hat{L}_+ (C_{11} \cdot \Phi_{11} + C_{21} \cdot \Phi_{21}) = \sqrt{2} \cdot (C_{11} - C_{21}) \cdot \Phi_{12}. \quad (\text{I.35})$$

Значит, $C_{11} = C_{21}$ и

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot (\alpha^3 \cdot \beta^4 + \beta^3 \cdot \alpha^4)] = \\ &= \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_0^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot (\alpha^1 \cdot \beta^2 - \alpha^2 \cdot \beta^1) \cdot (\alpha^3 \cdot \beta^4 + \beta^3 \cdot \alpha^4)]. \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

Из (I.29) следует, что Ψ_1 – собственная функция \hat{S}^2 с $S = 1$. Получаем, что существует только терм 3P . Проводя аналогичные вычисления для $L = 0$, находим, что существует только терм 1S . Ему соответствует КФС

$$\Psi_0 = \Phi_{10} + \Phi_{20} - \Phi_{30}, \quad (\text{I.37})$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_{10} &= \hat{\mathcal{A}}[2p_{+1}^1 \cdot 2p_{+1}^2 \cdot 2p_{-1}^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \alpha^3 \cdot \beta^4], \\ \Phi_{20} &= \hat{\mathcal{A}}[2p_0^1 \cdot 2p_0^2 \cdot 2p_{+1}^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \alpha^3 \cdot \beta^4], \\ \Phi_{30} &= \hat{\mathcal{A}}[2p_0^1 \cdot 2p_0^2 \cdot 2p_{+1}^3 \cdot 2p_{-1}^4 \cdot \alpha^1 \cdot \beta^2 \cdot \beta^3 \cdot \alpha^4]. \end{aligned} \quad (\text{I.38})$$

Итак, с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^4$, соответствующей основному состоянию атома O , связаны состояния 1D , 3P , 1S . Как соотносятся они по энергии? Ответ на этот вопрос дают правила Ф.Хунда, эмпирически установленные в 1927 г. [П. I.3.2. (6)].

В заключение рассмотрим пример, когда для состояний достаточно лёгких атомов приближение L - S связи неприменимо. Это ридберговы состояния инертных газов, соответствующие одноэлектронным возбуждениям с валентной оболочки. Если пренебречь релятивистскими эффектами, спектр в этой области в самом грубом приближении можно моделировать спектром водородоподобного атома: среднее расстояние одного электрона до ядра значительно больше чем у остальных. Поле ядра и остова моделируется полем точечного заряда на ядре, уровни вырождены по угловому моменту l ридбергова электрона. Учёт отличия поля остова от поля точечного заряда ядра приведёт к снятию вырождения, появлению кластеров из $2l + 1$ уровней, которые в этой области спектра расположены не далеко друг от друга. Теперь учтём релятивистские эффекты, локализованные в остове. L и S уже не будут «хорошим квантовыми числами», их заменит J ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Значения J для мультиплета, в который расщепляется каждый вырожденный уровень \hat{H}_0 , определяется по правилу сложения моментов: $J = |L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S$. Смещения уровней остова и порождённые ими смещения уровней в рассматриваемой области сопоставимы с расстояниями между уровнями \hat{H}_0 атома в данной области. Поэтому они приводят к перемешиванию структур исходной системы уровней, и спектр нерелятивистского гамильтониана \hat{H}_0 уже не может быть использован для отнесения атомных спектров в рассматриваемом энергетическом интервале.

Альтернативная модель здесь – приближение j - j связи. В качестве нулевого приближения выбирается гамильтониан невзаимодействующих остова и электрона. Уровни энергии каждой из двух подсистем характеризуются величинами J_1 и J_2 в них, а у атома – по правилу сложения моментов – величиной J , изменяющейся от $|J_1 - J_2|$ до $|J_1 + J_2|$.

1.3.5. Приложение 1.3.2. Собственные значения и собственные функции сферически усреднённого гамильтониана атома

1. При уточнении этих данных и при построении гамильтониана более высокого уровня приближения картина спектра может заметно измениться: вырожденные уровни энергии расщепятся в группы, кластеры, положения «центров» этих кластеров изменятся по отношению к исходному. Классификация, однако, может быть сохранена, если общие черты спектра в данной области сохраняются, и характер изменений при уточнённом описании может быть качественно правильно описан, исходя из \hat{H}_0 . То есть, если «ширина» кластеров заметно меньше, чем расстояние между их центрами, соответствующими уровням \hat{H}_0 ; если структура кластеров может быть описана, например, методами теории возмущений; и если сдвиги центров соседних кластеров относительно уровней \hat{H}_0 близки по величине.

2. На групповом языке с каждым СЗ E оператора \hat{H}_0 и СЗ $L \cdot (L + 1)$ оператора \hat{L}^2 связано неприводимое представление группы вращений размерности $(2 \cdot L + 1)$. Если ψ_{LM} – собственная функция операторов \hat{L}^2 и \hat{L}_z ,

$$\hat{L}^2 \psi_{LM} = L \cdot (L + 1) \cdot \psi_{LM}; \hat{L}_z \psi_{LM} = M \cdot \psi_{LM}, \quad (\text{П. 1.3.2.(1)})$$

$\hat{T}(\alpha, \beta, \gamma)$ – оператор поворота в трёхмерном пространстве на эйлеровы углы α, β, γ вокруг ядра; $\hat{O}_T(\alpha, \beta, \gamma)$ – его представление, оператор в функциональном пространстве, $\hat{O}_T(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha\hat{L}_z} \cdot e^{-i\beta\hat{L}_y} \cdot e^{-i\gamma\hat{L}_z}$, то

$$\hat{O}_T(\alpha, \beta, \gamma) \psi_{LM} = \sum_{M'=-L}^L \psi_{LM'} \cdot D_{M'M}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma). \quad (\text{П. I.3.2.}(2))$$

Коэффициенты $D_{M'M}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma)$, называемые обобщёнными функциями Вигнера, зависят только от параметров, указанных в скобках, и не зависят от состава атома. Зная явный вид собственных функций углового момента,

$$Y_{lm}(\cos \theta, \varphi) = v_{lm} \cdot P_{lm}(\cos \theta) \cdot \exp(i \cdot m \cdot \varphi), \quad (\text{П. I.3.2.}(3))$$

$$P_{lm}(x) = (-1)^m \cdot (1-x^2)^{m/2} \cdot \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}}(1-x^2)^l, \quad (\text{П. I.3.2.}(4))$$

где Y_{lm} – сферическая функция, P_{lm} – присоединённая функция Лежандра, v_{lm} – нормировочный множитель, θ, φ – угловые сферические координаты, можно найти значения обобщённых функций Вигнера при нужных значениях параметров.

$$3. \hat{F}_c = -\frac{1}{2} \cdot \hat{\Delta} + \hat{V}(r); \quad \hat{\Delta} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right);$$

$$\hat{F}_c \varphi_{nl} = \varepsilon_{nl} \cdot \varphi_{nl}; \quad \varphi_{nl} = \frac{1}{r} \cdot y_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\cos \theta, \varphi);$$

$$\left[-\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l \cdot (l+1)}{2 \cdot r^2} + V(r) \right] y_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} \cdot y_{nl}(r). \quad (\text{П. I.3.2.}(5))$$

Функции и операторы заданы здесь в сферических координатах r, θ, φ ; Y_{lm} как и выше, – сферическая функция, индекс n определён как $n = q + l + 1$, где q – число узлов в $y_{nl}(r)$, $V(r)$ – сферически усреднённый потенциал ядра и остальных электронов; Δ – лапласиан. Из (П. I.3.2. (5)) следует, что $\varepsilon_{nl}(2 \cdot l + 1)$ -кратно вырождены по m и при заданном q растут с ростом l , при фиксированном l они растут с ростом q . φ_{nl} обозначают так же, как собственные функции гамильтониана водородоподобного атома. Для определения порядка следования ε_{nl} для различных атомов проведены расчёты с разными вариантами усреднения потенциала. При этом для всех атомов φ_{nl} располагались в порядке роста значений ε_{nl} следующим образом:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, [4s, 3d], 4p, [5s, 4d], 5p \quad (\text{П. I.3.2.}(6))$$

(в скобках указаны φ_{nl} с близкими энергиями).

4. Для орбиталей с близкими энергиями, заключённых в скобки в (П. I.3.2.(6)), это правило, вообще говоря, не выполняется. Здесь соотношения энергий – разные для разных атомов.

5. Чтобы установить чётность l функции Ψ_L на основе определения

$$\hat{O}_l \Psi_L(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_L(I\vec{r}_1, \dots, I\vec{r}_N), \quad (\text{П. I.3.2.}(7))$$

используем явный вид функций $\varphi_{nl}(r, \theta, \varphi)$, из которых построены Φ_{KL} . При инверсии сферические координаты преобразуются следующим образом: $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi$. $y_{nl}(r)$ в φ_{nl} инвариантна относительно инверсии, а $Y_{lm}(\cos \theta, \varphi)$ (см. (П. I.3.2. (3))), (П. I.3.2. (4)) преобразуется при этом следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{O}_l Y_{lm}(\cos\theta, \varphi) &= v_{lm} \cdot P_{lm}(-\cos\theta) \cdot \exp(i \cdot m \cdot (\varphi + \pi)) = \\ &= v_{lm} (-1)^{l+m} \cdot P_{lm}(\cos\theta) \cdot (-1)^m \exp(i \cdot m \cdot \varphi) = (-1)^l \cdot Y_{lm}(\cos\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (\text{П. I.3.2.}(8))$$

Отсюда следует формула (I.28).

6. Согласно этим правилам, среди состояний атома, связанных с одной и той же электронной конфигурацией, из двух состояний с разными значениями S меньшую энергию имеет состояние с большим значением S , а при одинаковых значениях S меньшую энергию имеет состояние с большим значением L . Эти правила ориентированы прежде всего на определение значений L и S основного состояния, но справедливы и для ряда возбуждённых состояний. Так, в соответствии с правилами Хунда, рассмотренные состояния атома O располагаются следующим образом в порядке роста энергии: ${}^3P, {}^1D, {}^1S$. У $Be(1s^2 2s 2p) - {}^3P^o, {}^1P^o$. У Mg , объединённого атома для молекулы BeO , в конфигурации $\dots 3s 3p - {}^3P^o, {}^1P^o$; $\dots 3s 4s - {}^3S, {}^1S$, а в конфигурации $\dots 3s 3d - {}^1D, {}^3D$, то есть, здесь правило Хунда нарушается. В квантовой механике правила Хунда обосновывают в рамках приближения собственной функции \hat{H}_0 одной КФС.

Предполагается, что существует такой набор атомных орбиталей, который одинаково хорош (по точности оценок энергий) для построения КФС всех сравниваемых состояний: с одной электронной конфигурацией, но разными значениями L и S . Тогда для определённого набора электронных конфигураций и квантовых чисел состояний знак разности энергий двух состояний, выражающейся через кулоновские J_{ij} и обменные K_{ij} интегралы (в номенклатуре метода *ССП*), определяется на основе неравенств $J_{ij} > K_{ij} > 0$.

I.3.6. Задачи

5. Докажите, что энергия ε_{nl} орбитали φ_{nl} , полученной в приближении центрального поля, растёт с ростом углового момента l .

6. Докажите, что электронной конфигурации атома, состоящей только из заполненных оболочек, соответствует состояние с нулевыми значениями L и S .

7. Определите, какие термы атома азота связаны с конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^3$. Постройте соответствующие конфигурационные функции состояния.

8. Объясните, почему для классификации ридберговских состояний щелочных металлов приближение L-S связи применимо, а для ридберговских состояний инертных газов, описанных в тексте – нет.

I.3.7. Литература

1. Герцберг Г. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. – Издательство «Мир», Москва, 1969.
2. Собельман И.И. *Введение в теорию атомных спектров*. – Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1963.
3. Мессиа А. *Квантовая механика*, т. 1 и 2. – Москва, Наука, 1978.

I.3.8. Корреляционные диаграммы для двухатомных молекул

Как упоминалось выше, корреляционные диаграммы для двухатомных молекул служат средством получения информации, во-первых, о составе набора их низколежащих электронных состояний и, во-вторых, о составе соответствующих волновых функций. Дальнейшее рассмотрение будет проведено в предположении о

применимости к классификации этих состояний приближения L - S связи, т.е. применимости к гамильтониану электронного уравнения модели нерелятивистского гамильтониана \hat{H}_{e0} . Дадим краткое описание соответствующей номенклатуры состояний. \hat{H}_{e0} коммутирует с \hat{L}_z (ось z проведена через ядра), поэтому модуль $S3 \hat{L}_z, \Lambda$, – характеристика терма (при $\Lambda \neq 0$ уровни \hat{H}_{e0} вырождены относительно смены знака $S3 \hat{L}_z$). Индексация уровней по Λ соответствует описанной для атомов: для атомов (L) – латинские буквы, для двухатомных (Λ) – соответствующие греческие:

Λ	0	1	2	3	4	5
индекс	Σ	Π	Δ	Φ	Γ	H

Оператор \hat{O}_p , соответствующий отражению в плоскости xOz, \hat{P} , тоже коммутирует с \hat{H}_{e0} . При $\Lambda \neq 0$ \hat{O}_p не выводит собственную функцию \hat{H}_{e0}, ψ , из подпространства, связанного с данным значением Λ , но для невырожденных уровней типа Σ имеем

$$\hat{O}_p \psi_\Sigma = P \cdot \psi_\Sigma, \quad P = \pm 1. \quad (\text{I.39})$$

Поэтому для состояний типа Σ P – «хорошее квантовое число». Если $P = 1$, при обозначении терма Σ вводится верхний индекс (+), а если $P = -1$, индекс (–). Классификация и индексация по спину – такая же, как для атомов. Если молекула – гомоядерная, то при Λ вводится правый нижний индекс. Если состояние чётное – это g (gerade – чётный), если – нечётное, то u (ungerade – нечётный).

I.3.8.1. Состав набора состояний

I.3.8.1.1. Состояния молекулы из состояний разъединенных атомов

Предполагаем здесь и ниже, что *при изменениях геометрических параметров* (для двухатомных молекул – расстояния R между ядрами) *электронные состояния молекулы AB не рождаются и не исчезают*. Электронный гамильтониан \hat{H}_{e0} в пределе разъединённых атомов равен сумме гамильтонианов атомов \hat{H}_{0A} и \hat{H}_{0B} , и пространство \mathcal{L}_{AB} собственных функций \hat{H}_{e0} в каждом диссоциационном пределе представляет собой тензорное произведение пространств \mathcal{L}_A и \mathcal{L}_B , соответствующих вырожденным уровням \hat{H}_{0A} и \hat{H}_{0B} . Линейным невырожденным преобразованием исходного базиса в \mathcal{L}_{AB} , образованного из произведений базисных функций \mathcal{L}_A и \mathcal{L}_B , собственных для \hat{H}_{0A} и \hat{H}_{0B} , получаем новый базис, состоящий из собственных функций полного набора операторов, коммутирующих с \hat{H}_{e0} , и тем самым определяем, используя исходное предположение, состав набора состояний молекулы, коррелирующих с данным диссоциационным пределом.

Возможные значения спина. Состояния атомов характеризуются значениями S_A и S_B их полного электронного спина. По правилу сложения моментов в \mathcal{L}_{AB} можно построить систему собственных функций операторов \hat{S}_{AB}^2 и $\hat{S}_{Z_{AB}}$ молекулы (по одной функции на каждую пару $S3$ этих операторов), где значение S_{AB} изменяется от $|S_A - S_B|$ через 1 до $S_B + S_A$.

Возможные значения Λ . Если в качестве базисных функций в \mathcal{L}_A и \mathcal{L}_B выбраны собственные функции \hat{L}^2 и \hat{L}_Z этих атомов $\{\psi_{L_A, M_A}\}$ и $\{\psi_{L_B, M_B}\}$, то любое произведение $\psi_{L_A, M_A} \cdot \psi_{L_B, M_B}$ – собственная функция $\hat{L}_{Z_{AB}}$ с $3M = M_A + M_B$. Число исходных базисных функций в \mathcal{L}_{AB} , связанных с одним и тем же значением M , равно числу состояний AB с $\Lambda = |M|$, коррелирующих с этим пределом. Величина P (I.39) для состояния типа Σ , коррелирующего в данном пределе с произведением $\psi_{L_A, 0} \cdot \psi_{L_B, 0}$ в \mathcal{L}_{AB} , определяется выражением [П. I.3.3. (1)]

$$P = I_A \cdot (-1)^{L_A} \cdot I_B \cdot (-1)^{L_B}. \quad (\text{I.40})$$

Параметры атомных состояний, L и I (I.24), заданы в символикe терма, а при необходимости могут быть определены из известной электронной конфигурации (см. раздел I.3.4.).

Будем пока считать, что молекула – гетероядерная, $A \neq B$, и отложим на конец раздела учёт факторов, связанных с действием на электронную волновую функцию молекулы A_2 оператора инверсии относительно середины отрезка, соединяющего ядра.

I.3.8.1.2. Состояния молекулы из состояний объединённого атома

Принципы построения здесь такие же, как и в пределе разъединённых атомов. Приведём результаты. Значение спина S_{AB} у состояний молекулы AB , коррелирующих с рассматриваемым состоянием объединённого атома C , такое же, как у этого атомного состояния. Если угловой момент атомного состояния C равен L_C , то с этим состоянием коррелируют состояния AB со всеми целочисленными Λ от L_C до 0. Результат действия оператора \hat{O}_p на $\psi_{L_C, 0}$ определён равенством

$$P = I_C \cdot (-1)^{L_C}. \quad (\text{I.41})$$

Списки состояний атомов в двух пределах согласуют так, чтобы с учётом правила непересечения у каждого состояния AB были определены оба предела. Результаты обычно сводят на диаграмме, в которой на двух вертикальных осях откладывают энергии атомов в рассматриваемых состояниях относительно основного состояния в каждом пределе, а затем графически отображают корреляцию состояний молекулы AB с атомными, соединяя отрезками прямых точки, соответствующие энергиям тех состояний атомов в двух пределах, которые коррелируют (в соответствии с описанными правилами) с одним и тем же, по симметричным характеристикам, состоянием AB . Учёт правила непересечения позволяет однозначно определить состояния атомов, с которыми коррелирует каждое состояние AB . На горизонтальной оси данной диаграммы символически отображается изменение R от 0 до ∞ , но отрезки прямых, вычерченные для электронных состояний AB нельзя интерпретировать как потенциальные кривые, хотя какое-то представление о ходе потенциальных кривых из диаграммы может быть получено.

I.3.8.2. Молекулярные орбитали из атомных

Установив состав системы электронных состояний молекулы AB , коррелирующих с низшими по энергии состояниями объединённого и разъединённых атомов, постараемся для каждого из этих состояний AB получить информацию о составе его волновой функции при некоторых значениях R , выбрав для этого некий общий для всех состояний базис МО [П. I.3.3. (2)]. Для построения электронных конфигураций и корреляционных диаграмм удобно ввести, как и для атомов, дополнительное предположение: одноэлектронный

оператор, генерирующий необходимый набор МО, имеет ту же симметрию, то есть, тот же набор коммутирующих с ним операторов, что и нерелятивистский электронный гамильтониан молекулы. Для двухатомных молекул этому соответствует приближение аксиального поля [П. I.3.3. (3)].

Определим теперь состав системы МО, коррелирующих с АО, занятыми в электронных конфигурациях объединённого и разъединённых атомов для рассматриваемой системы электронных состояний молекулы. Подход здесь – такой же, как и применённый выше для генерации состояний молекулы из состояний атомов. Исходим из предположения, что с изменением R МО не исчезают и новые МО не возникают. Тогда каждой АО (в пределах объединённого и разъединённых атомов) с определёнными значениями n и l соответствуют $2 \cdot l + 1$ МО с СЗ \hat{L}_z, m , от $-l$ до l .

Корреляция между МО, «порождаемыми» отдельными АО в этих пределах, устанавливается с учётом правила непересечения. Сводка этих результатов изображается на орбитальной корреляционной диаграмме, которая строится по тем же правилам, что и молекулярная. На вертикальных осях откладываются энергии ϵ_{nl} относительно ϵ_{10} .

Порядок их следования оговорен в разделе I.3.2. Для объединённого атома этого достаточно, а для разъединённых атомов надо знать относительное расположение уровней ϵ_{nl} атомов A и B . Общая тенденция алгебраического уменьшения ϵ_{nl} с ростом заряда ядра Z очевидна: она связана с уменьшением слагаемого взаимодействия электрона с ядром в операторе \hat{F}_c (см. [П. I.3.2. (3)]). Но для построения последовательности ϵ_{nl} пары атомов A и B этого мало. Проблема здесь не возникает, т.к. таблицы ϵ_{nl} , вычисленных ограниченным методом Хартри-Фока с сопоставимой точностью для большинства атомов периодической системы, доступны. Дополнительный вопрос – о соотношении энергий ϵ_m МО, коррелирующих с АО определённого уровня ϵ_{nl} – решается на той же основе, что и для набора ϵ_{nl} с одним n и разными l . [П. I.3.3. (4)].

I.3.8.3. Корреляция КФС молекулы с КФС объединённого и разъединённых атомов

Информация, собранная для установления молекулярных и орбитальных корреляций, позволяет найти КФС, доминирующие в волновых функциях состояний молекулы в пределах объединённого и разъединённых атомов. За основу берутся КФС соответствующих атомных состояний (см. раздел I.3.4.), квантовые числа рассматриваемого молекулярного состояния и корреляции между АО и МО. В простейшем случае устанавливается взаимно однозначное соответствие между одной КФС атомного и одной КФС молекулярного состояния, достаточно только выбрать из подсистемы $2 \cdot L + 1$ атомных КФС, связанных с разными СЗ \hat{L}_z , ту, которой соответствует требуемое значение Λ состояния молекулы. Следует отметить, однако, нюансы неоднозначности в некоторых корреляционных соотношениях, проявляющиеся, в частности, в рассмотренном ниже примере состояний BeO .

Во-первых, в тех случаях, когда требование, чтобы КФС атомного состояния была собственной функцией \hat{L}^2 , порождает эту КФС как $\sum_K c_K \cdot \Phi_K$ с фиксированными коэффициентами c_K (Φ_K – проекции ДС на состояния с определённым СЗ \hat{S}^2), снятие этого требования при переходе от атома к молекуле приводит к снятию ограничений на эти коэффициенты. Каждое слагаемое переходит в отдельную КФС волновой функции состояния молекулы. То есть, эта волновая функция в пределе к рассматриваемому

атомному состоянию имеет несколько доминирующих КФС, соотношение между весами которых в данном пределе определяется величиной $SZ \hat{L}^2$ атомного состояния.

Во-вторых, с одним и тем же пределом разъединённых атомов могут коррелировать несколько состояний молекулы одного типа симметрии. Например, это могут быть состояния с малым значением Λ , если им в этом пределе соответствуют два атомных состояния с $L \neq 0$. Исходя из системы КФС двух вырожденных атомных уровней, можно построить столько КФС для молекулярных волновых функций заданной симметрии, сколько состояний этой симметрии коррелирует с рассматриваемым пределом (с точностью до вырождения по знаку $SZ \hat{L}_z$). Как распределяются эти КФС между состояниями одинаковой симметрии в диссоциационном пределе, на основе качественных соображений понять нельзя [П. I.3.3. (5)].

Если в диссоциационном пределе данного типа рассматриваются состояния типа Σ , надо уметь выделить в их наборе поднаборы состояний типов Σ^+ и Σ^- . Коль скоро мы используем приближение аксиального поля, МО ϕ_m , из которых формируются КФС для волновых Ψ_K функций состояний AB , определяются как собственные функции \hat{L}_z :

$$\hat{L}_z \phi_m = m \cdot \phi_m. \quad (I.42)$$

Записав ϕ_m в эллипсоидальных координатах [П. I.3.3. (3)], получаем результат действия оператора \hat{O}_p (I.39) на ϕ_m [П. I.3.3. (6)]. :

$$\hat{O}_p \phi_m = \phi_{-m}. \quad (I.43)$$

Для электронной конфигурации КФС молекулы, записанной в приближении аксиального поля, равенство (I.43) позволяет получить явные выражения КФС типов Σ^+ и Σ^- .

Установив, как описано выше, корреляцию МО ϕ_m с АО ϕ_{nl} , в пределах объединённого и разъединённых атомов, можно получить КФС, коррелирующие с этими пределами.

Информацию о составе наборов электронных состояний молекулы, коррелирующих с низколежащими состояниями объединённого и разъединённых атомов, и о доминирующих КФС соответствующих волновых функций полезно дополнить аналогичной информацией при ядерных геометриях окрестности минимума потенциальной кривой основного состояния, R_e .

I.3.8.4. Корреляционные соотношения в окрестности R_e для основного состояния

Ряд важных характеристик электронных состояний молекулы и процессов перехода между ними связан с ядерной геометрией этих состояний, близкой к R_e основного состояния. Но при данной геометрии состав системы низколежащих состояний и структура соответствующих волновых функций, вообще говоря, заметно отличны от установленных в пределах объединённого и разъединённых атомов. Получить указанную информацию (имея в виду те же цели, что и в атомных пределах) можно либо из литературных данных, либо на основе расчёта методом *ССП* или *МКССП*.

Будем считать, что нам стала доступна система МО с наименьшими энергиями из базиса, обеспечивающего наиболее компактные разложения волновых функций рассматриваемых состояний по КФС, построенным в этом базисе, и известна электронная конфигурация (ЭК), соответствующая КФС Ψ_K , которая доминирует в волновой функции основного состояния при $R \sim R_e$. Сформируем, исходя из этой ЭК, набор ЭК, которым соответствуют КФС с наименьшей энергией. Это, прежде всего, ЭК, получаемые из исходной заменой в ней одной из высших по энергии МО на орбитали с наиболее низкой

энергией, у которых число заполнения в Ψ_K меньше двух. Из каждой построенной таким образом ЭК следует построить КФС всех возможных типов симметрии. Выполнив эти построения, мы определим как список интересующих нас состояний и КФС, с наибольшей вероятностью претендующих на роль доминирующих в волновых функциях соответствующих электронных состояний.

Корреляционные соотношения, установленные в пределах $R \rightarrow 0$, $R \rightarrow \infty$ и при $R \sim R_e$ для основного состояния, полезно свести в итоговую таблицу, которая позволит проследить некоторые стадии изменения состава волновых функций низколежащих электронных состояний. Однако ряд важных характеристик рассматриваемых состояний всё ещё «остаётся за кадром», пока мы не знаем, как распределяется электронная плотность в их валентных оболочках или, коль скоро мы строим волновые функции из орбиталей, то каковы их свойства: основные они, валентные (если валентные, то как распределена электронная плотность между ядрами) или ридберговы. Имея эту информацию, можно подобрать адекватный орбитальный базис для построения соответствующих МО и наоборот, отсутствие функций с требуемыми свойствами в используемом орбитальном базисе порождает существенные искажения в оценках энергии и, тем более, в оценках дипольных моментов и радиационных характеристик.

Какую-то информацию о свойствах МО можно почерпнуть, исходя из данных о соответствующих атомных состояниях в пределах $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$. Но при изменении R некоторые МО превращаются из ридберговых в валентные, у некоторых валентных в этом процессе происходит смена центра локализации орбитали, что порождает резкие изменения свойств системы. Необходимые сведения о свойствах МО при $R \sim R_e$ для основного состояния, если их нет в литературе, получают, решая задачи ССП или МКССП для основного и некоторых возбуждённых состояний.

Таблица I.3.8.1. Низшие электронные состояния атомов *Be*, *O* и *Mg*

Атом	Состояние	Конфигурация	Энергия (в э. В.)	Потенциал ионизации (в э. В.)
<i>Be</i>	1S	$\dots 2s^2$	0	9.32
	$^3P^o$	$\dots 2s2p$	2.73	
	$^1P^o$	$\dots 2s2p$	5.28	
<i>O</i>	3P	$\dots 2s^2 2p^4$	0	13.62
	1D	$\dots 2s^2 2p^4$	1.97	
	1S	$\dots 2s^2 2p^4$	4.19	
<i>Mg</i>	1S	$\dots 3s^2$	0	7.65
	$^3P^o$	$\dots 3s3p$	2.71	
	$^1P^o$	$\dots 3s3p$	4.35	
	3S	$\dots 3s4s$	5.11	
	1S	$\dots 3s4s$	5.39	
	1D	$\dots 3s3d$	5.75	
	$^3P^o$	$\dots 3s4p$	5.93	
	3D	$\dots 3s3d$	5.95	
	$^1P^o$	$\dots 3s4p$	6.12	
	1D	$\dots 3s4d$	6.59	
	3P	$\dots 3p^2$	7.18	

I.3.8.5. Корреляционные соотношения для молекулы BeO

Нарисовав общую схему построения системы корреляционных соотношений, проиллюстрируем её на примере молекулы BeO . Совокупность низших по энергии состояний атомов Be , O и Mg , объединённого атома для молекулы BeO , приведена в Таблице I.3.8.1.

Для построения системы состояний BeO , коррелирующих с тремя низшими по энергии диссоциационными пределами, применим подход, описанный выше, и увидим, что с низшим по энергии пределом ($Be^1S + O^3P$) коррелируют состояния $^3\Pi$ и $^3\Sigma^-$, со вторым пределом ($Be^1S + O^1D$) – состояния $^1\Delta$, $^1\Pi$ и $^1\Sigma^+$, а с третьим пределом ($Be^3P^o + O^3P$) – состояния $^5\Delta$, $^3\Delta$, $^1\Delta$, $^5\Pi(2)$, $^3\Pi(2)$, $^1\Pi(2)$, $^5\Sigma^+$, $^3\Sigma^+$, $^1\Sigma^+$, $^5\Sigma^-(2)$, $^3\Sigma^-(2)$, $^1\Sigma^-(2)$. (Здесь число в скобках – количество состояний данного типа симметрии.)

Выпишем состояния BeO , коррелирующие с четырьмя низшими состояниями Mg . С основным состоянием Mg (1S) коррелирует только состояние $^1\Sigma^+$, с первым возбуждённым состоянием ($^3P^o$) – состояния $^3\Pi$ и $^3\Sigma^+$, со вторым возбуждённым состоянием ($^1P^o$) – состояния $^1\Pi$ и $^1\Sigma^+$, с третьим возбуждённым состоянием (3S) – состояние $2^3\Sigma^+$. (Натуральное число перед символом терма – это порядковый номер данного состояния по энергии снизу среди состояний данного типа симметрии.) Корреляционная диаграмма, связывающая состояния BeO с перечисленными и более высоко возбуждёнными состояниями объединённого и разъединённых атомов, приведена на Рис.1. На этой диаграмме и далее в тексте, рассматривая отдельные состояния BeO , мы используем указанную выше квантово-химическую номенклатуру, как правило, для состояний, экспериментально не зафиксированных. Для тех состояний, которые экспериментально обнаружены, используется спектроскопическая номенклатура: перед символом терма основного состояния ставится буква X ; заглавные буквы A, B, C, \dots ставятся перед символами термов той же спиновой мультиплетности, что у основного состояния в порядке возрастания энергии; строчные буквы a, b, c, \dots ставятся аналогично для термов другой спиновой мультиплетности.

На Рис. 2. изображена орбитальная корреляционная диаграмма для BeO .

Установим теперь корреляцию между КФС низших по энергии состояний в пределах $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$, используя изложенную выше методику, корреляционные диаграммы, изображённые на Рис.1 и Рис.2, и КФС соответствующих атомных состояний, заготовленные в подразделе I.3.4.

Начнём с терма $X^1\Sigma^+$. В пределе $R \rightarrow \infty$ это состояние коррелирует с состояниями 1S ($2s^2$) Be и $^1D(2p^4)$ O (см. Рис.1). Из Рис.2 видим, что ЭК $1s^2 2s^2$ данного состояния Be соответствует фрагмент $2\sigma^2 4\sigma^2$ ЭК основного состояния BeO ($1s_{Be} \sim 2\sigma$; $2s_{Be} \sim 4\sigma$). Для ЭК $1s^2 2s^2 2p^4$ атома O строим, исходя из соответствия $1s_o \sim 1\sigma$; $2s_o \sim 3\sigma$; $2p_{o_o} \sim 5\sigma$; $2p_{\pm o} \sim 1\pi_{\pm 1}$, два фрагмента ЭК для состояния молекулы: $1\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ и $1\sigma^2 3\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2$, – обеспечивающие нулевое СЗ \hat{L}_z у КФС данного состояния. Таким образом, получаем, что в волновой функции Ψ_X состояния $X^1\Sigma^+$ при $R \rightarrow \infty$ доминируют две КФС, Φ_{X1} и Φ_{X2} , с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$ и $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2$, соответственно. Соотношение их весов, c_{1X} и c_{2X} , в этом пределе определяется тем, что кислородному фрагменту Ψ_X должно соответствовать состояние 1D атома O .

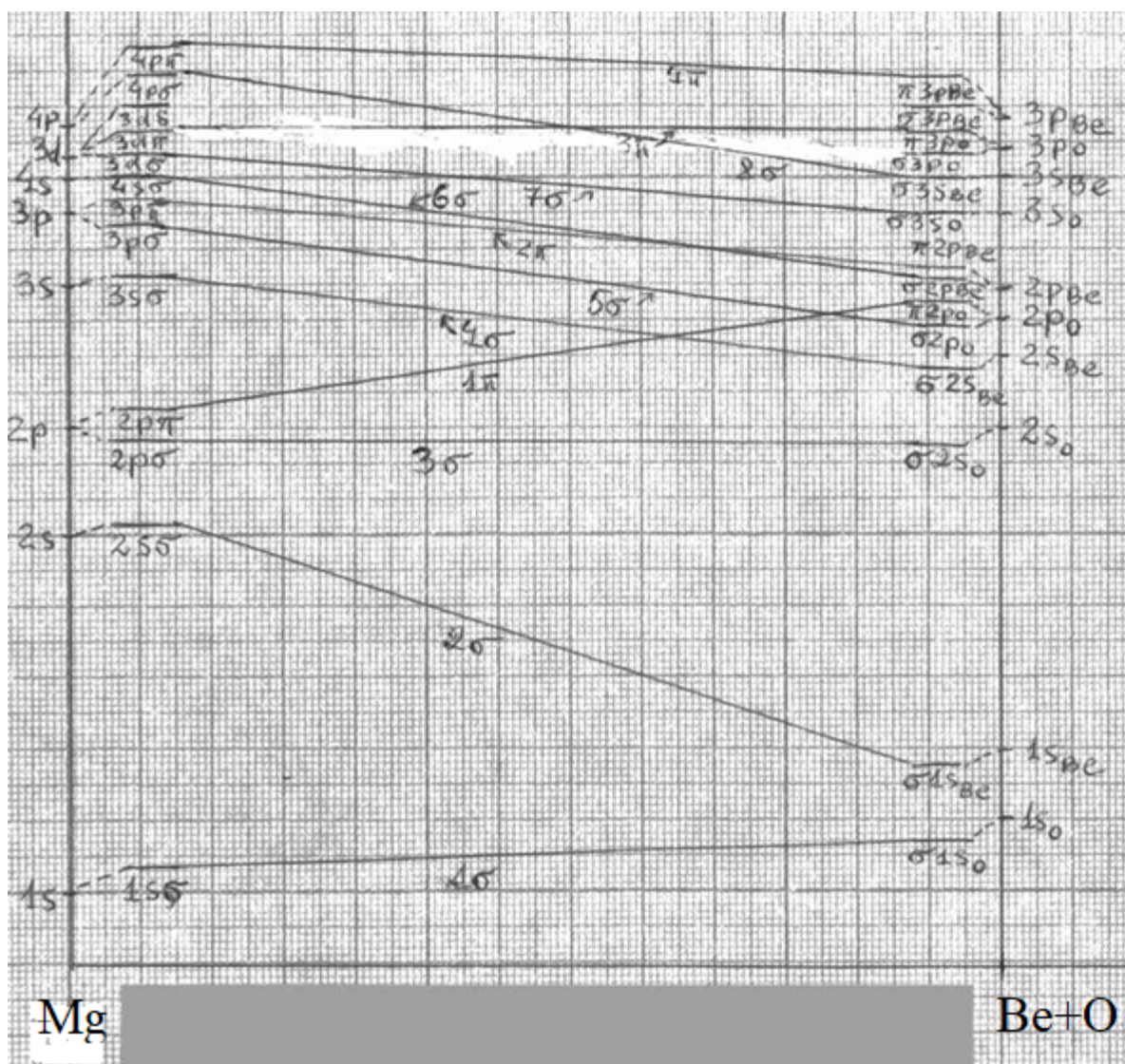


Рис.2. Орбитальная корреляционная диаграмма для молекулы BeO

В пределе $R \rightarrow 0$ получаем состояние $^1S(3s^2)Mg$. Из корреляций $1s_{Mg} \sim 1\sigma$; $2s_{Mg} \sim 2\sigma$; $2p_{0_{Mg}} \sim 3\sigma$; $2p_{\pm 1_{Mg}} \sim 1\pi_{\pm 1}$; $3s_{Mg} \sim 4\sigma$ следует, что при $R \rightarrow 0$ в волновой функции основного состояния доминирует КФС с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2$.

Для состояния $a^3\Pi$ устанавливаем, что в пределе $R \rightarrow \infty$ в волновой функции доминирует КФС с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma$, а в пределе $R \rightarrow 0$ – КФС с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 2\pi$.

Для состояния $b^3\Sigma^+$ в пределе $R \rightarrow \infty$ требованиям $\Lambda = 0$ и $S = 1$ удовлетворяют КФС Φ_{b1} и Φ_{b2} с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma^2 1\pi^2 6\sigma$ и $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 2\pi$, соответственно. Но Φ_{b1} характеризуется значением $P = -1$, поэтому мы её отбрасываем. Остаётся Φ_{b2} . С пределом $R \rightarrow 0$ коррелирует ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 5\sigma$. Корреляционные соотношения для состояний $A^1\Pi$ и $B^1\Sigma^+$ устанавливаются просто с использованием уже найденных соответствий (см. Таблицу I.3.8.2).

Состояние $C^1\Sigma^+$ при $R \rightarrow \infty$ коррелирует с парой состояний $^1S(2s^2)Be$ и $^1S(2p^4)O$. В волновой функции Ψ_C при $R \rightarrow \infty$ доминируют КФС-й Φ_{C1} и Φ_{C2} с ЭК-ми $1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$ и

$1\sigma^2 \div 5\sigma^2 1\pi^2$, то есть $\Phi_{c1} = \Phi_{x1}$ и $\Phi_{c2} = \Phi_{x2}$ (см. соотношения для состояния $X^1\Sigma^+$, представленные выше). Но относительные веса этих КФС-й будут иными. Требование $L = 0$ для атома O порождает КФС-й Ψ_o (I.37), (I.38). Отсюда

$$\Psi_c = \Psi_{c1} + \Psi_{c2}. \quad (I.46)$$

С пределом $R \rightarrow 0$ коррелирует КФС с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 6\sigma$.

Для состояния $2^3\Sigma^+$ (переходим к квантово-химическим обозначениям за отсутствием спектроскопических) при $R \rightarrow \infty$ получаем состояния $Be^3 P^O (2s2p)$ и $O^1 D(2p^4)$. С этой парой состояний, как видно из диаграммы на Рис.1, коррелируют два состояния типа $^3\Sigma^+$, а именно, $2^3\Sigma^+$ и $3^3\Sigma^+$. В волновых функциях указанных состояний BeO при больших значениях R будут доминировать, во-первых, линейная комбинация КФС-й $\Phi_{13}^{(1)}$ и $\Phi_{23}^{(1)}$, связанных с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma 1\pi^4 6\sigma$ и $1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma 1\pi^2 6\sigma \Phi_3^{(2)} = \Psi_3^{(2)}$, связанная с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 2\pi$. Как было упомянуто выше, из предварительных качественных соображений нельзя сделать вывод о том, как будут вести себя коэффициенты перед $\Psi_3^{(1)}$ и $\Psi_3^{(2)}$ в волновых функциях состояний $2^3\Sigma^+$ и $3^3\Sigma^+$ при $R \rightarrow \infty$. С пределом $R \rightarrow 0$ в состоянии $2^3\Sigma^+$ коррелирует конфигурация $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 6\sigma$.

Для состояния $1^1\Delta$ в пределе $R \rightarrow \infty (Be^1 S(2s^2) + O^1 D(2p^4))$ в волновой функции доминирует КФС, связанная с ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2$, а в пределе $R \rightarrow 0 (Mg^1 D(3s3d)) - 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 1\delta$. Таким образом, в исходный базис АО необходимо включить АО типа d , из которых могут формироваться МО типа δ .

И, наконец, для состояния $1^3\Sigma^-$ в пределе $R \rightarrow \infty$ (это – наименьший диссоциационный предел $(Be^1 S(2s^2) + O^3 P(2p^4))$) в волновой функции доминирует ЭК $1\sigma^2 \div 5\sigma^2 1\pi^2$, а в пределе $R \rightarrow 0$ (состояние $Mg^3 P(3p^2)$, лежащее выше основного на 7.18 эВ) – ЭК $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$. Отметим, что между этими ЭК – 4 орбитальные различия. С ростом R в волновой функции состояния $1^3\Sigma^-$ можно ожидать многократной смены доминирующей КФС.

В Таблице I.3.8.2 представлены ЭК, которым соответствуют КФС, имеющих наибольшие веса в волновых функциях низколежащих электронных состояний BeO при $R \rightarrow \infty, R \rightarrow 0$ и при $R \sim R_e$ для состояния $X^1\Sigma^+$. Дополним результаты этой работы соображениями, связанными с распределением заряда в электронных оболочках BeO .

МО, получаемые при решении задачи ССП для состояния $X^1\Sigma^+ BeO$ при $R \sim R_e$ для этого состояния с ЭК $1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$, имеют, в первом приближении, следующий состав: $1\sigma \sim 1s_o; 2\sigma \sim 1s_{Be}; 3\sigma \sim 2s_o; 4\sigma \sim 2p_o; 1\pi \sim 0.8 \cdot 2p_o + 0.2 \cdot 2p_{Be}$. В соответствии с этим составом связь в основном состоянии при $R \sim R_e$ носит ионный характер, типа $Be^+ O^-$. Эта информация порождает требования к исходному орбитальному базису: он должен содержать орбитали, с помощью которых может быть построена более рыхлая, диффузная, в сравнении с атомной, валентная оболочка фрагмента O^- в молекуле. С другой стороны, МО, получаемые при решении задачи ССП для ЭК $1\sigma^2 \div 5\sigma^2 1\pi^2$, вес которой с ростом R увеличивается в волновой функции основного состояния, отличаются от решений соответствующе задачи для ЭК $1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$. МО $1\sigma \div 4\sigma$ в этих двух системах МО весьма похожи друг на друга, но МО 5σ для ЭК $1\sigma^2 \div 5\sigma^2 1\pi^2$ – это, в основном, $2s_{Be}$, а $1\pi - 2p_o$. Таким образом, КФС, соответствующая ЭК $1\sigma^2 \div 5\sigma^2 1\pi^2$, описывает связь в

молекуле как ковалентную. Вдобавок отметим, что в пределе $R \rightarrow \infty$ МО 4σ и в КФС, соответствующей $\text{ЭК} 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$, имеет вид АО $2s_{Be}$. Возникает нетривиальная проблема генерации единого базиса МО. Она решается при переходе от SR-стратегии к MR-стратегии: при генерации базиса МО методом МКССП.

Предлагаем читателю самостоятельно подытожить информацию о низколежащих электронных состояниях BeO и рассмотреть возможные способы её использования при расчёте характеристик этих состояний.

Возвращаясь к задаче СТА характеристик электронных состояний молекул, описанной во Введении, отметим предварительный и скорее идентификационный характер результатов применения техники молекулярных и орбитальных корреляционных диаграмм для описания структуры волновых функций электронных состояний. Для иллюстрации места и роли этого этапа при постановке и решении указанной задачи приведём результаты расчёта системы низколежащих электронных состояний иона CH^+ MR-методами, представленные в статье А. О. Seleznev, V. F. Khrustov, *Spin-tensor multireference first-order polarization propagator approximation in comparison with several multireference methods on the example of low-lying electronic states of the CH^+ ion*, Computational and Theoretical Chemistry 1175 (2020) 112733.

Используя результаты применения корреляционных диаграмм, мы сформировали в базисе АО aug-cc-pVTZ, содержащем 80 декартовых гауссовых АО, при расчёте МО методом CASSCF подсистему валентных МО, содержащую МО $2\sigma; 3\sigma; 1\pi_x; 1\pi_y; 4\sigma$. МО 1σ была определена как остовная. Результаты расчёта потенциальных кривых 25 возбуждённых состояний CH^+ пропагаторным MR-методом *STMRFOPPA* при использовании указанной стратификации МО продемонстрировали недостижимость цели СТА. Искажались по отношению к результатам метода *ПКВ* как форма потенциальных кривых, так и их относительное расположение. Мы расширили подсистему валентных МО, включив в неё дополнительно МО $5\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y$. Эти МО при новом составе подсистемы валентных МО, как мы увидели, отображают эффекты динамической электронной корреляции: АО $3d_{+1}$, локализованные на атоме C , доминируют в структуре МО $2\pi_x$ и $2\pi_y$ при всех значениях R , а АО $3d_0$, локализованные на атоме C , вместе с АО $1s$, локализованными на атомах C и H , доминируют в составе МО 5σ . При новом составе подсистемы валентных МО цель СТА потенциальных кривых 25 возбуждённых состояний CH^+ была достигнута как созданным нами методом *STMRFOPPA*, так и известными MR-методами *MRCISD* и *XMCQDPT2*. При этом мы убедились в том, что составы ядер волновых функций рассмотренных электронных состояний, генерированных указанными методами, совпадают с составами ядер соответствующих волновых функций, полученных методом *ПКВ*. Таким образом мы обосновали способ выбора подсистемы валентных МО, ориентированный на получение СТА энергий и волновых функций электронных состояний.

1.3.8.6. Гомоядерные молекулы.

Гамильтониан электронного уравнения, как и полный гамильтониан гомоядерной молекулы, коммутирует, в дополнение к перечисленным операторам, с оператором \hat{I}_m , инверсии относительно середины отрезка, соединяющего ядра. Проследим, как это сказывается на всех этапах построения корреляционных соотношений.

При построении системы состояний молекулы A_2 в пределе $R \rightarrow \infty$ из разных состояний атома A , AI и AII которым соответствуют подпространства собственных функций гамильтониана атомов \mathcal{L}_{AI} и \mathcal{L}_{AII} , учтём, что подпространством собственных функций

гамильтониана молекулы A_2 , соответствующих этому диссоциационному пределу, инвариантным для оператора \hat{O}_m , будет сумма подпространств $\mathcal{L} = \mathcal{L}_{AI} \otimes \mathcal{L}_{AII} + \mathcal{L}_{AII} \otimes \mathcal{L}_{AI}$, которую при преобразовании базиса можно переписать как прямую сумму

$$\mathcal{L} = \left(\mathcal{L}_{AI} \otimes \mathcal{L}_{AII} \right)_g + \left(\mathcal{L}_{AI} \otimes \mathcal{L}_{AII} \right)_u \quad (I.47)$$

подпространств, построенных из чётных (g) и нечётных (u) функций, соответственно.

Таблица I.3.8.2. Электронные конфигурации, доминирующие в волновых функциях низколежащих электронных состояний BeO

Состояние	$R \rightarrow 0$	$R \sim R_e$ для $X^1\Sigma^+$	$R \rightarrow \infty$
$X^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4 \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2 \end{array} \right\}$
$1^3\Sigma^-$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi^2$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2$
$2(B)^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 5\sigma$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 5\sigma \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi \end{array} \right\}$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 2\pi$
$3^1\Sigma^+$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 6\sigma$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 5\sigma \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^4 \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2 \end{array} \right\}$
$1(b)^3\Sigma^+$	См. состояние $2(B)^1\Sigma^+$	См. состояние $2(B)^1\Sigma^+$	См. состояние $2(B)^1\Sigma^+$
$2^3\Sigma^+$	См. состояние $3^1\Sigma^+$	См. состояние $3^1\Sigma^+$	См. состояние $3^1\Sigma^+$
$1(A)^1\Pi$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 2\pi$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 2\pi \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma \end{array} \right\}$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma 1\pi^3$
$2^1\Pi$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 3\pi$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 2\pi \\ 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 5\sigma \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 6\sigma \\ 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma^2 1\pi^2 2\pi \end{array} \right\}$
$3^1\Pi$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 4\pi$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 6\sigma \\ 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 3\pi \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 6\sigma \\ 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma^2 1\pi^2 2\pi \end{array} \right\}$
$1(a)^3\Pi$	См. состояние $1(A)^1\Pi$	См. состояние $1(A)^1\Pi$	См. состояние $1(A)^1\Pi$
$2^3\Pi$	См. состояние $2^1\Pi$	См. состояние $2^1\Pi$	См. состояние $2^1\Pi$
$3^3\Pi$	См. состояние $3^1\Pi$	См. состояние $3^1\Pi$	См. состояние $3^1\Pi$
$1^1\Delta$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 1\delta$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^2$
$1^3\Delta$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma 1\delta$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 2\pi$
$1^1\Sigma^-$	$1\sigma^2 \div 3\sigma^2 1\pi^4 2\pi 3\pi$	$1\sigma^2 \div 4\sigma^2 1\pi^3 2\pi$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma^2 1\pi^2 6\sigma \\ 1\sigma^2 \div 3\sigma^2 4\sigma 5\sigma 1\pi^3 2\pi \end{array} \right\}$

Это значит, что список состояний A_2 , коррелирующих с данным диссоциационным пределом, составляется так же, как для гетероядерной молекулы, а затем удваивается приписыванием каждому символу термина нижних индексов g и u .

Причина тому, что оба слагаемых в (I.47) отличны от нуля, – различие состояний AI и AII . Если оба слагаемых одинаковы, антисимметризатор \hat{A} может «вырезать» одно из слагаемых, как мы наблюдали это при построении состояний атомов с заданной ЭК и квантовыми числами L и S терма. Списки состояний A_2 , получаемых из некоторых пар одинаковых состояний разъединённых атомов, приведены в Таблице I.3.8.3.

При построении системы состояний молекулы A_2 в пределе $R \rightarrow 0$ учитываем, что в этом пределе центр инверсии молекулы совмещается с ядром. Учитывая предположение о сохранении состояний при вариации R , получаем, что чётность состояний молекулы, коррелирующих с данным атомным состоянием в пределе $R \rightarrow 0$, совпадает с чётностью этого атомного состояния. Те же соображения имеют силу и для орбитальных корреляций. Эта тема представлена в учебнике Н.Ф. Степанов, *Квантовая механика и квантовая химия*, Издательство Мир, Издательство Московского университета, 2001, глава IX.

Таблица I.3.8.3. Электронные состояния молекулы, коррелирующие с одинаковыми состояниями разъединённых атомов

Состояния атомов	Состояния молекулы
$^1S + ^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + ^2S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$
$^3S + ^3S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+$
$^4S + ^4S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+, ^7\Sigma_u^+$
$^1P + ^1P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g$
$^2P + ^2P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g, ^3\Sigma_u^+(2), ^3\Sigma_g^-, ^3\Pi_u, ^3\Delta_u$
$^3P + ^3P$	Те же состояния, что для пары $^2P + ^2P$, и, вдобавок, $^5\Sigma_g^+(2), ^5\Sigma_u^-, ^5\Pi_g, ^5\Pi_u, ^5\Delta_g$
$^1D + ^1D$	$^1\Sigma_g^+(3), ^1\Sigma_u^-(2), ^1\Pi_g(2), ^1\Pi_u(2), ^1\Delta_g(2), ^1\Delta_u, ^1\Phi_g, ^1\Phi_u, ^1\Gamma_g$

I.3.8.7. Приложение I.3.3. Собственные значения и собственные функции аксиально усреднённого гамильтониана

1. Для определения результата действия оператора \hat{O}_p (I.39) на произведение $\psi_{L_A,0} \cdot \psi_{L_B,0}$ используем равенство $\hat{O}_p(\psi_{L_A,0} \cdot \psi_{L_B,0}) = (\hat{O}_p \psi_{L_A,0}) \cdot (\hat{O}_p \psi_{L_B,0})$. Рассмотрим действие \hat{O}_p на $\psi_{L_A,0}$. Выберем начало координат на ядре A , ось z направим к ядру B . Оператор \hat{P} представим в виде $\hat{P} = \hat{T}(\pi/2, \pi, -\pi/2) \cdot \hat{I}$ (см. Рис. П.1.3.3.1 1, (П. I.3.2. (2))), где оператор \hat{T} представляет собой поворот на угол π вокруг оси Oy .

(Оператор \hat{P} переводит точку с координатами x, y, z в положение с координатами $x, -y, z$. Оператор $\hat{T} = \hat{P} \cdot \hat{I}$ переводит точку с координатами x, y, z в положение с

координатами $-x, y, -z$. Это означает, что оператор \hat{T} выполняет поворот вокруг оси y на угол π .)

Как отмечено в п.2 Приложения I.3.2., коэффициенты $D_{M'M}^{(L)}(\alpha, \beta, \gamma)$ в (П. I.3.2.(2)), зависят только от параметров, указанных в скобках, и не зависят от состава атома, что следует из выражения $\hat{O}_T(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha\hat{L}_z} \cdot e^{-i\beta\hat{L}_y} \cdot e^{-i\gamma\hat{L}_z}$. Поэтому мы можем определить их, исходя из волновой функции одноэлектронного атома, в которой ψ_{LM} равна $Y_{lm}(\cos\theta, \varphi)$.

При повороте на угол π вокруг оси Oy угловые сферические координаты изменяются следующим образом: $\theta \rightarrow \pi - \theta$; $\varphi \rightarrow \pi - \varphi$. Из (П. I.3.2. (3)) и (П. I.3.2. (4)) следует (см. [1]), что $Y_{lm}(\cos(\pi - \theta), (\pi - \varphi)) = Y_{l,-m}(\cos\theta, \varphi) \cdot (-1)^{l+m}$. Поэтому

$$D_{M'M}^{(L)}\left(\frac{\pi}{2}, \pi, -\frac{\pi}{2}\right) = \delta_{M',-M} \cdot (-1)^{L+M}, \quad (\text{П. I.3.3.(1)})$$

$$\hat{O}_p \psi_{L_A,0} = I_A \cdot (-1)^{L_A} \cdot \psi_{L_A,0}, \quad (\text{П. I.3.3.(2)})$$

$$\hat{O}_p (\psi_{L_A,0} \cdot \psi_{L_B,0}) = I_A \cdot (-1)^{L_A} \cdot I_B \cdot (-1)^{L_B} \cdot \psi_{L_A,0} \cdot \psi_{L_B,0} = P \cdot \psi_{L_A,0} \cdot \psi_{L_B,0}, \quad (\text{П. I.3.3.(3)})$$

$\delta_{M',-M}$ – символ Кронекера.

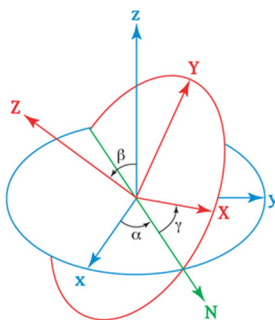


Рис. П.1.3.3.1 1. Определение углов Эйлера

2. Требования к этому базису МО, в общем, такие же, как к базису АО в атомах в Разделе I.3.2., правда, здесь, как правило, не удаётся избежать изменения состава волновых функций молекулы на каких-то интервалах R . Но мы будем предполагать (в рамках SR -подхода), что существует такой базис МО, в котором на большей части рассматриваемого интервала R в волновой функции каждого электронного состояния доминирует одна КФС, и причины смены доминирующей КФС в волновой функции (что происходит на малых интервалах R) будем искать прежде всего во взаимодействии соседних электронных состояний одинаковой симметрии, в эффектах «квазипересечения» их потенциальных кривых. Как будет видно уже на примере молекулы BeO , структуры электронных оболочек молекулы в разных состояниях могут существенно отличаться друг от друга и по-разному изменяться с вариацией ядерной геометрии. Поэтому, например, метод $ССП$ в роли генератора МО с требуемыми свойствами может быть качественно непригоден как для предварительного анализа особенностей структуры системы состояний, так и тем более – для использования этих МО в качестве базиса в тех многоконфигурационных приближениях, где волновые функции набора состояний строятся на подсистемах КФС, сформированных из этих МО. Эта тема была обозначена во Введении. Повторим, что SR -подход непригоден для получения СТА энергий и свойств электронных состояний молекул. В MR -методах, ориентированных на указанную цель,

системы базисных МО генерируют как усреднённые по системе состояний решения задачи *МКССП*, либо как натуральные МО.

3. Если МО заданы в эллипсоидальных, или вытянутых сфероидальных, координатах $\xi = \frac{r_A + r_B}{R}$, $\eta = \frac{r_A - r_B}{R}$, φ (r_A и r_B – расстояния электрона до ядер A и B , φ – угол между плоскостью треугольника с вершинами на электроне и ядрах и плоскостью xOz), то они могут быть получены как собственные функции аксиально усреднённого одноэлектронного гамильтониана

$$\hat{H}_{10} = -\frac{2}{R^2 \cdot (\xi^2 - \eta^2)} \cdot \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1) \cdot (1 - \eta^2)} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} + \hat{V}(\xi, \eta), \quad (\text{П. I.3.3.}(4))$$

где $\hat{V}(\xi, \eta)$ – аксиально усреднённый потенциал взаимодействия с ядром и остальными электронами (см. [2]). Оператор \hat{H}_{10} коммутирует с оператором $\frac{\partial}{\partial \varphi}$, поэтому собственные функции \hat{H}_{10} , $\phi(\xi, \eta, \varphi)$, могут иметь вид

$$\phi_m(\xi, \eta, \varphi) = \chi_m(\xi, \eta) \cdot \exp(i \cdot m \cdot \varphi), \quad (\text{П. I.3.3.}(5))$$

где $\chi_m(\xi, \eta)$ удовлетворяют уравнению

$$\left\{ -\frac{2}{R^2 \cdot (\xi^2 - \eta^2)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \xi} (\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial}{\partial \eta} (1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{2 \cdot m^2}{R^2 \cdot (\xi^2 - 1) \cdot (1 - \eta^2)} + \hat{V}(\xi, \eta) \right\} \chi_m = \varepsilon_m \cdot \chi_m. \quad (\text{П. I.3.3.}(6))$$

4. Из (П. I.3.3. (6)) следует, что в рассматриваемой системе МО ε_m растут с ростом $|m|$, а по знаку m вырождены.

5. Рассматривая пучок состояний одинаковой симметрии в этом пределе, отмечаем, что к нулю стремятся как разности энергий этих состояний, так и матричные элементы \hat{H}_{e0} и перекрытия между КФС, коррелирующих с диссоциационным пределом. Для того, чтобы определить предельные значения коэффициентов перед этими КФС в волновых функциях данной системы состояний, надо знать производные по R указанных матричных элементов. Отмеченный дефицит информации не порождает дополнительных усложнений расчётной схемы при вычислении энергий и волновых функций данного пучка состояний. Близость энергий этих состояний и отличие от нуля матричных элементов \hat{H}_{e0} и перекрытия пре конечных значениях R заставляет рассматривать эти состояния совместно, с неизбежным включением в набор КФС, например, в рамках метода *KB*, всех КФС, коррелирующих с данным пределом.

6. При операции отражения в плоскости xOz , \hat{P} , эллипсоидальные координаты точки преобразуются следующим образом: $\xi \rightarrow \xi$; $\eta \rightarrow \eta$; $\varphi \rightarrow -\varphi$. Отсюда, на основании (П. I.3.3. (5)), получаем (I.43).

I.3.8.7. Задачи

1. Проверьте правильность приведенных в тексте списков электронных состояний *BeO*, коррелирующих с тремя низшими по энергии диссоциационными пределами и тремя низшими пределами объединённого атома.

2. Проверьте правильность определения в тексте КФС-й, доминирующих в волновых функциях основного и возбуждённых состояний BeO .

3. Докажите, что уровни энергии нерелятивистского электронного гамильтониана двухатомной молекулы вырождены относительно смены знака СЗ оператора \hat{L}_z .

4. Объясните приведенную в тексте трактовку роли валентных МО $5\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y$ в результатах расчёта потенциальных кривых иона CH^+ .

5. Сформулируйте правила построения орбитальных корреляционных диаграмм для гомоядерных двухатомных молекул.

I.4. Условия острого выступа для волновых функций электронных состояний молекулы

Нерелятивистский гамильтониан для системы N заряженных частиц имеет вид

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N (2m_i)^{-1} \cdot \hat{\nabla}_i^2 + \sum_{j>i=1}^N Z_i \cdot Z_j \cdot r_{ij}^{-1} \quad (I.48)$$

в атомных единицах: расстояния r_{ij} – в единицах радиуса Бора, массы m_i – в единицах массы электрона, заряды Z_i – в единицах заряда протона. Собственные ВФ-и \hat{H} в конфигурационном (координатном) представлении $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, удовлетворяющие уравнению Э. Шрёдингера

$$(\hat{H} - E)\Phi = 0, \quad (I.49)$$

как было доказано Т. Като, ограничены и непрерывны во всей области их определения. Но кулоновский потенциал в \hat{H} сингулярен (обращается в бесконечность) в точках, где $r_{ij} = 0$.

Для того, чтобы в этих точках ВФ удовлетворяла уравнению (I.49) и оставалась ограниченной, должны быть выполнены условия, называемые *условиями слипания*. Если ВФ Φ не равна нулю в точках слипания, эти условия принимают вид *условий острого выступа (cusp conditions)*. Т. Като доказал, что для многоэлектронного атома в системе координат, связанной с его ядром, условия острого выступа имеют вид

$$\left(\frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = \gamma \cdot \hat{\Phi}(r_{12}=0), \quad (I.50)$$

где $\hat{\Phi}$ – ВФ Φ , усреднённая в сфере малого радиуса вокруг точки сингулярности.

Константа γ в (I.50) равна $\frac{1}{2}$ в точке слипания двух электронов и $-Z$ в точке слипания электрона и ядра. Покажем, следуя статьям Р.Т. Пака, что условия слипания можно вывести из уравнения Э. Шрёдингера (I.49) в окрестности точек слипания любых двух частиц в молекуле.

Условия острого выступа получены при разложении уравнения (I.49) в окрестности точки слипания частиц 1 и 2, перейдя от их декартовых координат к радиусу-вектору их центра масс $\vec{\sigma}_{12} = (m_1 \cdot \vec{r}_1 + m_2 \cdot \vec{r}_2) / (m_1 + m_2)$ и радиусу-вектору первой частицы относительно второй $\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$. Координаты остальных частиц 3, ..., N оставим исходными, декартовыми. Оператор кинетической энергии частиц 1 и 2 преобразуется при этом следующим образом

$$-(2 \cdot m_1)^{-1} \cdot \hat{\nabla}_1^2 - (2 \cdot m_2)^{-1} \cdot \hat{\nabla}_2^2 = -(2 \cdot (m_1 + m_2))^{-1} \cdot \hat{\nabla}_\sigma^2 - (2 \cdot \mu_{12})^{-1} \cdot \hat{\nabla}_r^2, \quad (I.51)$$

где $\mu_{12} = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ – приведённая масса частиц 1 и 2, а $\hat{\nabla}_\sigma^2$ и $\hat{\nabla}_r^2$ – операторы Лапласа для радиусов-векторов $\vec{\sigma}_{12}$ и \vec{r}_{12} . Уравнение Э. Шрёдингера приобретёт при этом следующий вид

$$\begin{aligned} & [-(2 \cdot (m_1 + m_2))^{-1} \cdot \nabla_\sigma^2 + Z_1 \cdot Z_2 \cdot r_{12}^{-1} - (2 \cdot \mu_{12})^{-1} \cdot \hat{\nabla}_r^2 - \sum_{i=3}^N (2m_i)^{-1} \cdot \hat{\nabla}_i^2 + \\ & + \sum_{i=3}^N Z_i \cdot (Z_1 \cdot r_{1i}^{-1} + Z_2 \cdot r_{2i}^{-1}) + \sum_{j>i=3}^N Z_i \cdot Z_j \cdot r_{ij}^{-1} - E] \Phi = 0 \end{aligned} \quad (I.52)$$

Рассмотрим пространство конфигураций системы, в котором частицы 1 и 2 находятся на малом расстоянии ε друг от друга ($0 \leq r_{12} \leq \varepsilon$), а остальные частицы отдалены друг от друга достаточно далеко ($r_{ij} \gg \varepsilon$ для пар $(i, j) \neq (1, 2)$). В этом пространстве конфигураций единственная точка слипания имеет радиус-вектор $\vec{r}_{12} = \vec{0}$. Если мы оставим в уравнении (I.52) только слагаемые, связанные с радиусом-вектором \vec{r}_{12} , которые могут породить неограниченные значения функции в левой стороне равенства (I.52), оставшаяся часть этого равенства приобретёт вид

$$\left[Z_1 \cdot Z_2 \cdot r_{12}^{-1} - (2 \cdot \mu_{12})^{-1} \cdot \hat{\nabla}_r^2 + O(\varepsilon^0) \right] \Phi = 0, \quad (I.53)$$

где слагаемое $O(\varepsilon^n)$ введено для обозначения компонентов порядка, не меньшего, чем n , для координаты r_{12} .

Перепишем уравнение (I.53) в сферических координатах r_{12} , ϑ_{12} и φ_{12} :

$$\left[(\partial^2 / \partial r_{12}^2) + 2 \cdot r_{12}^{-1} \cdot (\partial / \partial r_{12}) - r_{12}^{-2} \cdot \hat{L}^2 - 2 \cdot K \cdot r_{12}^{-1} + O(\varepsilon^0) \right] \Phi = 0, \quad (I.54)$$

где $K = Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu_{12}$, а $\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta_{12}} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta_{12}} \left\{ \sin \vartheta_{12} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta_{12}} \right\} - \frac{1}{\sin^2 \vartheta_{12}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial \varphi_{12}^2}$ – оператор квадрата

углового момента, собственные функции которого – сферические гармоники $Y_{lm}(\vartheta_{12}, \varphi_{12})$:

$\hat{L}^2 Y_{lm} = l \cdot (l+1) \cdot Y_{lm}$. Функции Y_{lm} образуют базисную ортонормированную систему

функций от переменных $\vartheta_{12}, \varphi_{12}$, поэтому функцию Φ можно разложить в ряд по ним:

$$\Phi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(r_{12}) \cdot Y_{lm}(\vartheta_{12}, \varphi_{12}). \quad (I.55)$$

Вставив разложение (I.55) в уравнение (I.54) и учтя линейную независимость Y_{lm} , приравняем нулю коэффициенты при них:

$$\left[(\partial^2 / \partial r_{12}^2) + 2 \cdot r_{12}^{-1} \cdot (\partial / \partial r_{12}) - r_{12}^{-2} \cdot l \cdot (l+1) - 2 \cdot K \cdot r_{12}^{-1} + O(\varepsilon^0) \right] f_{lm}(r_{12}) = 0. \quad (I.56)$$

Мы получили для функций $f_{lm}(r_{12})$ линейное дифференциальное уравнение второго порядка вида

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + a(x) \cdot \frac{dy(x)}{dx} + b(x) \cdot y(x) = 0. \quad (I.57)$$

Точки в комплексной плоскости, в которых функции $a(x)$ и $b(x)$ – аналитические, называются ординарными, а точки, в которых эти функции становятся сингулярными, называются сингулярными. Если начало отсчёта – сингулярная точка уравнения (I.57) и при этом функции $x \cdot a(x)$ и $x^2 \cdot b(x)$ – аналитические в окрестности начала отсчёта, начало отсчёта называют *регулярной сингулярной точкой*.

Точка $r_{12} = 0$ – регулярная сингулярная точка для уравнений (I.56). Поэтому уравнения (I.56) имеют по крайней мере одно решение вида

$$f_{lm}(r_{12}) = \sum_{k=0}^{\infty} \omega_{k;lm} \cdot r_{12}^{k+\alpha_{lm}}, \quad (\text{I.58})$$

где в общем случае $\omega_{0;lm} \neq 0$. (См., например, Е. А. Coddington, *An Introduction to Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1961, pp. 158, 165).

Напомним, что $\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ – ограниченная непрерывная функция. Следовательно,

$\omega_{k;lm} = \omega_{k;lm}(\vec{\sigma}_{12}, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ – ограниченные непрерывные функции всех своих переменных.

Если мы подставим разложение (I.58) в уравнение (I.56), получим следующее уравнение на коэффициенты перед степенями r_{12} :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[\{(\alpha_{lm} + k) \cdot (\alpha_{lm} + k + 1) - l(l+1)\} \cdot \omega_{k;lm} - 2 \cdot K \cdot \omega_{k-1;lm} + O(\omega_{k-2;lm}) \right] \cdot r_{12}^{k+\alpha_{lm}-2} = 0. \quad (\text{I.59})$$

Ввиду того, что степени r_{12} линейно независимы в интервале $(0 \leq r_{12} \leq \varepsilon)$, коэффициент при каждой степени должен быть равен нулю, и мы получаем два рекуррентных соотношения:

$$\{\alpha_{lm} \cdot (\alpha_{lm} + 1) - l \cdot (l+1)\} \cdot \omega_{0;lm} = 0, \quad (\text{I.60})$$

$$\{(\alpha_{lm} + 1) \cdot (\alpha_{lm} + 2) - l \cdot (l+1)\} \cdot \omega_{1;lm} - 2 \cdot K \cdot \omega_{0;lm} = 0. \quad (\text{I.61})$$

При выполнении этих соотношений слагаемые, связанные со степенями r_{12}^{-2} и r_{12}^{-1} , исчезают из уравнения (I.56). Из уравнения (I.60) следует, что либо $\alpha_{lm} = l$, либо $\alpha_{lm} = -(l+1)$. Но

равенство $\alpha_{lm} = -(l+1)$ для нас неприемлемо, ибо оно порождает как решение функцию,

неограниченную при $r_{12} = 0$. Полагая $\alpha_{lm} = l$ в уравнениях (I.60) и (I.61), мы получим

следующее выражение для f_{lm} :

$$f_{lm}(r_{12}) = \omega_{0;lm} \cdot r_{12}^l \cdot \left[1 + \frac{K}{(l+1)} \cdot r_{12} + O(\varepsilon^2) \right]. \quad (\text{I.62})$$

Для любого значения l функция f_{lm} (I.62) представляет собой единственное ограниченное решение уравнения (I.56). Докажем это утверждение, используя метод Вронскиана.

Если $(n-1)$ решений линейного дифференциального уравнения n -го порядка известны, последнее решение может быть найдено, используя Вронскиан. (см. Р. М. Morse and Н. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1953, p. 525, 530-32.). Опишем кратко этот метод.

Пусть y_1, y_2 представляют собой два независимых решения уравнения (I.57). образуем Вронскиан $W(x)$ из этих решений:

$$W(x) = y_1 \cdot \frac{dy_2}{dx} - y_2 \cdot \frac{dy_1}{dx}. \quad (\text{I.63})$$

Дифференцируя Вронскиан и используя тот факт, что y_1 и y_2 являются решениями

уравнения (I.57), получим уравнение $\frac{dW(x)}{dx} = a(x) \cdot W(x)$. Его единственное решение –

$$W(x) = e^{A(x)}, \text{ где } \frac{dA(x)}{dx} = a(x).$$

Допустим, нам известно решение y_2 . Тогда, используя определение Вронскиана,

получим уравнение первого порядка для решения y_1 : $\frac{dy_1}{dx} - \frac{dy_2}{dx} \cdot \frac{y_1}{y_2} = -W(x)/y_2$.

Проинтегрировав это уравнение с использованием функции y_2 , имеющей вид (I.62), увидим, что другое решение представляет собой функцию, которая сингулярна при $r_{12} = 0$.

Рассмотрим теперь структуру ВФ Φ , построенную с использованием функций f_{lm} (I.62). Пусть η – наименьшее значение l , для которого $\omega_{0;lm} \neq 0$. Тогда при $r_{12} \rightarrow 0$ ВФ Φ стремится к нулю как r_{12}^η . Если $\eta > 0$, ВФ Φ имеет узел при $r_{12} = 0$. А если $\eta = 0$, функция Φ имеет острый выступ при $r_{12} = 0$.

В любом случае, условия острого выступа, определяющие характер зависимости функция Φ от r_{12} в окрестности точки $r_{12} = 0$, имеют следующий вид:

$$\Phi = r_{12}^\eta \cdot \left[\sum_{m=-\eta}^{\eta} \omega_{0;\eta m} \cdot Y_{\eta m}(\vartheta_{12}, \varphi_{12}) \cdot \left\{ 1 + \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu_{12}}{(\eta+1)} \cdot r_{12} \right\} + r_{12} \cdot \sum_{m=-(\eta+1)}^{\eta+1} \omega_{0;\eta+1,m} \cdot Y_{\eta+1,m}(\vartheta_{12}, \varphi_{12}) + O(\varepsilon^2) \right]. \quad (I.64)$$

Эти условия можно записать в дифференциальной форме, аналогичной результату Т. Като (I.50):

$$\left(\frac{\partial(r_{12}^{-\eta} \cdot \Phi)}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12}=0} = \left[\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu_{12}}{(\eta+1)} + \frac{\sum_{m=-(\eta+1)}^{\eta+1} \omega_{0;\eta+1,m} \cdot Y_{\eta+1,m}(\vartheta_{12}, \varphi_{12})}{\sum_{m=-\eta}^{\eta} \omega_{0;\eta,m} \cdot Y_{\eta,m}(\vartheta_{12}, \varphi_{12})} \right] \cdot (r_{12}^{-\eta} \cdot \Phi)_{r_{12}=0}, \quad (I.65)$$

где

$$(r_{12}^{-\eta} \cdot \Phi)_{r_{12}=0} = \sum_{m=-\eta}^{\eta} \omega_{0;\eta,m} \cdot Y_{\eta,m}(\vartheta_{12}, \varphi_{12}). \quad (I.66)$$

В случае $\eta = 0$ условия острого выступа можно записать проще. При $\eta = 0$ равенство (I.66)

$$\text{редуцируется к виду } (\Phi)_{r_{12}=0} = \frac{\omega_{0;00}}{(4 \cdot \pi)^{1/2}}.$$

ВФ Ψ , собственные функции \hat{H} , удовлетворяют принципу Паули. Их строят как собственные функции операторов квадрата полного электронного спина и его проекции на выбранную ось. Они могут быть записаны как произведения N -частичных функций от пространственных переменных на функции спиновых переменных. Если все ВФ Φ , используемые при таком построении ВФ Ψ , удовлетворяют условиям острого выступа, то и ВФ Ψ удовлетворяют этим условиям.

Стремление отобразить в ВФ рассматриваемых электронных состояний приведенные выше условия острого выступа, связанное с низкой скоростью сходимости результатов метода полного конфигурационного взаимодействия к точным решениям электронного уравнения Э. Шрёдингера, послужило мотивом для создания и развития методов явного учёта эффектов динамической электронной корреляции. Начало этого процесса связано было с построением вариационных аппроксимаций энергий двухэлектронных атомов и молекул, волновые функции которых содержали функции от r_{12} . С помощью этих аппроксимаций были получены очень точные оценки энергий указанных систем. Но распространение этого подхода на атомы и молекулы с большим числом электронов было невозможно из-за необходимости точно рассчитывать многоэлектронные интегралы. В развитии методов и техник аппроксимаций энергий многоэлектронных атомов и молекул с явным учётом зависимости их волновых функций от межэлектронных расстояний можно выделить следующие направления и факторы.

Наиболее значительные результаты достигнуты с использованием невариационных методов (методов теории возмущений и методов, построенных с использованием аппарата

метода связанных кластеров), в аппарате которых фигурируют не более, чем четырёхэлектронные интегралы. Расчётные схемы этих методов построены в рамках SR-стратегии, то есть для оценок энергий таких электронных состояний, в волновых функциях которых доминирует один ДС или одна КФС. Но для точного расчёта многоэлектронных интегралов в указанных методах необходимы специальные приёмы и техники. Некоторые из этих интегралов вычисляют, аппроксимируя их произведениями интегралов от меньшего числа переменных, вводя в подынтегральную функцию единичный проектор, расписываемый как сумма проекторов на одномерные пространства, растягиваемые специально подобранной системой одночастичных функций (этот приём называется «разложением единицы»). Для расчёта других интегралов используются специально разработанные техники численного интегрирования, надёжность которых должна дополнительно удостоверяться. Методы, специфика устройства которых кратко обрисована выше, разделяют на два типа: R12-методы и F12-методы, – различающиеся явным видом функций от межэлектронных расстояний, вводимых в состав конструируемых в них ВФ рассматриваемых электронных состояний. В ВФ R12-методов вводятся слагаемые, содержащие функциональные множители f_{ij} (называемые «корреляционными множителями»), линейно зависящие от межэлектронных расстояний r_{ij} . При дальнейших исследованиях, связанных с оптимизацией по энергии характера зависимости этих множителей от межэлектронных расстояний при малых их значениях, было установлено, что оптимальные по точности оценки энергий получаются при выборе корреляционных множителей вида

$$f_{ij} = \frac{1}{\gamma} \cdot (1 - \exp(-\gamma \cdot r_{ij})), \quad (I.67)$$

где коэффициент γ определён в соответствии с формулой (I.50) Т. Като. Методы учёта эффектов динамической электронной корреляции, в которых зависимость ВФ от межэлектронных расстояний вводится с использованием зависимости f_{ij} от r_{ij} вида (I.67), называют F12-методами.

Неэффективность SR-стратегии для отображения эффектов статической электронной корреляции в ВФ и энергиях электронных состояний мотивирует развитие методов учёта динамической электронной корреляции на основе MR-стратегии, в которой ВФ-и электронных состояний строят с использованием многомерных модельных подпространств. Разработка таких методов находится, скорее, на начальной стадии. В них используют MR-версии теории возмущений и метода конфигурационного взаимодействия. Предпочтение при этом отдаётся F12-методам.

I.4.1. Литература

1. Варшалович Д.А., Москалёв А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. – Издательство «Наука», 1975.
2. Комаров И.В., Пономарёв Л.И., Славянов С.Ю. Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. – Издательство «Наука», 1976.
3. Pack R.T., Brown W.B., J. Chem. Phys. **45**, 556 (1966).
4. Hättig C., Klopper W., Köhn A, Tew D. P., Chem. Rev. 2012, **112**, 4–74.
5. Kong L., Bischoff F. A., Valeev E. F., Chem. Rev. 2012, **112**, 75–107.

II. Формализм вторичного квантования

II.1. Введение

В первой главе спецкурса был представлен материал, на основе которого строится первый этап квантово-химического исследования электронных состояний малых молекул. Построение архитектуры современных методов аппроксимации характеристик этих состояний будет далее в спецкурсе выполнено в формализме вторичного квантования, позволяющем наиболее компактно отображать компоненты рабочего аппарата с тем, чтобы не утратить смысловые приоритеты приближения в хитросплетении громоздких формул. В этом формализме перестановочная симметрия волновых функций «защита» внутри конструируемого представления, *представления чисел заполнения*. Компактно записываемые векторы состояний «знают», состояния элементарных частиц какого сорта они описывают. Операторы наблюдаемых и операторы преобразований векторов состояний составлены из базовых операторов рождения и уничтожения, алгебра которых построена с учётом требований статистики фермионов.

Важное преимущество формализма вторичного квантования состоит в обогащении средств выражения и отображения материала *дополнительными средствами*, позволяющими более гибко и эффективно структурировать фабулу построения. Дополнительность здесь понимается как апелляция к иным, не формульно-аналитическим, а сенсорным каналам когнитивного процесса. Речь идёт об изобразительной культуре диаграмм, взаимно-однозначно сопоставляемых фрагментам аналитических выражений операторов и матричных элементов рассматриваемых приближений. Язык диаграмм позволяет эффективно отображать и классифицировать компоненты структуры методов, свободно манипулировать этими фрагментами. Громоздкие формулы выстраиваемых аппроксимаций становятся в рамках этой культуры элементами ментальной игры, которую можно вести с минимумом изобразительных средств, что существенно повышает дееспособность разработчика и пользователя метода.

В первой части этого раздела спецкурса будет рассмотрено применение формализма вторичного квантования и соответствующей диаграммной техники к методам, построенным в рамках SR-стратегии, а во второй его части будут представлены варианты развития названной системы средств в русле MR-стратегии, в которой делаются попытки сбалансированного отображения эффектов квазивыврождения и статической электронной корреляции.

Задачи встроены в материал этой и следующих глав. Их нумерация представлена с левой стороны страницы.

II.2. Неразличимые частицы

Многочастичные системы – это системы, состоящие из многих одинаковых физических одночастичных систем некоторого типа.

ПОСТУЛАТ: n -частичная система, являющаяся комбинацией n одночастичных систем, имеет в качестве пространства состояний пространство, являющееся прямым произведением пространств одночастичных состояний \mathcal{H}_i :

$$\mathcal{H}^n = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_n.$$

Алгебра \mathcal{A} n -частичной системы представляет собой прямое произведение алгебр одночастичных систем, т.е. в неё входят все операторы $\hat{A} = \sum \hat{A}_1 \otimes \hat{A}_2 \otimes \dots \otimes \hat{A}_n$, где \hat{A}_i –

элемент алгебры наблюдаемых в пространстве \mathcal{H} . Если в \mathcal{H} выбран базис векторов $|\xi\rangle_i$, то базисные векторы в пространстве \mathcal{H}^n имеют вид

$$|\xi_1 \xi_2 \dots \xi_n\rangle = |\xi_1\rangle_1 \otimes |\xi_2\rangle_2 \dots \otimes |\xi_n\rangle_n.$$

Выбрав *полный набор коммутирующих операторов*, определим представление, в котором определим вид векторов состояния и операторов. Пусть для \mathcal{H} в качестве такого полного набора выбран набор операторов пространственных координат \vec{x} и проекции спина σ на выбранное направление, то есть $\xi = \{\vec{x}, \sigma\}$. Вектору состояния в этом представлении, называемом *конфигурационным*, сопоставляется волновая функция

$$\Psi(\vec{\xi}) = \langle \vec{\xi} | \Psi \rangle = \langle \xi_1 \xi_2 \dots \xi_n | \Psi \rangle. \quad (\text{II.1})$$

Оператору перестановки \hat{P} из группы перестановок S_n , действующему на нижние индексы компонентов ξ_i вектора $\vec{\xi} : \hat{P}\vec{\xi} = \hat{P}(\xi_1 \xi_2 \dots \xi_n) = (\xi_{P_1} \xi_{P_2} \dots \xi_{P_n}) = \vec{\xi}'$, – сопоставляется оператор \hat{U}_P :

$$\hat{U}_P \Psi(\vec{\xi}) = \hat{U}_P \langle \vec{\xi} | \Psi \rangle = \langle \hat{P}^{-1} \vec{\xi} | \Psi \rangle = \langle \vec{\xi}'' | \Psi \rangle = \Psi(\vec{\xi}'') = \Psi''(\vec{\xi}) = \langle \vec{\xi} | \Psi'' \rangle. \quad (\text{II.2})$$

II.1. Операторы \hat{U}_P образуют представление группы S_n в векторном пространстве волновых функций, описывающих состояния системы n неразличимых частиц.

II.2. Якобиан преобразования $\vec{\xi} \rightarrow \vec{\xi}'' = \hat{P}^{-1} \vec{\xi}$ равен по модулю 1, отсюда $\langle \Phi'' | \Psi'' \rangle = \int \Phi''^*(\vec{\xi}) \cdot \Psi''(\vec{\xi}) d\vec{\xi} = \langle \Phi | \Psi \rangle$.

Таким образом, операторы \hat{U}_P образуют унитарное представление S_n .

Критерий неразличимости тождественных микрообъектов требует, чтобы для любой наблюдаемой \hat{A} системы, состоящей из n этих микрообъектов, и любой перестановки \hat{P} выполнялось равенство

$$\langle \Psi | \hat{A} \Psi \rangle = \langle \Psi' | \hat{A} \Psi' \rangle = \int \Psi'^*(\vec{\xi}) \cdot \hat{A} \Psi'(\vec{\xi}) d\vec{\xi}. \quad (\text{II.3})$$

II.3. Из критерия неразличимости тождественных микрообъектов следует

$$\hat{U}_P \hat{A} - \hat{A} \hat{U}_P \equiv [\hat{U}_P, \hat{A}] = 0; \quad \hat{A}(\hat{P}^{-1} \vec{\xi}) = \hat{A}(\vec{\xi}). \quad (\text{II.4})$$

Рассмотрим полную систему коммутирующих операторов $\{\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_v\}$ в алгебре \mathcal{A} наблюдаемых заданной системы n тождественных микрообъектов. Определим для этой системы набор их общих собственных векторов $|\vec{a}\rangle = |a_1, \dots, a_i, \dots, a_v\rangle$. Из полноты системы $\{\hat{A}_1, \hat{A}_2, \dots, \hat{A}_v\}$ следует, что каждому набору собственных значений $\{a_k\}_{k=1}^v$, или векторному собственному значению $\vec{a} = (a_1, \dots, a_i, \dots, a_v)$, соответствует одномерное пространство собственных векторов $|\vec{a}\rangle$.

II.4. Векторы $\hat{U}_P |\vec{a}\rangle$ для всех операторов $\hat{P} \in S_n$ принадлежат тому же одномерному пространству, что и вектор $|\vec{a}\rangle$. Чтобы убедиться в этом, подействуем слева оператором \hat{U}_P на каждое из v уравнений $\hat{A}_i |\vec{a}\rangle = a_i |\vec{a}\rangle$ и используем свойство (II.4):

$$\hat{U}_P \hat{A}_i |\vec{a}\rangle = \hat{A}_i \hat{U}_P |\vec{a}\rangle = a_i \hat{U}_P |\vec{a}\rangle. \quad (\text{II.5})$$

Как видим, вектор $\hat{U}_p |\vec{a}\rangle$ – собственный вектор для всех операторов \hat{A}_i . Следовательно, он принадлежит тому же представлению, что и вектор $|\vec{a}\rangle$.

П.5. Отсюда следует, что пространство, растягиваемое векторами $\{\hat{U}_p |\vec{a}\rangle\}$ для всех операторов $\hat{P} \in S_n$, или представление S_n , порождаемое вектором $|\vec{a}\rangle$, одномерно.

Но в S_n есть только 2 одномерных неприводимых представления:

полносимметричное $(\hat{U}_p \Psi(\vec{\xi}) = \Psi(\vec{\xi}))$ и антисимметричное $(\hat{U}_p \Psi(\vec{\xi}) = (-1)^{[\hat{P}]} \cdot \Psi(\vec{\xi}))$,

где $[\hat{P}]$ – чётность перестановки \hat{P} . Покажем, что одномерные представления, порождаемые всеми определёнными выше векторами $|\vec{a}\rangle$, принадлежат одному из двух указанных типов.

П.6. Никакое возмущение не может перевести вектор $|\vec{a}\rangle$, принадлежащий полносимметричному представлению, в вектор, принадлежащий антисимметричному представлению, и наоборот.

П.7. Характер симметрии любого вектора состояния, в том числе и векторов $|\vec{a}\rangle$, сохраняется во времени.

Это означает, что у заданной физической системы все векторы типа $|\vec{a}\rangle$ принадлежат одному и тому же одномерному неприводимому представлению S_n .

П. 8. Любая волновая функция $\Psi(\vec{\xi})$, описывающая состояние системы тождественных микрообъектов, принадлежит полносимметричному или антисимметричному представлению группы S_n . Истинность этого утверждения следует из свойства полноты системы собственных векторов наблюдаемых.

ПОСТУЛАТ: пространство состояний системы n тождественных микрообъектов принадлежит симметрическому представлению S_n , если спин этих микрообъектов – целый (бозоны), и антисимметрическому представлению, если их спин – полуцелый (фермионы).

Определим операторы $\hat{\mathcal{S}} = \frac{1}{n!} \sum_P \hat{U}_P$, $\hat{\mathcal{A}} = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^{[\hat{P}]} \cdot \hat{U}_P$ и объединённо,

$\hat{\Lambda} = \frac{1}{n!} \sum_P \lambda_P \cdot \hat{U}_P$, где $\lambda_P = 1$ соответствует $\hat{\Lambda} = \hat{\mathcal{S}}$ и $\lambda_P = (-1)^{[\hat{P}]}$ соответствует $\hat{\Lambda} = \hat{\mathcal{A}}$.

П.9. Оператор $\hat{\Lambda}$ эрмитов.

П.10. $\hat{\Lambda} \hat{U}_P = \hat{U}_P \hat{\Lambda}$.

П.11. $\hat{\Lambda}^2 = \hat{\Lambda}$.

Установив перечисленные свойства оператора $\hat{\Lambda}$, приходим к выводу, что $\hat{\Lambda}$ – проекционный оператор на одно из двух одномерных представлений группы S_n .

П.3. Пространство чисел заполнения

Выбрав в \mathcal{H}_i базис ортонормированных векторов $\{|\lambda_k\rangle\}$, получим в \mathcal{H}^n базис

$$\{|\vec{\lambda}\rangle\} = \left\{ |\lambda_{i_1}\rangle_1 \cdot |\lambda_{i_2}\rangle_2 \cdot \dots \cdot |\lambda_{i_n}\rangle_n \right\} \quad (\text{П.6})$$

Построим теперь базисные наборы ортонормированных векторов в пространствах полно- и антисимметрических состояний. В координатном представлении будем иметь

$$\langle \xi | \lambda \rangle = g_\lambda(\xi), \quad \langle \lambda | \lambda' \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} = \int \langle \lambda | \xi \rangle d\xi \langle \xi | \lambda' \rangle = \int g_\lambda(\xi) \cdot g_{\lambda'}(\xi) d\xi. \quad (\text{II.7})$$

Вектору $|\bar{\lambda}\rangle$ из \mathcal{H}^n в координатном представлении соответствуют функции

$$G_{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = g_{\lambda_1}(\xi_1) \cdot \dots \cdot g_{\lambda_n}(\xi_n). \quad (\text{II.8})$$

Они ортонормированы.

II.12. $\{G_{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n}\}$ – полная ортонормированная система функций в \mathcal{H}^n .

Каждый вектор (функция) G из данного базисного набора характеризуется набором чисел $\{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n\}$. Перейдём теперь в подпространство \mathcal{H}_+^n или в подпространство \mathcal{H}_-^n пространства \mathcal{H}^n , соответствующее одномерному полно- или антисимметричному представлению S_n . Базисные функции \mathcal{G} в этих подпространствах получают из функций G действием проектора $\hat{\Lambda}$,

$$\mathcal{G}_{(n_1n_2\dots n_i\dots)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \hat{\Lambda} G_{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n). \quad (\text{II.9})$$

Последовательность $\{n_1n_2\dots n_i\dots\}$ при $n_1+n_2+\dots+n_i+\dots=n$ однозначно определяет функцию $\mathcal{G}_{(n_1n_2\dots n_i\dots)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$. Числа n_i называются *числами заполнения*.

Нормируем \mathcal{G} :

$$\mathcal{G} \rightarrow \Phi_{(n_1n_2\dots n_i\dots)}^{(n)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \mathcal{N}_n \cdot \mathcal{G}. \quad (\text{II.10})$$

$$\text{II.13. } \mathcal{N}_n^{-2} = \frac{1}{n!} \cdot \sum_P \lambda_P \cdot \langle G_{\lambda_1\lambda_2\dots\lambda_n} | G_{\lambda_{P_1}\lambda_{P_2}\dots\lambda_{P_n}} \rangle.$$

Далее в тексте речь будет идти только о фермионах.

II.14. Для них $\mathcal{N}_n = \sqrt{n!}$.

$$\begin{aligned} \Phi_{(n_1n_2\dots n_i\dots)}^{(n)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) &= \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1n_2\dots n_i\dots \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \sum_P (-1)^{[\hat{P}]} \cdot \hat{U}_P(g_{\lambda_1}(\xi_1) \cdot \dots \cdot g_{\lambda_n}(\xi_n)) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \begin{vmatrix} \langle \xi_1 | \lambda_1 \rangle & \langle \xi_1 | \lambda_2 \rangle & \dots & \langle \xi_1 | \lambda_n \rangle \\ \langle \xi_2 | \lambda_1 \rangle & \langle \xi_2 | \lambda_2 \rangle & \dots & \langle \xi_2 | \lambda_n \rangle \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \langle \xi_n | \lambda_1 \rangle & \langle \xi_n | \lambda_2 \rangle & \dots & \langle \xi_n | \lambda_n \rangle \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

II.15. В подпространстве антисимметричных волновых функций системы n фермионов векторы $|n_1n_2\dots n_i\dots\rangle$ образуют полную ортонормированную систему.

Для дальнейшего полезны будут формулы разложения детерминанта по строке и по столбцу.

Разложение по первой строке:

$$\begin{aligned} \text{II.16. } \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1n_2\dots n_i\dots \rangle &= \\ &= \sum_{m=1}^n \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot (-1)^{m-1} \cdot \langle \xi_1 | \lambda_m \rangle \langle \xi_2, \dots, \xi_n; n-1 | n_1n_2\dots n_m-1\dots \rangle = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \langle \xi_1 | \lambda_i \rangle \cdot n_i \cdot (-1)^{s_i} \cdot \langle \xi_2, \dots, \xi_n; n-1 | n_1 n_2 \dots n_i - 1 \dots \rangle =, \quad (\text{II.12})$$

где $s_i = \sum_{k=1}^{i-1} n_k$.

Разложение по i -тому столбцу:

$$\begin{aligned} \text{II.17. } & \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \sum_{l=1}^n \langle \xi_l | \lambda_i \rangle \cdot (-1)^{l+s_i+1} \cdot \langle \xi_1, \dots, \xi_{l-1}, \xi_{l+1}, \dots, \xi_n; n-1 | n_1 n_2 \dots n_i - 1 \dots \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

II.4. Операторы рождения и уничтожения

Операторы уничтожения \hat{a}_i определены в фоковском пространстве \mathcal{F} ,

$$\begin{aligned} \mathcal{F} &= \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}^1 + \dots + \mathcal{H}^n + \dots : \\ \hat{a}_i | n_1 n_2 \dots n_i \dots; n \rangle &= (-1)^{s_i} \cdot n_i \cdot | n_1 n_2 \dots n_i - 1 \dots; n-1 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Из этого определения прямо следует соотношение антикоммутиации:

$$\hat{a}_i \hat{a}_j + \hat{a}_j \hat{a}_i \equiv [\hat{a}_i, \hat{a}_j]_+ = 0. \quad (\text{II.15})$$

Доопределив скалярное произведение в пространстве Фока требованием ортогональности векторов из пространств-слагаемых, введём оператор \hat{a}_i^\dagger равенством $\langle \Psi | \hat{a}_i \Phi \rangle = \langle \hat{a}_i^\dagger \Psi | \Phi \rangle$.

Тогда

$$\text{II.18. } \hat{a}_i^\dagger | n_1 n_2 \dots n_i \dots; n \rangle = (-1)^{s_i} \cdot (1 - n_i) \cdot | n_1 n_2 \dots n_i + 1 \dots; n+1 \rangle. \quad (\text{II.16})$$

На этой основе получаем соотношения антикоммутиации:

$$\text{II.19. } [\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j^\dagger]_+ = 0, \quad [\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}. \quad (\text{II.17})$$

Введём операторы $\hat{N}_i = \hat{a}_i^\dagger \cdot \hat{a}_i$ числа частиц в состоянии $|\lambda_i\rangle$ и $\hat{N} = \sum_i \hat{N}_i$ полного числа частиц. Они удовлетворяют следующим коммутационным соотношениям:

$$\text{II.20. } [\hat{N}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \hat{a}_j^\dagger \cdot \delta_{ij}, \quad [\hat{N}_i, \hat{a}_j] = -\hat{a}_j \cdot \delta_{ij}. \quad (\text{II.18})$$

II.21. Если постулировать соотношения коммутации (II.15) (II.17) в пространстве Фока, на их основе можно получить соотношения ортогональности между векторами из разных пространств-слагаемых пространства Фока.

II.22. Последовательно действуя операторами \hat{a}_i на вектор $|n_1 n_2 \dots n_i \dots; n\rangle$, получим "состояние без частиц", или "вакуумное состояние" $\Phi_0 = |0\rangle$:

$$\hat{N}_i |0\rangle = 0; \quad \langle 0 | 0 \rangle = 1. \quad (\text{II.19})$$

II.5. Полевые операторы

Полевые операторы уничтожения и рождения $\hat{\psi}(\xi)$ и $\hat{\psi}^\dagger(\xi)$ задаются формулами:

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \xi | \lambda_i \rangle \cdot \hat{a}_i, \quad \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \sum_{i=1}^{\infty} \langle \lambda_i | \xi \rangle \cdot \hat{a}_i^\dagger. \quad (\text{II.20})$$

Они удовлетворяют следующим соотношениям антикоммутиации:

$$\text{II.23. } [\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}(\eta)]_+ = [\hat{\psi}^\dagger(\xi), \hat{\psi}^\dagger(\eta)]_+ = 0, \quad [\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}^\dagger(\eta)]_+ = \delta(\xi - \eta), \quad (\text{II.21})$$

где $\delta(\xi - \eta)$ – δ -функция Дирака. Произведение $\hat{\psi}^\dagger(\xi) \cdot \hat{\psi}(\xi)$ имеет смысл оператора плотности числа частиц:

$$\text{II.24. } \hat{N} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}(\xi). \quad (\text{II.22})$$

Используя приведенную в разделе II.3 формулу (II.12) разложения детерминанта по строке, получим:

$$\text{II.25. } \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \cdot \langle \xi_2, \dots, \xi_n; n-1 | \hat{\psi}(\xi_1) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle. \quad (\text{II.23})$$

Применив к правой части формулы разложения по строке ещё раз ту же формулу, получим:

$$\begin{aligned} \text{II.26. } & \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \cdot \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle \xi_2 | \lambda_j \rangle \cdot \langle \xi_1 | \lambda_i \rangle \cdot \langle \xi_3, \dots, \xi_n; n-2 | \hat{a}_j \cdot \hat{a}_i | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \\ & = \frac{1}{\sqrt{n(n-1)}} \cdot \langle \xi_3, \dots, \xi_n; n-2 | \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_1) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Продолжая этот процесс, получим по индукции

$$\begin{aligned} \text{II.27. } & \langle \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n; n | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \langle 0 | \hat{\psi}(\xi_n) \hat{\psi}(\xi_{n-1}) \dots \hat{\psi}(\xi_1) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = \\ & = \langle \Theta(\xi_1, \dots, \xi_n) | n_1 \dots n_i \dots \rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

где $\Theta(\xi_1, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot \psi^\dagger(\xi_1) \dots \psi^\dagger(\xi_n) | 0 \rangle$.

$$\text{II.28. } \Theta(\xi_1, \dots, \xi_n) = \hat{\mathcal{A}} | \xi_1, \dots, \xi_n \rangle.$$

$$\text{II.29. } [\hat{N}, \hat{\psi}(\xi)] = -\hat{\psi}(\xi).$$

$$\text{II.30. } [\hat{N}, \hat{\psi}^\dagger(\xi)] = \hat{\psi}^\dagger(\xi).$$

$$\text{II.31. } \hat{N} \hat{\psi}(\xi) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = (n-1) \cdot \hat{\psi}(\xi) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle.$$

$$\text{II.32. } \hat{N} \hat{\psi}^\dagger(\xi) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle = (n+1) \cdot \hat{\psi}^\dagger(\xi) | n_1 n_2 \dots n_i \dots \rangle.$$

Как видим, оператор $\hat{\psi}(\xi)$ уменьшает, а $\hat{\psi}^\dagger(\xi)$ увеличивает число частиц в системе на 1. Какова амплитуда вероятности найти частицу в состоянии $\hat{\psi}^\dagger(\xi_1) | 0 \rangle$ в точке \vec{x}_1 со спином σ_1 ?

$$\text{II.33. } \langle \xi_1 | \hat{\psi}^\dagger(\xi) | 0 \rangle = \delta(\xi - \xi_1).$$

Таким образом, $\hat{\psi}^\dagger(\xi)$ рождает частицу, локализованную в точке \vec{x} со спином σ .

II.6. Представление операторов физических величин

В пространстве Фока супервектор $|\Psi\rangle$ имеет вид $|\Psi\rangle = \sum_k |\Psi^{(k)}\rangle$, где $|\Psi^{(k)}\rangle \in \mathcal{H}^k$

. Матричный элемент оператора \hat{F} представляется как $\langle \Psi | \hat{F} | \Phi \rangle = \sum_{k,l} \langle \Psi^{(k)} | \hat{F} | \Phi^{(l)} \rangle$. Если

\hat{F} сохраняет число частиц, то

$$\langle \Psi | \hat{F} | \Phi \rangle = \sum_k \langle \Psi^{(k)} | \hat{F} | \Phi^{(k)} \rangle, \quad \langle \Psi | \hat{F} | \Psi \rangle = \sum_k \frac{\langle \Psi^{(k)} | \hat{F} | \Psi^{(k)} \rangle}{\langle \Psi^{(k)} | \Psi^{(k)} \rangle} \cdot \langle \Psi^{(k)} | \Psi^{(k)} \rangle. \quad (\text{II.26})$$

Получим выражение для оператора \hat{F} в пространстве чисел заполнения на основе известного выражения в конфигурационном представлении. Введём сначала единичные проекционные операторы слева и справа от оператора \hat{F} в его матричном элементе:

$$\begin{aligned} \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \hat{F} | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle &= \int d\xi'_1 \dots d\xi'_n \int d\xi_1 \dots d\xi_n \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \xi'_1 \dots \xi'_n \rangle \cdot \\ &\cdot \langle \xi'_1 \dots \xi'_n | \hat{F} | \xi_1 \dots \xi_n \rangle \cdot \langle \xi_1 \dots \xi_n | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.27})$$

А затем перепишем правую часть (II.27) так, чтобы это выражение согласовывалось с известным выражением из конфигурационного представления. Необходимое соответствие достигается, если выполнить следующие преобразования. Во-первых, изменим порядок интегрирования в правой части (II.27) и приведём её к виду

$$\langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \int d\xi'_1 \dots d\xi'_n \int d\xi_1 \dots d\xi_n | \xi'_1 \dots \xi'_n \rangle \cdot \langle \xi'_1 \dots \xi'_n | \hat{F} | \xi_1 \dots \xi_n \rangle \cdot \langle \xi_1 \dots \xi_n | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle. \quad (\text{II.28})$$

Изменим также порядок интегрирования в выражении матричного элемента оператора $\hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n)$ в координатном представлении и приведём его к следующему виду

$$\langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \left(\int d\xi_1 \dots d\xi_n | \xi_1 \dots \xi_n \rangle \hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n) \langle \xi_1 \dots \xi_n | \right) | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle.$$

Чтобы достичь максимального соответствия этих двух выражений, перепишем последнее выражение в следующем виде

$$\begin{aligned} \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \int d\xi_1 \dots d\xi_n \int d\xi'_1 \dots d\xi'_n \delta(\xi_1 - \xi'_1) \dots \delta(\xi_n - \xi'_n) \cdot \delta_{nn'} \cdot | \xi'_1 \dots \xi'_n \rangle \cdot \\ \cdot \hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n) \langle \xi_1 \dots \xi_n | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.29})$$

II.34. Сопоставляя выражения (II.28) и (II.29), видим, что получили равные друг другу выражения матричных элементов двух операторов для одной и той же пары векторов. Поэтому оператор

$$| \xi'_1 \dots \xi'_n \rangle \cdot \langle \xi'_1 \dots \xi'_n | \hat{F} | \xi_1 \dots \xi_n \rangle \cdot \langle \xi_1 \dots \xi_n | \quad (\text{II.30})$$

в выражении (II.27) и оператор

$$\delta(\xi_1 - \xi'_1) \dots \delta(\xi_n - \xi'_n) \cdot \delta_{nn'} \cdot | \xi'_1 \dots \xi'_n \rangle \hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n) \langle \xi_1 \dots \xi_n | \quad (\text{II.31})$$

в выражении (II.29) равны друг другу.

Заменим оператор (II.30) на оператор (II.31) в правой части (II.27) и получим явное выражение для \hat{F} через полевые операторы, используя формулу (II.31):

II.35.

$$\begin{aligned} \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \hat{F} | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle &= \delta_{nn'} \cdot \frac{1}{n!} \cdot \int d\xi_1 \dots d\xi_n \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \psi^\dagger(\xi_1) \dots \psi^\dagger(\xi_n) | 0 \rangle \cdot \\ &\cdot \hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n) \langle 0 | \hat{\psi}(\xi_n) \dots \hat{\psi}(\xi_1) | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Вставим в правую часть (II.32) после оператора $\hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n)$ численный множитель $1 = \langle 0 | 0 \rangle$, введём $\hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n)$ внутрь этого скалярного произведения (для входящих в него векторов $\hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n)$ – константа). Тогда (II.32) примет вид

$$\begin{aligned} \text{II.36. } \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \hat{F} | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle &= \delta_{nn'} \cdot \\ &\cdot \frac{1}{n!} \cdot \int d\xi_1 \dots d\xi_n \langle n'_1 \dots n'_i \dots; n' | \psi^\dagger(\xi_1) \dots \psi^\dagger(\xi_n) | 0 \rangle \cdot \\ &\cdot \langle 0 | \hat{F}(n; \xi_1 \dots \xi_n) | 0 \rangle \cdot \langle 0 | \hat{\psi}(\xi_n) \dots \hat{\psi}(\xi_1) | n_1 \dots n_i \dots; n \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Используя ассоциативность операций, выполняемых в правой части (П.33), и трактуя в связи с этим $|0\rangle\langle 0|$ как проектор \hat{Q}_0 на подпространство \mathcal{H}_-^0 вакуумных (0-частичных) антисимметричных (-) состояний, отметим, что вектор

$$\hat{\psi}(\xi_n)\dots\hat{\psi}(\xi_1)|n_1\dots n_i\dots;n\rangle \quad (\text{П.34})$$

лежит в этом пространстве, и проектор \hat{Q}_0 его не изменяет. Если дополнить \hat{Q}_0 до единичного проектора в пространстве Фока проектором $\sum_{\{n\}}|n_1\dots n_i\dots\rangle\langle n_1\dots n_i\dots|$ на

подпространство $\mathcal{H}_-^1 + \mathcal{H}_-^2 + \dots$, представляющее собой сумму подпространств антисимметричных состояний в слагаемых \mathcal{H}^i пространства Фока, то этот дополнительный проектор обратит вектор (П.34) в нуль. Поэтому \hat{Q}_0 в (П.33) может быть заменён на

$$\hat{1} = |0\rangle\langle 0| + \sum_{\{n\}}|n_1\dots n_i\dots\rangle\langle n_1\dots n_i\dots|,$$

и (П.33) приобретёт вид

$$\begin{aligned} \text{П.37. } & \langle n'_1\dots n'_i\dots;n'|\hat{F}|n_1\dots n_i\dots;n\rangle = \delta_{nn'} \cdot \frac{1}{n!} \cdot \\ & \cdot \int d\xi_1\dots d\xi_n \langle n'_1\dots n'_i\dots;n'|\hat{\psi}^\dagger(\xi_1)\dots\hat{\psi}^\dagger(\xi_{n'})\hat{F}(n;\xi_1\dots\xi_n)\hat{\psi}(\xi_n)\dots\hat{\psi}(\xi_1)|n_1\dots n_i\dots;n\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.35})$$

Таким образом, оператору $\hat{F}(n;\xi_1\dots\xi_n)$, записанному в конфигурационном представлении, в пространстве Фока в формализме вторичного квантования соответствует оператор

$$\delta_{nn'} \cdot \frac{1}{n!} \int d\xi_1\dots d\xi_n \hat{\psi}^\dagger(\xi_1)\dots\hat{\psi}^\dagger(\xi_{n'})\hat{F}(n;\xi_1\dots\xi_n)\hat{\psi}(\xi_n)\dots\hat{\psi}(\xi_1). \quad (\text{П.36})$$

Получим явные выражения в этом формализме для одно-, двух- и k -частичного операторов из конфигурационного представления.

П.38. Одночастичному оператору $\hat{F}(n;\xi_1\dots\xi_n) = \sum_{k=1}^n \hat{f}(\xi_k)$ в формализме вторичного квантования соответствует оператор

$$\hat{F} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{f}(\xi) \hat{\psi}(\xi). \quad (\text{П.37})$$

П.39. Двухчастичному оператору $\hat{V}(n;\xi_1\dots\xi_n) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,k=1}^n \hat{v}(\xi_i, \xi_k)$ в формализме вторичного квантования соответствует оператор

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \cdot \int d\xi_1 d\xi_2 \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) \hat{\psi}^\dagger(\xi_2) \hat{v}(\xi_1, \xi_2) \hat{\psi}(\xi_2) \hat{\psi}(\xi_1). \quad (\text{П.38})$$

П.40. k -частичному оператору $\hat{\Gamma}(n;\xi_1\dots\xi_n) = \frac{1}{k!} \cdot \sum_{i_1,\dots,i_k=1}^n \hat{\gamma}(\xi_{i_1}, \dots, \xi_{i_k})$ в формализме вторичного квантования соответствует оператор

$$\hat{\Gamma} = \frac{1}{k!} \int d\xi_1\dots d\xi_k \hat{\psi}^\dagger(\xi_1)\dots\hat{\psi}^\dagger(\xi_k) \hat{\gamma}(\xi_1\dots\xi_k) \hat{\psi}(\xi_k)\dots\hat{\psi}(\xi_1). \quad (\text{П.39})$$

Подставляя в (П.39) выражения полевых операторов через операторы рождения и уничтожения, получим

$$\text{П.41. } \hat{\Gamma} = \frac{1}{k!} \cdot \sum_{\substack{i_1,\dots,i_k \\ j_1,\dots,j_k}} \langle i_1,\dots,i_k|\hat{\gamma}|j_1,\dots,j_k\rangle \cdot \hat{a}_{i_1}^\dagger \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \dots \hat{a}_{j_1} = \quad (\text{П.40})$$

$$= \left(\frac{1}{k!}\right)^2 \cdot \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k \\ j_1, \dots, j_k}} \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_1, \dots, j_k \rangle_A \cdot \hat{a}_{i_1}^\dagger \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \dots \hat{a}_{j_1}, \quad (\text{II.41})$$

где

$$\langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_1, \dots, j_k \rangle_A = \sum_{P \in S_k} (-1)^{[\hat{P}]} \cdot \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_{P_1}, \dots, j_{P_k} \rangle, \quad (\text{II.42})$$

$$\begin{aligned} & \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_1, \dots, j_k \rangle = \\ & = \int d\xi_1 \dots d\xi_k g_{i_1}(\xi_1) \dots g_{i_k}(\xi_k) \hat{\gamma}(\xi_1 \dots \xi_k) g_{j_1}(\xi_1) \dots g_{j_k}(\xi_k). \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

II.7. Формализм вторичного квантования на конечных наборах одночастичных состояний

Рассмотрим, как изменяются определения и свойства основных структурных единиц формализма при построении его на конечных наборах ортонормированных векторов одночастичных состояний $\{|\lambda_i\rangle\}_1^Q$

$$\hat{\psi}(\xi) = \sum_{i=1}^Q \langle \xi | \lambda_i \rangle \cdot \hat{a}_i, \quad \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \sum_{i=1}^Q \langle \lambda_i | \xi \rangle \cdot \hat{a}_i^\dagger, \quad \hat{P} = \sum_{i=1}^Q |\lambda_i\rangle \cdot \langle \lambda_i|. \quad (\text{II.44})$$

II.42. Соотношения коммутации имеют здесь вид

$$\left[\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}(\eta) \right]_+ = \left[\hat{\psi}^\dagger(\xi), \hat{\psi}^\dagger(\eta) \right]_+ = 0, \quad \left[\hat{\psi}(\xi), \hat{\psi}^\dagger(\eta) \right]_+ = \langle \xi | \hat{P} | \eta \rangle. \quad (\text{II.45})$$

II.43. Рассматривая $\langle \xi | \hat{P} | \eta \rangle$ как ядро интегрального оператора, показать, что в подпространстве $L(\{|\lambda_i\rangle\}_1^Q)$ оно действует как $\langle \xi | \eta \rangle = \delta(\xi - \eta)$, а в ортогональном дополнении к нему оно соответствует нулевому оператору.

Для оператора числа частиц справедливо то же выражение через полевые операторы, что и на полных наборах $\{|\lambda_i\rangle\}$:

$$\text{II.44. } \hat{N} = \int d\xi \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{\psi}(\xi). \quad (\text{II.46})$$

II.45. Используя формулу (II.12) разложения детерминанта по строке, получим те же выражения базисного вектора в пространстве чисел заполнения (нормированного ДС) через полевые операторы (а именно, (II.23) и (II.25), что и на полных наборах $\{|\lambda_i\rangle\}$.

Построим подпространство \mathcal{L} пространства \mathcal{H}_-^n векторов (волновых функций) состояний n фермионов как линейную оболочку всех тех базисных векторов \mathcal{H}_-^n , которые могут быть построены из одночастичных векторов системы $\{|\lambda_i\rangle\}_1^Q$ и зададим проектор $\hat{\mathcal{P}}$ на это подпространство.

II.46. Повторяя в подпространстве \mathcal{L} тот вывод выражения для операторов физических величин F в формализме вторичного квантования через выражения $\hat{F}(n; \xi_1, \dots, \xi_n)$ этих операторов в конфигурационном представлении (в базисе волновых функций, зависящих от пространственных координат и спина фермионов), который был выполнен в разделе II.6, показать, что в рассматриваемых матричных элементах оператору $\hat{F}(n; \xi_1, \dots, \xi_n)$ в формализме вторичного квантования соответствует оператор

$$\hat{F} = \frac{1}{n!} \int d\xi_1 \dots d\xi_n \hat{\psi}^\dagger(\xi_1) \dots \hat{\psi}^\dagger(\xi_n) \hat{F}(n; \xi_1, \dots, \xi_n) \hat{\psi}(\xi_n) \dots \hat{\psi}(\xi_1). \quad (\text{II.47})$$

П.47. В рамках подпространства \mathcal{L} оператор \hat{F} соответствует оператору $\hat{P} \cdot \hat{F}(n; \xi_1, \dots, \xi_n) \cdot \hat{P}$. В подпространстве \mathcal{L}^\perp , ортогональном дополнении к \mathcal{L} в \mathcal{H}^n , это соответствие утрачивается.

Всё дальнейшее рассмотрение, по умолчанию, будет проводиться в рамках \mathcal{L} . Верхний индекс \sim над операторами при этом мы, как правило, ставить не будем.

П.8. Приведение операторов к нормально-упорядоченной форме

Приближение, в рамках которого вектор состояния системы тождественных микрообъектов задаётся в простейшей форме: как перманент у бозонов или детерминант у фермионов – играет существенную роль во всей иерархии приближённых методов: как вариационных, так и методов теории возмущений (ТВ). Это приближение в названных методах рассматривается как стартовое. Язык и весь их формализм привязаны к этому стартовому вектору. Далее в тексте речь идёт о фермионах.

При заданном ДС $|\Phi_0\rangle$ все одночастичные векторы $\{|\lambda_i\rangle\}$ делятся на две подсистемы: векторы, у которых в $|\Phi_0\rangle$ $n_i = 1$ (их называют состояниями остова или дырочными (*hole*) состояниями), и векторы с $n_i = 0$ в $|\Phi_0\rangle$ (их называют состояниями частиц (*particle*)). В рассматриваемых приближениях вектор $|\Phi_0\rangle$ называют состоянием физического вакуума или вакуума Ферми. В нём все состояния, спин-орбитали, частиц не заняты и все дырочные спин-орбитали заняты. Другими словами, в $|\Phi_0\rangle$ нет ни частиц, ни дырок. Ниже в формулах, где будут фигурировать обозначения спин-орбиталей дырок и частиц, а также соответствующих им операторов рождения и уничтожения, для обозначения спин-орбиталей дырочных состояний будут использоваться индексы i, j, k, l , для обозначения спин-орбиталей частиц – индексы a, b, c, d , а там, где речь идёт о любой спин-орбитали – индексы r, s, t, u .

Оператор, записываемый в формализме вторичного квантования как линейная комбинация произведений операторов рождения и уничтожения с коэффициентами, называемыми амплитудами, приводится к нормальному порядку по отношению к вектору физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ перестановкой операторов рождения и уничтожения в их произведениях, в результате которой все операторы уничтожения спин-орбиталей частиц, a_p , и рождения спин-орбиталей дырок, a_h^\dagger , располагаются справа от операторов a_p^\dagger и a_h .

Нормально-упорядоченное произведение операторов рождения и уничтожения спин-орбиталей обращает в ноль вектор $|\Phi_0\rangle$. Выражения операторов физических величин (П.40), (П.41) и их произведений через нормально-упорядоченные произведения операторов рождения и уничтожения спин-орбиталей весьма удобны для систематизации и расчётов.

Чтобы указать на нормальную упорядоченность произведения операторов рождения и уничтожения спин-орбиталей, это произведение либо окружают фигурными скобками, либо окружают круглыми скобками, перед которыми ставят букву N . Если для приведения исходного произведения к нормальному порядку требуется переставить операторы рождения и уничтожения спин-орбиталей, то в нормально-упорядоченное произведение вводится фазовый множитель, определяемый чётностью данной перестановки. Например,

$$\{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{p'}\} = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{p'}; \{\hat{a}_p^\dagger \hat{a}_h\} = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_h = -\hat{a}_h \hat{a}_p^\dagger;$$

$$\{\hat{a}_h^\dagger \hat{a}_p\} = \hat{a}_h^\dagger \hat{a}_p = -\hat{a}_p \hat{a}_h^\dagger; \{\hat{a}_h^\dagger \hat{a}_{h'}\} = -\hat{a}_{h'} \hat{a}_h^\dagger.$$

В этой связи часто вводят операторы «квазичастиц» \hat{b} :

$$\hat{b}_p^\dagger = \hat{a}_p^\dagger; \hat{b}_p = \hat{a}_p; \hat{b}_h^\dagger = \hat{a}_h; \hat{b}_h = \hat{a}_h^\dagger. \quad (\text{II.48})$$

Нормально-упорядоченные произведения операторов рождения и уничтожения «квазичастиц» связаны с их исходными произведениями универсальными соотношениями

$$\text{II.48.} \quad \{\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_s^\dagger\} = \hat{b}_r^\dagger \hat{b}_s^\dagger; \{\hat{b}_r \hat{b}_s\} = \hat{b}_r \hat{b}_s; \{\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_s\} = \hat{b}_r^\dagger \hat{b}_s; \{\hat{b}_r \hat{b}_s^\dagger\} = -\hat{b}_s^\dagger \hat{b}_r. \quad (\text{II.49})$$

Разность между обычным и нормально-упорядоченным произведениями операторов рождения или уничтожения \hat{x} и \hat{y} называется *свёрткой* этих операторов. Свёртку

операторов изображают, рисуя либо «шляпку» над ними, $\overline{\hat{x} \hat{y}}$, либо жирные точки как их

верхние индексы, $\hat{x}^\bullet \hat{y}^\bullet$. Определение свёртки в этих обозначениях запишется в виде

$$\overline{\hat{x} \hat{y}} = \hat{x} \hat{y} - \{\hat{x} \hat{y}\}, \text{ либо } \hat{x}^\bullet \hat{y}^\bullet = \hat{x} \hat{y} - \{\hat{x} \hat{y}\}.$$

$$\text{II.49.} \quad \overline{\hat{b}_r \hat{b}_s} = \overline{\hat{b}_r^\dagger \hat{b}_s^\dagger} = \overline{\hat{b}_r \hat{b}_s} = 0; \overline{\hat{b}_r \hat{b}_s^\dagger} = \delta_{rs}. \quad (\text{II.50})$$

Для обозначения серии свёрток между операторами сложной структуры рисуют либо пирамиду «шляпок», либо одинаковое число точек в позиции верхних индексов у двух операторов, свёртку между которыми изображают.

Нерелятивистский электронный гамильтониан \hat{H} атомной или молекулярной системы можно записать как $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2$, где \hat{H}_1 в конфигурационном представлении — одноэлектронный оператор, сумма операторов кинетической энергии и потенциальной энергии электронов в кулоновском поле ядер, $\hat{H}_1 = \sum_{s=1}^n \hat{h}(x_s)$, а \hat{H}_2 в конфигурационном представлении — двухэлектронный оператор потенциальной энергии межэлектронного взаимодействия, $\hat{H}_2 = \frac{1}{2} \cdot \sum_{s,t=1}^n \hat{r}_{st}^{-1}$. Выразим \hat{H}_1 и \hat{H}_2 через операторы в нормально-упорядоченной форме.

$$\text{II.50.} \quad \hat{H}_1 = \sum_{r,s} \langle r | \hat{h} | s \rangle \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s = \sum_i \langle i | \hat{h} | i \rangle + \sum_{r,s} \langle r | \hat{h} | s \rangle \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s\}. \quad (\text{II.51})$$

$$\text{II.51.} \quad \hat{H}_2 = \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} \langle rs | \hat{r}_{12}^{-1} | tu \rangle \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \hat{a}_t = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j} (\langle ij | \hat{r}_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ij | \hat{r}_{12}^{-1} | ji \rangle) + \\ + \sum_{i,r,s} (\langle ri | \hat{r}_{12}^{-1} | si \rangle - \langle ri | \hat{r}_{12}^{-1} | is \rangle) \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s\} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} \langle rs | \hat{r}_{12}^{-1} | tu \rangle \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \hat{a}_t\}. \quad (\text{II.52})$$

$$\text{II.52.} \quad \hat{H} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{r,s} f_{rs} \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s\} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_u\} = \quad (\text{II.53})$$

$$= E_0 + \hat{f}_N + \hat{V}_N = E_0 + \hat{H}_N, \quad (\text{II.54})$$

где

$$\langle r | \hat{f} | s \rangle = \langle r | \hat{h} | s \rangle + \sum_i (\langle ri | \hat{r}_{12}^{-1} | si \rangle - \langle ri | \hat{r}_{12}^{-1} | is \rangle) - \quad (\text{II.55})$$

матричные элементы оператора Фока; $V_{rstu} = \langle rs | \hat{r}_{12}^{-1} | tu \rangle$.

Систематизация процедуры выражения произведений операторов и их матричных элементов через произведения и матричные элементы нормально-упорядоченных операторов осуществляется на основе *теоремы Вика*.

II.53. Теорема Вика. Если \hat{A} – произведение операторов рождения и уничтожения, то $\hat{A} = \{\hat{A}\} + \left\{ \overline{\hat{A}} \right\}$, где $\{\hat{A}\}$ представляет нормальную форму \hat{A} , а $\left\{ \overline{\hat{A}} \right\}$ – сумму нормально упорядоченных произведений операторов, полученных всевозможными однократными, двукратными и т. д. свёртками внутри \hat{A} . Фаза первого слагаемого, $\{\hat{A}\}$, определяется чётностью перестановки, необходимой для приведения исходного произведения операторов к нормальной форме. Фаза каждого слагаемого в сумме операторов $\left\{ \overline{\hat{A}} \right\}$ определяется суммарной чётностью перестановок, необходимых для приведения свёртываемых операторов в соседство друг с другом и для приведения оставшихся операторов к нормальной форме. Доказательство теоремы Вика представлено в Приложении II.1

В качестве иллюстрации приведём пример:

$$\begin{aligned} \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger &= \{\hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger\} + \left\{ \overline{\hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger} \right\} + \left\{ \overline{\hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger} \right\} + \left\{ \hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \overline{\hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger} \right\} + \\ &+ \left\{ \overline{\hat{b}_i \hat{b}_j^\dagger \overline{\hat{b}_k \hat{b}_l^\dagger}} \right\} = -\hat{b}_j^\dagger \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_i \hat{b}_k - \delta_{ij} \cdot \hat{b}_l^\dagger \hat{b}_k + \delta_{il} \cdot \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_k - \delta_{kl} \cdot \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i + \delta_{ij} \cdot \delta_{kl}. \end{aligned}$$

Здесь указаны только не равные нулю свёртки (II.8.3) между операторами \hat{b} и \hat{b}^\dagger , когда оператор \hat{b} в них расположен слева от оператора \hat{b}^\dagger .

Теорема Вика может быть использована для решения задачи **II.51**.

II.54. Теорема Вика для произведений нормально-упорядоченных операторов.

Если \hat{A} и \hat{B} – нормально-упорядоченные произведения операторов рождения и уничтожения, то из теоремы Вика, **II.53**, следует, что

$$\hat{A}\hat{B} = \{\hat{A}\hat{B}\} + \left\{ \overline{\hat{A}\hat{B}} \right\}, \quad (\text{II.56})$$

где последнее слагаемое представляет сумму нормально-упорядоченных произведений операторов со всеми возможными свёртками между операторами из \hat{A} , с одной стороны, и из \hat{B} – с другой. Ввиду того, что \hat{A} и \hat{B} – нормально-упорядоченные произведения операторов, здесь нет ненулевых свёрток внутри \hat{A} и \hat{B} .

С помощью теоремы Вика запись произведений операторов и матричных элементов от них облегчается, но соответствующие формулы зачастую громоздки, и их систематизация и анализ требуют применения дополнительных инструментов.

II.9. Графическое представление операторов в нормально-упорядоченной форме

Существенную помощь в систематизации выражений нормально-упорядоченных произведений операторов и их матричных элементов, а также алгоритмизации расчётов этих выражений оказывает язык графических представлений операторов и их матричных элементов, называемых *диаграммами*.

Начнём описание диаграммного языка с *диаграмм Голдстоуна* для операторов. Каждому оператору рождения или уничтожения спин-орбиталей на диаграмме, соответствующей оператору \hat{F}_N , представляющему собой линейную комбинацию нормально-упорядоченных произведений этих операторов, сопоставляется *вертикальная линия со стрелкой*. Для операторов спин-орбиталей *частиц* стрелка направлена *вверх*, для операторов спин-орбиталей *дырочных состояний* стрелка направлена *вниз*. Амплитудам (коэффициентам) при произведениях операторов на диаграмме соответствуют *вертексы*, то есть либо точки, соединённые горизонтальной пунктирной (или волнистой) линией, называемой *амплитудной линией* (вертекс k -частичного, в конфигурационном представлении, оператора содержит в этом случае k точек; j -тый вертекс слева соответствует при этом j -той частице в выражении амплитуды), либо, если это более удобно и информативно, – круги, эллипсы, прямоугольники, «ящички», внутри которых может быть размещена информация об изображаемом операторе. Операторная линия, соответствующая оператору рождения спин-орбитали частицы или дырки, направлена от вертекса, операторная линия, соответствующая оператору уничтожения спин-орбитали, направлена к вертексу. Таким образом, операторные линии, соответствующие рождению квазичастиц, расположены над вертексом, а операторные линии, соответствующие уничтожению квазичастиц, – под вертексом оператора.

Если операторная линия на диаграмме отображает один оператор рождения или уничтожения, сбоку от неё пишут индекс соответствующей спин-орбитали. Если проводится суммирование по индексам спин-орбиталей данного типа (частиц или дырок), индексы спин-орбиталей возле соответствующих линий не пишут.

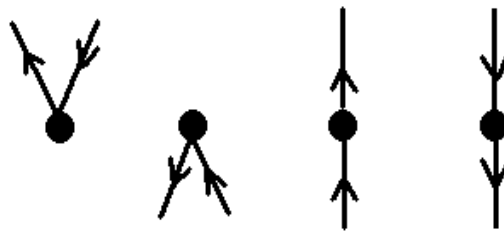


Рис.1. Диаграммное представление отдельных компонентов выражения оператора Фока \hat{f}_N (II.53) ÷ (II.55)

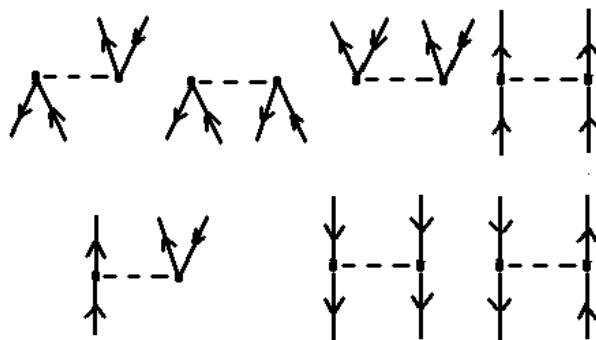


Рис 2. Диаграммное представление отдельных компонентов выражения оператора \hat{V}_N (II.53) ÷ (II.54).

Как видно из выражения (II.40) матричных элементов k -частичного оператора, эти матричные элементы инвариантны относительно $k!$ перестановок номеров частиц под интегралом, соответственно – перестановок пар индексов спин-орбиталей матричного элемента. Указанным перестановкам в матричных элементах соответствуют перестановки вертексов на амплитудных линиях. Диаграммы, которые получаются при указанных перестановках, рассматриваются как эквивалентные. Эквивалентным диаграммам соответствуют одинаковые аналитические выражения. Поэтому из всего набора эквивалентных диаграмм рисуют лишь одну, и ей сопоставляют сумму аналитических выражений, соответствующих всем эквивалентным диаграммам.

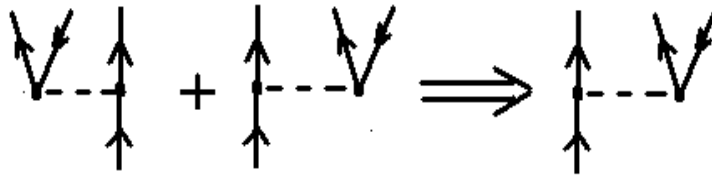
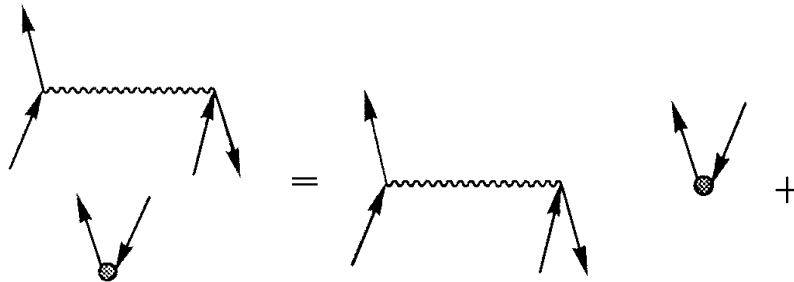


Рис. 3. Рассматривается только одна из этих двух диаграмм, переходящих друг в друга при перестановке вертексов на амплитудной линии.

II.55. Нарисовать неэквивалентные диаграммы Голдстоуна, соответствующие операторам \hat{f}_N и \hat{V}_N , (II.53) ÷ (II.55).

Теорема Вика для произведений нормально-упорядоченных операторов имеет диаграммную интерпретацию. Диаграмму оператора \hat{A} размещают над диаграммой оператора \hat{B} . Каждому слагаемому в правой части (II.56) сопоставляется диаграмма. Из (II.49) следует, что в выражении (II.56) отличны от нуля только свёртки между операторами \hat{b} из \hat{A} и операторами \hat{b}^\dagger из \hat{B} .

II.54. В графическом представлении теоремы Вика правой части (II.56) соответствует набор диаграмм, получаемых соединением нуля, одной, двух ... линий на «дне» диаграммы \hat{A} с линиями на «верхушке» диаграммы \hat{B} всеми возможными способами так, чтобы направление стрелок изменялось непрерывно. Свёртка, следовательно, представлена направленной линией, соединяющей два вертекса. Эта линия называется *внутренней* линией. Продолжая этот процесс, получают диаграммы для произведения произвольного числа нормально-упорядоченных операторов.



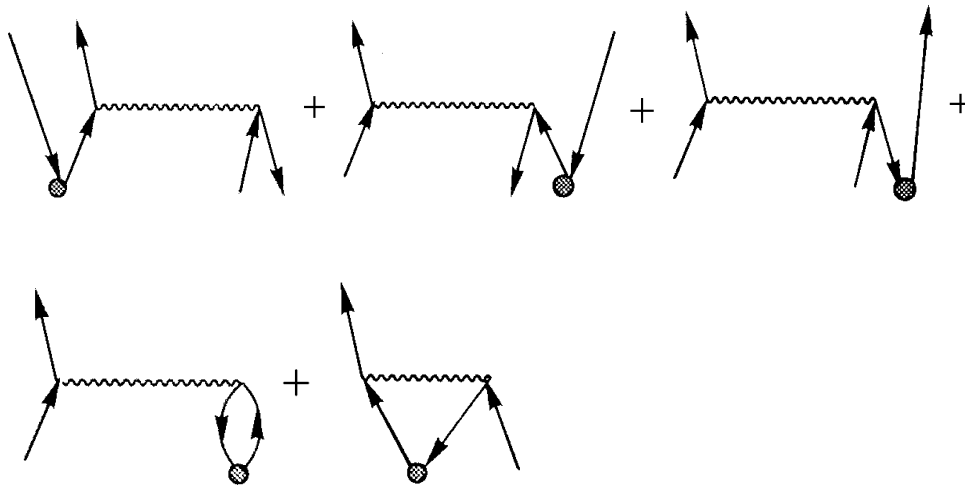


Рис 4. Пример диаграммного представления теоремы Вика.

Алгебраические выражения, соответствующие описанным диаграммам, получают с помощью правил Голдстоуна. Эти правила, которые приведены ниже, применимы только к операторам, сохраняющим число частиц.

1). С набором внешних или свободных линий связана последовательность пар операторов рождения и уничтожения: $\{\hat{a}_r^\dagger \cdot \hat{a}_i\} \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u\} \dots$ Каждой такой паре соответствует свободная линия, которая входит в вертекс диаграммы как линия уничтожения спин-орбитали, проходит по внутренним линиям через последовательность вертексов диаграммы и выходит из диаграммы как линия рождения спин-орбитали. Место, которое занимает данная пара в произведении операторов, не имеет значения, потому что пары операторов коммутируют внутри нормально-упорядоченного произведения операторов.

2). С амплитудными линиями/«ящичками» связаны произведения матричных элементов.

3). По внутренним линиям спин-орбиталей проводится суммирование.

4). По внешним (свободным) линиям операторов рождения и уничтожения проводится суммирование.

5). С произведением матричных элементов связан фазовый множитель $(-1)^{h+l}$, где h – число внутренних дырочных линий (число свёрток дырочных спин-орбиталей), а l – число циклов на диаграмме. Фазовый множитель возникает из-за перестановок, необходимых для того, чтобы привести спин-орбитали, между которыми выполняется свёртка, в соседние положения, а также для того, чтобы привести остальные спин-орбитали в расположение, описанное в п. 1.

Доказательство правила определения фазового множителя приведено в Приложении II.2.

6). Для произведения матричных элементов вводится *весовой множитель*, который отражает результат суммирования выражений, соответствующих эквивалентным диаграммам, переходящим друг в друга при перестановке вертексов на одной и той же амплитудной линии (или «ящичке»). Этим диаграммам соответствуют одинаковые операторные выражения, поэтому рисуют только одну из этих эквивалентных диаграмм и приписывают ей весовой множитель, отражающий результат суммирования выражений, соответствующих всем эквивалентным диаграммам.

II.56. Если для данной диаграммы существует группа автоморфизмов G , то есть группа операций перестановок вертексов на её амплитудных линиях, относительно которых

диаграмма инвариантна, то весовой множитель при произведении матричных элементов равен $1/|G|$, где $|G|$ – порядок этой группы автоморфизмов.

Доказательство правила определения весового множителя приведено в Приложении П.3.

П.57. Определите весовые множители для диаграмм, представленных на Рис. 2.

Наряду с диаграммами Голдстоуна, часто используют диаграммы Гугенгольца-Брандова. Диаграммы Гугенгольца могут быть получены из диаграмм Голдстоуна стягиванием каждой из их амплитудных линий в точку (кружок). Вертексам диаграмм Гугенгольца соответствуют антисимметризованные матричные элементы операторов (П.38). На рис. 5 сопоставлены вертексы диаграмм Голдстоуна и Гугенгольца.

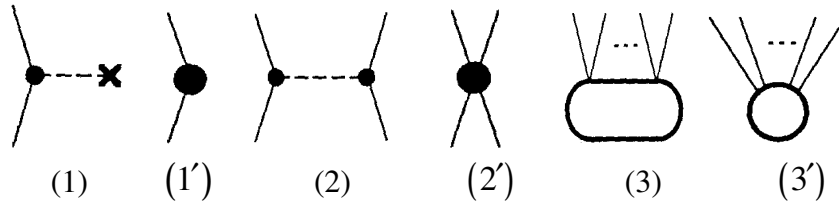


Рис. 5. Вертексы диаграмм Голдстоуна ($1 \div 3$) и Гугенгольца ($1' \div 3'$) с неориентированными линиями, представляющие одночастичные ($1, 1'$) и двухчастичные ($2, 2'$) слагаемые гамильтониана (П.35) (эти вертексы называют вертексами взаимодействия) и вертексы k -частичного оператора возбуждения (нормально-упорядоченная форма операторов (П.37), (П.38) для операторов рождения квазичастиц), называемые вертексами возбуждения (такие же вертексы ниже будут использованы для k -частичных кластерных операторов).

Весовой множитель, соответствующий диаграмме Гугенгольца, также равен $1/|G|$, где $|G|$ – порядок группы автоморфизмов этой диаграммы. Весовой множитель равен здесь $1/(2^k)$, где k – число пар эквивалентных линий на диаграмме. Линии эквивалентны, если они имеют одинаковое направление (частицы или дырки) и либо соединяют одни и те же вертексы, либо представляют собой внешние линии, связанные с одним и тем же вертексом.

Диаграмма Гугенгольца не может быть использована для выписывания матричных элементов k -частичных операторов и для определения знакового множителя. Для этих целей для каждой диаграммы Гугенгольца рисуют диаграмму Брандова, правила конструирования которой совпадают с правилами конструирования диаграмм Голдстоуна. Но, в отличие от диаграммы Голдстоуна, диаграмме Брандова соответствуют операторные выражения с антисимметризованными матричными элементами. В соответствие данной диаграмме Гугенгольца можно привести несколько диаграмм Брандова. Выбирают любую из них, ибо все они порождают одно и то же операторное выражение.

Диаграммы Гугенгольца имеют существенные преимущества перед диаграммами Голдстоуна: их гораздо меньше, среди них нет эквивалентных, проще определяется соответствующий им весовой множитель. Число диаграмм Гугенгольца дополнительно сокращается, если на операторных линиях не рисовать стрелки. Такие диаграммы называют *скелетными*, с них обычно начинают вырисовывать набор всех диаграмм.

Пример диаграмм Голдстоуна и Гугенгольца, соответствующих среднему значению произведения двух операторов, приведен на Рис. 6.

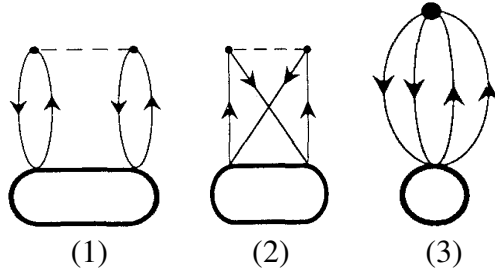


Рис. 6. Диаграммы Голдстоуна (1,2) и Гугенгольца (3), представляющие среднее значение $\Delta E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_N \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle$, где \hat{T}_2 – двухчастичный оператор возбуждения.

П.58. Выписать выражение $\Delta E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_N \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle$ с помощью диаграмм Голдстоуна и Гугенгольца. Записываем решение этой задачи.

Среднему значению произведений операторов на векторе $|\Phi_0\rangle$ соответствуют диаграммы Голдстоуна и Гугенгольца, не содержащие открытых операторных линий. Две диаграммы Голдстоуна на Рис.6 отображают все способы двукратного «свёртывания» операторов \hat{H}_N и \hat{T}_2 на диаграммах этого типа. Диаграммы оператора \hat{H}_N (П.54) содержат линии операторов рождения и уничтожения квазичастиц, а диаграммы \hat{T}_2 – только линии операторов рождения квазичастиц. Выпишем аналитические выражения, соответствующие диаграммам (1) и (2). Начнём с диаграммы (1). Соответствующий ей фазовый множитель равен +1, а порядок группы автоморфизмов равен 2. Аналитическое выражение, соответствующее диаграмме (1), имеет вид $\frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ij \rangle \cdot \langle ij | ab \rangle$. Сокращённое обозначение $\langle ij | ab \rangle$ здесь и ниже

вводится для матричных элементов оператора \hat{r}_{12}^{-1} (здесь для матричного элемента $\langle ij | \hat{r}_{12}^{-1} | ab \rangle$). А обозначение t_2 введено для двухчастичного оператора, на основе которого построено выражение оператора \hat{T}_2 в нормально-упорядоченной форме. Фазовый множитель для диаграммы (2) равен (-1), а порядок группы автоморфизмов для неё равен 2. Аналитическое выражение, соответствующее диаграмме (2), имеет вид $-\frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ji \rangle \cdot \langle ij | ab \rangle = -\frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ji \rangle \cdot \langle ji | ba \rangle = -\frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ij \rangle \cdot \langle ij | ba \rangle$.

Просуммировав выражения, соответствующие диаграммам (1) и (2), получим итоговое выражение для матричного элемента ΔE : $\Delta E = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ij \rangle \cdot (\langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle)$.

Рассмотрим диаграмму Гугенгольца (3). На ней изображены две пары эквивалентных внутренних линий. По приведенному выше правилу и в соответствии с правилом, приведенным в Приложении П.3, весовой множитель при диаграмме (3) равен $\frac{1}{4}$. Для построения выражения ΔE выберем диаграмму Брандова, имеющую тот же вид, что и диаграмма Голдстоуна (1), но будем помнить о способе записи выражений матричных элементов для этих диаграмм: $\Delta E = \frac{1}{4} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab | t_2 | ij \rangle_A \cdot \langle ij | ab \rangle_A =$
 $= \frac{1}{4} \cdot \sum_{i,j,a,b} (\langle ab | t_2 | ij \rangle - \langle ab | t_2 | ji \rangle) \cdot (\langle ij | ab \rangle - \langle ij | ba \rangle) =$

$$= \frac{1}{4} \cdot \sum_{i,j,a,b} (\langle ab|t_2|ij\rangle \cdot \langle ij|ab\rangle + \langle ab|t_2|ji\rangle \cdot \langle ij|ba\rangle) - \frac{1}{4} \cdot \sum_{i,j,a,b} (\langle ab|t_2|ij\rangle \cdot \langle ij|ba\rangle + \langle ab|t_2|ji\rangle \cdot \langle ij|ab\rangle) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} \langle ab|t_2|ij\rangle \cdot (\langle ij|ab\rangle - \langle ij|ba\rangle). \text{ Как видим, два метода построения диаграмм и}$$

соответствующих им аналитических выражений приводят к одинаковому результату.

П.59. Постройте диаграммы Гугенгольца-Брандова и выпишите аналитические выражения для матричных элементов между ДС, отличающимися одной и двумя спин-орбиталями. Докажите теорему Бриллюена, согласно которой матричный элемент $\langle \Phi_0 | \hat{H} \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_h | \Phi_0 \rangle$ для \hat{H} и Φ_0 , построенных в базисе канонических хартри-фоковских спин-орбиталей, равен нулю.

П.60. Определить изменение энергии состояния, которому соответствует однодетерминантная волновая функция, при замещении одной дырочной спин-орбитали на спин-орбиталь частицы.

Для диаграмм вводится классификация, связанная с их топологией. Диаграмма, не содержащая свободных линий, называется *закрытой* (*closed*) или *полностью свёрнутой* (*fully contracted*). Она соответствует константе. Другие диаграммы, содержащие свободные линии, называют *открытыми* (*open*). Оператор, которому соответствует диаграмма, содержащая операторные линии, расположенные ниже амплитудной линии («ящика»), т.е. линии, соответствующие операторам уничтожения квазичастиц, обращает в нуль кет-вектор вакуумного состояния. Аналогично, оператор, которому соответствует диаграмма, содержащая операторные линии, расположенные выше амплитудной линии («ящика»), обращает в нуль бра-вектор вакуумного состояния.

В этом контексте вводится классификация для диаграмм, которые закрыты снизу и открыты сверху. Диаграмма называется *связанной* (*connected*), если все её вертексы связаны друг с другом или операторными линиями (это могут быть и линии свёртки), или амплитудными линиями («ящиками»). В противном случае их называют *несвязанными* (*disconnected*). Связанная диаграмма состоит из одной связанной системы линий и вертексов, несвязанная диаграмма состоит из нескольких таких подсистем, называемых *поддиаграммами*. Несвязанная диаграмма, содержащая закрытую поддиаграмму, называется *непривязанной* (*unlinked*), в противном случае она называется *привязанной* (*linked*). Связанные диаграммы – всегда привязанные. Только открытые несвязанные диаграммы могут быть привязанными или непривязанными. Примеры диаграмм различных типов приведены ниже.

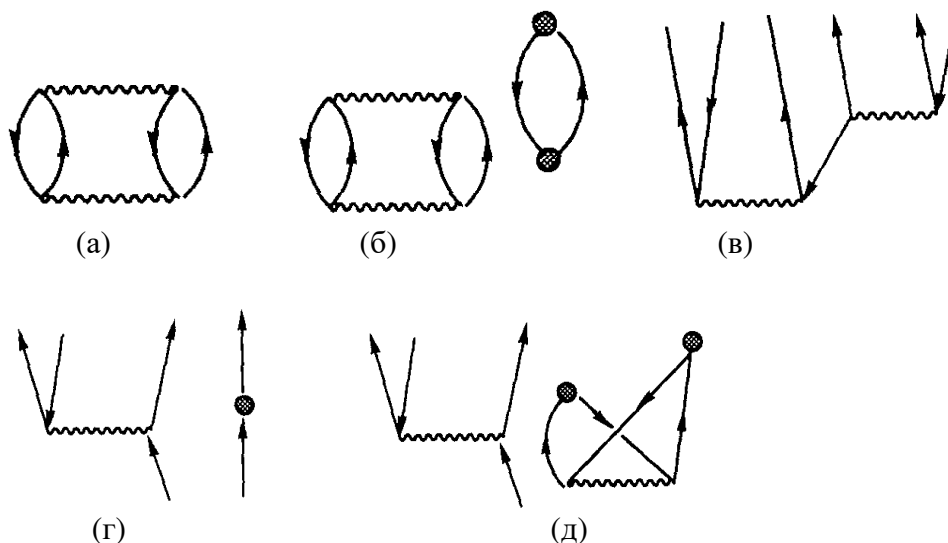


Рис. 7. Примеры диаграмм Голдстоуна различных топологических типов:

- а. закрытая; связанная / привязанная;
- б. закрытая; несвязанная / непривязанная;
- в. открытая; связанная / привязанная;
- г. открытая; несвязанная / привязанная;
- д. открытая; несвязанная / непривязанная.

Различные методы представления (получения) собственной функции и соответствующего собственного значения электронного гамильтониана \hat{H} (прежде всего – для основного состояния \hat{H}), а также их аппроксимации построены, исходя из стартовой волновой функции, имеющей вид отдельного ДС или проекции этого ДС на подпространство, соответствующее определённому набору собственных значений операторов, коммутирующих с \hat{H} (такая проекция называется конфигурационной функцией состояния, КФС). Речь идёт о соответствующих версиях метода конфигурационного взаимодействия, теории возмущений и метода связанных кластеров.

Наша задача в данном разделе состоит в том, чтобы получить информацию о структуре разложения точной собственной функции \hat{H} по базису ДС для таких электронных состояний, в разложении волновой функции которых по базисному набору ортонормированных ДС (КФС) доминирует один ДС (одна КФС). Эта информация позволяет выделять и сгруппировывать фрагменты разложения, на основе которых могут быть построены эффективные аппроксимации искомым волновой функции и собственного значения.

II.10. Приложение II.1. Доказательство теоремы Вика.

Теорема Вика. Если \hat{A} – произведение операторов рождения и уничтожения, то

$$\hat{A} = \{\hat{A}\} + \left\{ \hat{A} \right\},$$

где $\{\hat{A}\}$ представляет нормальную форму \hat{A} , а $\left\{ \hat{A} \right\}$ – сумму

нормально упорядоченных произведений операторов, полученных всевозможными однократными, двукратными и т. д. свёртками внутри \hat{A} . Фаза первого слагаемого, $\{\hat{A}\}$, определяется чётностью перестановки, необходимой для приведения исходного произведения опера-

торов к нормальной форме. Фаза каждого слагаемого в сумме операторов $\left\{ \hat{A} \right\}$

определяется суммарной чётностью перестановок, необходимых для приведения свёртываемых операторов в соседство друг с другом и для приведения оставшихся операторов к нормальной форме.

Предположим, что теорема верна для оператора \hat{A} , представляющего собой произведение N операторов рождения или уничтожения квазичастиц $(\hat{x}_1, \dots, \hat{x}_N)$,

$\hat{A} = \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N$, то есть он может быть представлен как

$$\hat{A} = \{\hat{A}\} + \{\hat{A}^*\}. \quad (\text{II.10.1.1})$$

Покажем, что в таком случае теорема верна и для оператора \hat{B} :

$$\hat{B} = \{\hat{B}\} + \{\hat{B}^*\}, \quad - \quad (\text{II.10.1.2})$$

где $\hat{B} = \hat{A} \hat{x}_{N+1} = \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N \hat{x}_{N+1}$, \hat{x}_{N+1} – оператор рождения или уничтожения квазичастицы. Тогда теорема будет доказана по индукции (ведь при $N=2$ она верна по определению свёртки).

Слагаемое $\{\hat{A}^\bullet\}$ в (П.П.1.1) – сумма нормально-упорядоченных произведений операторов с одно-, двух-... кратными свёртками внутри \hat{A} , или, более явно,

$$\begin{aligned} \{\hat{A}^\bullet\} = & \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \dots + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \hat{x}_4^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \\ & + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \hat{x}_4^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \hat{x}_4^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \dots + \{\hat{x}_1^\bullet \hat{x}_2^\bullet \hat{x}_3^\bullet \hat{x}_4^\bullet \hat{x}_5^\bullet \hat{x}_6^\bullet \dots \hat{x}_N^\bullet\} + \dots \end{aligned} \quad (\text{П.П.1.3})$$

Из предположения (П.П.1.1) и определения \hat{B} следует равенство

$$\hat{B} = \hat{A} \hat{x}_{N+1} = \{\hat{A}\} \hat{x}_{N+1} + \{\hat{A}^\bullet\} \hat{x}_{N+1}. \quad (\text{П.П.1.4})$$

Рассмотрим отдельно два случая: в первом \hat{x}_{N+1} – оператор уничтожения, а во втором – оператор рождения квазичастицы. Если \hat{x}_{N+1} – оператор уничтожения квазичастицы, $\hat{x}_{N+1} = \hat{b}$, он должен быть размещён справа в нормально-упорядоченном произведении операторов. Поэтому $\{\hat{A}\} \hat{b} = \{\hat{A} \hat{b}\}$; $\{\hat{A}^\bullet\} \hat{b} = \{\hat{A}^\bullet \hat{b}\}$. Согласно (П.50), все свёртки с участием оператора \hat{b} в этих произведениях равны нулю, когда оператор \hat{b} размещён справа, и таким образом, второе выражение представляет собой сумму всех свёрнутых произведений операторов для оператора $\hat{B} = \{\hat{A}\} \hat{b}$, и утверждение (П.П.1.2) в этом случае доказано.

Если \hat{x}_{N+1} – оператор рождения квазичастицы, $\hat{x}_{N+1} = \hat{b}^\dagger$, его нужно сдвинуть налево при преобразовании выражения оператора $\hat{A} \hat{b}^\dagger$ к нормально-упорядоченной форме. Из (П.7.2) и соотношений антикоммутиации следует, что $\hat{x}^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet} = \hat{x} \hat{b}^\dagger + \hat{b}^\dagger \hat{x}$, где \hat{x} – оператор рождения или уничтожения квазичастицы. Поэтому

$$\hat{x}_1 \dots \hat{x}_N \hat{b}^\dagger = -\hat{x}_1 \dots \hat{x}_N \hat{b}^\dagger \hat{x}_N + \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet}; \quad (\text{П.П.1.5})$$

$$\hat{x}_1 \dots \hat{x}_{N-1} \hat{b}^\dagger \hat{x}_N = -\hat{x}_1 \dots \hat{b}^\dagger \hat{x}_{N-1} \hat{x}_N + \hat{x}_1 \dots \hat{x}_{N-1}^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet} \hat{x}_N. \quad (\text{П.П.1.6})$$

Последнее слагаемое в правой части равенства (П.П.1.6) можно переписать как $-\hat{x}_1 \dots \hat{x}_{N-1} \hat{x}_N \hat{b}^{\dagger\bullet}$. Продолжая этот процесс, приходим к следующему равенству:

$$\hat{x}_1 \dots \hat{x}_N \hat{b}^\dagger = (-1)^N \cdot \hat{b}^\dagger \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N + \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N \hat{b}^{\dagger\bullet} + \hat{x}_1 \hat{x}_2^\bullet \dots \hat{x}_N \hat{b}^{\dagger\bullet} + \hat{x}_1 \dots \hat{x}_N^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet}. \text{ Без потери общности}$$

мы можем считать, что $\hat{x}_1 \dots \hat{x}_N$ – нормально-упорядоченная форма \hat{A} . Тогда получим следующее равенство:

$$\{\hat{A}\} \hat{b}^\dagger = (-1)^N \cdot \hat{b}^\dagger \{\hat{A}\} + \{\hat{A}^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet}\}, - \quad (\text{П.П.1.7})$$

где последнее слагаемое представляет собой сумму нормально-упорядоченных произведений операторов со свёртками между оператором \hat{b}^\dagger и операторами из \hat{A} . Ввиду того, что оператор \hat{b}^\dagger рождения квазичастицы расположен слева в первом слагаемом правой части равенства (П.П.1.7), его можно записать там внутри фигурных скобок. А перемещение оператора \hat{b}^\dagger вправо внутри произведения в этих фигурных скобках лишь порождает фазовый множитель, зависящий от чётности выполняемой перестановки. Поэтому запись произведения $\hat{b}^\dagger \{\hat{A}\}$ в (П.П.1.7) можно преобразовать к следующему виду:

$$\hat{b}^\dagger \{\hat{A}\} = \{\hat{b}^\dagger \hat{A}\} = (-1)^N \cdot \{\hat{A} \hat{b}^\dagger\}. \quad (\text{П.П.1.8})$$

Используя равенство (П.П.1.8), равенство (П.П.1.7) можно переписать как

$$\{\hat{A}\} \hat{b}^\dagger = \{\hat{A} \hat{b}^\dagger\} + \{\hat{A}^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet}\}. \quad (\text{П.П.1.9})$$

Таким же образом можно показать, что произведение $\{\hat{A}^\bullet\} \hat{b}^\dagger$ может быть представлено в виде

$$\{\hat{A}^\bullet\} \hat{b}^\dagger = \{\hat{A}^\bullet \hat{b}^\dagger\} + \left\{ (\hat{A}^\bullet)^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet\bullet} \right\}, \quad (\text{П.П.1.10})$$

где второе слагаемое представляет собой сумму всех нормально-упорядоченных произведений операторов со свёртками между оператором \hat{b}^\dagger и несвёрнутыми операторами из произведений операторов в выражении \hat{A}^\bullet . Комбинируя равенство (П.П.1.4) с равенствами (П.П.1.9) и (П.П.1.10), получим следующий результат:

$$\hat{A} \hat{b}^\dagger = \{\hat{A} \hat{b}^\dagger\} + \{\hat{A}^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet}\} + \{\hat{A}^\bullet \hat{b}^\dagger\} + \left\{ (\hat{A}^\bullet)^\bullet \hat{b}^{\dagger\bullet\bullet} \right\}. \quad (\text{П.П.1.11})$$

Последние три слагаемых в правой части равенства (П.П.1.11) представляют собой сумму всех нормально-упорядоченных произведений операторов с одно-, двух-... кратными свёртками внутри оператора $\hat{B} = \hat{A} \hat{b}^\dagger$, что доказывает утверждение (П.П.1.2) также в случае, когда \hat{x}_{N+1} – оператор рождения квазичастицы.

П.11. Приложение П.2. Доказательство правила определения фазового множителя для диаграмм Голдстоуна

Правило 5). С произведением матричных элементов связан фазовый множитель $(-1)^{h+l}$, где h – число внутренних *дырочных* линий (число свёрток дырочных спин-орбиталей), а l – число циклов на диаграмме. Фазовый множитель возникает из-за перестановок, необходимых для того, чтобы привести спин-орбитали, между которыми выполняется свёртка, в соседние положения, а также для того, чтобы привести остальные спин-орбитали в расположение, описанное в п. 1.

Доказательство.

Рассмотрим произведение $\hat{A} \hat{B}$ двух операторов, записанных в нормально-упорядоченной форме:

$$\hat{A} = \{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \quad \hat{B} = \{\hat{a}'_1 \hat{a}'_1 \hat{a}'_2 \hat{a}'_2 \dots\}. \quad (\text{П.П.2.1})$$

Произведём разложение этого произведения по теореме Вика **П.54** и определим фазовые множители у компонентов разложения, которым соответствуют неэквивалентные диаграммы со свёртками. В каждом компоненте, или для каждой системы свёрток, идентифицирующей его, выполним перестановки в исходном произведении операторов, приводящие к их расположению, позволяющему выполнить эти свёртки и расположить операторы в каноническом порядке в соответствии с правилом Голдстоуна 1). Результирующая чётность этих перестановок определит фазовый множитель при рассматриваемом компоненте разложения.

Иллюстрируем описанный порядок действий для произведения $\hat{A} \hat{B}$ на примерах простейших свёрток. Будем иметь в виду, что для произведения операторов $\hat{a}_i \hat{a}_j^\dagger$ свёртка $\hat{a}_i^\bullet \hat{a}_j^{\dagger\bullet}$ может быть отлична от нуля, если это – произведение операторов частиц, а для произведения операторов $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j$ свёртка $\hat{a}_i^{\dagger\bullet} \hat{a}_j^\bullet$ может быть отлична от нуля, если это – произведение операторов дырок. В приведенных ниже примерах мы будем предполагать,

что указанные свёртки действительно отличны от нуля, то есть, что совпадают одночастичные векторы состояний, которым сопоставлены «свёртываемые» операторы. Рассмотрим сначала компонент разложения, диаграмма которого содержит однократную свёртку оператора уничтожения из оператора \hat{A} и оператора рождения из оператора \hat{B} , например, свёртку

$$\{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \quad (\text{П.П.2.2})$$

которая, как следует из упомянутого выше условия, может быть отлична от нуля для операторов частиц. Подготовим операторы к выполнению указанной свёртки, осуществив перестановку пары операторов $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2$ в положение, соседнее справа от оператора \hat{a}_1 . Для этого нам будет нужно совершить чётное число транспозиций. Поэтому фазовый множитель для свёртки двух операторов частиц равен +1. После выполнения этой свёртки паре вертексов на диаграмме, которым соответствовали в операторах \hat{A} и \hat{B} до свёртки пары операторов $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1$ и $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2$, будет соответствовать пара операторов $\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2$. Рассмотрим теперь свёртку оператора рождения в операторе \hat{A} и оператора уничтожения в операторе \hat{B} , например, свёртку

$$\{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \quad (\text{П.П.2.3})$$

в которой связаны между собой два оператора дырок. Осуществим такую же перестановку пары операторов $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2$ в положение, соседнее справа от оператора \hat{a}_1 . Совершим две транспозиции оператора \hat{a}_2^\dagger налево, приведя его в соседнее справа положение к оператору \hat{a}_1^\dagger и выполним запланированную свёртку. Пока мы совершили чётное число транспозиций, и фазовый множитель равен +1. Но пара операторов, соответствующих паре вертексов, между которыми совершена свёртка, имеет вид $\hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger$. Их относительное положение нестандартно. Стандартное, или каноническое, их расположение, как указано выше, должно иметь вид $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_1$. Чтобы получить его, надо выполнить транспозицию между операторами \hat{a}_1 и \hat{a}_2^\dagger . Выполнив её, мы получим итоговый фазовый множитель (-1) . Следовательно, свёртка двух операторов по дырочным линиям порождает фазовый множитель (-1) . При последовательном выполнении свёрток надо перемножать фазовые множители. Но если мы выполняем двукратную свёртку между двумя парами операторов, связанных с одной и той же парой вертексов, например,

$$\{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \quad (\text{П.П.2.4})$$

мы получим фазовый множитель +1. В этом случае мы сформировали один цикл, в котором одна линия операторов частиц и одна линия операторов дырок. При выполнении нескольких свёрток итоговый фазовый множитель равен (-1) в степени, равной сумме чисел внутренних дырочных линий и циклов. Для иллюстрации справедливости этого правила рассмотрим обобщение сформулированных выводов для свёрток между тремя операторами:

$$\hat{A} = \{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \hat{B} = \{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots\}, \hat{C} = \{\hat{a}_1''^\dagger \hat{a}_1'' \hat{a}_2''^\dagger \hat{a}_2'' \dots\}. \quad (\text{П.П.2.5})$$

Рассмотрим диаграммы с тремя свёртками: с одним циклом и дополнительным вертексом внутри цикла, с которым связаны две внутренние линии свёртки. Пусть этот дополнительный вертекс связан с двумя внутренними линиями частиц:

$$\{\hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1''^\dagger \hat{a}_1'' \hat{a}_2''^\dagger \hat{a}_2'' \dots\}. \quad (\text{П.П.2.6})$$

Выполним необходимую подготовительную работу. Начнём с внутренней линии свёртки внутри цикла. Переместим пару операторов $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2''$ налево, чтобы оператор $\hat{a}_2''^\dagger$ был размещён справа от оператора \hat{a}_2^\dagger . Фазовый множитель от этой перестановки равен +1.

После этого выполним свёртку $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2''^\dagger$. В результате получим произведение операторов

$$\{\hat{a}_1^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1' \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2'' \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1'' \dots\}.$$

А теперь сдвигаем пару операторов $\hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2''$ налево, чтобы оператор \hat{a}_2^\dagger был размещён справа от оператора \hat{a}_1 . Фазовый множитель от этой перестановки снова равен +1. После этого выполняем две свёртки, формируя цикл. Результирующий фазовый множитель равен +1. Мы показали, что свёртка с дополнительным вертексом внутри цикла по линии частиц не изменяет фазовый множитель диаграммы.

Пусть теперь дополнительный вертекс на внутренней линии свёртки внутри цикла связывает две линии дырок:

$$\{\hat{a}_1^\dagger \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2 \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1' \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2'' \dots \hat{a}_1^\dagger \hat{a}_1'' \hat{a}_2^\dagger \hat{a}_2'' \dots \hat{a}_2'' \dots\}. \quad (\text{П.П.2.7})$$

Начнём снова с внутренней линии свёртки внутри цикла. Переместим пару операторов $\hat{a}_2''^\dagger \hat{a}_2''$ налево, чтобы оператор $\hat{a}_2''^\dagger$ был размещён справа от оператора \hat{a}_2^\dagger . Фазовый множитель от этой перестановки равен +1. Затем переместим оператор \hat{a}_2'' на две позиции налево, чтобы он был размещён справа от оператора \hat{a}_2^\dagger . Фазовый множитель от этой перестановки снова равен +1. Выполним свёртку между операторами \hat{a}_2^\dagger и \hat{a}_2'' . Теперь соседними оказываются операторы \hat{a}_2^\dagger и $\hat{a}_2''^\dagger$. Переставим их между собой, чтобы пара операторов, соответствующих одному вертексу, была размещена в каноническом порядке: оператор рождения должен стоять слева от оператора уничтожения. Эта транспозиция породит фазовый множитель (-1) . После этого переместим пару операторов $\hat{a}_2''^\dagger \hat{a}_2'$ налево, чтобы оператор $\hat{a}_2''^\dagger$ был размещён справа от оператора \hat{a}_1 . Фазовый множитель от этой перестановки снова равен +1. Завершим процесс, выполнив две свёртки, формируя цикл. Результирующий фазовый множитель равен (-1) . Мы показали, что свёртка с дополнительным вертексом внутри цикла по линии дырок порождает фазовый множитель (-1) .

Как видим, каждая свёртка операторов частиц, не связанная с формированием цикла, порождает фазовый множитель +1, каждая свёртка операторов дырок, не связанная с формированием цикла, порождает фазовый множитель (-1) , а каждая пара свёрток, порождающая цикл, содержащий одну внутреннюю линию частиц и одну внутреннюю линию дырок, порождает фазовый множитель +1. Этот вывод эквивалентен правилу Голдстоуна 5), приведенному выше.

П.12. Приложение П.3. Доказательство правила определения весового множителя для диаграмм Голдстоуна

Правило 6). Для произведения матричных элементов вводится *весовой множитель*, который отражает результат суммирования выражений, соответствующих эквивалентным диаграммам, переходящим друг в друга при перестановке вертексов на одной и той же амплитудной линии (или «ящике»). Этим диаграммам соответствуют одинаковые операторные выражения, поэтому рисуют только одну из этих эквивалентных диаграмм и

приписывают ей весовой множитель, отражающий результат суммирования выражений, соответствующих всем эквивалентным диаграммам.





П.56. Если для данной диаграммы существует группа автоморфизмов G , то есть группа операций перестановок вертексов на её амплитудных линиях, относительно которых диаграмма инвариантна, то весовой множитель при произведении матричных элементов равен $1/|G|$, где $|G|$ – порядок этой группы автоморфизмов.

Доказательство.

Рассмотрим вначале определение весового множителя для диаграмм, сопоставляемых операторам, диаграммы которых имеют одну амплитудную линию. Будем исходить из компонента $\{\hat{\Gamma}\}_k$ выражения нормально-упорядоченного k -частичного оператора $\hat{\Gamma}$ (П.6.12), в котором нет свёрток:

$$\begin{aligned} \{\hat{\Gamma}\}_k &= \frac{1}{k!} \cdot \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k \\ j_1, \dots, j_k}} \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\Upsilon} | j_1, \dots, j_k \rangle \cdot \{ \hat{a}_{i_1}^\dagger \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \dots \hat{a}_{j_1} \} = \\ &= \frac{1}{k!} \cdot \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k \\ j_1, \dots, j_k}} \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\Upsilon} | j_1, \dots, j_k \rangle \cdot \{ \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{j_1} \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \}, \end{aligned} \quad (\text{П.П.3.1})$$

Это выражение можно разбить на подсуммы, в каждой из которых система индексов $\{i_1, \dots, i_k\}$ и $\{j_1, \dots, j_k\}$ содержит определённое количество индексов состояний дырок и индексов состояний частиц. Каждой такой подсумме сопоставляется какой-то набор диаграмм в соответствии с правилами, представленными в тексте спецкурса. Амплитудная линия каждой диаграммы содержит k вертексов. Перечислим типы этих вертексов и представим их изображения. Первый вертекс – типа (a, b) . Ему соответствуют

фрагмент диаграммы  и пара операторов $\hat{a}_a^\dagger \cdot \hat{a}_b$ в выражении (П.П.3.1). Второй вертекс – типа (a, i) . Ему соответствуют фрагмент диаграммы  и пара операторов $\hat{a}_a^\dagger \cdot \hat{a}_i$ в выражении (П.П.3.1). Третий вертекс – типа (i, a) . Ему соответствуют фрагмент диаграммы  и пара операторов $\hat{a}_i^\dagger \cdot \hat{a}_a$ в выражении (П.П.3.1). Четвёртый вертекс – типа (i, j) . Ему соответствует фрагмент диаграммы  и пара операторов $\hat{a}_i^\dagger \cdot \hat{a}_j$ в выражении (П.П.3.1).

Выделим в этой подсумме её подсумму, в которой все перечисленные четыре типа пар индексов $(i_1, j_1), \dots, (i_k, j_k)$ отличны друг от друга. Понятно, что речь идёт о двух-, трёх- и четырёхчастичных операторах ($k=2, 3, 4$). В этом случае, записав исходную подсумму при каком-то выборе номеров электронов для каждой из пар индексов, мы можем «превратить», или «размножить», составленную таким образом подсумму в сумму $k!$ подсумм, которые переходят в друга при перестановках пар спин-орбиталей (и операторов) в выражении вида (П.П.3.1). Все эти подсуммы при указанном условии отличны по своей записи друг от друга и потому фигурируют в подсумме, идентифицируемой лишь составом систем индексов $\{i_1, \dots, i_k\}$ и $\{j_1, \dots, j_k\}$, то есть количеством индексов состояний дырок и индексов состояний частиц, но, с другой стороны, все эти подсуммы равны друг другу. Поэтому мы объединяем их в одну

подсумму. Итоговый коэффициент перед этой «собранной» подсуммой равен 1. Этой подсумме соответствует одна диаграмма. Группа автоморфизмов этой диаграммы содержит 1 элемент. Таким образом, для этого случая формулировка задачи справедлива. А теперь рассмотрим подсумму, в исходной записи которой (в записи её матричных элементов и операторов) представлены m пар операторов одного и того же типа (из перечисленных четырёх). Например, мы рассматриваем двухчастичный оператор и выделяем в выражении вида (П.П.3.1) подсумму $\frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,i,j} \langle ab|ij\rangle \cdot \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j\}$. Здесь $k = 2$,

$m = 2$. В этой подсумме два раза представлена пара операторов типа 2: (a, i) .

Формально мы можем, как и в предыдущем примере, захотеть расписать такую подсумму как сумму $k!$ подсумм, которые переходят в друга при перестановках пар спин-орбиталей (и операторов) в выражении вида (П.П.3.1). Но увидим, что при таких перестановках получим лишь $k!/m!$ различных подсумм, потому что при перестановках между парами спин-орбиталей (и операторов) одного типа мы останемся в исходной подсумме. (Можем убедиться в этом на рассмотренном примере.) Все генерированные формально различные подсуммы равны друг другу. Просуммировав их, мы получим подсумму рассмотренного вида с итоговым коэффициентом $\left(\frac{1}{k!}\right) \cdot \left(\frac{k!}{m!}\right) = \frac{1}{m!}$. Этой подсумме соответствует одна диаграмма. В группе её автоморфизмов содержатся $m!$ элементов. Так мы подтвердили в общем случае формулировку задачи для рассмотренного простейшего выражения (П.П.3.1).

Перейдём к рассмотрению столь же простого примера, когда речь идёт о выражении матричного элемента, которому соответствуют диаграммы с двумя амплитудными линиями. Легко увидеть, что логика доказательства формулировки полностью воспроизводит только что рассмотренный пример.

На завершающем этапе мы рассматриваем выражение оператора или матричного элемента, диаграмма которого содержит несколько амплитудных линий, и убеждаемся в том, что формулировка задачи справедлива в общем случае.

П.13. Приложение П.4. Доказательство правила определения весового множителя для диаграмм Гугенгольца

Аналог задачи П.56. применительно к диаграммам Гугенгольца-Брандова. В тексте на стр.54 приведено следующее правило: «Весовой множитель, соответствующий диаграмме Гугенгольца, также равен $1/|G|$, где $|G|$ – порядок группы автоморфизмов этой диаграммы. Весовой множитель равен здесь $1/(2^k)$, где k – число пар эквивалентных линий на диаграмме. Линии эквивалентны, если они имеют одинаковое направление (частицы или дырки) и либо соединяют одни и те же вертексы, либо представляют собой внешние линии, связанные с одним и тем же вертексом.»

Это правило представлено во всех доступных учебниках, но, как показано ниже, оно применимо лишь к выражениям, содержащим только одно- и двухчастичные операторы. Пример применения этого правила приведен в тексте (задача П.58.). Ниже представлен вывод выражения весового множителя для простейшей диаграммы Гугенгольца, соответствующей выражению произвольного k -частичного оператора, сохраняющего число частиц. На основе предложенной схемы доказательства может быть построена схема доказательства общего выражения весового множителя аналогичного вида для диаграммы Гугенгольца с несколькими амплитудными линиями, соответствующей произведению операторов или их матричных элементов.

Схема доказательства здесь аналогична представленной схеме для весового множителя, соответствующего диаграммам Голдстоуна.

Стартуем с выражения (П.6.16):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{k!}\right)^2 \cdot \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k \\ j_1, \dots, j_k}} \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_1, \dots, j_k \rangle_A \cdot \{ \hat{a}_{i_1}^\dagger \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \dots \hat{a}_{j_1} \} = \\ & = \left(\frac{1}{k!}\right)^2 \cdot \sum_{\substack{i_1, \dots, i_k \\ j_1, \dots, j_k}} \langle i_1, \dots, i_k | \hat{\gamma} | j_1, \dots, j_k \rangle_A \cdot \{ \hat{a}_{i_1}^\dagger \hat{a}_{j_1} \dots \hat{a}_{i_k}^\dagger \hat{a}_{j_k} \} \end{aligned} \quad (\text{П.П.4.1})$$

В диаграмме Гугенгольца все вертексы, присутствующие на амплитудной линии диаграммы Голдстоуна, сжаты в один вертекс.

Рассматриваем подсуммы исходного общего выражения (П.П.4.1), в каждой из которых системы индексов $\{i_1, \dots, i_k\}$ и $\{j_1, \dots, j_k\}$ содержат какое-то заданное количество индексов спин-орбиталей дырок и индексов состояний частиц. (Представленные в выражении (П.П.4.1) индексы --- общие: они нумеруют все спин-орбитали как дырок, так и частиц).

Задав какой-то способ распределения системы индексов $\{i_1, \dots, i_k\}$ заданного состава по k позициям слева от оператора $\hat{\gamma}$ и какой-то способ распределения индексов $\{j_1, \dots, j_k\}$ по k позициям справа от оператора $\hat{\gamma}$, запишем выражение идентифицируемой таким образом подсуммы выражения (П.П.4.1), а затем выпишем $(k!)^2$ подсумм, которые получаются из неё по предложенной ниже схеме.

Распишем порядок генерации этих $(k!)^2$ подсумм. Сначала выпишем $k!$ подсумм, получаемых при всех перестановках k пар спин-орбиталей и соответствующих операторов так же, как и для диаграмм Голдстоуна, а потом из каждой полученной таким образом подсуммы создадим $k!$ подсумм, переставляя всеми возможными способами спин-орбитали справа от оператора $\hat{\gamma}$ и соответствующие им операторы уничтожения. Все эти операции рождают подсуммы, равные исходной. И мы собираемся их объединить в одну подсумму, составляющую часть общего выражения (П.П.4.1), которой сопоставим одну диаграмму Гугенгольца. Зададим, как и для диаграмм Голдстоуна, вопрос: сколько разных подсумм мы на самом деле породили, или при каких операциях «размножения» мы не вышли за рамки исходных подсумм.

Отвечаю на этот вопрос. Рассматриваем размещение k спин-орбиталей $\{i_1, \dots, i_k\}$ и $\{j_1, \dots, j_k\}$ в каждой из генерированных подсумм. Подсуммы, в которых выражения матричного элемента оператора $\hat{\gamma}$, отличающиеся друг от друга расположением спин-орбиталей из подсистемы $\{i_1, \dots, i_k\}$ в этом матричном элементе при одном и том же (по типам) расположении спин-орбиталей $\{j_1, \dots, j_k\}$ в нём, как и соответствующие им операторы, переходят друг в друга при перестановках спин-орбиталей одного типа (дырок или частиц), не должны рассматриваться как разные и поэтому не будут генерированы как отличные от исходной подсуммы. Так будет, если мы будем переставлять в рамках указанных процедур всеми возможными способами расположения m_i спин-орбиталей одного типа среди k спин-орбиталей $\{i_1, \dots, i_k\}$ в матричном элементе и расположения соответствующих им операторов. Тот же вывод должен быть сделан про изменения размещения спин-орбиталей $\{j_1, \dots, j_k\}$ при фиксированном размещении спин-орбиталей

$\{i_1, \dots, i_k\}$. Таким образом, мы генерируем не $(k!)^2$ различных подсумм, а их число, равное отношению $\frac{(k!)^2}{(m_i! \cdot m_j!)}$.

Сумме генерированных подсумм соответствует одна диаграмма Гугенгольца, и весовой множитель при ней равен $\left(\frac{1}{(k!)^2}\right) \cdot \left(\frac{(k!)^2}{(m_i! \cdot m_j!)}\right) = 1/(m_i! \cdot m_j!)$. То есть, он представляет собой величину, обратную произведению факториалов чисел эквивалентных спин-орбиталей на диаграмме. Именно этот коэффициент представляет собой в рассмотренном простейшем примере весовой множитель, соответствующий рассмотренной диаграмме Гугенгольца, которая содержит m_i операторных линий рождения спин-орбиталей одного типа, называемых поэтому в рассматриваемой диаграмме эквивалентными, и m_j операторных линий уничтожения спин-орбиталей одного типа, называемых по той же причине эквивалентными.

Мы рассмотрели диаграмму Гугенгольца простейшего вида, которая соответствует компоненту выражения оператора (П.П.4.1). В этой диаграмме есть только один вертекс. Обобщение приведенного вывода, связанное с переходом к диаграммам операторов или матричных элементов, содержащим несколько вертексов, выполняется при воспроизводстве приведенной схемы доказательства. Диаграмме Гугенгольца общего вида соответствует весовой множитель, представляющий собой минус первую степень от произведения факториалов чисел эквивалентных открытых операторных линий и факториалов чисел эквивалентных линий свёрток.

Легко видеть, что при рассмотрении диаграмм Гугенгольца, соответствующих выражениям операторов или матричных элементов, в которых фигурируют только двухчастичные операторы, выведенное правило редуцируется к правилу, цитированному выше. Ибо в таких диаграммах с одним вертексом может быть связана не более, чем одна пара открытых эквивалентных операторных линий одного типа, и, если речь идёт о линиях свёрток, то среди операторных линий свёрток, связывающих два вертекса, отображающих амплитуды двухчастичных операторов, в диаграмме может быть отображена не более, чем одна пара эквивалентных операторных линий.

П.14. Формы отображения спиновых свойств электронных состояний

При построении методов расчёта свойств электронных состояний целесообразно явно учесть, как трансформируют операторы, структура которых в формализме вторичного квантования определена выше, волновые функции электронных состояний, построенные из антисимметризованных произведений спин-орбиталей $\langle \xi | \lambda_q \rangle = g_q(\xi)$, заданных как

$$g_q(\xi) = \varphi_r(\vec{x}) \cdot \sigma(m_s), \quad (\text{П.57})$$

или в дираковской векторной форме

$$|q\rangle = |r, \sigma\rangle. \quad (\text{П.58})$$

$\varphi_r(\vec{x})$ в (П.57) – функция пространственных координат одной частицы, называемая орбиталью, а $\sigma(m_s)$ – одна из двух ($\alpha(m_s)$ или $\beta(m_s)$) собственных функций пары операторов: проекции спина этой частицы на ось z , m_s , и квадрата её спина. В выражениях наблюдаемых и операторов преобразования векторов электронного состояния

молекулы через операторы рождения и уничтожения типа (II.37) или (II.38) каждый нижний индекс q этих операторов будем записывать в соответствии с (II.57) и (II.58) как пару индексов $r\sigma$. Рассмотрим вначале операторы наблюдаемых, которые преобразуют лишь функции пространственных аргументов. Эти операторы будем называть *бесспиновыми*. При записи операторов в координатном представлении их идентификаторы будут снабжены верхним индексом c .

Бесспиновой одночастичный оператор $\hat{F}^c(n; \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n) = \sum_{k=1}^n \hat{f}(\bar{x}_k)$ запишем с введённой детализацией в формализме вторичного квантования в следующем виде:

$$\hat{F} = \sum_{r,\sigma,s,\tau} \langle r\sigma | \hat{f}(\bar{x}) | s\tau \rangle \cdot \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{s\tau} = \sum_{r,\sigma,s,\tau} f_{r\sigma,s\tau} \cdot \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{s\tau}. \quad (\text{II.59})$$

Из-за того, что оператор $\hat{f}(\bar{x})$ действует лишь на функции пространственных аргументов, амплитуды $f_{r\sigma,s\tau}$ приводятся к виду

$$\text{II.61. } f_{r\sigma,s\tau} = f_{rs} \cdot \delta_{\sigma\tau}, \quad (\text{II.60})$$

где

$$f_{rs} = \int \varphi_r^*(\bar{x}) \hat{f}(\bar{x}) \varphi_s(\bar{x}) d\bar{x}. \quad (\text{II.61})$$

Из (II.60) следует, что выражение (II.59) редуцируется к виду

$$\text{II.62. } \hat{F} = \sum_{r,s} f_{rs} \cdot \hat{E}_{rs}, \quad (\text{II.62})$$

$$\hat{E}_{rs} = \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}. \quad (\text{II.63})$$

Бесспиновой двухчастичный оператор $\hat{V}^c(n; \bar{x}_1 \dots \bar{x}_n) = \frac{1}{2} \cdot \sum_{k,l=1}^n \hat{v}(\bar{x}_k, \bar{x}_l)$, следуя тому же правилу, в формализме вторичного квантования запишем как

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{r,s,t,u \\ \sigma,\tau,\mu,\nu}} v_{r\sigma,s\tau,t\mu,uv} \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\mu}^\dagger \hat{a}_{uv} \hat{a}_{s\tau}. \quad (\text{II.64})$$

В (II.64) и ниже использована запись амплитуд, отличная от введённой в разделе II.6:

$$\begin{aligned} v_{r\sigma,s\tau,t\mu,uv} &= \\ &= \sum_{m_1, m_2} \int \varphi_r^*(\bar{x}_1) \sigma^*(m_1) \varphi_s^*(\bar{x}_2) \mu^*(m_2) \hat{v}(\bar{x}_1, \bar{x}_2) \varphi_t(\bar{x}_1) \tau(m_1) \varphi_u(\bar{x}_2) \nu(m_2) d\bar{x}_1 d\bar{x}_2. \end{aligned} \quad (\text{II.65})$$

Такая форма записи более удобна для отражения симметрии амплитуд относительно перестановки индексов.

Учтя, что оператор $\hat{v}(\bar{x}_k, \bar{x}_l)$ действует лишь на функции пространственных аргументов, приведём амплитуды $v_{r\sigma,s\tau,t\mu,uv}$ к виду

$$\text{II.63. } v_{r\sigma,s\tau,t\mu,uv} = v_{rs,tu} \cdot \delta_{\sigma\tau} \cdot \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{II.66})$$

При вещественных орбиталях $\varphi_r(\bar{x})$ амплитуды $v_{rs,tu}$ обладают следующими свойствами перестановочной симметрии

$$\text{II.64. } v_{rs,tu} = v_{sr,tu} = v_{rs,ut} = v_{sr,ut}. \quad (\text{II.67})$$

Вставив выражение (II.66) в (II.64) и используя равенство

$$\hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\tau}^\dagger \hat{a}_{uv} \hat{a}_{s\sigma} = \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{s\sigma} \hat{a}_{t\tau}^\dagger \hat{a}_{uv} - \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{uv} \cdot \delta_{t\tau, s\sigma}, \quad (\text{II.68})$$

следующее из соотношений антикоммутации для операторов рождения и уничтожения, получим

$$\begin{aligned}\hat{V} &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} v_{r,s,t,u} \cdot \sum_{\sigma,\tau} \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\tau}^\dagger \hat{a}_{u\tau} \hat{a}_{s\sigma} = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} v_{r,s,t,u} \cdot (\hat{E}_{rs} \hat{E}_{tu} - \delta_{st} \cdot \hat{E}_{ru}) \equiv \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} v_{r,s,t,u} \hat{e}_{rstu}.\end{aligned}\quad (\text{II.69})$$

Отметим, что операторы

$$\hat{e}_{rstu} = \hat{E}_{rs} \cdot \hat{E}_{tu} - \delta_{st} \cdot \hat{E}_{ru} = \sum_{\sigma,\tau} \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\tau}^\dagger \hat{a}_{u\tau} \hat{a}_{s\sigma}, \quad (\text{II.70})$$

введённые в (II.9.13), обладают перестановочной симметрией

$$\text{II.65. } e_{rstu} = e_{turs}. \quad (\text{II.71})$$

Используя полученные выше выражения для одно- и двухчастичного бесспиновых операторов в формализме вторичного квантования, мы можем записать выражение для бесспинового электронного гамильтониана в заданном орбитальном базисе:

$$\text{II.66. } \hat{H} = \sum_{r,s} h_{rs} \cdot \hat{E}_{rs} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} v_{r,s,t,u} \cdot \hat{e}_{rstu}. \quad (\text{II.72})$$

Рассмотрим теперь операторы, действующие в пространстве спиновых функций. Построим в формализме вторичного квантования выражения повышающего \hat{S}_+^c и понижающего \hat{S}_-^c операторов электронного спина, а также оператора \hat{S}_z^c его проекции на ось z. Все эти операторы в координатном представлении могут быть записаны как $\hat{F}^c(n; m_{s_1} \dots m_{s_n}) = \sum_{k=1}^n \hat{f}^c(m_{s_k})$. В формализме вторичного квантования им соответствует разложение

$$\begin{aligned}\hat{F}^c &= \sum_{r,\sigma,t,\tau} \langle r\sigma | \hat{f}(m_s) | t\tau \rangle \cdot \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\tau} = \sum_{r,\sigma,t,\tau} f_{r\sigma,t\tau} \cdot \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{t\tau} = \\ &= \sum_{\sigma,\tau} \left(\sum_{m_s} \sigma^*(m_s) \hat{f}^c(m_s) \tau(m_s) \right) \cdot \sum_r \hat{a}_{r\sigma}^\dagger \hat{a}_{r\tau}.\end{aligned}\quad (\text{II.73})$$

Учитывая известные свойства спиновых операторов

$$\hat{S}_+^c \beta = \alpha, \quad \hat{S}_+^c \alpha = 0, \quad \hat{S}_-^c \beta = 0, \quad \hat{S}_-^c \alpha = \beta, \quad \hat{S}_z^c \beta = -\frac{1}{2} \cdot \beta, \quad \hat{S}_z^c \alpha = +\frac{1}{2} \cdot \alpha, \quad (\text{II.74})$$

получим следующие значения матричных элементов $f_{r\sigma,t\tau}$ этих операторов, или амплитуд в выражениях этих операторов в формализме вторичного квантования

$$\text{II.67. } \left[\hat{S}_+^c \right]_{r\sigma,t\tau} = \delta_{rt} \cdot \delta_{\sigma\alpha} \cdot \delta_{\tau\beta}, \quad \left[\hat{S}_-^c \right]_{r\sigma,t\tau} = \delta_{rt} \cdot \delta_{\sigma\beta} \cdot \delta_{\tau\alpha}, \quad (\text{II.75})$$

$$\left[\hat{S}_z^c \right]_{r\sigma,t\tau} = \frac{1}{2} \cdot \delta_{rt} \cdot \delta_{\sigma\tau} \cdot (\delta_{\sigma\alpha} - \delta_{\sigma\beta}). \quad (\text{II.76})$$

Вставив выражения (II.75)÷(II.76) в правую часть (II.73), получим следующие формулы для операторов \hat{S}_+ , \hat{S}_- и \hat{S}_z в формализме вторичного квантования

$$\text{II.68. } \hat{S}_+ = \sum_r \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{r\beta}, \quad \hat{S}_- = \sum_r \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{r\alpha}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{2} \cdot \sum_r (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{r\alpha} - \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{r\beta}). \quad (\text{II.77})$$

Выражение оператора квадрата электронного спина, \hat{S}^2 , удобно строить на основе известных формул

$$\text{II.69. } \hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z (\hat{S}_z - 1) = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z (\hat{S}_z + 1). \quad (\text{II.78})$$

II.14.1. Спиновые тензорные операторы

При вычислении средних значений наблюдаемых и вероятностей переходов между электронными состояниями в нерелятивистской квантовой механике учёт коммутативности операторов \hat{S}^2 , \hat{S}_x , \hat{S}_y и \hat{S}_z с электронным гамильтонианом \hat{H} порождает такие способы решения проблемы собственных значений (ПСЗ) \hat{H} , которые должны обеспечить выполнение двух требований к собственным векторам \hat{H} . *Первое* состоит в том, чтобы собственные векторы \hat{H} были одновременно собственными векторами \hat{S}^2 . *Второе*, обусловленное вырождением собственных значений \hat{H} по собственным значениям проекции спина на любую из трёх декартовых осей при фиксированном собственном значении \hat{S}^2 , состоит в том, что ПСЗ \hat{H} решается в подпространстве векторов состояний с одним общим собственным значением проекции спина на какую-то ось. Учёт этих требований порождает две стратегии расчёта, каждой из которых соответствует свой выбор базисных векторов в пространстве \mathcal{H}^n .

В рамках *первой стратегии* в качестве базисных векторов в \mathcal{H}^n используют векторы состояний $|n_1 n_2 \dots n_i \dots; n\rangle$, определённые выше, с фиксированным для всех них собственным значением \hat{S}_z , причём базис этих векторов позволяет произвести разбиение \mathcal{H}^n в прямую сумму подпространств \mathcal{H}_{-s}^n , в каждом из которых все векторы суть собственные векторы \hat{S}^2 с каким-то его собственным значением. Преимущества такого выбора связаны с использованием эффективной аналитической и диаграммной техники для структурирования аппроксимации и выбора алгоритма расчёта матричных элементов операторов, фигурирующих в аппарате приближения. Недостаток этого выбора связан с необходимостью совместного решения ПСЗ метода для состояний с разными собственными значениями \hat{S}^2 и с проблематикой, именуемой *spin contamination* в англоязычной литературе. Речь идёт о том, что при наличии эффектов квазивырождения в ПСЗ метода собственные векторы в ней могут заметно отличаться от собственных векторов \hat{S}^2 .

В рамках *второй стратегии* расчёты проводятся сепаратно для подсистем состояний с определённым собственным значением \hat{S}^2 . С этой целью используют тот или иной метод генерации собственных функций \hat{S}^2 . В методах, построенных с использованием формализма вторичного квантования, собственные векторы \hat{S}^2 конструируют из векторов $|n_1 n_2 \dots n_i \dots; n\rangle$ с помощью *спиновых тензорных операторов*.

В рамках пропагаторного подхода, например, можно сослаться на группу методов, в названии которых фигурируют буквы ST (spin tensor). Это название отражает роль этапа построения «чистых по спине» состояний в рамках аппроксимации. Краткий экскурс в теорию спиновых тензорных операторов представлен ниже. Из данного выше описания *первой* стратегии ясно видны мотивы выбора *второй*. Её основной недостаток связан с отсутствием во второй стратегии аналога диаграммной культуры и техники работы с базисными векторами, используемыми в первой стратегии.

Теорию спиновых тензорных операторов строят на базе теории тензорных операторов для операторов углового момента. А действие последних на волновые функции рассматриваемых состояний связано с операцией бесконечно малого вращения радиусов-векторов материальных точек вокруг осей заданной координатной системы. Поэтому мы начнём наш экскурс с выявления этого соответствия. При установлении связи оператора вращения с оператором углового момента нам удобнее будет говорить о

вращении радиусов векторов материальных точек вокруг фиксированной оси, а при обобщении этой связи на произвольные вращения и при переходе к векторному оператору обобщённого момента удобнее будет устанавливать связь между действием этого оператора и поворотом системы координатных осей.

Рассматривается операция вращения векторов в трёхмерном евклидовом пространстве \mathcal{E}_3 или соответствующая ей (обратная) операция поворота осей координатной системы. Координаты $\{V_i\}$ вектора \vec{V} преобразуются при операции вращения, которой соответствуют оператор \hat{R} и его матрица \mathbf{R} , по формуле

$$V'_i = \sum_j \mathbf{R}_{ij} \cdot V_j. \quad (\text{II.79})$$

Мы говорим, что нам дан *тензор* валентности ν , если в каждой координатной системе заданы 3^ν чисел $T_{i_1 i_2 \dots i_\nu}$, преобразующихся при повороте вектора в пространстве \mathcal{E}_3 по закону

$$T_{i'_1 i'_2 \dots i'_\nu} = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_\nu} R_{i'_1 i_1} \cdot R_{i'_2 i_2} \cdot \dots \cdot R_{i'_\nu i_\nu} \cdot T_{i_1 i_2 \dots i_\nu}. \quad (\text{II.80})$$

Координаты $\{V_i\}$ вектора \vec{V} представляют собой на этом языке компоненты тензора валентности 1.

Матрица \mathbf{R} для поворота радиуса-вектора \vec{x} точки на угол α вокруг оси z в пространстве \mathcal{E}_3 имеет структуру

$$\text{II.70. } \mathbf{R} = \begin{vmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \quad (\text{II.81})$$

Действие системы операторов $\{\hat{O}_R(\vec{x})\}$, образующих представление группы вращений в пространстве \mathcal{L}_m , на функции $\psi(\vec{x})$ определяется как

$$\hat{O}_R(\vec{x})\psi(\vec{x}) = \psi(R^{-1}\vec{x}). \quad (\text{II.82})$$

Если мы рассматриваем действие оператора $\hat{O}_R(\vec{x})$ в подпространстве \mathcal{D} пространства \mathcal{L}_m размерности d , соответствующем какому-то представлению группы вращений, в котором система ортонормированных функций $\{\phi_\mu(\vec{x})\}$ образует базис, равенство (II.82) в этом подпространстве может быть переписано следующим образом:

$$\text{II.71. } \hat{O}_R(\vec{x})\phi_\mu(\vec{x}) = \sum_{\nu=1}^d \phi_\nu(\vec{x}) \cdot (\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{\nu\mu}, \quad (\text{II.83})$$

$$(\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{\nu\mu} = \langle \phi_\nu(\vec{x}) | \hat{O}_R(\vec{x}) | \phi_\mu(\vec{x}) \rangle. \quad (\text{II.84})$$

Преобразование оператора $\hat{A}(\vec{x}) \Rightarrow \hat{A}(R^{-1}\vec{x})$ при вращении аргумента может быть выражено с помощью операторов $\hat{O}_R(\vec{x})$ как

$$\text{II.72. } \hat{A}(R^{-1}\vec{x}) = \hat{O}_R(\vec{x})\hat{A}(\vec{x})\hat{O}_R^\dagger(\vec{x}). \quad (\text{II.85})$$

Мы скажем, что нам задан в подпространстве \mathcal{D} одновалентный d -компонентный тензорный оператор, если задана система операторов $\{\hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\vec{x})\}_1^d$, которые при преобразовании

$$\hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\vec{x}) \Rightarrow \hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\hat{R}^{-1}\vec{x}) = \hat{O}_R(\vec{x})\hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\vec{x})\hat{O}_R^\dagger(\vec{x}) \quad (\text{II.86})$$

остаются в линейной оболочке исходной системы операторов $\{\hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\vec{x})\}_1^d$ и выражаются через её компоненты следующим образом

$$\hat{O}_R(\vec{x})\hat{T}_\mu^{(\mathcal{D})}(\vec{x})\hat{O}_R^\dagger(\vec{x}) = \sum_{\nu=1}^d \hat{T}_\nu^{(\mathcal{D})}(\vec{x}) \cdot (\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{\nu\mu}. \quad (\text{II.87})$$

Тензорный оператор называется *неприводимым*, если \mathcal{D} – неприводимое представление группы вращений.

Далее речь будет идти об аппарате квантовой механики и волновых функциях $\psi(\vec{x})$. Если оператор \hat{R} соответствует повороту вокруг оси z на бесконечно малый угол ε , действие оператора $\hat{O}_R(\vec{x})$ на $\psi(\vec{x})$ отображается как

$$\begin{aligned} \text{II.73. } \hat{O}_R(\vec{x})\psi(\vec{x}) &\approx \psi(x+y\cdot\varepsilon, -x\cdot\varepsilon+y, z) = \psi(x, y, z) + \varepsilon \cdot \left(y \cdot \frac{\partial\psi}{\partial x} - x \cdot \frac{\partial\psi}{\partial y} \right) = \\ &= \left(1 - \frac{i\cdot\varepsilon}{\hbar} \cdot \hat{l}_z \right) \psi(\vec{x}), \end{aligned} \quad (\text{II.88})$$

где \hat{l}_z – оператор проекции углового момента точки на ось z . Таким образом, оператор $\hat{O}_R(\vec{x})$, соответствующий повороту вокруг оси z на бесконечно малый угол ε , имеет вид

$$\hat{O}_{R_z}(\varepsilon) \approx 1 - \frac{i\cdot\varepsilon}{\hbar} \cdot \hat{l}_z. \quad (\text{II.89})$$

Повороту на бесконечно малый угол ε вокруг оси с репером \vec{u} соответствует оператор

$$\hat{O}_{R_u}(\varepsilon) \approx 1 - \frac{i\cdot\varepsilon}{\hbar} \cdot \left(\hat{l} \cdot \vec{u} \right). \quad (\text{II.90})$$

Для системы, состоящей из n тождественных микрообъектов, аналогичный оператор имеет вид

$$\hat{O}_{R_u}(\varepsilon) \approx 1 - \frac{i\cdot\varepsilon}{\hbar} \cdot \left(\hat{L} \cdot \vec{u} \right), \quad (\text{II.91})$$

где

$$\hat{L} = \sum_{i=1}^n \hat{l}_i. \quad (\text{II.92})$$

Выражение для оператора $\hat{O}_R(\vec{x})$, соответствующего вращению на угол φ вокруг оси с репером \vec{u} , можно получить, составив для него дифференциальное уравнение по следующей схеме:

$$\begin{aligned} \hat{O}_{R_u}(\varphi + d\varphi) &= \hat{O}_{R_u}(d\varphi) \cdot \hat{O}_{R_u}(\varphi) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \cdot d\varphi \cdot \hat{L}_u \right) \cdot \hat{O}_{R_u}(\varphi), \\ \hat{O}_{R_u}(\varphi + d\varphi) - \hat{O}_{R_u}(\varphi) &= \frac{d}{d\varphi} \hat{O}_{R_u}(\varphi) \cdot d\varphi = -\frac{i}{\hbar} \cdot \hat{L}_u \hat{O}_{R_u}(\varphi) \cdot d\varphi. \end{aligned} \quad (\text{II.93})$$

Решением (II.93) при условии $\hat{O}_{R_u}(0) = 1$ служит оператор

$$\text{II.74. } \hat{O}_{R_u}(\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \varphi \cdot \hat{L}_u\right). \quad (\text{II.94})$$

Выражение (II.94) может рассматриваться как определение момента импульса (углового момента или спина), когда задана операция вращения (в пространстве функций от пространственных или спиновых аргументов), или как определение операции вращения, когда задан векторный обобщённый оператор момента \hat{J} . Мы будем следовать далее второму определению.

Рассмотрим теперь процедуру вращения, определяемую углами Эйлера (α, β, γ) , изображённую на Рис. II.14.1. Полное вращение представляет собой результат трёх последовательных вращений: вращения на угол α вокруг оси Oz (ось Ox переходит при этом в ось ON); вращения на угол β вокруг ON (Oz переходит в OZ); вращения на угол γ вокруг OZ (ON переходит в OX). Как было сказано выше, речь может идти либо о том, что выполняется трёхстадийный поворот радиуса-вектора вокруг названных осей, либо о трёхстадийной процедуре поворота осей координатной системы.

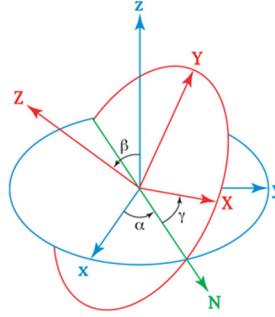


Рис. II.14.1. Определение углов Эйлера

Тогда оператор $\hat{O}_R(\alpha, \beta, \gamma)$, сопоставляемый этому вращению радиуса-вектора, может быть записан как

$$\hat{O}_R(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{O}_{R_z}(\gamma) \hat{O}_{R_N}(\beta) \hat{O}_{R_z}(\alpha). \quad (\text{II.95})$$

Основываясь на (II.94), перепишем (II.95) как

$$\hat{O}_R(\alpha, \beta, \gamma) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \gamma \cdot \hat{J}_z\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \beta \cdot \hat{J}_N\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \alpha \cdot \hat{J}_z\right). \quad (\text{II.96})$$

Преобразуем (II.96), опираясь на (II.95), так, чтобы в правой части фигурировали проекции момента на оси исходной системы. Обращаясь к аппарату теории групп, докажем и используем следующее утверждение.

II.75. Если оператор \hat{O}_{R_1} соответствует повороту радиуса-вектора на угол φ_1 вокруг оси 1, а оператор \hat{O}_{R_2} соответствует его повороту на угол φ_2 вокруг оси 2, то оператор $\hat{O}_{R_2} \hat{O}_{R_1} \hat{O}_{R_2}^{-1}$ соответствует повороту радиуса-вектора на угол φ_1 вокруг оси, полученной из оси 1 её поворотом на угол φ_2 вокруг оси 2.

Решение этой задачи представлено в Приложении II.5.

Применим это утверждение к операторам, фигурирующим в правой части (II.96). Для второго оператора оттуда, основываясь на **II.75**, получим

$$\text{II.76. } \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \beta \cdot \hat{J}_N\right) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \alpha \cdot \hat{J}_z\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \beta \cdot \hat{J}_x\right) \exp\left(+\frac{i}{\hbar} \alpha \cdot \hat{J}_z\right). \quad (\text{II.97})$$

Подставим (II.97) в (II.96). Затем, обращаясь к первому оператору в правой части (II.96), учтём, что ось OZ получается при повороте оси Oz на угол β вокруг оси, вытянутой вдоль вектора \vec{N} , а эта последняя ось получается при повороте оси Ox на угол α вокруг оси Oz . Запишем, используя II.75, выражение первого из трёх операторов в (II.96) через операторы, соответствующие этим вращениям, подставим результат в (II.96) и окончательно получим

$$\text{II.77. } \hat{O}_R(\alpha, \beta, \gamma) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \alpha \cdot \hat{J}_z\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \beta \cdot \hat{J}_x\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \gamma \cdot \hat{J}_z\right). \quad (\text{II.98})$$

Нас будут интересовать неприводимые представления группы вращений. На них мы будем строить неприводимые тензорные операторы. Из (II.98) видно, что эти неприводимые представления можно строить, разбивая исходное пространство \mathcal{L}_m в прямую сумму подпространств, где, во-первых, в каждом из подпространств все векторы суть собственные векторы оператора \hat{J}^2 с одним и тем же собственным значением и, во-вторых, действие операторов \hat{J}_+ и \hat{J}_- на любой вектор в каждом из этих подпространств не выводит этот вектор из исходного подпространства. Такие представления называют *стандартными представлениями* $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z\}$. Базисные векторы в этих представлениях могут быть сгруппированы в серии, в каждой из которых переход между соседними векторами осуществим с помощью операторов \hat{J}_+ или \hat{J}_- . Эти базисные векторы, представленные в форме дираковских кет-векторов $|\Theta JM\rangle$, можно идентифицировать набором чисел (Θ, J, M) , где числа J и M связаны с собственными значениями операторов \hat{J}^2 и \hat{J}_z , а число (или упорядоченный набор чисел) Θ используется для различения между векторами с одними и теми же значениями J и M . Каждое стандартное представление, следовательно, можно однозначно идентифицировать как $\mathcal{E}(\Theta, J)$.

Теперь мы можем конкретизировать формулировку (II.86) для определения системы $\{\hat{T}^{J,M}(\vec{x})\}$, ($M = -J, -J+1, \dots, J$) стандартных компонентов неприводимого тензорного оператора:

$$\hat{O}_R(\vec{x}) \hat{T}^{J,M}(\vec{x}) \hat{O}_R^\dagger(\vec{x}) = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'}(\vec{x}) \cdot (\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{M'M}^{(J)}, \quad (\text{II.99})$$

$$\hat{O}_R(\vec{x}) |\Theta JM\rangle = \sum_{M'=-J}^J |\Theta JM'\rangle \cdot (\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{M'M}^{(J)}, \quad (\text{II.100})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{O}_R(\vec{x}))_{M'M}^{(J)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle \Theta JM' | \hat{O}_R(\alpha, \beta, \gamma) | \Theta JM \rangle = \\ &= \langle \Theta JM' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \alpha \cdot \hat{J}_z\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \beta \cdot \hat{J}_x\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \gamma \cdot \hat{J}_z\right) | \Theta JM \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.101})$$

Число J называют *рангом* такого оператора.

Определение (II.98) ÷ (II.100) эквивалентно следующим коммутационным соотношениям операторов $\hat{T}^{J,M}$ с компонентами момента импульса

$$[\hat{J}_\pm, \hat{T}^{J,M}] = \sqrt{J \cdot (J+1) - M \cdot (M \pm 1)} \cdot \hat{T}^{J, M \pm 1}, \quad (\text{II.102})$$

$$[\hat{J}_z, \hat{T}^{J,M}] = M \cdot \hat{T}^{J,M}. \quad (\text{II.103})$$

Рака определял стандартные компоненты неприводимого тензорного оператора именно на основе соотношений (II.100) ÷ (II.102).

Покажем, что соотношения (II.102) ÷ (II.103) прямо следуют из (II.99) ÷ (II.101). Повороту на бесконечно малый угол $\delta\varphi$ вокруг оси Oz соответствует, как следует из (II.94), оператор

$$\hat{O}_{R_z}(\delta\varphi) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \delta\varphi \cdot \hat{J}_z\right). \quad (\text{II.104})$$

Для этого поворота равенство (II.99) приобретает вид

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \delta\varphi \cdot \hat{J}_z\right) \hat{T}^{J,M}(\vec{x}) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \cdot \delta\varphi \cdot \hat{J}_z\right) = \\ = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'}(\vec{x}) \cdot \langle \Theta J M' | \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \delta\varphi \cdot \hat{J}_z\right) | \Theta J M \rangle. \end{aligned} \quad (\text{II.105})$$

Пренебрегая слагаемыми порядка выше первого в (II.105) и опуская выражение зависимости $\hat{T}^{J,M}(\vec{x})$ от аргумента \vec{x} , получим

$$\text{II.78. } [\hat{J}_z, \hat{T}^{J,M}] = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'} \cdot \langle \Theta J M' | \hat{J}_z | \Theta J M \rangle, \quad (\text{II.106})$$

Откуда прямо следует (II.103).

Рассматривая подобным образом операции бесконечно малых поворотов вокруг осей Ox и Oy , получим равенства

$$[\hat{J}_x, \hat{T}^{J,M}] = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'} \cdot \langle \Theta J M' | \hat{J}_x | \Theta J M \rangle \quad (\text{II.107})$$

и

$$[\hat{J}_y, \hat{T}^{J,M}] = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'} \cdot \langle \Theta J M' | \hat{J}_y | \Theta J M \rangle, \quad (\text{II.108})$$

а из них – равенство

$$[\hat{J}_x \pm i \cdot \hat{J}_y, \hat{T}^{J,M}] = \sum_{M'=-J}^J \hat{T}^{J,M'} \cdot \langle \Theta J M' | \hat{J}_x \pm i \cdot \hat{J}_y | \Theta J M \rangle. \quad (\text{II.109})$$

Последнее равенство, в свою очередь, порождает (II.102).

Мы пришли к верному результату, но использовали при этом не традиционную форму записи оператора, соответствующего повороту, через углы Эйлера, а простейшее представление операторов, соответствующих поворотам вокруг трёх декартовых осей. Например,

II.79. бесконечно малому повороту на угол $d\vartheta$ вокруг оси Oy соответствуют углы Эйлера

$$(\alpha, \beta, \gamma) = \left(\frac{\pi}{2}, \delta\vartheta, -\frac{\pi}{2}\right). \quad (\text{II.110})$$

Но, как было отмечено выше, формулы Рака (II.102) и (II.103) могут быть получены и на основе выражения операторов поворотов через углы Эйлера.

II.80. Получить равенство (II.102), используя выражение (II.98) для представления поворота вокруг осей Ox и Oy .

При переходе от углового момента к спину мы будем опираться на формулу (II.94) (II.94), рассматривая её как определение вращения. Если трактовать (II.94) как формулу,

отражающую преобразование волновой функции при повороте координатных осей и продолжить такую трактовку ниже по тексту, то мы получим коммутационные соотношения для *стандартных компонентов неприводимого спинового тензорного оператора* $\hat{T}^{S,M}$, совпадающие с равенствами (II.102) ÷ (II.103).

Эти операторы действуют на функции спиновых переменных. Мы будем изучать их свойства и определять их структуру в рамках формализма вторичного квантования. Обращаясь к формуле (II.77) для чисто спиновых операторов \hat{S}_z , \hat{S}_+ и \hat{S}_- , увидим, что операторы $\hat{T}^{S,M}$ при действии на вектор состояния математического вакуума (см. задачу II.22 и формулу (II.19) и на вектор физического вакуума с заполненными по спину оболочками, $|\Phi_0\rangle = |cs\rangle$, если не обращают его в нулевой вектор, порождают собственные векторы для операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z . Будем временно использовать обозначение $|0\rangle$ для обоих указанных векторов состояния.

Векторы $\hat{T}^{S,M}|0\rangle$ мы будем называть ниже *спиновыми тензорными состояниями ранга S*.

II.81. Из равенств (II.102) ÷ (II.103) для операторов $\hat{T}^{S,M}$ и формулы (II.78) для чисто спиновых операторов следуют свойства (II.111) и (II.112) спиновых тензорных состояний ранга S :

$$\hat{S}_\pm \hat{T}^{S,M}|0\rangle = \sqrt{S \cdot (S+1) - M \cdot (M \pm 1)} \cdot \hat{T}^{S,M \pm 1}|0\rangle, \quad (\text{II.111})$$

$$\hat{S}_z \hat{T}^{S,M}|0\rangle = M \cdot \hat{T}^{S,M}|0\rangle. \quad (\text{II.112})$$

Эти равенства рассматривают как *определяющие* для спиновых тензорных состояний ранга S. Из (II.112) следует, что векторы $\hat{T}^{S,M}|0\rangle$ – собственные векторы для оператора \hat{S}_z .

II.82. Исходя из равенств (II.102) и (II.103) и используя выражение (II.78) для оператора \hat{S}^2 , показать, что векторы $\hat{T}^{S,M}|0\rangle$ обладают свойством

$$\hat{S}^2 \hat{T}^{S,M}|0\rangle = S \cdot (S+1) \cdot \hat{T}^{S,M}|0\rangle. \quad (\text{II.113})$$

Таким образом, мы доказали сформулированное выше свойство векторов $\hat{T}^{S,M}|0\rangle$. Из-за тесной связи спиновых тензорных операторов и собственных векторов операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z терминология, введённая для последних, используется также и для спиновых тензорных операторов. Тензорный оператор $\hat{T}^{S,M}$ для $S=0$ называют *синглетным* оператором, для $S=1/2$ – *дублетным* и т.д. Ниже мы покажем, как спиновые тензорные операторы используются для генерации собственных векторов операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z .

Выполнив операцию эрмитового сопряжения в равенствах (II.102) ÷ (II.103) для операторов $\hat{T}^{S,M}$, получим

$$\left[\hat{S}_\mp, (\hat{T}^{S,M})^\dagger \right] = -\sqrt{S \cdot (S+1) - M \cdot (M \pm 1)} \cdot (\hat{T}^{S,M \pm 1})^\dagger \quad (\text{II.114})$$

и

$$\left[\hat{S}_z, (\hat{T}^{S,M})^\dagger \right] = -M \cdot (\hat{T}^{S,M})^\dagger. \quad (\text{II.115})$$

Из этих равенств следует, что можно ввести совокупность операторов

$$\hat{U}^{S,M} = (-1)^{S+M} \cdot (\hat{T}^{S,-M})^\dagger, \quad (\text{II.116})$$

обладающих следующим свойством.

П.83. Совокупность компонентов (П.116) представляет собой также спиновой тензорный оператор, удовлетворяющий равенствам (П.102) ÷ (П.103). Фазовый множитель в (П.116) обеспечивает правильное соотношение знаков между компонентами.

Рассмотрим простейшие примеры построения спиновых тензорных операторов.

П.84. Построив на основе выражений (П.77) для чисто спиновых операторов коммутаторы, фигурирующие в левых частях равенств (П.102) ÷ (П.103), для пары операторов $(\hat{a}_{r\alpha}^\dagger, \hat{a}_{r\beta}^\dagger)$, показать, что эта пара операторов рождения образует дублетный тензорный оператор. При действии на вектор состояния $|0\rangle$ при обеих указанных выше его реализациях эти операторы генерируют векторы дублетных состояний.

П.85. В соответствии с определением (П.116) пара операторов $(-\hat{a}_{r\beta}, \hat{a}_{r\alpha})$ также образует *дублетный тензорный оператор* $(-\hat{a}_{r\beta}, \hat{a}_{r\alpha}) = (\hat{b}_{r\alpha}, \hat{b}_{r\beta})$. Но его компоненты генерируют векторы дублетных состояний при действии не на вакуумный вектор, а на вектор синглетного состояния. Оператор $-\hat{a}_{r\beta}$ соответствует компоненте тензорного оператора $M = \frac{1}{2}$, так как он уничтожает электрон с проекцией $-\frac{1}{2}$ в синглетном состоянии, увеличивая тем самым проекцию спина.

Из компонентов двух дублетных тензорных операторов, $(\hat{a}_{r\alpha}^\dagger, \hat{a}_{r\beta}^\dagger)$ и $(\hat{a}_{s\alpha}^\dagger, \hat{a}_{s\beta}^\dagger)$, можно построить *синглетный двухчастичный оператор рождения*

$$\hat{Q}_{rs}^{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\beta}^\dagger - \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\alpha}^\dagger) \quad (\text{П.117})$$

и триплетный двухчастичный оператор рождения

$$\hat{Q}_{rs}^{1,1} = \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha}^\dagger, \quad \hat{Q}_{rs}^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\beta}^\dagger + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\alpha}^\dagger), \quad \hat{Q}_{rs}^{1,-1} = \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}^\dagger. \quad (\text{П.118})$$

П.86. Установите тензорные свойства операторов (П.117) и (П.118).

В рассмотренных нами выше примерах спиновые тензорные операторы изменяли число частиц в системе: операторы $\hat{T}^{S,M}$ рождения *дублетных* состояний увеличивали число электронов в системе на 1, операторы $\hat{U}^{S,M}$, сопряжённые им, уменьшали это число на 1. Операторы рождения *синглетных* и *триплетных* состояний (П.117) и (П.118), полученные из компонентов двух пар операторов $\hat{T}^{S,M}$, увеличивали число электронов на 2. А если мы составим двухчастичные операторы как линейные комбинации произведений компонентов двух тензорных операторов: одного оператора из дублетного оператора $\hat{T}^{S,M}$ и одного оператора из дублетного оператора $\hat{U}^{S,M}$, – то так составленные операторы не изменяют число частиц в системе, и эти операторы мы будем именовать операторами *возбуждения*. Покажем, что при указанном способе генерации двухчастичных операторов можно построить стандартные компоненты неприводимых спиновых тензорных операторов $\hat{T}^{S,M}$ для $S = 0$ и $S = 1$.

П.87. Показать, что оператор

$$\hat{S}_{rs}^{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}) \quad (\text{П.119})$$

удовлетворяет уравнениям (П.14.46) и (П.14.47) с $S = 0$ и $M = 0$. Его можно называть *синглетным оператором возбуждения*. При действии на собственный вектор синглетного состояния, в котором $n_{s\alpha} = n_{s\beta} = 1$, а $n_{r\alpha} = n_{r\beta} = 0$, оператор продуцирует новый вектор синглетного состояния.

П.88. Показать, что операторы

$$\hat{T}_{rs}^{1,1} = -\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\beta}, \quad \hat{T}_{rs}^{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} - \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}), \quad \hat{T}_{rs}^{1,-1} = \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} \quad (\text{II.120})$$

удовлетворяют уравнениям (II.102) ÷ (II.103) с $S = 1$ и $M = 1, 0, -1$, соответственно. Они образуют систему стандартных компонентов неприводимых спинового тензорного оператора для $S = 1$ и могут быть названы компонентами *триплетного оператора возбуждения*. При действии этих операторов на собственный вектор синглетного состояния, в котором $n_{s\alpha} = n_{s\beta} = 1$, а $n_{r\alpha} = n_{r\beta} = 0$, эти операторы продуцируют векторы с $S = 1$ и $M = 1, 0, -1$, соответственно.

Отметим, что операторы (II.119) и (II.120) фигурируют в выражениях бесспиновых и чисто спиновых операторов, полученных выше. А именно, сопоставив (II.119) с (II.63), получим

$$\sqrt{2} \cdot \hat{S}_{rs}^{0,0} = \hat{E}_{rs}, \quad (\text{II.121})$$

$$\hat{S}_+ = -\sum_r \hat{T}_{rr}^{1,1}, \quad \hat{S}_z = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sum_r \hat{T}_{rr}^{1,0}, \quad \hat{S}_- = \sum_r \hat{T}_{rr}^{1,-1}. \quad (\text{II.122})$$

II.14.2. Схема построения спиновых тензорных операторов

Как было сказано в начале раздела II.14.1, в рамках второй стратегии расчёта, цель которого состоит в получении оценок собственных значений наблюдаемых и характеристик переходов между электронными состояниями молекул, в качестве базисных векторов в \mathcal{H}^n используют собственные векторы операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z .

Простейшую форму таких векторов имеют *конфигурационные функции состояния* (КФС), которые представляют собой линейные комбинации ДС с одним и тем же набором чисел заполнения пространственных орбиталей, или с одной и той же *орбитальной конфигурацией*.

II.89. Как следует из **II.87**, оператор N_r^o числа заполнения пространственной орбитали $\varphi_r(\vec{x})$,

$$\hat{N}_r^o = \hat{N}_{r\alpha} + \hat{N}_{r\beta} = \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{r\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{r\beta}, \quad (\text{II.123})$$

удовлетворяет следующим двум коммутационным соотношениям

$$\left[\hat{N}_r^o, \hat{S}_z \right] = 0, \quad \left[\hat{N}_r^o, \hat{S}^2 \right] = 0. \quad (\text{II.124})$$

По этой причине на основе каждой орбитальной конфигурации для каждого из возможных для неё значений S можно построить какое-то число линейно независимых семейств спиновых собственных функций (ССФ) $\{|S, M\rangle_k\}$. В каждое семейство входят ССФ со значениями M в интервале $-S \leq M \leq S$. Число таких семейств $K(S, N_{open})$ при заданной величине S определяется не полным числом N частиц в системе, а числом N_{open} , равным разности N и числа электронов N_{core} в заполненных по спину оболочках, то есть числа электронов, связанных с двукратно занятыми пространственными орбиталями (ибо структура компонента ССФ в КФС, связанного с N_{core} электронами, определена единственным образом).

II.90. Выписать явное выражение для компонента ССФ, соответствующего $N_{core}/2$ пространственным орбиталям, двукратно занятым в КФС.

Выведем явное выражение для $K(S, N_{open})$. Построим пространство $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$ ССФ системы N_{open} электронов как кронекеровское произведение N_{open} двумерных подпространств ССФ-й α и β одночастичных состояний. Базисные функции $\{\Xi_{\rho}(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})\}$ в $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$ выберем как произведения N_{open} ССФ α и β .

II.91. Пространство $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$ инвариантно относительно действия оператора \hat{S}^2 . Поэтому базис функций $\{\Xi_{\rho}(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})\}$ в нём можно заменить на базис ССФ операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z .

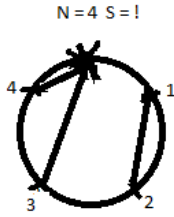
Рассмотрим подпространство $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open}, M)$ пространства $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$, элементы которого суть собственные функции оператора \hat{S}_z с собственным значением M . Базисные функции $\{\Xi_{\rho}(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})\}$ в этом подпространстве представляют собой произведения n_{α} ССФ α и n_{β} ССФ-й β : $N_{open} = n_{\alpha} + n_{\beta}$, $M = 0.5 \cdot (n_{\alpha} - n_{\beta})$. Пусть $n_{\alpha} \geq n_{\beta}$. Размерность $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open}, M)$ равна числу сочетаний $C_{N_{open}}^{n_{\alpha}}$.

II.92. Число $K(S, N_{open})$ линейно независимых семейств ССФ в пространстве $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$, характеризующихся значением $S = 0.5 \cdot (n_{\alpha} - n_{\beta})$, равно

$$K(S, N_{open}) = C_{N_{open}}^{n_{\alpha}} - C_{N_{open}}^{n_{\alpha}+1} = \frac{N_{open}! \cdot ((n_{\alpha} + 1 - n_{\beta}))}{(N_{open} - n_{\alpha})! \cdot (n_{\alpha} + 1)!} = \frac{N_{open}! \cdot (2 \cdot S + 1)}{(0.5 \cdot N_{open} - S)! \cdot (0.5 \cdot N_{open} + S + 1)!}. \quad (\text{II.125})$$

Из-за многомерности $\mathcal{H}_{Spin}(N_{open})$, построения базисных систем КФС для заданной электронной конфигурации (ЭК) могут быть выполнены разными способами. Наиболее популярны три из них. Первый, используемый в методе валентных схем, связан со стандартной специфической структурой собственных векторов операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z в этом методе при максимальном (для заданного собственного значения \hat{S}^2) собственном значении \hat{S}_z : $\underbrace{(\alpha \cdot \beta - \beta \cdot \alpha) \cdot \dots \cdot (\alpha \cdot \beta - \beta \cdot \alpha)}_{N_{Open} - 2 \cdot S} \cdot \underbrace{\alpha \cdot \dots \cdot \alpha}_{2 \cdot S}$. Фрагмент спиновой функции для

каждой из базисных КФС-й, который соответствует в этой ЭК подсистеме однократно занятых МО, отображается диаграммой Румера с непересекающимися хордами. На диаграмме изображают столько пронумерованных позиций, сколько частиц в системе, и полюс, изображаемый звездочкой. Полюс соединяют хордами с теми позициями, которым соответствует спиновая функция α , а также соединяют хордами позиции, которым соответствует спиновая функция $(\alpha\beta - \beta\alpha)$. Привожу пример диаграммы Румера с $S=1, N_{open}=4$:



Этому примеру с $S=1, N_{open}=4$ соответствуют $K(1,4)=3$ ССФ и три диаграммы Румера. Изобразите их.

Во втором способе базисные ССФ для КФС, порождаемых заданной ЭК, с максимальным (для заданного собственного значения S^2) собственным значением S_z генерируют действием спиновых проекционных операторов \hat{P}_S ,

$$\hat{P}_S = \prod_{S' \neq S} \frac{\hat{S}^2 - S' \cdot (S' + 1)}{S \cdot (S + 1) - S' \cdot (S' + 1)} \quad (\text{II.126})$$

на подсистему произведений одночастичных спиновых собственных функций

$\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$ с заданным значением $M = S$. Базисную систему ССФ образуют продукты действия спиновых проекционных операторов на те функции

$\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$, в которых промежуточное значение M , вычисляемое суммированием значений S_z одночастичных ССФ при движении в $\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$ от первого слева сомножителя к последнему, остаётся неотрицательным.

Постройте функции $\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$ для системы с $S_z=1, N_{open}=4$ и ССФ, получаемые при действии на них проекционного оператора \hat{P}_S (II.126).

Такой способ выбора функций $\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$ для генерации системы базисных КФС, порождаемых заданной ЭК, обосновывается одинаковым способом построения диаграмм, соответствующих этим произведениям, и диаграмм рассмотренной ниже генеалогической схемы для заданного собственного значения квадрата полного электронного спина и заданного числа частиц. Число последних диаграмм (или число путей, ведущих к заданному собственному значению квадрата полного электронного спина при заданном числе частиц) равно числу линейно независимых систем ССФ при двух заданных условиях. Указанное взаимно однозначное соответствие диаграмм этих двух методов служит обоснованием выбора подсистемы функций $\Xi_\rho(m_{s_1}, \dots, m_{s_{N_{open}}})$ для продуцирования базисных систем ССФ с помощью спинового проекционного оператора.

Третий способ связан с использованием генеалогической схемы спаривания. Этот последний способ, применяемый в рамках формализма вторичного квантования, основан на построении системы спиновых тензорных операторов (СТО). Обрисуем его логику. Она отображена на Рис. II.14.2, где представлена так называемая *диаграмма ветвления*. На оси ординат этой диаграммы отложено число S , входящее в выражение собственного значения оператора \hat{S}^2 . А на оси абсцисс отложено число N_{open} . Для рассматриваемой ЭК, состав

которой задаёт величину N_{open} , существует набор значений \hat{S}_z , при каждом из которых можно построить $K(S, N_{open})$ (II.125) соответствующих ей линейно независимых КФС.

Построение указанных КФС-й начинается с $N_{open} = 1$, которому соответствует одна КФС. Затем число N_{open} последовательно увеличивается. В соответствии с правилом сложения моментов, при добавлении к системе, находившейся в состоянии с определённым значением S , одного электрона могут образоваться состояния со спином $S + \frac{1}{2}$ и $S - \frac{1}{2}$. Размерность пространства, растягиваемого КФС с заданной электронной конфигурацией, равна числу способов, которыми можно прийти на Рис.2 из точки $(1, \frac{1}{2})$ в точку (N_{open}, S) . Иными словами, каждой КФС, входящей в базисную систему в точке (N_{open}, S) ,

соответствует вектор-ломаная \vec{T} с абсциссой N_{open} конечной точки. Ордината его звена, соответствующего значению N_{open} , равному i , равна значению S в системе. Вектор \vec{T} идентифицируется последовательностью значений S в звеньях ломаной.

Например, точке $(N_{open}, S) = (3, \frac{1}{2})$ соответствуют 2 КФС. Вектор состояния первой КФС, $|^1\vec{T}\rangle^c$, в соответствии с генеалогической схемой можно расписать как $|^1\vec{T}\rangle^c = |\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}\rangle^c$, а вектор второй, $|^2\vec{T}\rangle^c$, – как $|^2\vec{T}\rangle^c = |\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\rangle^c$. Возможна другая запись вектора, ведущего к КФС, и самой КФС как $|\vec{t}\rangle$. Ордината t_i вектора \vec{t} равна $t_i = T_i - T_{i-1}$ для $i > 1$ и $t_1 = T_1$. Для двух дублетных КФС, выписанных выше, в новом обозначении получим $|^1\vec{t}\rangle^c = |+, +, -\rangle^c$ и $|^2\vec{t}\rangle^c = |+, -, +\rangle^c$, где для краткости мы указали лишь знаки разностей.

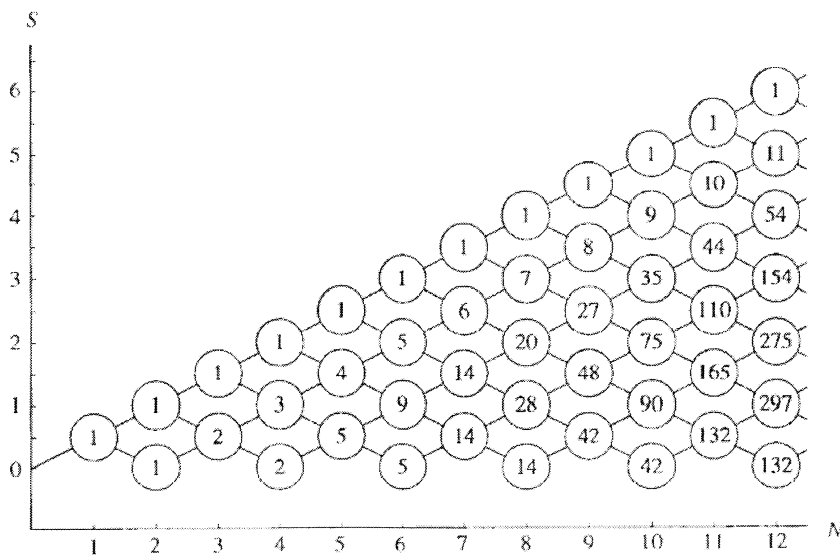


Рис. II.14.2. Диаграмма ветвления для систем, содержащих от 1 до 12 электронов. Число внутри каждого кружка на диаграмме ветвления равно $K(S, N_{open})$.

Рассмотрим разложение вектора КФС $|\vec{t}\rangle^c$ по детерминантам $\left\{ |^i\vec{p}\rangle^d \right\}$, имеющим одну и ту же орбитальную конфигурацию. В этом обозначении компонент P_j вектора \vec{p}

равен собственному значению проекции спина j -той спин-орбитали. Детерминант $|\vec{p}\rangle^d$ можно записать как

$$|\vec{p}\rangle^d = \hat{a}_{N_{open} p_{N_{open}}}^\dagger \dots \hat{a}_{2 p_2}^\dagger \hat{a}_{1 p_1}^\dagger |cs\rangle, \quad (\text{II.127})$$

где $|cs\rangle$ – вектор состояния системы N_{core} электронов, в котором все пространственные орбитали дважды заняты.

Нужное нам разложение имеет вид

$$|\vec{t}\rangle^c = \sum_i d_i \cdot |i\vec{p}\rangle^d. \quad (\text{II.128})$$

Для того, чтобы определить величины коэффициентов d_i в (II.128), надо записать КФС $|\vec{t}\rangle^c$ как продукт действия СТО $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$ на вектор $|cs\rangle$:

$$|\vec{t}\rangle^c = \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} |cs\rangle. \quad (\text{II.129})$$

В соответствии с генеалогической схемой запишем

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M} |cs\rangle = \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} C_{t_{N_{open}}, m_s}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-t_{N_{open}}, M-m_s}(\vec{t}) \hat{a}_{N_{open} m_s}^\dagger |cs\rangle. \quad (\text{II.130})$$

Величины коэффициентов генеалогического спаривания $C_{t_{N_{open}}, m_s}^{S,M}$ в (II.130) получают на основе требования, согласно которому $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$ должен быть нормированным СТО при условии, что соответствующие $N_{open} - 1$ -электронные СТО в правой части (II.130) нормированы. Коэффициенты $C_{t_{N_{open}}, m_s}^{S,M}$ связаны с коэффициентами векторного сложения, или коэффициентами Клебша-Гордана, используемыми для спаривания двух состояний со спинами $S - t_{N_{open}}$ и $\frac{1}{2}$, чтобы получить новое состояние со спином S и проекцией спина M .

II.93. Покажите, что если СТО $\hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M \pm \frac{1}{2}}$ суть компоненты нормированного СТО ранга $S - \frac{1}{2}$, то оператор $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$, выражающийся через них согласно (II.129) по формуле

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M} = C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger, \quad (\text{II.131})$$

представляет собой нормированный СТО оператор ранга S , если коэффициенты в (II.131) выбрать как

$$C_{\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}}^{S,M} = \sqrt{\frac{S \pm M}{2 \cdot S}}. \quad (\text{II.132})$$

II.94. Покажите, что если СТО $\hat{O}_{N_{open}-1}^{S+\frac{1}{2}, M \pm \frac{1}{2}}$ суть компоненты нормированного СТО ранга $S + \frac{1}{2}$, то СТО $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$, выражающийся через них согласно (II.130) по формуле

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M} = C_{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S+\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + C_{-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S+\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger, \quad (\text{II.133})$$

представляет собой нормированный СТО ранга S , если коэффициенты в (II.132) выбрать как

$$C_{-\frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}}^{S,M} = \mp \sqrt{\frac{S+1 \mp M}{2 \cdot (S+1)}}. \quad (\text{II.134})$$

Таким образом, коэффициенты генеалогического спаривания заданы как

$$C_{\frac{1}{2}, m_s}^{S,M} = \sqrt{\frac{S+2 \cdot m_s \cdot M}{2 \cdot S}}, \quad C_{-\frac{1}{2}, m_s}^{S,M} = (-2m_s) \cdot \sqrt{\frac{S+1-2 \cdot m_s \cdot M}{2 \cdot (S+1)}}. \quad (\text{II.135})$$

Они не зависят от числа электронов в системе. Схема вывода этих формул представлена в Приложении П.6.

Выполнив процедуру (П.130) $N_{open} - 1$ раз для СТО-в с последовательно уменьшающимся числом электронов, получим разложение (П.128) КФС по детерминантам с проекцией M полного спина. Коэффициенты d_i в (П.128) представляют собой таким образом произведения коэффициентов (П.135) генеалогического спаривания.

В представленной схеме мы применяли генеалогическую схему для построения КФС как линейных комбинаций ДС с одной и той же орбитальной конфигурацией. Эту схему можно применить и для построения СТО. В формализме вторичного квантования ДС (П.128) могут быть сформированы при действии произведения операторов рождения на вектор вакуумного состояния

$$|\vec{p}\rangle^d = \hat{X}(\vec{p})|0\rangle. \quad (\text{П.136})$$

Тогда задачу построения КФС-й из ДС (П.128) можно рассматривать как задачу построения СТО из произведений операторов рождения

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}(\vec{t}) = \sum_i d_i \cdot \hat{X}(i\vec{p}), \quad (\text{П.137})$$

решаемую с использованием N_{open} рекурсий

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}(\vec{t}) = C_{t_{N_{open}}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-t_{N_{open}}, M-\frac{1}{2}}(\vec{t}) \hat{a}_{N_{open}\alpha}^\dagger + C_{t_{N_{open}}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-t_{N_{open}}, M+\frac{1}{2}}(\vec{t}) \hat{a}_{N_{open}\beta}^\dagger. \quad (\text{П.138})$$

Коэффициенты в (П.138) заданы в (П.135).

Представленная схема отражает способ построения СТО как линейной комбинации произведений только операторов рождения. Для обобщения схемы, основанной на выражениях (П.137) и (П.138), мы должны сформировать способ построения этих операторов с участием операторов уничтожения.

Возвращаясь к СТО (П.116) и задачам **П.85**, **П.87** и **П.88**, мы видим, что схема генерации СТО может быть построена с заменой в (П.133) и (П.138) пары операторов рождения $(\hat{a}_{r\alpha}^\dagger, \hat{a}_{r\beta}^\dagger)$ на пару операторов уничтожения $(-\hat{a}_{r\beta}, \hat{a}_{r\alpha})$. И тогда получим новый способ конструирования СТО $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}(\vec{t})$:

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}(\vec{t}) = C_{t_{N_{open}}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-t_{N_{open}}, M+\frac{1}{2}}(\vec{t}) \hat{a}_{N_{open}\alpha} - C_{t_{N_{open}}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-t_{N_{open}}, M-\frac{1}{2}}(\vec{t}) \hat{a}_{N_{open}\beta}. \quad (\text{П.139})$$

Отметим, что пара операторов уничтожения $(-\hat{a}_{r\beta}, \hat{a}_{r\alpha})$ действует на спин-орбитали, входящие в подсистему N_{core} электронов, входящих в заполненные по спину оболочки.

Уничтожая одну спин-орбиталь в какой-то из них, мы увеличиваем на 1 число N_{open} .

Таким образом, при построении СТО мы используем формулу (П.138), когда увеличиваем число N , и формулу (П.139), когда его уменьшаем.

П.14.3. О способах формирования в квантово-химических методах базисных наборов спиновых собственных функций с использованием спиновых тензорных операторов

Отметим некоторые важные в контексте данного раздела стадии и компоненты реализации *второй стратегии* учёта спиновой симметрии волновых функций электронных состояний (определённой в начале подраздела П.14.1.) в квантово-химических методах, построенных в формализме вторичного квантования.

Во-первых, системы базисных ССФ формируют как на стартовом уровне аппроксимации (в модельном подпространстве $\mathcal{H}_{mod}(N)$ векторов состояний), так и при

переходе к аппроксимации более высокого уровня, соответствующей заданному уровню точности метода. Специфика данного раздела не позволяет отвлекаться на описание архитектуры квантово-химических методов, не связанной с учётом спиновой симметрии электронных состояний. Поэтому мы не будем ниже рассматривать способы учёта этой симметрии на отдельных стадиях аппроксимации. Учёт спиновой симметрии будет описан ниже применительно ко всему пространству $\mathcal{H}(N)$.

Во-вторых, для повышения точности аппроксимации используется ряд приёмов, позволяющих учесть специфику рассматриваемых состояний в форме, приспособленной к активизации ресурсов формализма вторичного квантования. Укажем здесь на первый из этих приёмов. Он связан с выбором вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ и соответствующей ему нормально упорядоченной формы произведений операторов. Этот выбор требует использования для (явного или неявного) построения векторов рассматриваемых электронных состояний системы операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$, содержащей единичный оператор, компоненты которой представляют собой произведения операторов рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$. Эти операторы переводят вектор $|\Phi_0\rangle$ во все остальные векторы $|\Phi_r\rangle = \hat{q}_r^\dagger |\Phi_0\rangle$ базисной системы

$$\Gamma_0 = \{|\Phi_r\rangle\} \quad (\text{II.140})$$

гильбертова пространства $\mathcal{H}(N)$ векторов электронных состояний изучаемой молекулярной системы. Зададим единообразно собственное значение M оператора \hat{S}_z для всех векторов $|\Phi_r\rangle$ в $\mathcal{H}(N)$ и введём соответствующее ограничение на структуры операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$: для систем с чётным значением N_{open} будем считать, что $M = 0$, а для систем с нечётным значением N_{open} будем считать, что $M = 0.5$. Будем полагать ниже эту спецификацию выполняемой по умолчанию.

Выбрав вектор $|\Phi_0\rangle$, мы должны, в частности, на всех стадиях аппроксимации строить выражения СТО $\hat{O}^{S,M}$, используемых для генерации КФС-й, как линейные комбинации операторов $\{q_r^\dagger\}$ описанной выше структуры.

Начнём рассмотрение процедур построения базисных наборов КФС в $\mathcal{H}(N)$ с наиболее простого в данном контексте случая, когда выполнено условие $|\Phi_0\rangle = |cs\rangle$. В этом случае мы решаем поставленную задачу в два этапа. На первом этапе мы формируем электронные конфигурации (ЭК), соответствующие всем базисным КФС в $\mathcal{H}(N)$, а на втором этапе выполняем для каждой ЭК построения соответствующих ей КФС при всех возможных для неё собственных значениях оператора \hat{S}^2 .

Эти построения мы разбиваем на две стадии. На первой стадии мы используем технику СТО для генерации всех КФС, порождаемых ЭК, представляющей собой фрагмент очередной ЭК, который содержит те же валентные МО, что и исходная электронная конфигурация $\mathcal{E}K_0$, соответствующая вектору $|cs\rangle$. При генерации КФС, соответствующих этому фрагменту, мы удаляем из вектора $|cs\rangle$ те двукратно занятые в нём МО, которые отсутствуют в рассматриваемой ЭК, и переводим МО, двукратно занятые в $\mathcal{E}K_0$, в однократно занятые, если они однократно заняты в рассматриваемой ЭК.

Для реализации указанных целей мы используем технику СТО-в, действующих на вектор $|cs\rangle$. Полное удаление двукратно занятых МО, при котором число N_{open} не возрастает, мы выполняем, вводя в состав СТО произведения операторов $-\hat{a}_{s\alpha}\hat{a}_{s\beta}$, а последовательный перевод двукратно занятых МО в однократно занятые, связанный с увеличением N_{open} , выполняем, используя формулу (II.139).

Завершив построение всех указанных выше СТО и соответствующих КФС, мы переходим ко второй стадии. На этой стадии, стартуя с указанного выше фрагмента очередной ЭК, мы достраиваем этот фрагмент до рассматриваемой ЭК, последовательно вводя в него двукратно и однократно занятые МО, отсутствовавшие в $\mathcal{E}K_0$. Каждую из этих операций мы выполняем, используя технику СТО. Стартуя с каждого из СТО, построенных на первой стадии, мы, как и на первой стадии, используем разные приёмы для введения двукратно и однократно занятых МО. Введение в КФС двукратно занятой МО, не изменяющее величину N_{open} в ней, мы осуществляем присоединением к каждому ранее построенному СТО произведения операторов $\hat{a}_{r\alpha}^+\hat{a}_{r\beta}^+$, а последовательное введение в КФС однократно занятых МО, связанное с возрастанием N_{open} , выполняем, используя формулу (II.130), более детально развёрнутую в формулах (II.131) и (II.133).

Обобщение описанной процедуры генерации КФС на те случаи, когда вектор физического вакуума содержит открытые по спине оболочки, мы выполняем с помощью оператора \hat{O}_{ex} , который продуцирует $|\Phi_0\rangle$ из вектора $|cs\rangle_{initial}$ с заполненными по спине оболочками, полученного удалением из $|\Phi_0\rangle$ всех МСО, связанных с однократно занятыми МО:

$$|\Phi_0\rangle = \hat{O}_{ex} |cs\rangle_{initial}. \quad (II.141)$$

В рамках рассматриваемого подхода мы выполняем последовательность описанных выше действий по генерации всех необходимых СТО $\hat{O}^{S,M}$ и КФС, заменив $|\Phi_0\rangle$ на вектор $|cs\rangle_{initial}$, определённый равенством (II.141). Конструируемые СТО будут действовать на вектор состояния $|cs\rangle_{initial}$ с заполненными по спине оболочками. Эти построения дублируют построения, описанные выше.

Но применительно к новому вектору физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ эти построения рассматриваются как предварительные. Полученные таким образом выражения СТО не могут быть использованы в описываемом подходе ввиду того, что все операторы, входящие в состав СТО, используемых для генерации базисных КФС в $\mathcal{H}(N)$, должны представлять собой произведения операторов рождения квазичастиц для выбранного вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, а не для отличного от него $|cs\rangle_{initial}$. СТО $\{\hat{O}^{S,M}(\vec{r}_r)\}$, сформированные для действия на $|cs\rangle_{initial}$, вообще говоря, содержат операторы уничтожения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$. Поэтому выполняем второе действие: вводим между вектором $|cs\rangle_{initial}$ и построенными СТО единичный оператор $\hat{I}_{mod} = \hat{O}_{ex}^\dagger \hat{O}_{ex}$. А затем действуем оператором \hat{O}_{ex} на $|cs\rangle_{initial}$ и присоединяем оператор \hat{O}_{ex}^\dagger справа к построенным СТО. В связи с тем, что $\hat{O}_{ex} |cs\rangle_{initial} = |\Phi_0\rangle$, мы «заготавливаем» указанным способом необходимые СТО

$$\hat{\hat{O}}^{S,M} = \hat{O}^{S,M} \hat{O}_{ex}^\dagger. \quad (\text{II.142})$$

II.95. СТО $\hat{\hat{O}}^{S,M}$ (II.142) могут быть записаны как линейные комбинации операторов рождения квазичастиц для вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, содержащего незаполненные по спину оболочки.

При создании квантово-химических методов, использующих критерии точности аппроксимации, связанные с формализмом теории возмущений, базисные наборы ССФ в пространстве $\mathcal{H}(N)$ целесообразно строить так, чтобы в их состав входил вектор $|0\rangle^{(0)}$, аппроксимирующий на каком-то стартовом уровне вектор одного из исследуемых электронных состояний.

Построим базисный набор Γ_0 (II.140) векторов состояний в $\mathcal{H}(N)$.

II.96. Показать, что введённый Э. Далгаардом набор векторов

$$\Gamma_D = \{\hat{q}_r^\dagger |0\rangle^{(0)}\} \quad (\text{II.143})$$

также образует базис в $\mathcal{H}(N)$ при условии, что $\langle \Phi_0 | 0 \rangle^{(0)} \neq 0$.

В отличие от векторов $\{|\Phi_r\rangle\}$ системы Γ_0 векторы $\{\hat{q}_r^\dagger |0\rangle^{(0)}\}$ не ортогональны. Но в данном контексте это свойство – терпимый недостаток. Ставится задача построить на основе системы (9.86) базисный набор многоконфигурационных ССФ в $\mathcal{H}(N)$. Рассмотрим способы её решения в той же последовательности, что и выше, при построении базисного набора КФС на основе вектора $|\Phi_0\rangle$.

Начнём рассмотрение с того случая, когда исходное состояние синглетно, и в качестве вектора физического вакуума можно выбрать вектор $|\Phi_0\rangle = |cs\rangle$. Построим для всех ЭК в $\mathcal{H}(N)$ системы СТО $\{\hat{O}^{S,0}(\vec{t}_r)\}$ (при $M = 0$), действующих на $|\Phi_0\rangle$,

$$\hat{O}^{S,0}(\vec{t}_r) |\Phi_0\rangle \equiv \hat{O}_r^{S,0}(\hat{q}^\dagger \cdot \mathbf{O}_r^{S,0}) |\Phi_0\rangle = \hat{q}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \mathbf{O}_r^{S,0} = |\Psi^{S,0}(\vec{t}_r)\rangle, \quad (\text{II.144})$$

используя схему, описанную выше. В (II.144) и ниже фигурирует вектор-строка \hat{q}^\dagger , составленная из компонентов системы операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$. r -тый столбец $\mathbf{O}_r^{S,0}$ матрицы $\mathbf{O}^{S,0}$ в (II.144) содержит коэффициенты разложения СТО $\hat{O}^{S,0}(\vec{t}_r) \equiv \hat{O}_r^{S,0}$ по системе операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$. Система векторов

$$\Gamma_{T_0}(S) = \{|\Psi^{S,0}(\vec{t}_r)\rangle\} = \{\hat{q}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \mathbf{O}_r^{S,0}\} \quad (\text{II.145})$$

ортонормирована. Её метрическая матрица \mathbf{S}_{T_0} единична:

$$\mathbf{S}_{T_0} = \mathbf{I} = (\mathbf{O}^{S,0})^\dagger \cdot \langle \Phi_0 | \hat{q}^T \cdot \hat{q}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \mathbf{O}^{S,0} = (\mathbf{O}^{S,0})^\dagger \cdot \mathbf{O}^{S,0}. \quad (\text{II.146})$$

Верхний индекс T в (II.146) и ниже обозначает операцию транспонирования.

Используем подсистему операторов $\{\hat{O}^{S,0}(\vec{t}_r)\}$ для записи стартового вектора исходного состояния $|0(0,0)\rangle^{(0)}$ с нулевым значением спиновых квантовых чисел S и M :

$$|0(0,0)\rangle^{(0)} = \sum_j |\Psi^{0,0}(\vec{t}_j)\rangle = \sum_j \eta_j \cdot \hat{O}^{0,0}(\vec{t}_j) |\Phi_0\rangle = \sum_i \xi_i \cdot \hat{q}_i^\dagger |\Phi_0\rangle = \hat{O}_{IS} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{II.147})$$

Сформируем набор векторов вида (II.143) на основе вектора $|0(0,0)\rangle^{(0)}$ и составим метрическую матрицу \mathbf{S}_D для этого набора:

$$\mathbf{S}_D = {}^{(0)}\langle 0(0,0) | \hat{q}^T \hat{q}^\dagger | 0(0,0) \rangle^{(0)} = \langle \Phi_0 | \hat{q}^T \hat{O}_{IS}^\dagger \hat{O}_{IS} \hat{q}^\dagger | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{II.148})$$

В соответствии с II.96, матрица \mathbf{S}_D невырождена.

Построим теперь систему многоконфигурационных векторов состояний

$\Gamma_T(S) = \{ |\Psi^{S,0}(\vec{t}_j)\rangle \}$ с помощью определённых выше СТО-в:

$$\Gamma_T(S) = \{ |\Psi^{S,0}(\vec{t}_j)\rangle \} \equiv \{ |\Psi_j^{S,0}\rangle \} = \{ \hat{q}^\dagger | 0(0,0) \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{O}_{\cdot j}^{S,0} \}. \quad (\text{II.149})$$

II.97. СТО $\hat{O}^{0,0}(\vec{t}_j)$ из (II.147) коммутируют со СТО $\hat{O}^{S,0}(\vec{t}_r)$ и оператором \hat{S}^2 .

Используя это свойство, доказать, что компоненты системы Γ_T (II.149) представляют собой собственные векторы \hat{S}^2 .

II.98. Метрическая матрица \mathbf{S}_T системы векторов Γ_T (II.149) получается подобным преобразованием матрицы \mathbf{S}_D и потому невырождена.

II.99. Система векторов состояний Γ_T , построенная как объединение систем $\Gamma_T(S)$ (II.149) для всех возможных значений S , представляет собой базисную систему векторов состояний в пространстве $\mathcal{H}(N)$.

Таким образом мы решили поставленную задачу построения базисной системы ССФ на основе многоконфигурационного стартового вектора состояния $|0\rangle^{(0)}$ при условии, что $|\Phi_0\rangle = |cs\rangle$. Перейдём к рассмотрению общей ситуации, когда исходному состоянию, не обязательно синглетному, соответствует вектор $|0(S',M)\rangle^{(0)}$ и, что самое важное, когда $|\Phi_0\rangle \neq |cs\rangle$. Описанная выше схема построения ССФ в этом случае неприменима.

Представим альтернативную схему, применимую в указанной ситуации. Она будет значительно более «трудоемкой», поэтому сразу отметим, что будем предполагать её использование при традиционном в квантово-химических методах переходе от пространства $\mathcal{H}(N)$, полного в выбранном базисе МО, к какому-то его подпространству.

Сохраним для этого подпространства обозначение $\mathcal{H}(N)$, чтобы не усложнять чтение.

Будем только ссылаться на него как на «подпространство $\mathcal{H}(N)$ ».

Введём, как и выше, вектор $|cs\rangle_{initial}$, который связан с вектором $|\Phi_0\rangle$, содержащим незаполненные по спине оболочки, соотношением (II.141). Построим «базисные» в подпространстве $\mathcal{H}(N)$ системы СТО $\{\hat{O}^{S,M}(\vec{t}_r)\}$, действующих на вектор $|cs\rangle_{initial}$, и операторов $\{\hat{O}^{S,M}(\vec{t}_r)\}$ (II.142), действующих на $|\Phi_0\rangle$.

II.100. Объединение $\tilde{\Gamma}_{T_0}$ систем КФС $\tilde{\Gamma}_{T_0}(S)$,

$$\tilde{\Gamma}_{T_0}(S) = \{ |\Psi^{S,M}(\vec{t}_r)\rangle \} = \hat{O}^{S,M}(\vec{t}_r) |\Phi_0\rangle \equiv \{ |\Psi_r^{S,M}\rangle \} = \{ \hat{q}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\cdot r}^{S,M} \}, \quad (\text{II.150})$$

для всех возможных значений S образует ортонормированный базис в подпространстве $\mathcal{H}(N)$. Операторы q_r^\dagger , введённые ранее, переобозначены в (II.150) и ниже как \hat{q}_r^\dagger , чтобы

отметить, что \hat{q}_r^\dagger – операторы рождения квазичастиц для вектора $|\Phi_0\rangle$, содержащего незаполненные по спину оболочки.

Отметим, что состав матриц $\tilde{\mathbf{O}}^{S,M}$ для всех значений S нам известен: мы формируем эти матрицы на основе явных выражений СТО.

П.101. Существует невырожденная матрица \mathbf{U} , которая переводит базисную в подпространстве $\mathcal{H}(N)$ систему

$$\tilde{\Gamma}_D = \left\{ \hat{q}_r^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \right\} \quad (\text{П.151})$$

в базисную в этом же подпространстве систему $\tilde{\Gamma}_{T_0}$, определённую в **П.100**:

$$|\tilde{\Psi}^M\rangle = \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U} . \quad (\text{П.152})$$

В (П.152) вектор-строка $|\tilde{\Psi}^M\rangle$ составлена из всех векторов состояний $|\Psi_t^{S,M}\rangle$ (П.149) при всех возможных значениях S .

«Заготовим» вектор $|0(S', M)\rangle^{(0)}$ как

$$|0(S', M)\rangle^{(0)} = \sum_j \xi_j \cdot |\Psi^{S',M}(\vec{t}_j)\rangle, \quad (\text{П.153})$$

где

$$|\Psi^{S',M}(\vec{t}_j)\rangle = \tilde{\mathcal{O}}^{S',M}(\vec{t}_j) |\Phi_0\rangle \equiv \tilde{\mathcal{O}}_j^{S',M} |\Phi_0\rangle = \hat{\tilde{q}}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}_j^{S',M}. \quad (\text{П.154})$$

П.102. Используя (П.152), мы можем записать явные выражения для ССФ $|\Psi_t^{S,M}\rangle$ следующим образом:

$$|\Psi_t^{S,M}\rangle = \hat{\tilde{q}}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\cdot t}^{S,M} = \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\cdot t}^{S,M}, \quad (\text{П.155})$$

где $\mathbf{U}_{\cdot t}^{S,M}$ – столбец матрицы \mathbf{U} , соответствующий ССФ $|\Psi_t^{S,M}\rangle$.

Умножив скалярно левую и правую часть (П.155) на вектор-столбец ${}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T$, получим следующее равенство

$${}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\cdot t}^{S,M} = {}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\cdot t}^{S,M}. \quad (\text{П.156})$$

П.103. Матрица ${}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)}$ невырождена. Умножив обе части равенства (П.156) на матрицу $\left({}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \right)^{-1}$, получим искомое явное выражение для столбца матрицы \mathbf{U} :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{\cdot t}^{S,M} &= \\ &= \left({}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |0(S', M)\rangle^{(0)} \right)^{-1} \cdot {}^{(0)}\langle 0(S', M) | \hat{\tilde{q}}^T \hat{\tilde{q}}^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\cdot t}^{S,M} \equiv \mathbf{T} \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\cdot t}^{S,M}. \end{aligned} \quad (\text{П.157})$$

Матрицу \mathbf{T} в (П.157) надо вычислить один раз для получения искомых матриц $\mathbf{U}^{S,M}$ при всех возможных значениях S . Универсальная роль матрицы \mathbf{T} , обеспечивающей трансформацию матриц $\tilde{\mathbf{O}}^{S,M}$, построенных с использованием техники СТО, в матрицы $\mathbf{U}^{S,M}$ при всех возможных значениях S при заданном, но также произвольном значении S' не позволяет редуцировать систему операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$ в матрице \mathbf{T} к какой-то её подсистеме.

II.14.4. Приложение II.5. Оператор поворота вокруг повёрнутой оси

II.75. Если оператор \hat{O}_{R_1} соответствует повороту радиуса-вектора на угол φ_1 вокруг оси 1, а оператор \hat{O}_{R_2} соответствует его повороту на угол φ_2 вокруг оси 2, то оператор $\hat{O}_{R_2} \hat{O}_{R_1} \hat{O}_{R_2}^{-1}$ соответствует повороту радиуса-вектора на угол φ_1 вокруг оси, полученной из оси 1 её поворотом на угол φ_2 вокруг оси 2.

Рассмотрим операторы \hat{R}_1 и \hat{R}_2 , которые выполняют поворот радиуса-вектора \vec{r} , соответственно, вокруг осей 1 и 2. Равенство $\hat{R}_1 \vec{r} = \vec{r}$ выполняется для точек, радиусы-векторы которых лежат на оси 1. И идентичность оператора определяется утверждением, что это равенство выполняется только для радиусов-векторов точек, лежащих на этой оси. Построим оператор $\hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2^{-1}$ и подействуем им на радиус-вектор $\hat{R}_2 \vec{r}$, предполагая, что мы рассматриваем радиус-вектор \vec{r} точки, лежащей на оси 1: $(\hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2^{-1})(\hat{R}_2 \vec{r}) = \hat{R}_2 \hat{R}_1 \vec{r} = \hat{R}_2 \vec{r}$. Мы видим, что система точек, лежащих на оси, полученной поворотом оси 1 вокруг оси 2, инвариантна при действии на эти точки оператора $\hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2^{-1}$. Стало быть, оператор $\hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2^{-1}$ выполняет поворот радиуса-вектора вокруг оси, полученной при повороте оси 1 вокруг оси 2.

А теперь построим гомоморфное отображение системы операторов, вращающих радиусы-вектора, в систему операторов $\hat{O}_{R_u}(\varphi)$, действующих на функции от этих радиусов векторов. Построив такой гомоморфизм, мы можем утверждать, что если операторы $\hat{O}_{R_1}(\varphi)$ и $\hat{O}_{R_2}(\varphi)$ соответствуют операторам \hat{R}_1 и \hat{R}_2 , то оператор $\hat{O}_{R_2} \hat{O}_{R_1} \hat{O}_{R_2}^{-1}$ соответствует оператору $\hat{R}_2 \hat{R}_1 \hat{R}_2^{-1}$.

II.14.5. Приложение II.6. Рекуррентные формулы для спиновых тензорных операторов

Построение спиновых тензорных операторов (СТО) в соответствии с генеалогической схемой выполняется на основе рекуррентной формулы (II.131). Рассмотрим вывод выражений коэффициентов в этой формуле для траектории, представленной в задаче **II.93**. Схема вывода выражений этих коэффициентов воспроизводится и для траектории, представленной в задаче **II.94**.

Согласно (II.131), оператор $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$ в соответствии с генеалогической схемой записывается по формуле

$$\hat{O}_{N_{open}}^{S,M} = C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger. \quad (\text{II.П.6.1})$$

Применив к оператору $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$ дважды формулу (II.102), получим для него следующее выражение

$$\left[\hat{S}_-, \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} \right] \right] = A_{0,0}^2 \cdot \hat{O}_{N_{open}}^{S,M}, \quad (\text{II.П.6.2})$$

где

$$A_{s,m} = \sqrt{(S-s) \cdot (S-s+1) - (M-m) \cdot (M-m+1)}. \quad (\text{П.П.6.3})$$

Распишем внутренний коммутатор в (П.П.6.2):

$$\left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} \right] = C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \right] + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger \right]. \quad (\text{П.П.6.4})$$

Перепишем это равенство, используя преобразование коммутатора:

$$\begin{aligned} \left[\hat{A}, \hat{B} \hat{C} \right] &= \\ &= \hat{A} \hat{B} \hat{C} - \hat{B} \hat{C} \hat{A} = (\hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}) \hat{C} + \hat{B} \hat{A} \hat{C} - \hat{B} \cdot \hat{C} \hat{A} = \left[\hat{A}, \hat{B} \right] \hat{C} + \hat{B} \left[\hat{A}, \hat{C} \right]. \end{aligned} \quad (\text{П.П.6.5})$$

Первое слагаемое в (П.П.6.4):

$$\begin{aligned} \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \right] &= \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \right] \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \left[\hat{S}_+, \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \right] = \\ &= A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + 0 \end{aligned} \quad (\text{П.П.6.6})$$

Второе слагаемое в (П.П.6.4):

$$\begin{aligned} \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger \right] &= A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{3}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger + \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \left[\hat{S}_+, \hat{a}_{r\beta}^\dagger \right] = \\ &= A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{3}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger + \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger \end{aligned} \quad (\text{П.П.6.7})$$

Используем (П.П.6.6) и (П.П.6.7) в правой части (П.П.6.4):

$$\left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} \right] = \left(A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \right) \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{3}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger. \quad (\text{П.П.6.8})$$

Используем те же преобразования для внешнего коммутатора в (П.П.6.2) и получим для двойного коммутатора следующее выражение

$$\begin{aligned} \left[\hat{S}_-, \left[\hat{S}_+, \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} \right] \right] &= A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot \left(A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \right) \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + \\ &+ \left(A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} + \left(1 + A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^2 \right) \cdot C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \right) \cdot \hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger. \end{aligned} \quad (\text{П.П.6.9})$$

Сопоставляя (П.П.6.9) с правой частью (П.П.6.2), в которую вставим выражение (П.П.6.1) для оператора $\hat{O}_{N_{open}}^{S,M}$, и приравнявая коэффициенты при одних и тех же операторах,

получим следующие равенства

$$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot \left(A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} + C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} \right) = A_{0,0}^2 \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M}, \quad (\text{П.П.6.10})$$

$$A_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} \cdot C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} + \left(1 + A_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^2 \right) \cdot C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} = A_{0,0}^2 \cdot C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M}. \quad (\text{П.П.6.11})$$

Каждое из этих уравнений может быть использовано для того, чтобы выразить $C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M}$ через $C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M}$:

$$C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S,M} = C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S,M} \cdot \sqrt{\frac{S+M}{S-M}}. \quad (\text{П.П.6.12})$$

Чтобы определить модули этих коэффициентов, используем условие нормировки:

$$\langle vac | \left(\hat{O}_{N_{open}}^{S,M} \right)^\dagger \hat{O}_{N_{open}}^{S,M} | vac \rangle = 1. \quad (\text{П.П.6.13})$$

Векторы $\hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger | vac \rangle$ и $\hat{O}_{N_{open}-1}^{S-\frac{1}{2}, M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{r\beta}^\dagger | vac \rangle$ ортогональны. Обоснуем это утверждение.

Каждая КФС характеризуется какой-то орбитальной конфигурацией. Пусть в этой конфигурации среди $N_{open}-1$ однократно занятых МО нет МО $\varphi_r(\vec{x})$. Тогда векторы ортогональны: в одном есть только $\varphi_r(\vec{x}) \cdot \alpha$, а в другом – только $\varphi_r(\vec{x}) \cdot \beta$.

Если в подсистеме $N_{open} - 1$ однократно занятых МО есть $\varphi_r(\bar{x})$, потому что таким образом не повышаем, а понижаем N_{open} : переводим эту МО в N_{occ} . Поэтому из формул (П.П.6.13) и (П.П.6.1) следует равенство

$$\left(C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S, M}\right)^2 + \left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S, M}\right)^2 = 1. \quad (\text{П.П.6.14})$$

Учитывая (П.П.6.12), получим

$$\left(C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S, M}\right)^2 \cdot \left(\frac{S+M}{S-M} + 1\right) = 1. \quad (\text{П.П.6.15})$$

Принимая фазовый множитель равным +1, получим

$$C_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{S, M} = \sqrt{\frac{S-M}{2 \cdot S}}, \quad (\text{П.П.6.16})$$

а коэффициент $C_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{S, M}$ определим из равенства (П.П.6.12).

П.14.6. Приложение П.7. Теорема Далгаарда

Речь идёт о выборе базисной системы векторов $S(N)$, удобной для построения аппроксимаций собственных векторов внешней проекции гамильтониана \hat{H} , $\hat{\bar{H}}$, $\hat{\bar{H}} = \hat{P} \cdot \hat{H} \cdot \hat{P}$, в пространстве $\mathcal{H}(N)$ векторов состояний системы, состоящей из N тождественных микрообъектов, фермионов. Оператор \hat{P} – проектор на это пространство. Пространство $\mathcal{H}(N)$ сформировано как линейная оболочка всех ДС порядка N , построенных из конечного числа базисных спин-орбиталей.

Теорема представлена в статье Dalgaard E. // Int. J. Quantum Chem. 1979. V. 15. P. 169.

Построение базисной системы векторов состояний начинается с выбора вектора физического вакуума, ДС $|\Phi_0\rangle$, который с заметным весом входит в состав вектора изучаемого состояния. На основе этого вектора строится исходная система базисных векторов

$$S_0(N) = \{|\Phi_0\rangle, \{\hat{q}_\mu^\dagger |\Phi_0\rangle\}\}, \quad (\text{П.П.7.1})$$

в которой система операторов «возбуждения» $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$ используется для всех остальных базисных ДС $|\Phi_\mu\rangle$ в $\mathcal{H}(N)$, $|\Phi_\mu\rangle = \hat{q}_\mu^\dagger |\Phi_0\rangle$, векторы $|\Phi_\mu\rangle$ получены заменой всеми возможными способами спин-орбиталей «дырочных» состояний в $|\Phi_0\rangle$ на спин-орбитали состояний «частиц». Векторы в $S_0(N)$ линейно независимы и образуют полную систему, поэтому $S_0(N)$ – базисная система. В теореме Далгаарда операторов «возбуждения» $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$ используется для построения новой базисной системы

$$S(N) = \{|0\rangle, \{\hat{q}_\mu^\dagger |0\rangle\}\}, \quad (\text{П.П.7.2})$$

получаемой при замене вектора $|\Phi_0\rangle$ в $S_0(N)$ на вектор $|0\rangle$, который рассматривается как многоконфигурационная аппроксимация рассматриваемого вектора состояния:

$$|0\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_\mu \hat{q}_\mu^\dagger |\Phi_0\rangle \cdot \xi_\mu. \quad (\text{П.П.7.3})$$

Система $S(N)$ образует базис в $\mathcal{H}(N)$ при явно представленном в этой записи условии, что $\langle \Phi_0 | 0 \rangle \neq 0$.

При доказательстве этой теоремы мы используем определение базисной системы как одновременно максимальной линейно независимой и минимальной полной. Если число векторов в рассматриваемой системе равно размерности пространства, достаточно доказать, что она либо полна, либо линейно независима. Число векторов в $S(N)$ равно числу векторов в $S_0(N)$, поэтому достаточно доказать, что система $S(N)$ линейно независима.

Доказываем от противного: записываем равенство

$$C_0 \cdot |0\rangle + \sum_{\mu} C_{\mu} \cdot \hat{q}_{\mu}^{\dagger} |0\rangle = 0 \quad (\text{П.П.7.4})$$

и доказываем, что это равенство выполняется только при условии, что все коэффициенты в этой линейной комбинации равны нулю.

Начнём с коэффициента C_0 . В линейной комбинации векторов (П.П.7.4) вектор $|\Phi_0\rangle$ содержится только в векторе $|0\rangle$. Поэтому для выполнения равенства (П.П.7.4) необходимо выполнение условия $C_0 = 0$. Представим систему операторов $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger}\}$ как объединение подсистем, каждая из которых характеризуется кратностью замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц. И будем рассматривать подсистемы векторов $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger} |0\rangle\}$, в порядке перехода к операторам $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger}\}$ с ростом кратности указанного замещения. Рассмотрим подсистему векторов $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger} |0\rangle\}$, в которых операторы $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger}\}$ состоят из одного оператора замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц. Каждый из таких векторов состояний содержит вектор $\hat{q}_{\mu}^{\dagger} |\Phi_0\rangle$, который не содержится ни в одном другом векторе состояния $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger} |0\rangle\}$. Поэтому для удовлетворения равенства (П.П.7.4) все коэффициенты C_{μ} перед этими векторами должны быть равны нулю. Переходя к подсистемам векторов состояний $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger} |0\rangle\}$ с операторами $\{\hat{q}_{\mu}^{\dagger}\}$, содержащими всё большее число операторов замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц, воспроизведем доказательство того, что коэффициенты перед этими векторами состояний в равенстве (П.П.7.4) должны быть равны нулю.

П.15. Унитарное преобразование базисных векторов одночастичных состояний. Уравнения Хартри-Фока

Во всех квантово-химических методах возникает проблема выбора оптимального для данного приближения базиса векторов одночастичных состояний. Критериями оптимальности базиса служат точность вычисляемых оценок свойств и затраты времени и памяти при компьютерных расчётах. При этом, в рамках принятых выше ограничений, речь должна идти об унитарных преобразованиях этого базиса, при которых в формализме вторичного квантования сохраняются основные алгебраические соотношения между операторами рождения и уничтожения.

В пространстве \mathcal{H}_i векторов одночастичных состояний базис ортонормированных векторов $\{|\lambda_k\rangle\}$ трансформируется с помощью унитарного оператора \hat{U} и соответствующей ему унитарной матрицы \mathbf{U} в базис векторов $\{|\tilde{\lambda}_k\rangle\}$, где

$$|\tilde{\lambda}_k\rangle = \hat{U}|\lambda_k\rangle = \sum_s |\lambda_s\rangle \cdot \mathbf{U}_{sk} = |\tilde{\lambda}\rangle \cdot \mathbf{U}_{\cdot k}. \quad (\text{II.158})$$

Вектор-строка $|\tilde{\lambda}\rangle$ в (II.158) состоит из векторов $|\lambda_s\rangle$, $\mathbf{U}_{\cdot k}$ – k -тый столбец матрицы \mathbf{U} .

В координатном представлении базисные функции $g_t(\xi) = \langle \xi | \lambda_t \rangle$ преобразуются соответствующим образом:

$$\tilde{g}_t(\xi) = \hat{U}(\xi) g_t(\xi) = \sum_s g_s(\xi) \cdot \mathbf{U}_{sk} = \tilde{\mathbf{g}}(\xi) \cdot \mathbf{U}_{\cdot k}. \quad (\text{II.159})$$

В теории матриц доказано, что любая унитарная матрица \mathbf{U} может быть приведена к диагональному виду и представлена как

$$\mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{V}^\dagger, \quad (\text{II.160})$$

где \mathbf{V} – унитарная матрица, а $\boldsymbol{\varepsilon}$ – комплексная диагональная матрица с элементами вида

$$\varepsilon_k = \exp(i \cdot \delta_k), \quad (\text{II.161})$$

параметры δ_k которых суть вещественные числа, элементы диагональной матрицы $\boldsymbol{\delta}$.

II.104. Поэтому матрицу $\boldsymbol{\varepsilon}$ можно записать как $\boldsymbol{\varepsilon} = \exp(i \cdot \boldsymbol{\delta})$ и формулу (II.160) переписать как

$$\mathbf{U} = \mathbf{V} \cdot \exp(i \cdot \boldsymbol{\delta}) \cdot \mathbf{V}^\dagger = \exp(i \cdot \mathbf{V} \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot \mathbf{V}^\dagger) = \exp(i \boldsymbol{\Lambda}), \quad (\text{II.162})$$

где $\boldsymbol{\Lambda}$ – эрмитова матрица.

При переходе к подпространству \mathcal{H}^n данному преобразованию $\{|\lambda_k\rangle\}$ в $\{|\tilde{\lambda}_k\rangle\}$ мы сопоставляем трансформацию каждого нормированного базисного вектора

$$|\Phi_r\rangle = |n_{r_1} n_{r_2} \dots n_{r_i} \dots; n\rangle = \hat{a}_{r_1}^\dagger \hat{a}_{r_2}^\dagger \dots \hat{a}_{r_n}^\dagger |0\rangle \quad (\text{II.163})$$

в вектор

$$|\tilde{\Phi}_r\rangle = |n_{r_1} n_{r_2} \dots n_{r_i} \dots; n\rangle = \hat{\tilde{a}}_{r_1}^\dagger \hat{\tilde{a}}_{r_2}^\dagger \dots \hat{\tilde{a}}_{r_n}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{II.164})$$

В конфигурационном представлении данному преобразованию мы сопоставляем трансформацию ДС

$$\Phi_{\left(\begin{smallmatrix} n & n & n & \dots & n \\ r_1 & r_2 & \dots & r_i & \dots \end{smallmatrix} \right)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| g_{r_1}(\xi_1) g_{r_2}(\xi_2) \dots g_{r_n}(\xi_n) \right| \quad (\text{II.165})$$

в новый ДС,

$$\tilde{\Phi}_{\left(\begin{smallmatrix} n & n & n & \dots & n \\ r_1 & r_2 & \dots & r_i & \dots \end{smallmatrix} \right)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \tilde{g}_{r_1}(\xi_1) \tilde{g}_{r_2}(\xi_2) \dots \tilde{g}_{r_n}(\xi_n) \right|. \quad (\text{II.166})$$

При разложении спин-орбиталей $\tilde{g}_t(\xi)$ в (II.166) по исходному базису в соответствии с (II.159) получим следующее разложение детерминанта $\tilde{\Phi}_r$

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_r &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| \tilde{g}_{r_1}(\xi_1) \tilde{g}_{r_2}(\xi_2) \dots \tilde{g}_{r_n}(\xi_n) \right| = \\ &= \sum_{s_1, \dots, s_n} \frac{1}{\sqrt{n!}} \left| g_{s_1}(\xi_1) g_{s_2}(\xi_2) \dots g_{s_n}(\xi_n) \right| \cdot \mathbf{U}_{s_1 r_1} \cdot \mathbf{U}_{s_2 r_2} \cdot \dots \cdot \mathbf{U}_{s_n r_n}. \end{aligned} \quad (\text{II.167})$$

На языке векторов состояний в формализме вторичного квантования разложение вектора $|\tilde{\Phi}_r\rangle$ по системе векторов $\{|\Phi_s\rangle\}$, составленных из векторов одночастичных состояний исходного набора $\{|\lambda_k\rangle\}$, имеет вид

$$|\tilde{\Phi}_r\rangle = \sum_{s_1, \dots, s_n} \mathbf{U}_{s_1 r_1} \cdot \mathbf{U}_{s_2 r_2} \cdot \dots \cdot \mathbf{U}_{s_n r_n} \hat{a}_{s_1}^\dagger \hat{a}_{s_2}^\dagger \dots \hat{a}_{s_n}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{II.168})$$

Комбинируя (II.164) с (II.168), получим

$$\hat{a}_{r_1}^\dagger \hat{a}_{r_2}^\dagger \dots \hat{a}_{r_n}^\dagger |0\rangle = \sum_{s_1, \dots, s_n} \mathbf{U}_{s_1 r_1} \cdot \mathbf{U}_{s_2 r_2} \cdot \dots \cdot \mathbf{U}_{s_n r_n} \cdot \hat{a}_{s_1}^\dagger \hat{a}_{s_2}^\dagger \dots \hat{a}_{s_n}^\dagger |0\rangle. \quad (\text{II.169})$$

Из (II.169) следует

$$\hat{a}_r^\dagger = \sum_s \hat{a}_s^\dagger \cdot [\exp(i \cdot \Lambda)]_{sr}. \quad (\text{II.170})$$

Выполнив операцию эрмитова сопряжения над (II.170), получим выражение для трансформированного оператора уничтожения

$$\hat{a}_r = \sum_s \hat{a}_s \cdot [\exp(i \cdot \Lambda)]_{sr}^*. \quad (\text{II.171})$$

II.105. Унитарно преобразованные операторы рождения и уничтожения (II.170) и (II.171) удовлетворяют тем же соотношениям антикоммутиации, что и исходные операторы рождения и уничтожения.

Построим теперь эрмитов оператор

$$\hat{\Lambda} = \sum_{r,s} \Lambda_{rs} \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \quad (\text{II.172})$$

и покажем, что операторы \hat{a}_r^\dagger вида

$$\hat{a}_r^\dagger = \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \hat{a}_r^\dagger \exp(-i \cdot \hat{\Lambda}) \quad (\text{II.173})$$

и операторы \hat{a}_r вида

$$\hat{a}_r = \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \hat{a}_r \exp(-i \cdot \hat{\Lambda}) \quad (\text{II.174})$$

совпадают с операторами \hat{a}_r^\dagger (II.170) и \hat{a}_r (II.171), соответственно. Для доказательства этого утверждения воспользуемся разложением Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа, выполняющегося как для операторов \hat{A} и \hat{B} , так и для матриц \mathbf{A} и \mathbf{B} :

$$\text{II.106. } \exp(\hat{A}) \hat{B} \exp(-\hat{A}) = \hat{B} + \frac{1}{1!} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots \quad (\text{II.175})$$

В соответствии с (II.175) равенство (II.173) можно расписать как

$$\hat{a}_r^\dagger = \hat{a}_r^\dagger + \frac{1}{1!} [i \cdot \hat{\Lambda}, \hat{a}_r^\dagger] + \frac{1}{2!} [i \cdot \hat{\Lambda}, [i \cdot \hat{\Lambda}, \hat{a}_r^\dagger]] + \dots \quad (\text{II.176})$$

Найдём выражения для коммутаторов, входящих в правую часть (II.176).

$$\text{II.107. } [i \cdot \hat{\Lambda}, \hat{a}_r^\dagger] = \sum_s \hat{a}_s^\dagger \cdot (i \cdot \Lambda_{sr}). \quad (\text{II.177})$$

$$\text{II.108. } [i \hat{\Lambda}, [i \hat{\Lambda}, \hat{a}_r^\dagger]] = \sum_t \hat{a}_t^\dagger \cdot [(i \cdot \Lambda)^2]_{tr}. \quad (\text{II.178})$$

На основании равенств (II.176) ÷ (II.178) получим

$$\begin{aligned} \text{II.109. } \hat{a}_r^\dagger &= \hat{a}_r^\dagger + \frac{1}{1!} \sum_s \hat{a}_s^\dagger \cdot (i \cdot \Lambda_{sr}) + \frac{1}{2!} \sum_s \hat{a}_s^\dagger \cdot [(i \cdot \Lambda)^2]_{sr} + \dots \\ &+ \frac{1}{n!} \sum_s \hat{a}_s^\dagger [(i \cdot \Lambda)^n]_{sr} + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.179})$$

Из (II.179) видим, что

$$\hat{a}_r^\dagger = \sum_s \hat{a}_s^\dagger \cdot [\exp(i \cdot \Lambda)]_{sr} = \hat{a}_r^\dagger. \quad (\text{II.180})$$

Аналогичным образом доказываем, что

$$\hat{a}_r = \sum_s \hat{a}_s \cdot [\exp(i \cdot \Lambda)]_{sr}^* = \hat{a}_r. \quad (\text{П.181})$$

Подставив в (П.164) выражения (П.173) операторов \hat{a}_r^\dagger , получим

$$\text{П.110. } |\tilde{\Phi}_r\rangle = \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) |\Phi_r\rangle. \quad (\text{П.182})$$

Выражение (П.182) может быть использовано для вывода уравнений Хартри-Фока.

П.111. Получить выражение вариации δE функционала энергии $E(\hat{\Lambda}) = \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle$ в методе Хартри-Фока на основе выражения (П.15.25) и пользуясь разложением Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа (П.175). Показать, что ненулевой вклад в выражение δE дают только компоненты оператора $\hat{\Lambda}$ (П.172), связанные с парами операторов рождения дырок и частиц и с сопряжёнными им парами операторов уничтожения дырок и частиц.

П.112. На основании **П.110** показать, что требование $\delta E = 0$ приводит к требованию равенства нулю матричных элементов $f_{ia} = \langle i | \hat{f} | a \rangle$ оператора Фока между функциями дырочных состояний и состояний частиц, то есть к одной из формулировок уравнений Хартри-Фока, иначе говоря – к теореме Бриллюэна.

П.113. Получите выражение второй вариации функционала энергии и выведите условия, при которых ДС, полученный в приближении Хартри-Фока, имеет *минимальное* значение энергии в сравнении со всеми остальными детерминантами в выбранном спин-орбитальном базисе.

Схемы решения задач **П.111**, **П.112** и **П.113**. представлены в Приложении П.8.

П.16. Унитарное преобразование вектора состояния в методе МКССП. Уравнения метода МКССП и свойства их решений

Многоконфигурационный метод самогласованного поля (*МКССП*, *MCSCF*) служит базой для формирования системы молекулярных орбиталей (МО) и стартовой аппроксимации энергий и волновых функций исследуемых состояний во всех MR-методах. Так же, как в самом методе *МКССП*, схемы расчёта в MR-методах существуют в двух версиях: они могут быть ориентированы на аппроксимацию волновой функции и характеристик как отдельного состояния, так и системы низколежащих состояний. Рассмотрим вначале версию метода *МКССП*, ориентированную на аппроксимацию характеристик одного состояния.

Вектор этого состояния $|0\rangle$ в методе *МКССП* записываю т в следующем виде:

$$|0\rangle = \sum_K \prod_r [a_r^\dagger]^{n_r(K)} |vac\rangle \cdot C_K = \sum_K |\Phi_K\rangle \cdot C_K. \quad (\text{П.183})$$

Здесь введено изменение обозначений с целью удобства записи процедур общей вариации пробного вектора состояния в пространстве \mathcal{L} : пробный, «стартовый», вектор обозначен как $|0\rangle$, вектор состояния математического вакуума – как $|vac\rangle$.

Построим в модельном подпространстве \mathcal{L} пространства \mathcal{H}^n базисную систему ортонормированных векторов $\{|m\rangle\}$, в которую входит и вектор исходного состояния $|0\rangle$ (П.183). Введём операторы

$$\hat{s}_m^\dagger = |m\rangle\langle 0| \quad (\text{П.184})$$

и построим на их основе унитарный оператор $\exp(i \cdot \hat{S})$, где эрмитов оператор \hat{S} задан как

$$\hat{S} = \sum_{m \neq 0} (\mathbf{S}_{m0} \cdot \hat{s}_m^\dagger + \mathbf{S}_{m0}^* \cdot \hat{s}_m) . \quad (\text{II.185})$$

II.114. Результат действия оператора $\exp(i \cdot \hat{S})$ на вектор $|\Psi\rangle$ имеет вид

$$\exp(i \cdot \hat{S})|0\rangle = |0\rangle \cdot \cos x + i \cdot |p\rangle \cdot \sin x , \quad (\text{II.186})$$

где

$$|p\rangle = \frac{1}{x} \cdot \sum_{m \neq 0} |m\rangle \cdot \mathbf{S}_{m0} , \quad x = \left[\sum_{m \neq 0} |\mathbf{S}_{m0}|^2 \right]^{1/2} . \quad (\text{II.187})$$

В расчётной схеме метода необходимо проводить оптимизацию состава векторов $\{|m\rangle\}$, соответствующую оптимизации состава вектора $|0\rangle$. Мы увидим ниже, что одна из систем уравнений метода *МКССП* определяет требования к величинам матричных элементов $\langle 0|\hat{H}|m\rangle$. Но, в отличие от метода конфигурационного взаимодействия (*KB*), эти векторы в рамках данной версии не должны соответствовать стационарным значениям функционала энергии. Оптимизация состава векторов $\{|m\rangle\}$ осуществляется с использованием того же оператора $\exp(i \cdot \hat{S})$, что и применительно к вектору $|0\rangle$. Результат действия этого оператора на вектор $|m\rangle$ представлен ниже.

$$\text{II.115. } \exp(i \cdot \hat{S})|m\rangle = |m\rangle + i \cdot |0\rangle \cdot \frac{\mathbf{S}_{m0}^*}{x} \cdot \sin x + |p\rangle \cdot (\cos x - 1) \cdot \frac{\mathbf{S}_{m0}^*}{x} . \quad (\text{II.188})$$

В пробном векторе состояния метода *МКССП* $|\tilde{0}\rangle$ варьируются как спин-орбитали, так и коэффициенты перед базисными векторами состояния в подпространстве \mathcal{L} . Эти трансформации выполняет произведение не коммутирующих друг с другом операторов $\exp(i \cdot \hat{\Lambda})$ и $\exp(i \cdot \hat{S})$. Более удобно действовать на $|\tilde{0}\rangle$ сначала оператором $\exp(i \cdot \hat{S})$, а затем – оператором $\exp(i \cdot \hat{\Lambda})$:

$$|\tilde{0}\rangle = \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \exp(i \cdot \hat{S})|0\rangle . \quad (\text{II.189})$$

II.116. При указанном расположении этих операторов порядок их действия может быть устроен так, что сначала варьируется спин-орбитальный базис в векторе $|\tilde{0}\rangle$: $|\tilde{0}\rangle \rightarrow |\bar{0}\rangle$ – и в операторе $\exp(i \cdot \hat{S})$: $\exp(i \cdot \hat{S}) \rightarrow \exp(i \cdot \hat{\tilde{S}})$, – а затем варьируются коэффициенты в векторе $|\bar{0}\rangle$.

Система операторов, состоящая из операторов $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s$ и $\hat{s}_m^\dagger = |m\rangle \langle 0|$, может быть линейно зависимой. Систему спин-орбиталей в векторе $|\tilde{\Psi}\rangle$ можно разбить на следующие три подсистемы: *неактивные* спин-орбитали, занятые во всех векторах $|\Phi_K\rangle$ в $|\tilde{0}\rangle$ (II.16.1), *активные*, или *валентные*, занятые лишь в некоторых из $|\Phi_K\rangle$, и *дополнительные* (secondary), или *виртуальные*, не занятые ни в одном из $|\Phi_K\rangle$.

В разделе **II.10**, рассматривая структуру оператора $\hat{\Lambda}$ в методе Хартри-Фока, мы выделили в нём подсистему операторов $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s$, генерирующих вариацию вектора состояния $\delta|\Phi\rangle$, ортогональную $|\Phi\rangle$. Исходя из тех же соображений применительно к вариации пробного вектора состояния $|\tilde{\Psi}\rangle$ в методе *МКССП*, мы можем выделить подсистему нужных (non-redundant) операторов $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s$, которые обеспечивают построение $\delta|\tilde{0}\rangle$ в методе *МКССП* за счёт орбитальных вращений.

II.117. Какие из операторов $\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s$ в $\hat{\Lambda}$ оказываются «лишними» (redundant) и должны быть исключены из состава $\hat{\Lambda}$ в версии *CASSCF* метода *MCSCF*, где активные спин-орбитали размещены в векторах $|\Phi_K\rangle$ всеми возможными способами после того, как в них заселены неактивные спин-орбитали?

Запишем функционал энергии $E(\hat{\Lambda}, \hat{S})$ в методе *МКССП*:

$$\begin{aligned} E(\hat{\Lambda}, \hat{S}) &= \langle \tilde{0} | \hat{H} | \tilde{0} \rangle = \\ &= \langle 0 | \exp(-i \cdot \hat{S}) \exp(-i \cdot \hat{\Lambda}) \hat{H} \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \exp(i \cdot \hat{S}) | 0 \rangle = E_0 + (-i) \cdot \langle 0 | [(\hat{S} + \hat{\Lambda}), \hat{H}] | 0 \rangle - \\ &- \frac{1}{2} \cdot \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]] | 0 \rangle - \frac{1}{2} \cdot \langle 0 | [\hat{\Lambda}, [\hat{\Lambda}, \hat{H}]] | 0 \rangle - \langle 0 | [\hat{S}, [\hat{\Lambda}, \hat{H}]] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.190})$$

Из (II.190) следует, что требованию $\delta E(\hat{\Lambda}, \hat{S}) = 0$ соответствуют равенства

$$\langle 0 | [\hat{\Lambda}, \hat{H}] | 0 \rangle = 0, \quad (\text{II.191})$$

$$\langle 0 | [\hat{S}, \hat{H}] | 0 \rangle. \quad (\text{II.192})$$

II.118. При работе с вещественными МО, оператор $\exp(i \cdot \hat{\Lambda})$ можно записать как $\exp(-\hat{K})$, где

$$\hat{K} = \sum_{r>s} k_{rs} (\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r). \quad (\text{II.193})$$

В операторе \hat{S} выделим вещественную и мнимую части: $S_{m0} = R_{m0} + i \cdot P_{m0}$. Оставив в операторе $i \cdot \hat{S}$ только вещественную часть, получим

$$i \cdot \hat{S} \Rightarrow - \sum_m P_{m0} \cdot (|m\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle m|) = -\hat{P}. \quad (\text{II.194})$$

Требования (II.191) и (II.192) в соответствии с этой заменой перепишем как

$$\langle 0 | [\hat{K}, \hat{H}] | 0 \rangle = 0, \quad (\text{II.195})$$

$$\langle 0 | [\hat{P}, \hat{H}] | 0 \rangle = 0. \quad (\text{II.196})$$

Рассмотрим уравнение (II.196):

$$\sum_{r>s} k_{rs} \cdot \langle 0 | [(\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r), \hat{H}] | 0 \rangle = 0. \quad (\text{II.197})$$

II.119. Если спин-орбитали χ_r и χ_s обе не заняты в $|0\rangle$, соответствующие компоненты в (II.197) равны нулю. Тот же результат получим, если они обе заняты в $|0\rangle$. Если обе эти спин-орбитали – валентные, то в версии *CASSCF* эти слагаемые в операторе \hat{K} лишние, или избыточные, ибо «работу» этих слагаемых выполняет оператор $\exp(-\hat{P})$. В случае, если χ_s – спин-орбиталь, соответствующая дважды занятой МО, а χ_r – спин-орбиталь, соответствующая валентной МО или наоборот, а также если χ_r – спин-орбиталь,

соответствующая валентной МО, а χ_s – спин-орбиталь, соответствующая виртуальной МО, или χ_r – спин-орбиталь, соответствующая дважды занятой МО, а χ_s – спин-орбиталь, соответствующая виртуальной МО, получим для каждого компонента линейной комбинации в (II.197) уравнение

$$\langle 0 | \left[(\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r), \hat{H} \right] | 0 \rangle = 0, \quad (\text{II.198})$$

которое называется расширенной теоремой Бриллюэна. Для вещественных МО оно редуцируется к виду

$$\langle 0 | \hat{H} (\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r) | 0 \rangle = 0. \quad (\text{II.199})$$

Решения этой системы уравнений реализуются в методе, который называется Super-CI.

Распишем уравнение (II.196):

$$\sum_m P_{m0} \cdot \langle 0 | \left[(|m\rangle \langle 0| - |0\rangle \langle m|), \hat{H} \right] | 0 \rangle = 0 \Rightarrow -\langle 0 | 0 \rangle \cdot \langle m | \hat{H} | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{H} | m \rangle \cdot \langle 0 | 0 \rangle = 0. \quad (\text{II.200})$$

То есть, $\langle 0 | \hat{H} | m \rangle + \langle 0 | \hat{H} | m \rangle^* = 0$. Для вещественных МО оно редуцируется к виду

$$2 \cdot \langle 0 | \hat{H} | m \rangle = 0. \quad (\text{II.201})$$

Такому же требованию удовлетворяют решения метода *KB*. Но здесь не вводится требование $\langle n | \hat{H} | m \rangle = 0$. И решения этой системы уравнений не обладают свойствами, соответствующими принципу минимакса.

Мы получили системы уравнений, решения которых обеспечивают стационарность значений функционала энергии на векторе $|0\rangle$. Но мы пока не можем указать, какому (при нумерации по энергии снизу) уровню энергии соответствует полученное решение.

Вернёмся к выражению (II.190). Оставив в нём только слагаемые нулевой, первой и второй степени относительно всех варьируемых параметров $\{\lambda_i\}$, его можно записать как

$$E(\hat{\Lambda}, \hat{S}) = E_0 + \vec{F}^\dagger \cdot \vec{\lambda} + \vec{\lambda}^\dagger \cdot \mathbf{G} \cdot \vec{\lambda}. \quad (\text{II.202})$$

Последнее слагаемое содержит матрицу \mathbf{G} , матрицу вторых производных энергии по всем варьируемым параметрам. Если вектор $|0\rangle$ соответствует низшему по энергии состоянию рассматриваемого типа симметрии, то как и в методе Хартри-Фока (или *ССП*), должно быть выполнено условие $\delta^2 E > 0$. Это означает, что матрица \mathbf{G} должна быть положительно определённой. Следовательно, все её собственные значения должны быть положительными. Решение вопроса о том, как генерировать решение, соответствующее N -му снизу по энергии электронному состоянию, опирается на аппарат теории отклика, который будет описан в следующем спецкурсе. В методе *MCRPA*, построенном на основе решений уравнений метода *МКССП*, генерируется проблема собственных значений (ПСЗ),

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix} = \omega_p \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix}, \quad (\text{II.203})$$

собственные значения ω_p которой имеют смысл энергий переходов между состояниями, представляющими собой решения системы уравнений метода *МКССП*. Анализ этой ПСЗ позволяет сформулировать требования, которым соответствует её решение, соответствующее N -му снизу по энергии электронному состоянию. Оно там идентифицируется просто. Это решение, которому соответствует собственное значение ω_p , алгебраически N -е снизу по энергии. Из матриц \mathbf{A} и \mathbf{B} этой ПСЗ составлена матрица

\mathbf{G} , фигурирующая в (II.202), $\mathbf{G} = 2 \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} + \mathbf{B} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A} - \mathbf{B} \end{pmatrix}$. И сопоставление матриц ПСЗ (II.203)

со структурой матрицы \mathbf{G} позволяет прийти к выводу, что если мы рассматриваем N -е снизу по энергии электронное состояние, соответствующая ему матрица \mathbf{G} должна иметь $2 \cdot N - 2$ отрицательных собственных значения. Более того, отрицательные собственные значения должны быть поровну представлены в блоках $\mathbf{A}+\mathbf{B}$ и $\mathbf{A}-\mathbf{B}$.

В том случае, если мы рассматриваем версию метода *МКССП*, в которой генерируются волновые функции и характеристики системы низколежащих состояний, вторая подсистема уравнений метода приобретает вид $\langle n | \hat{H} | m \rangle = 0$ для всех рассматриваемых состояний. И это уже – система уравнений метода *КВ*, решения которой удовлетворяют принципу минимакса, что позволяет идентифицировать состояния по расположению их энергий в спектре собственных значений гамильтониана.

II.17. Приложение II.8. Система уравнений метода Хартри-Фока и вторая вариация функционала энергии в нём

Система уравнений

В соответствии с формулой (II.182), функционал энергии в методе Хартри-Фока имеет вид

$$\begin{aligned} E(\hat{\Lambda}) &= \langle \tilde{\Phi} | \hat{H} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \Phi_0 | \hat{H} | \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | \exp(-i \cdot \hat{\Lambda}) \hat{H} \exp(i \cdot \hat{\Lambda}) | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.П.8.1})$$

Получим выражение δE , используя разложение Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа для функционала энергии (II.П.8.1):

$$\delta E = \langle \Phi_0 | [\hat{\Lambda}, \hat{H}] | \Phi_0 \rangle \cdot (-i). \quad (\text{II.П.8.2})$$

Рассмотрим вклады компонентов $\hat{\Lambda}$ в выражение (II.П.8.2).

Вклад диагональных элементов: $\langle \Phi_0 | \left[\sum_r \Lambda_{rr} \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r, \hat{H} \right] | \Phi_0 \rangle = 0$. Остаётся только фрагмент

$\hat{\Lambda} : \sum_{r>s} (\Lambda_{rs} \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s + \Lambda_{rs}^* \cdot \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r)$. Рассмотрим в нём вклады компонентов одной подсистемы операторов: $\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \Phi_0 \rangle = 0$; $\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c | \Phi_0 \rangle = 0$.

Ненулевой вклад в выражение δE дают только компоненты $\hat{\Lambda}$

$$\sum_{b,i} (\Lambda_{bi} \cdot \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i + \Lambda_{bi}^* \cdot \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_b) = \sum_v (\tilde{\Lambda}_v \cdot \hat{q}_v^\dagger + \tilde{\Lambda}_v^* \cdot \hat{q}_v) = \tilde{\Lambda} + \tilde{\Lambda}^\dagger. \quad (\text{II.П.8.3})$$

Рассмотрим требование $\delta E = 0$ для соответствующего матричного элемента, используя теорему Вика:

$$\langle \Phi_0 | \left[\tilde{\Lambda} + \tilde{\Lambda}^\dagger, \hat{H} \right] | \Phi_0 \rangle = -\langle \Phi_0 | \left\{ \hat{H} \cdot \tilde{\Lambda} \right\} | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \left\{ \tilde{\Lambda}^\dagger \cdot \hat{H} \right\} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (\text{II.П.8.4})$$

Мы можем независимо рассматривать равенство (II.П.8.4) для его компонентов,

содержащих только пару матричных элементов $\Lambda_{bi} = \xi + i \cdot \eta$ и $\Lambda_{bi}^* = \xi - i \cdot \eta$ из эрмитовой

матрицы $\mathbf{\Lambda}$ в операторе $\tilde{\Lambda} + \tilde{\Lambda}^\dagger$ (II.П.8.3), приравняв временно нулю остальные матричные элементы.

Показав, что $\langle \Phi_0 | \left\{ (\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i) \cdot \hat{H} \right\} | \Phi_0 \rangle = f_{bi}$, а $\langle \Phi_0 | \left\{ \hat{H} \cdot (\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_b) \right\} | \Phi_0 \rangle = f_{ib}$, где f_{bi} и f_{ib} –

матричные элементы эрмитова оператора Фока, приведём равенство (II.П.8.4) для

рассматриваемой пары матричных элементов Λ_{bi} и Λ_{bi}^* к виду

$$-(\xi + i \cdot \eta) \cdot f_{ib} + (\xi - i \cdot \eta) \cdot f_{bi} = 0. \quad (\text{II.П.8.5})$$

Приравнивая в (П.П.8.5) нулю поочерёдно вещественные числа ξ и η , придём к равенствам $f_{ib} = f_{ib}^*$ и $f_{ib} = -f_{ib}^*$ и, следовательно, – к выводу: $f_{ib} = 0$.

Вторая вариация функционала энергии

Решив систему уравнений метода Хартри-Фока, мы генерируем систему спин-орбиталей, порождающую ДС, соответствующий стационарному значению функционала энергии. Для того, чтобы этот ДС обеспечивал минимальное значение функционала энергии, требуется выполнение дополнительного условия $\delta^2 E > 0$. Выпишем выражение $\delta^2 E$ в базисе спин-орбиталей, полученных при решении уравнений Хартри-Фока:

$$\begin{aligned} \delta^2 E &= -\frac{1}{2} \cdot \langle \Phi_0 | [\hat{\Lambda}, [\hat{\Lambda}, \hat{H}]] | \Phi_0 \rangle = \\ &= -\frac{1}{2} \cdot \sum_{p,q} \sum_{r,s} \langle \Phi_0 | [\Lambda_{pq} \cdot \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q, [\Lambda_{rs} \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s, \hat{H}_N]] | \Phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (\text{П.П.8.6})$$

Выясняем, какие компоненты $\hat{\Lambda}$ вносят ненулевой вклад в это выражение. В итоге приходим к выражению

$$\delta^2 E = -\frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu,\nu} \langle \Phi_0 | [(\tilde{\Lambda}_\mu \cdot \hat{q}_\mu^\dagger + \tilde{\Lambda}_\mu^* \cdot \hat{q}_\mu), [(\tilde{\Lambda}_\nu \cdot \hat{q}_\nu^\dagger + \tilde{\Lambda}_\nu^* \cdot \hat{q}_\nu), \hat{H}]] | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{П.П.8.7})$$

в котором использованы обозначения, введённые в (П.П.8.3). Находим явные выражения одинарных и двойных коммутаторов, используя теорему Вика:

$$\begin{aligned} \delta^2 E &= \sum_{a,i} (f_{aa} - f_{ii}) \cdot \Lambda_{ai} \cdot \Lambda_{ai}^* + \frac{1}{2} \cdot \text{Re} \left(\sum_{a,b,i,j} \Lambda_{bj}^* \cdot \Lambda_{ai} \cdot \langle ja | bi \rangle_A \right) - \\ &- \frac{1}{2} \cdot \text{Re} \left(\sum_{a,b,i,j} \Lambda_{bj}^* \cdot \Lambda_{ai} \cdot \langle ji | ba \rangle_A \right). \end{aligned} \quad (\text{П.П.8.})$$

Коэффициенты этой квадратичной формы относительно Λ_{bi} образуют эрмитову матрицу. Для того, чтобы по отношению к энергии E электронного состояния, полученной методом Хартри-Фока, в базисе канонических хартри-фоковских спин-орбиталей выполнялось неравенство $\delta^2 E > 0$, эта матрица должна быть положительно определённой. По критерию Сильвестра, это означает, что детерминант этой матрицы и все её главные миноры должны быть положительными числами. В выражении $\delta^2 E$ диагональные элементы этой матрицы коэффициентов содержат разности диагональных элементов фокиана между состояниями частиц и дырок. А внедиагональные элементы этой матрицы представляют собой простые по структуре линейные комбинации двухэлектронных интегралов. Величины диагональных элементов фокиана по модулю на порядки превышают величины двухэлектронных интегралов. Если щель между энергиями нижнего состояния частиц и высшего состояния дырок на порядки превышает величины двухэлектронных интегралов, рассматриваемая матрица квадратичной формы скорее всего положительно определена, и тогда, во-первых, оправдана концепция метода Хартри-Фока и связанная с ней SR-стратегия многоконфигурационных квантово-химических методов и, во-вторых, итерационный процесс аппроксимации решения уравнений Хартри-Фока должен сходиться. А если указанная щель имеет тот же порядок, что и двухэлектронные интегралы, использование метода Хартри-Фока и SR-стратегия становятся необоснованными.

Глава III. Эффективный гамильтониан. Уравнение Блоха

III.1. Общая постановка задачи. Обобщённое уравнение Блоха. Эффективные гамильтонианы Блоха и де Клуазо.

При квантово-химическом исследовании молекулярных систем в рамках приближения Борна-Оппенгеймера объектом изучения служит набор d электронных состояний. Будем считать, что исследование проводится в D -мерном пространстве \mathcal{L} , растягиваемом всеми ДС или КФС, построенными в выбранном ортонормированном спин-орбитальном базисе $\{|\lambda_k\rangle\}_1^M$. При переходе в \mathcal{L} из \mathcal{H}_-^n все операторы заменяются их внешними проекциями на \mathcal{L} . Мы будем предполагать эту замену выполненной по умолчанию, но не будем вводить дополнительные обозначения для операторов и векторов, чтобы не перегружать используемую символику. Искомые векторы $\{|\Psi_\mu\rangle\}_1^d$, собственные векторы электронного гамильтониана \hat{H} ,

$$\hat{H}|\Psi_k\rangle = E_k \cdot |\Psi_k\rangle, \quad (\text{III.1})$$

называемые *целевыми* (target) векторами, растягивают d -мерное пространство \mathfrak{X} , которому соответствует проекционный оператор \hat{P} ,

$$\hat{P} = \sum_{\mu=1}^d |\Psi_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} \cdot \langle\Psi_\mu|. \quad (\text{III.2})$$

(Векторы $|\Psi_\mu\rangle$ при выбранных способах их построения могут быть не нормированными: $\langle\Psi_\mu|\Psi_\mu\rangle = N_\mu^2 \neq 1$.) Ортогональному дополнению к \mathfrak{X} в \mathcal{L} , \mathfrak{X}^\perp , соответствует проектор \hat{Q} ,

$$\hat{Q} = \sum_{\mu=d+1}^D |\Psi_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} \cdot \langle\Psi_\mu|. \quad (\text{III.3})$$

Введём в \mathcal{L} d -мерное *модельное* подпространство \mathfrak{X}_0 , растягиваемое заданной системой ортонормированных векторов (ДС или КФС) $\{|\Phi_k\rangle\}_1^d$, и его ортогональное дополнение \mathfrak{X}_0^\perp , называемое *внешним* пространством, которым соответствуют проекторы \hat{P}_0 и \hat{Q}_0 :

$$\hat{P}_0 = \sum_{\mu=1}^d |\Phi_\mu\rangle \langle\Phi_\mu|, \quad \hat{Q}_0 = \sum_{\mu=d+1}^D |\Phi_\mu\rangle \langle\Phi_\mu|. \quad (\text{III.4})$$

Ставится задача построить в \mathfrak{X}_0 эффективный гамильтониан \hat{H}^{eff} , собственные векторы которого $\{|\tilde{\Psi}_k\rangle\}_1^d$, называемые *модельными функциями*, служили бы стартовым приближением к $\{|\Psi_k\rangle\}_1^d$, а его собственные значения совпадали бы с собственными значениями \hat{H} :

$$\hat{H}^{eff}|\tilde{\Psi}_\mu\rangle = E_\mu \cdot |\tilde{\Psi}_\mu\rangle. \quad (\text{III.5})$$

Введём отображения, линейные операторы $\hat{\Omega}: \mathfrak{X}_0 \rightarrow \mathfrak{X}$ и $\hat{\Omega}': \mathfrak{X} \rightarrow \mathfrak{X}_0$, связывающие собственные векторы \hat{H} и \hat{H}^{eff} :

$$\hat{\Omega}|\tilde{\Psi}_\mu\rangle = |\Psi_\mu\rangle; \quad \hat{\Omega}'|\Psi_\mu\rangle = |\tilde{\Psi}_\mu\rangle. \quad (\text{III.6})$$

Для того, чтобы векторы $\{|\tilde{\Psi}_\mu\rangle\}$ обеспечивали разумное стартовое приближение $\{|\Psi_\mu\rangle\}$,

необходимо, чтобы ни один вектор из \mathfrak{R} не был ортогонален подпространству \mathfrak{R}_0 . Это означает, что

III.1. векторы $|\Phi'_\mu\rangle = \hat{P}_0 |\Psi_\mu\rangle$ должны быть линейно независимы и растягивать \mathfrak{R}_0 .

Эффективный оператор \hat{H}^{eff} вообще говоря не эрмитов, и его собственные векторы не ортогональны друг другу, но

III.2. они должны быть линейно независимы.

Наряду с «правыми» собственными векторами \hat{H}^{eff} можно ввести «левые» собственные векторы:

$$\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \hat{H}^{eff} = E'_\mu \cdot \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp |. \quad (Ш.7)$$

III.3. Если $E'_\mu \neq E'_\nu$, то $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle = 0$:

$$\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \hat{H}^{eff} | \tilde{\Psi}_\nu \rangle = E'_\nu \cdot \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle = E'_\mu \cdot \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle. \quad (Ш.8)$$

С другой стороны, векторы $|\tilde{\Psi}_\mu\rangle$ образуют базис в \mathfrak{R}_0 , поэтому

III.4. Для $\forall \{|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle\}$ $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\mu \rangle = 1$ ($|\tilde{\Psi}_\mu^\perp, |\tilde{\Psi}_\mu\rangle$) $|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle \exists \{|\tilde{\Psi}_\nu\rangle\} |\tilde{\Psi}_\nu\rangle : \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle \neq 0$.

III.5. В таком случае $E'_\mu = E'_\nu$.

III.6. Из линейной независимости $|\tilde{\Psi}_\mu\rangle$ следует линейная независимость $|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle$.

Распишем проблему собственных значений для правых собственных векторов:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{eff} (|\tilde{\Phi}\rangle \cdot \vec{\xi}_\mu) &= E_\mu \cdot |\tilde{\Phi}\rangle \cdot \vec{\xi}_\mu \Rightarrow \mathbf{H}^{eff} \cdot \vec{\xi}_\mu = E_\mu \cdot \vec{\xi}_\mu \Rightarrow \mathbf{H}^{eff} \cdot \Xi = \Xi \cdot \mathbf{E} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \Xi^{-1} \cdot \mathbf{H}^{eff} \cdot \Xi = \mathbf{E} \Rightarrow \Xi^{-1} \cdot \mathbf{H}^{eff} = \mathbf{E} \cdot \Xi^{-1}. \end{aligned} \quad (Ш.9)$$

Аналогично – для левых собственных векторов:

$$\vec{\theta}_\mu^\dagger \cdot \mathbf{H}^{eff} = E'_\mu \cdot \vec{\theta}_\mu^\dagger \Rightarrow \Theta^\dagger \cdot \mathbf{H}^{eff} = \mathbf{E}' \cdot \Theta^\dagger. \quad (Ш.10)$$

Сопоставив (Ш.9) и (Ш.10) и учитывая равенство $\mathbf{E} = \mathbf{E}'$, приходим к равенству

$$\Theta^\dagger = \Xi^{-1}. \quad (Ш.11)$$

III.7. Проектор \hat{P}_0 можно записать в виде

$$\hat{P}_0 = \sum_\mu |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp|. \quad (Ш.12)$$

Надо доказать его идемпотентность и эрмитовость. Для того, чтобы \hat{P}_0 был идемпотентен, необходимо выполнение условия $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$. Покажем, что это условие выполнимо и будем ниже считать его выполненным. Будем считать, что мы работаем в пространстве векторов состояний, собственных для всех компонентов полной системы операторов, коммутирующих с \hat{H} . Тогда подпространства всех собственных векторов \hat{H} одномерны. Такие же требования предъявляем к базисным векторам подпространства \mathfrak{R}_0 . Собственные значения \hat{H}^{eff} совпадают с собственными значениями \hat{H} . Поэтому у \hat{H}^{eff} нет вырожденных собственных значений. Используя равенства (Ш.8), мы установили, что компоненты систем $\{|\tilde{\Psi}_\nu\rangle\}$ и $\{|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle\}$ можно разбить на пары $(|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle, |\tilde{\Psi}_\mu\rangle)$, соответствующие одному и тому же собственному значению \hat{H}^{eff} . Введением нормировочных множителей для этих векторов состояний можно добиться выполнения равенства $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\mu \rangle = 1$.

Дополнив этим равенством свойство **III.3**, мы доказали выполнимость условия $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | \tilde{\Psi}_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}$ и, предполагая его выполненным, идемпотентность \hat{P}_0 . Надо установить его эрмитовость. Для этого выразим вектор $|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle$ через базисные векторы $\{|\tilde{\Psi}_\mu\rangle\}$:

$$|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle = \sum_\nu |\tilde{\Psi}_\nu\rangle \cdot \mathbf{T}_{\nu\mu}. \quad (\text{III.13})$$

Умножим это равенство скалярно на $\langle \tilde{\Psi}_\lambda |$: $\langle \tilde{\Psi}_\lambda | \tilde{\Psi}_\mu^\perp \rangle = \delta_{\lambda\mu} = \sum_\nu \langle \tilde{\Psi}_\lambda | \tilde{\Psi}_\nu \rangle \cdot \mathbf{T}_{\nu\mu} \equiv \sum_\nu \mathbf{S}_{\lambda\nu} \cdot \mathbf{T}_{\nu\mu}$.

Мы видим, что выполнено равенство

$$\mathbf{T} = \mathbf{S}^{-1}. \quad (\text{III.14})$$

Матрица \mathbf{T} эрмитова. Переписав разложение $|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle$ (III.13) для $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp |$, получим

$$\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp | = \sum_\nu \mathbf{T}_{\nu\mu}^* \cdot \langle \tilde{\Psi}_\nu | = \sum_\nu \mathbf{T}_{\mu\nu} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\nu | = \sum_\nu (\mathbf{S}^{-1})_{\mu\nu} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\nu |. \quad (\text{III.15})$$

Подставив выражение $\langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp |$ (III.15) в (III.12), получим

$$\hat{P}_0 = \sum_{\mu,\nu} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \cdot (\mathbf{S}^{-1})_{\mu\nu} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\nu |. \quad (\text{III.16})$$

А это уже – каноническое выражение проекционного оператора.

Из (III.6) следует $\hat{P} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{\Omega}$. Поэтому оператор $\hat{\Omega}$ можно задавать в следующем виде

$$\text{III.8. } \hat{\Omega} = \sum_\mu |\Psi_\mu\rangle \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp|. \quad (\text{III.17})$$

С другой стороны, $\hat{\Omega}' = \hat{P}_0 \hat{\Omega}' \hat{P}$. Поэтому

$$\text{III.9. } \hat{\Omega}' = \sum_\mu |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} \cdot \langle \Psi_\mu|. \quad (\text{III.18})$$

Для $\forall |\tilde{\Psi}_\mu\rangle$ справедливо равенство

$$\text{III.10. } \hat{\Omega}' \hat{H} \hat{\Omega} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle = \hat{H}^{eff} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle. \quad (\text{III.19})$$

В связи с тем, что векторы $|\tilde{\Psi}_\mu\rangle$ образуют базис в \mathfrak{R}_0 ,

$$\text{III.11. } \hat{\Omega}' \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{H}^{eff} \hat{P}_0. \quad (\text{III.20})$$

Подставив в (III.20) выражения операторов $\hat{\Omega}$, $\hat{\Omega}'$, \hat{P}_0 , получим

$$\text{III.12. } \hat{H}^{eff} = \sum_\mu |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \cdot E_\mu \cdot \langle \tilde{\Psi}_\mu^\perp|. \quad (\text{III.21})$$

Операторы $\hat{\Omega}$ и $\hat{\Omega}'$ связаны следующими соотношениями

$$\text{III.13. } \hat{\Omega}' \hat{\Omega} = \hat{P}_0, \quad \hat{\Omega} \hat{\Omega}' = \hat{P}. \quad (\text{III.22})$$

III.14. Оператор $\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}$ переводит базисный набор $\{|\tilde{\Psi}_\mu\rangle\}_1^d$ в базисный набор $\{|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle\}_1^d$ в \mathfrak{R}_0 :

$$\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle = N_\mu^2 \cdot |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle. \quad (\text{III.23})$$

Поэтому у $\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}$ есть обратный в этом подпространстве:

$$(\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega})^{-1} N_\mu^2 \cdot |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle = |\tilde{\Psi}_\mu\rangle. \quad (\text{III.24})$$

III.15. Учтя, что

$$N_\mu^2 \cdot |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle = \hat{\Omega}^\dagger |\Psi_\mu\rangle \quad (\text{III.25})$$

и используя (III.24), получим

$$\left(\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}\right)^{-1} N_\mu^2 \cdot |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle = \left(\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}\right)^{-1} \hat{\Omega}^\dagger |\Psi_\mu\rangle = |\tilde{\Psi}_\mu\rangle = \hat{\Omega}' |\Psi_\mu\rangle, \quad (\text{Ш.26})$$

то есть, придём к выражению оператора $\hat{\Omega}'$ через $\hat{\Omega}$:

$$\left(\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}\right)^{-1} \hat{\Omega}^\dagger = \hat{\Omega}'. \quad (\text{Ш.27})$$

Аналогично, оператор $\hat{\Omega}' \hat{\Omega}^\dagger$ переводит базисный набор $\{|\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle\}_1^d$ в базисный набор $\{|\tilde{\Psi}_\mu\rangle\}_1^d$ в \mathfrak{R}_0 :

$$\begin{aligned} \left(\hat{\Omega}' \hat{\Omega}^\dagger\right) |\tilde{\Psi}_\nu^\perp\rangle &= \left(\sum_\mu |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} \cdot \langle \Psi_\mu | \right) \cdot \left(\sum_\rho |\Psi_\rho\rangle \cdot N_\rho^{-2} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\rho | \right) |\tilde{\Psi}_\nu^\perp\rangle = \\ &= \left(\sum_\mu |\tilde{\Psi}_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\mu | \right) |\tilde{\Psi}_\nu^\perp\rangle = N_\nu^{-2} \cdot |\tilde{\Psi}_\nu\rangle. \end{aligned} \quad (\text{Ш.28})$$

Отсюда

$$\text{Ш.16. } \left(\hat{\Omega}' \hat{\Omega}^\dagger\right)^{-1} \cdot N_\mu^{-2} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle = |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle. \quad (\text{Ш.29})$$

Используя (Ш.29), получим

$$\hat{\Omega}'^\dagger \left(\hat{\Omega}' \hat{\Omega}^\dagger\right)^{-1} \cdot N_\mu^{-2} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle = \left(\sum_\rho |\Psi_\rho\rangle \cdot N_\rho^{-2} \cdot \langle \tilde{\Psi}_\rho | \right) |\tilde{\Psi}_\mu^\perp\rangle = |\Psi_\mu\rangle \cdot N_\mu^{-2} = N_\mu^{-2} \cdot \hat{\Omega} |\tilde{\Psi}_\mu\rangle, \quad (\text{Ш.30})$$

то есть,

$$\hat{\Omega}'^\dagger \left(\hat{\Omega}' \hat{\Omega}^\dagger\right)^{-1} = \hat{\Omega}. \quad (\text{Ш.31})$$

На основе (Ш.27) мы можем переписать выражение (Ш.11) для \hat{H}^{eff} :

$$\hat{H}^{eff} = \left(\hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}\right)^{-1} \hat{\Omega}^\dagger \hat{H} \hat{\Omega}. \quad (\text{Ш.32})$$

Умножив уравнение (Ш.20) слева на оператор $\hat{\Omega}$ и учтя второе равенство (Ш.22), получим

$$\text{Ш.17. } \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{H}^{eff} \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.33})$$

Уравнение (Ш.33) называется *обобщённым уравнением Блоха*. Оно создаёт базу для определения операторов $\hat{\Omega}$ и \hat{H}^{eff} .

Оператор \hat{H}^{eff} идентифицирован в (Ш.33) с точностью до подобного преобразования. Наиболее популярное дополнительное условие, позволяющее установить явный вид операторов \hat{H}^{eff} , $\hat{\Omega}$ и собственных векторов \hat{H}^{eff} , – *промежуточная нормировка*:

$$\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.34})$$

Поддействовав на (Ш.33) слева оператором \hat{P}_0 и учтя (Ш.34), получим

$$\text{Ш.18. } \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{H}_B^{eff} \hat{P}_0 = \hat{H}_B^{eff}. \quad (\text{Ш.35})$$

Здесь и ниже для идентификации оператора $\hat{\Omega}$, оператора \hat{H}^{eff} и его собственных векторов, определённых при условии промежуточной нормировки (Ш.34), а также других операторов, построенных из этих собственных векторов, используется нижний индекс B (первая буква от Bloch, фамилии автора).

Поддействовав на (Ш.35) слева оператором $\hat{\Omega}_B$ и учтя (Ш.33), получим

$$\text{Ш.19. } \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 = \hat{H} \hat{\Omega}_B \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.36})$$

Уравнение (Ш.36) называется *уравнением Блоха*.

Для блоховского волнового оператора удобно ввести следующее разбиение:

$$\hat{\Omega}_B \hat{P}_0 = (\hat{Q}_0 + \hat{P}_0) \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 + \hat{Q}_0 \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 = \hat{P}_0 + \hat{X}. \quad (\text{Ш.37})$$

Оператор $\hat{X} = \hat{Q}_0 \hat{\Omega}_B \hat{P}_0$, введённый в (Ш.37), называется «приведённым волновым оператором», или «корреляционным оператором».

Блоховская (соответствующая промежуточной нормировке) форма операторов \hat{H}^{eff} и $\hat{\Omega}$ порождает, как мы увидим ниже, простой по форме рабочий аппарат теории возмущений для их определения. Основным недостатком этой версии эффективного гамильтониана является неортогональность его собственных векторов, что может порождать проблемы интерпретации решений и, ещё хуже, плохой обусловленности соответствующей системы уравнений.

Переход к иным формам оператора \hat{H}^{eff} порождается его подобным преобразованием. Одна из распространённых форм \hat{H}^{eff} , эффективный оператор де Клуазо (des Cloizeaux) \hat{H}_C^{eff} , связана с преобразованием

$$\hat{H}_C^{eff} = \hat{A}_B^{-1/2} \hat{H}_B^{eff} \hat{A}_B^{1/2}, \quad (\text{Ш.38})$$

где

$$\hat{A}_B = \sum_{\mu} |\tilde{\Psi}_{B_{\mu}}\rangle \cdot N_{\mu}^{-2} \cdot \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}}|. \quad (\text{Ш.39})$$

Оператор \hat{A}_B – положительно определённый, поэтому для него существуют обратный оператор и «квадратный корень». Наряду с \hat{A}_B введём оператор \hat{D}_B :

$$\hat{D}_B = \sum_{\mu} |\tilde{\Psi}_{B_{\mu}}^{\perp}\rangle \cdot N_{\mu}^2 \cdot \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}}^{\perp}|. \quad (\text{Ш.40})$$

Ш.20. Используя выражение (Ш.17) для оператора $\hat{\Omega}_B$, получим

$$\hat{\Omega}_B^{\dagger} \hat{\Omega}_B = \sum_{\mu} |\tilde{\Psi}_{\mu}^{\perp}\rangle \cdot N_{\mu}^2 \cdot \langle \tilde{\Psi}_{\mu}^{\perp}| = \hat{D}_B. \quad (\text{Ш.41})$$

$$\text{Ш.21.} \quad \hat{A}_B \hat{D}_B = \sum_{\mu} |\tilde{\Psi}_{B_{\mu}}\rangle \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}}^{\perp}| = \hat{P}_0 = \hat{P}_0^{\dagger} = \sum_{\mu} |\tilde{\Psi}_{B_{\mu}}^{\perp}\rangle \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}}| = \hat{D}_B \hat{A}_B. \quad (\text{Ш.42})$$

Операторы \hat{A}_B и \hat{D}_B действуют внутри подпространства \mathfrak{R}_0 , где оператор \hat{P}_0 – единичный оператор, поэтому из (Ш.42) следует

$$\hat{A}_B^{-1} = \hat{D}_B, \quad (\text{Ш.43})$$

из (Ш.41) следует

$$\hat{A}_B^{-1/2} = (\hat{\Omega}_B^{\dagger} \hat{\Omega}_B)^{1/2}. \quad (\text{Ш.44})$$

Собственные векторы оператора \hat{H}_C^{eff} и связанный с ним волновой оператор будем идентифицировать нижним индексом C . Из (Ш.38) следует

$$\text{Ш.22.} \quad |\tilde{\Psi}_{C_{\nu}}\rangle = \hat{A}_B^{-1/2} |\tilde{\Psi}_{B_{\nu}}\rangle. \quad (\text{Ш.45})$$

Определим величины скалярных произведений $\langle \tilde{\Psi}_{C_{\mu}} | \tilde{\Psi}_{C_{\nu}} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi}_{C_{\mu}} | \tilde{\Psi}_{C_{\nu}} \rangle &= \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}} | \hat{A}_B^{-1} | \tilde{\Psi}_{B_{\nu}} \rangle = \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}} | \hat{D}_B | \tilde{\Psi}_{B_{\nu}} \rangle = \langle \tilde{\Psi}_{B_{\mu}} | \hat{\Omega}_B^{\dagger} \hat{\Omega}_B | \tilde{\Psi}_{B_{\nu}} \rangle = \\ &= \langle \Psi_{\mu} | \Psi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \cdot N_{\mu}^2. \end{aligned} \quad (\text{Ш.46})$$

Ш.23. Как видим, собственные векторы \hat{H}_C^{eff} ортогональны, но не нормированы. Исходя из выражений (Ш.32) для \hat{H}^{eff} , (Ш.44) для $\hat{A}_B^{-1/2}$ и определения (Ш.38) \hat{H}_C^{eff} , получим

$$\text{Ш.24. } \hat{H}_C^{eff} = \left(\hat{\Omega}_B^\dagger \hat{\Omega}_B \right)^{-1/2} \hat{\Omega}_B^\dagger \hat{H} \hat{\Omega}_B \left(\hat{\Omega}_B^\dagger \hat{\Omega}_B \right)^{-1/2}. \quad (\text{Ш.47})$$

Из (Ш.47) следует, что оператор \hat{H}_C^{eff} эрмитов. Запишем его спектральное разложение:

$$\hat{H}_C^{eff} = \sum_\nu \left| \tilde{\Psi}_{C_\nu} \right\rangle \cdot N_\nu^{-2} \cdot E_\nu \cdot \left\langle \tilde{\Psi}_{C_\nu} \right|. \quad (\text{Ш.48})$$

В соответствии с определением волнового оператора, $\hat{\Omega}_C \left| \tilde{\Psi}_{C_\nu} \right\rangle = \left| \Psi_\nu \right\rangle$. Установим связь между $\hat{\Omega}_B$ и $\hat{\Omega}_C$:

$$\hat{\Omega}_C \left| \tilde{\Psi}_{C_\nu} \right\rangle = \hat{\Omega}_C \hat{A}_B^{-1/2} \left| \tilde{\Psi}_{B_\nu} \right\rangle = \hat{\Omega}_C \left(\hat{\Omega}_B^\dagger \hat{\Omega}_B \right)^{1/2} \left| \tilde{\Psi}_{B_\nu} \right\rangle = \left| \Psi_\nu \right\rangle = \hat{\Omega}_B \left| \tilde{\Psi}_{B_\nu} \right\rangle. \quad (\text{Ш.49})$$

Поэтому оператор $\hat{\Omega}_C$ может быть следующим образом выражен через оператор $\hat{\Omega}_B$:

$$\text{Ш.25. } \hat{\Omega}_C = \hat{\Omega}_B \left(\hat{\Omega}_B^\dagger \hat{\Omega}_B \right)^{-1/2}. \quad (\text{Ш.50})$$

При подстановке (Ш.50) в (Ш.47) получим

$$\hat{H}_C^{eff} = \hat{\Omega}_C^\dagger \hat{H} \hat{\Omega}_C. \quad (\text{Ш.51})$$

Рассмотрим условие нормировки для $\hat{\Omega}_C$. Из (Ш.50) следует

$$\text{Ш.26. } \hat{P}_0 \hat{\Omega}_C^\dagger \hat{\Omega}_C \hat{P}_0 = \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.52})$$

Это условие называется *изометрической* нормировкой, ибо из (Ш.46) следует

$$\text{Ш.27. } \langle \Psi_\nu | \Psi_\nu \rangle = \langle \tilde{\Psi}_{C_\nu} | \tilde{\Psi}_{C_\nu} \rangle.$$

Введём оператор $\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0$ и рассмотрим действие этого оператора на векторы $\left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle$.

$$\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle = \sum_\nu \hat{P}_0 \left| \Psi_\nu \right\rangle \cdot N_\nu^{-2} \cdot \langle \Psi_\nu | \tilde{\Psi}_{B_\mu} \rangle = \sum_\nu \hat{P}_0 \hat{\Omega}_B \left| \tilde{\Psi}_{B_\nu} \right\rangle \cdot N_\nu^{-2} \cdot \langle \Psi_\nu | \tilde{\Psi}_{B_\mu} \rangle. \quad (\text{Ш.53})$$

Поддействовав левой и правой частью условия промежуточной нормировки (Ш.34) на вектор $\left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle$, получим равенство $\hat{P}_0 \hat{\Omega}_B \left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle = \left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle$. Подставив его в (Ш.53), получим

$$\text{Ш.28. } \hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle = \sum_\nu \left| \tilde{\Psi}_{B_\nu} \right\rangle \cdot N_\nu^{-2} \cdot \langle \Psi_\nu | \tilde{\Psi}_{B_\mu} \rangle. \quad (\text{Ш.54})$$

Как видим, оператор $\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0$ не выводит векторы $\left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle$ из подпространства \mathfrak{R}_0 . Его

матрица в \mathfrak{R}_0 определена выражением (Ш.54): $\left(\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \right)_{\nu\mu} = N_\nu^{-2} \cdot \langle \Psi_\nu | \tilde{\Psi}_{B_\mu} \rangle$.

Ш.29. Эта матрица невырождена, ибо, если бы строки этой матрицы были линейно зависимы, это означало бы, что в подпространстве \mathfrak{R} есть вектор, ортогональный подпространству \mathfrak{R}_0 .

Значит, в \mathfrak{R}_0 определён оператор $\left(\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \right)^{-1}$.

Ш.30. Поддействовав оператором $\hat{\Omega}_B \left(\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \right)$ на $\left| \tilde{\Psi}_{B_\mu} \right\rangle$ и учтя (Ш.54), получим

$$\hat{\Omega}_B \left(\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \right) = \hat{P} \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.55})$$

Отсюда

$$\hat{\Omega}_B = \hat{P} \left(\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0 \right)^{-1}. \quad (\text{Ш.56})$$

Из (Ш.56) следует

$$\hat{P}_0 \cdot \hat{\Omega}_B = \hat{P}_0, \quad \hat{\Omega}_B^2 = \hat{\Omega}_B, \quad (\text{Ш.57})$$

$$\text{Ш.31. } \hat{\Omega}_B^\dagger \hat{\Omega}_B = (\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0)^{-1}. \quad (\text{Ш.58})$$

Из (Ш.50), (Ш.56) и (Ш.58) следует

$$\text{Ш.32. } \hat{\Omega}_C = \hat{P} (\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{Ш.59})$$

Из (Ш.50), (Ш.57) и (Ш.58) следует

$$\text{Ш.33. } \hat{P}_0 \hat{\Omega}_C \hat{P}_0 = (\hat{P}_0 \hat{P} \hat{P}_0)^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{Ш.60})$$

Отсюда

$$\text{Ш.34. } \hat{P}_0 \hat{\Omega}_C \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{\Omega}_C^\dagger \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.61})$$

Оператор $\hat{P}_0 \hat{\Omega}_C \hat{P}_0$ эрмитов, но не идемпотентен, он не равен \hat{P}_0 в отличие от $\hat{P}_0 \hat{\Omega}_B \hat{P}_0$.

Среди методов решения уравнений Блоха наибольшее развитие получили методы теории возмущений и метод связанных кластеров. Рассмотрим вначале применение для этих целей аппарата теории возмущений (*ТВ*).

Ш.2. Решение уравнения Блоха методами *ТВ*

В *ТВ* мы исходим из разбиения Гамильтониана \hat{H}

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (\text{Ш.62})$$

Подпространства \mathfrak{R}_0 и \mathfrak{R}_0^\perp пространства \mathcal{L} растягиваются поднаборами $\{|\Phi_j\rangle\}_1^d$ и $\{|\Phi_\alpha\rangle\}_{d+1}^D$ собственных векторов \hat{H}_0 , спектральное разложение которого зададим следующим образом

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^d |\Phi_j\rangle \cdot E_j^{(0)} \cdot \langle \Phi_j| + \sum_{\alpha=d+1}^D |\Phi_\alpha\rangle \cdot E_\alpha^{(0)} \cdot \langle \Phi_\alpha|. \quad (\text{Ш.63})$$

Операторы $\hat{\Omega}$ и \hat{H}^{eff} представляются в *ТВ* как

$$\hat{\Omega} = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{\Omega}^{(k)}, \quad \hat{H}^{eff} = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{H}^{eff(k)}, \quad (\text{Ш.64})$$

где (k) – порядок *ТВ*. Для оператора \hat{H}^{eff} вводится разбиение, соответствующее разбиению (Ш.62):

$$\hat{H}^{eff} = \hat{H}^{eff(0)} + \hat{V}^{eff}. \quad (\text{Ш.65})$$

Если принята промежуточная нормировка, то разбиение (Ш.62) конкретизируется на основе (Ш.35) как

$$\begin{aligned} \hat{H}_B^{eff} = \hat{P}_0 (\hat{H}_0 + \hat{V}) (\hat{P}_0 + \hat{Q}_0) \hat{\Omega}_B \hat{P}_0 &= \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0 + (\hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}_B) = \\ &= \hat{H}^{eff(0)} + \hat{V}^{eff}. \end{aligned} \quad (\text{Ш.66})$$

Временно откажемся от написания нижнего индекса в блоховской версии теории.

Подставив в уравнение Блоха (Ш.36) разбиение (Ш.62) и подействовав на полученное равенство слева операторами \hat{P}_0 и \hat{Q}_0 , увидим, что первое из полученных равенств имеет тривиальное содержание $0 = 0$, а второе может быть записано как

$$\begin{aligned} \text{Ш.35. } [\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0, \hat{H}_0] &= \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{P}_0 + \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \\ &- \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \end{aligned} \quad (\text{Ш.67})$$

Спроецировав уравнение (Ш.67) на одномерное пространство, растягиваемое вектором $|\Phi_j\rangle$, подействовав затем на обе части полученного равенства слева оператором $\hat{Q}_0 (E_j^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_0$ и просуммировав затем полученные равенства по j , получим

$$\text{Ш.36. } \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \cdot (1 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0) \hat{V} (1 + \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0) \hat{P}_j. \quad (\text{Ш.68})$$

Используя определение корреляционного оператора \hat{X} (Ш.37), получим следующие выражения для компонент этого оператора в TB :

$$\text{Ш.37. } \hat{X}^{(1)} = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_j, \quad (\text{Ш.69})$$

$$\text{Ш.38. } \hat{X}^{(2)} = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V} \hat{X}^{(1)} - \hat{X}^{(1)} \hat{V}) \hat{P}_j, \quad (\text{Ш.70})$$

$$\text{Ш.39. } \hat{X}^{(k)} = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \left(\hat{V} \hat{X}^{(k-1)} - \sum_{l=1}^{k-1} \hat{X}^{(k-l)} \hat{V} \hat{X}^{(l-1)} \right) \hat{P}_j. \quad (\text{Ш.71})$$

Если ввести оператор

$$\hat{R}[\hat{A}] = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{A} \hat{P}_j, \quad (\text{Ш.72})$$

то

$$\hat{X}^{(k)} = \hat{R} \left[\hat{V} \hat{X}^{(k-1)} - \sum_{l=1}^{k-1} \hat{X}^{(k-l)} \hat{V} \hat{X}^{(l-1)} \right]. \quad (\text{Ш.73})$$

Соответствующие выражения для $\hat{H}^{eff(k)}$ получаются следующим образом:
 $\hat{H}^{eff(0)} = \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0$; $\hat{H}^{eff(k)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^{(k-1)}$ для $k \geq 1$.

Для эрмитова эффективного гамильтониана де Клуазо выражения компонент оператора $\hat{\Omega}$ получают, используя условия изометрической нормировки (Ш.52) и эрмитовости его внешней проекции (Ш.61). Как и выше, при выписывании выражений операторов в блоховской версии, мы не будем временно использовать нижний индекс S при выписывании выражений операторов в версии де Клуазо рассматриваемой теории.

Введя для оператора H^{eff} разбиение (Ш.65), в котором определим $\hat{H}^{eff(0)}$ как \hat{H}_0 , и подставив его вместе с разбиением \hat{H} (Ш.62) в обобщённое уравнение Блоха (Ш.33), получим

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] \hat{P}_0 = \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \hat{\Omega} \hat{V}^{eff} \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.74})$$

Спроецировав уравнение (Ш.74) на одномерное пространство, растягиваемое вектором $|\Phi_j\rangle$, подействовав затем на обе части полученного равенства слева оператором

$\hat{Q}_0 (E_j^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{Q}_0$ и просуммировав затем полученные равенства по j , получим

$$\text{Ш.40. } \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}^{eff}) \hat{P}_j, \quad (\text{Ш.75})$$

а потому

$$\hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 + \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}^{eff}) \hat{P}_j. \quad (\text{Ш.76})$$

Для того, чтобы найти вид слагаемых в (Ш.76), соответствующих определённым порядкам TB , применим разные подходы к определению компонентов $\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$ и $\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$. Для компонентов $\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(n)} \hat{P}_0$ уравнение (Ш.75) сразу даёт выражение

$$\text{Ш.41. } \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(n)} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \left(\hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(k)} \hat{V}^{eff(n-k)} \right) \hat{P}_j = \quad (\text{Ш.77})$$

$$= \hat{R} \left[\hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} - \sum_{k=1}^{n-1} \hat{\Omega}^{(k)} \hat{V}^{eff(n-k)} \right]. \quad (\text{Ш.78})$$

Для компонентов $\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$ обратимся к условию изометрической нормировки (Ш.52).

Учтём, что $\hat{\Omega}^{(0)} = \hat{P}_0$, используем (Ш.61) и потребуем выполнения (Ш.52) в каждом порядке TB .

Из (Ш.52) получим

$$\begin{aligned} \text{Ш.42. } \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(0)} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(0)} \sum_{j=1}^{\infty} \hat{\Omega}^{(j)} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \left(\sum_{j=1}^{\infty} \hat{\Omega}^{(j)\dagger} \right) \hat{\Omega}^{(0)} \hat{P}_0 + \\ + \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{q=1}^{n-1} \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(q)\dagger} \hat{\Omega}^{(n-q)} \hat{P}_0. \end{aligned} \quad (\text{Ш.79})$$

Отсюда получим

$$\text{Ш.43. } \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = 0; \quad \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(n)} \hat{P}_0 = -\frac{1}{2} \cdot \sum_{q=1}^{n-1} \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(q)\dagger} \hat{\Omega}^{(n-q)} \hat{P}_0 \quad (\text{Ш.80})$$

Установим теперь вид компонентов \hat{V}^{eff} . Подействовав на (Ш.74) слева оператором \hat{P}_0 , получим

$$\text{Ш.44. } -\left[\hat{H}_0, \hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \right] = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V}^{eff} \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.81})$$

Приравняем в этом выражении компоненты одного порядка TB . В правой части (Ш.81) для n -го порядка TB выделим слагаемое $-\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V}^{eff(n)} \hat{P}_0$ и перепишем уравнение (Ш.81) как выражение для этого слагаемого

$$\text{Ш.45. } \hat{V}^{eff(n)} = \left[\hat{H}_0, \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(n)} \hat{P}_0 \right] + \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P}_0 - \sum_{q=1}^{n-1} \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(q)} \hat{P}_0 \hat{V}^{eff(n-q)} \hat{P}_0; \quad n \geq 1. \quad (\text{Ш.82})$$

$\hat{V}^{eff(0)} = 0$. Выполним операцию эрмитового сопряжения над (Ш.82), учитывая эрмитовость V^{eff} и $\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$, а затем получим среднее арифметическое от (Ш.82) и эрмитово сопряжённого к нему. Результат имеет вид

$$\begin{aligned} \text{Ш.46. } \hat{V}^{eff(n)} = \frac{1}{2} \cdot \\ \cdot \left[\hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^{(n-1)} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(n-1)\dagger} \hat{V} \hat{P}_0 - \sum_{q=1}^{n-1} \left(\hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(q)} \hat{P}_0 \hat{V}^{eff(n-q)} + \hat{V}^{eff(n-q)} \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(q)} \hat{P}_0 \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{Ш.83})$$

Система уравнений на определение компонентов операторов $\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$, $\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$, и \hat{V}^{eff} решается последовательно.

Ш.47. В нулевом порядке TB имеем:

$$\hat{\Omega}^{(0)} = \hat{P}_0, \quad \hat{V}^{eff(0)} = 0, \quad \hat{H}^{eff(0)} = \hat{H}_0. \quad (\text{Ш.84})$$

В первом порядке

$$\hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = 0, \quad \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_j, \quad \hat{V}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \cdot \hat{V} \cdot \hat{P}_0. \quad (\text{Ш.85})$$

Во втором порядке

$$\hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P}_0 = -\frac{1}{2} \cdot \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)\dagger} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0, \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} (\hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} - \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{V}^{eff(1)}) \hat{P}_j. \quad (\text{Ш.86})$$

$$\hat{V}^{eff(2)} = \frac{1}{2} \cdot \left[\hat{P}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)\dagger} \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{P}_0 \right]. \quad (\text{Ш.87})$$

IV. Многоконфигурационные многочастичные методы, связанные с одномерными модельными пространствами

Первыми объектами квантово-химического исследования были низшие по энергии в своём типе симметрии электронные состояния атомов и молекул. Основное направление развития неэмпирических многоконфигурационных методов, ориентированных на описание системы низколежащих электронных состояний молекул, связано было с использованием в расчётных схемах этих методов на первом этапе *одномерного* модельного пространства, где волновая функция наинизшего электронного состояния аппроксимировалась в приближении Хартри-Фока. Такая последовательность действий остаётся и поныне весьма распространённой в практике квантово-химических исследований электронных состояний атомов и молекул. Само понятие электронной корреляции связано с построением стартового приближения на одномерном модельном пространстве.

В многоконфигурационных приближениях, построенных на одномерных модельных пространствах, получили применение и развитие так называемые *многочастичные* методы. В этих методах на основе учёта особенностей структуры выражений собственного вектора и собственного значения электронного гамильтониана \hat{H} и его внешней проекции на пространство \mathcal{L} эффективно отображены вклады в собственный вектор и собственное значение \hat{H} от больших групп ДС, в которых значительная часть векторов дырочных состояний исходного ДС заменена на векторы состояний частиц.

Мы начнём рассмотрение этих методов с теории возмущений для невырожденного уровня.

IV.1. Многочастичная теория возмущений для невырожденного уровня

Если мы рассматриваем основное электронное состояние системы, для аппроксимации вектора состояния $|\Psi_0\rangle$ которого применимо приближение Хартри-Фока, и предполагаем, что в разложении $|\Psi_0\rangle$ по базису $\{|\Phi_\mu\rangle\}$ доминирует хартри-фовский ДС $|\Phi_0\rangle$, то у нас есть основания, во-первых, для использования блоховской версии эффективного гамильтониана с одномерным модельным пространством (см. соответствующие разделы главы III) и, во-вторых, для использования собственных векторов оператора Фока в качестве спин-орбитального базиса. Обращаясь к нормально-упорядоченной форме записи \hat{H} (II.53)÷(II.55) из главы II в формализме вторичного квантования (см. задачу II.52), видим, что при любом базисном наборе спин-орбиталей гамильтониан \hat{H}_0 может быть определён как

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_r \varepsilon_r \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r\}, \quad (\text{IV.1})$$

где $\varepsilon_r = \langle r | \hat{f} | r \rangle$ (см. (II.55) из главы II).

Указанный выбор спин-орбитального базиса обеспечивает следующее дополнительное упрощение расчётной схемы:

IV.1 В базисе собственных векторов оператора Фока оператор возмущения \hat{V} имеет структуру

$$\hat{V} = \hat{V}_0 + \hat{V}_2, \quad (\text{IV.2})$$

где

$$V_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad (\text{IV.3})$$

а \hat{V}_2 равно \hat{V}_N из (II.53)–(II.54) главы II. Будем отправляться от уравнения (III.68) главы III. При выборе хартри-фоковского спин-орбитального базиса это уравнение приобретёт вид

$$\text{IV.2. } \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{Q}_0 (E^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} (\hat{V}_2 \hat{P}_0 + \hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0). \quad (\text{IV.4})$$

Расписав уравнение (IV.4) по порядкам TB , получим

$$\text{IV.3. } \hat{\Omega}^{(0)} \hat{P}_0 = \hat{P}_0; \hat{H}^{eff(0)} = \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0; \hat{H}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \hat{V}_0 \hat{P}_0. \quad (\text{IV.5})$$

$$\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = \hat{Q}_0 (E^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V}_2 \hat{P}_0 \equiv \hat{R} \hat{V}_2 \hat{P}_0; \hat{V}^{eff(2)} = \hat{H}^{eff(2)} = \hat{P}_0 \hat{V}_2 \hat{R} \hat{V}_2 \hat{P}_0. \quad (\text{IV.6})$$

$$\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(2)} \hat{P}_0 = \hat{R} \hat{V}_2 \hat{R} \hat{V}_2 \hat{P}_0; \hat{H}^{eff(3)} = \hat{P}_0 \hat{V}_2 \hat{R} \hat{V}_2 \hat{R} \hat{V}_2 \hat{P}_0. \quad (\text{IV.7})$$

Для

$$k \geq 3 \quad \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(k)} \hat{P}_0 = \hat{R} \left[\hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(k-1)} \hat{P}_0 - \sum_{i=1}^{k-1} \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(i)} \hat{P}_0 \hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(k-i-1)} \hat{P}_0 \right]. \quad (\text{IV.8})$$

Для применения теоремы Вика удобнее работать с формой (III.65) основного уравнения главы III. Заменяем ниже обозначение $\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$ на $\hat{\Omega}$, имея в виду, что оператор $\hat{\Omega}$ действует в подпространстве \mathfrak{R}_0 , и мы будем учитывать в нижеследующих уравнениях только тот компонент $\hat{\Omega} | \Phi_0 \rangle$, который лежит в \mathfrak{R}_0^\perp . При тех же условиях опустим крайний слева оператор \hat{Q}_0 в правой части этого уравнения. С учётом специфики спин-орбитального базиса данное уравнение будет иметь вид

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] = \hat{V}_2 + \hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}^{eff} = \hat{V}_2 + \hat{V}_2 \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}_2 \hat{\Omega}. \quad (\text{IV.9})$$

Распишем уравнение (IV.9) по порядкам теории возмущений с использованием теоремы Вика. В левой части этого уравнения получим

$$\text{IV.4. } [\hat{\Omega}^{(n)}, \hat{H}_0] = - \left\{ \overline{\hat{H}_0 \hat{\Omega}^{(n)}} \right\}. \quad (\text{IV.10})$$

IV.5. Амплитуды при нормально-упорядоченных произведениях операторов рождения квазичастиц в правой части (IV.10) равны произведениям соответствующих амплитуд в $\hat{\Omega}^{(n)}$ на $\sum_h \varepsilon_h - \sum_p \varepsilon_p$, где ε_h и ε_p – амплитуды при нормально-упорядоченных произведениях пар операторов рождения и уничтожения дырок и частиц в \hat{H}_0 (IV.1).

Учитывая (IV.10), можно переписать (IV.9) как равенство амплитуд в каждом порядке теории возмущений, которое поделено на $\sum_h \varepsilon_h - \sum_p \varepsilon_p$ с тем, чтобы в левой части этого уравнения иметь амплитуду $\omega^{(n)}$ при отдельном нормально-упорядоченном произведении операторов рождения квазичастиц в $\hat{\Omega}^{(n)}$. Полученное уравнение графически отображено на Рис. IV.1.

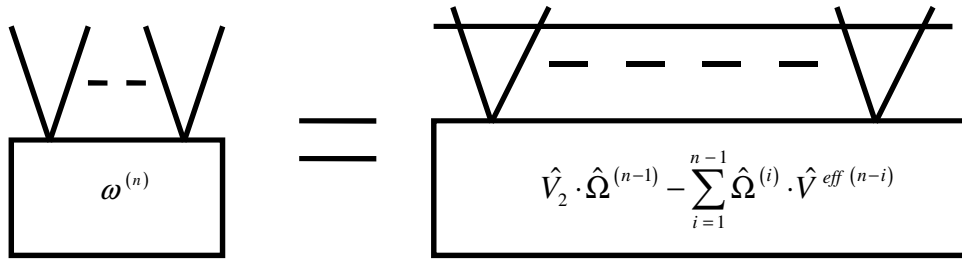


Рис.IV.1. Графическое представление выражения амплитуды компонента волнового оператора $\hat{\Omega}$ в n -ном порядке теории возмущений.

Операция деления амплитуды в правой части уравнения на $\sum_h \varepsilon_h - \sum_p \varepsilon_p$ отображена на Рис. IV.1. сплошной горизонтальной линией.

IV.6. Построить диаграммы Гугенольца и Брандова для $\hat{\Omega}^{(1)}$, $E^{(2)}$, $\hat{\Omega}^{(2)}$, $E^{(3)}$.

Скелетные диаграммы Гугенольца для них представлены в Приложении IV.1.

Выписать аналитические выражения для $\hat{\Omega}^{(1)}$, $E^{(2)}$ и отдельных диаграмм в $\hat{\Omega}^{(2)}$.

В методе конфигурационного взаимодействия волновая функция $|\Psi\rangle$ рассматриваемого состояния задаётся в виде

$$|\Psi\rangle = \sum_{k, K} C_K^{(k)} \cdot |\Phi_K^{(k)}\rangle, \quad (\text{IV.11})$$

то есть – в виде линейной комбинации ДС $|\Phi_K^{(k)}\rangle$, которые могут быть получены при действии всевозможных (нумеруемых нижним индексом K) произведений k пар операторов рождения квазичастиц на ДС $|\Phi_0\rangle$. Коэффициенты $C_K^{(k)}$ определяются исходя из требования

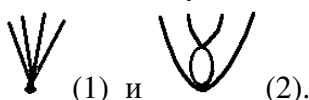
стационарности значения функционала энергии $E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$.

IV.7. Установить связь (соотношение) между коэффициентами $C_K^{(k)}$ в (IV.11) и амплитудами при нормально-упорядоченных произведениях операторов рождения квазичастиц в низших порядках теории возмущений для волнового оператора.

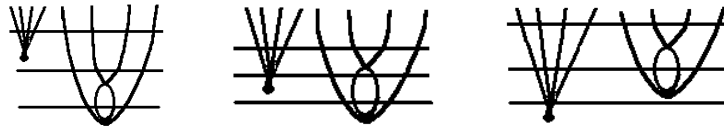
IV.8. Построить непривязанные диаграммы в $\hat{\Omega}^{(3)}$ и несвязанные диаграммы в $E^{(4)}$. Доказать, что слагаемые в $E^{(4)}$, соответствующие несвязанным диаграммам, взаимно сокращаются.

Введём дополнительную классификацию на подмножестве *несвязанных* диаграмм. Рассмотрим семейство несвязанных диаграмм, представители которого получаются друг из друга *сдвигом по вертикали* одной части вертексов относительно другой. Будем называть все эти диаграммы различными *временными версиями* одной диаграммы. Происхождение этого термина – во временной теории возмущений, где впервые были введены рассматриваемые нами диаграммы. Если для какой-то части диаграмм при относительном сдвиге некоторых вертексов по вертикали операторные линии не меняют свой характер (остаются линиями «частицы» или «дырки»), то диаграммы, получающиеся друг из друга таким образом, называются *временными версиями первого рода* для одной диаграммы.

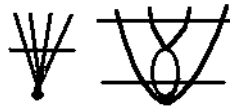
Предваряя *лемму о факторизации*, рассмотрим в качестве подготовительного примера в $\hat{\Omega}^{(3)}$ скелетные неориентированные несвязанные диаграммы Гугенольца, состоящие из двух поддиаграмм:



IV.9. Показать, что в $\hat{\Omega}^{(3)}$ содержатся слагаемые, соответствующие *всем* временным версиям первого рода диаграммы, состоящей из двух несвязанных поддиаграмм (1) и (2), изображённых выше, а именно:



IV.10. Показать, что сумма слагаемых в $\hat{\Omega}^{(3)}$, соответствующих трём диаграммам, изображённым в **IV.9**, отображается несвязанной диаграммой



поддиаграммы которой не имеют общих горизонтальных линий.

IV.11. Вернуться к задаче **IV.8.** и решить её, используя схему рассмотрения, представленную в задачах **IV.9** и **IV.10**.

Рассмотренные примеры иллюстрируют два *структурных свойства* семейства диаграмм, соответствующих каждому порядку теории возмущений. Эти свойства будут сформулированы *применительно к привязанным диаграммам*, ибо, начиная рекуррентную процедуру построения поправок теории возмущений для волнового оператора и энергии, мы не встречаем непривязанных диаграмм в самых младших порядках, а от непривязанных диаграмм в более высоких порядках постараемся избавиться, используя схему, рассмотренную в задаче **IV.10**. *Первое* свойство состоит в том, что

IV.12. каждая несвязанная привязанная диаграмма представлена в каждом порядке *TB* для $\hat{\Omega}$ всеми своими временными версиями первого рода.

Второе свойство составляет лемму о факторизации Франца и Миллса, которая справедлива как для стационарной, так и для временной *TB*.

IV.13. Лемма о факторизации. Сумма слагаемых, соответствующих всем временным версиям первого рода привязанной диаграммы *в каждом порядке TB* для волнового оператора, может быть приведена к виду, соответствующему диаграмме-произведению составных частей привязанной диаграммы, где нет горизонтальных линий, общих для этих составных частей.

Доказательство Леммы о факторизации приведено ниже, в Приложении IV.2.

В задаче **IV.8.** мы увидели, как непривязанные диаграммы в $\hat{\Omega}^{(3)}$ порождают несвязанные диаграммы в $E^{(4)}$. Логика построения $E^{(k+1)}$ из $\hat{\Omega}^{(k)}$ позволяет увидеть в этом примере проявление общего свойства. В точном выражении энергии не должны присутствовать слагаемые, которым соответствуют несвязанные диаграммы, ибо при их наличии энергия системы не будет стремиться к сумме энергий фрагментов при распаде молекулярной системы на эти фрагменты, то есть не будет выполнено *требование размерной согласованности*. Стало быть, в соответствии с вышесказанным, в выражении волнового оператора $\hat{\Omega}$ не должны содержаться слагаемые, которым соответствуют непривязанные диаграммы. Но, обращаясь к (IV.4), мы видим, что в выражении $\hat{\Omega}$ есть слагаемое $\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$, которому соответствуют *только* непривязанные диаграммы. Значит, все они должны сокращаться со слагаемыми из $\hat{V}_2 \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0$. Механизм этого сокращения будем отыскивать, обращаясь к лемме о факторизации. Обращаясь к формулам (IV.5) ÷ (IV.8), естественно тогда предположить, что справедливо равенство

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} {}^L \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(n)} \hat{P}_0 |\Phi_0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} {}^L (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.12})$$

где верхний индекс L указывает, что в сумму включены только слагаемые, соответствующие привязанным (linked) диаграммам. Это означает, что $\Delta E = \sum_{n=2}^{\infty} \Delta E^{(n)}$

представимо в виде

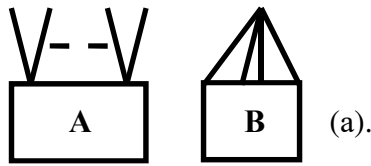
$$\Delta E = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \Phi_0 | \hat{V}_2 | \Psi^{(n)} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \langle \hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2)^n \rangle_L, \quad (\text{IV.13})$$

то есть как сумма только по привязанным диаграммам.

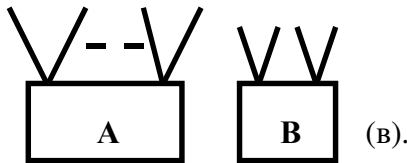
Чтобы доказать справедливость (IV.12), подействуем на это равенство слева оператором $(E^{(0)} - \hat{H}_0)$ и получим

$$\begin{aligned} \text{IV.14. } (E^{(0)} - \hat{H}_0) |\Psi\rangle &= (E^{(0)} - \hat{H}_0) \left[|\Phi_0\rangle + \sum_{n=1}^{\infty} {}^L (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle \right] = \\ &= (E^{(0)} - \hat{H}_0) \hat{R} \sum_{n=1}^{\infty} {}^L \hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2)^{n-1} |\Phi_0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} {}^L \hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2)^{n-1} |\Phi_0\rangle - |\Phi_0\rangle \cdot \sum_{n=1}^{\infty} {}^L \langle \hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2)^{n-1} \rangle = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} {}^L \hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2)^{n-1} |\Phi_0\rangle - |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E = \hat{V}_2 \sum_{n=0}^{\infty} {}^L (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle - \left\{ \hat{V}_2 \sum_{n=0}^{\infty} {}^L (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle \right\}_U - \\ &- |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E. \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

В правой части последнего равенства в (IV.14) мы вынесли оператор \hat{V}_2 за знак суммы и ввели дополнительное слагаемое, которое компенсирует возникающие из-за этого преобразования непривязанные диаграммы (что отмечено нижним индексом U у введённого слагаемого). Отметим, что новому слагаемому соответствуют диаграммы, которые становятся непривязанными только из-за взаимодействия операторов, стоящих внутри суммы, с самым левым оператором \hat{V}_2 . Это свойство символически может быть отображено диаграммой



Удаляя из поддиаграммы **B** диаграммы (a) самый верхний вертекс, мы получаем привязанную диаграмму



Диаграммы (a) и (b) – это символические образы всех диаграмм из всех порядков теории возмущений для оператора $\hat{\Omega}$. Каждая из конкретных диаграмм, отображаемых диаграммами (a) и (b), содержит горизонтальные линии, пересекающие операторные линии на обеих поддиаграммах.

Выполним теперь в операторе, отображаемом диаграммой (b), то самое приведение подобных членов в каждом порядке теории возмущений, которое имеется в виду в лемме о

факторизации. В итоге мы получим преобразование всех исходных диаграмм в диаграммы-произведения, как в задаче **IV.10**.

Теперь уже поддиаграммы **A** и **B** не имеют общих горизонтальных линий. Затем вновь выполним свёртку преобразованной поддиаграммы **B** с оператором \hat{V}_2 . Мы получили тем самым преобразованную диаграмму (а), то есть переписали выражение, соответствующее исходной диаграмме (а), в более удобном виде. Теперь очевидно, что диаграмме (а) соответствует произведение какого-то оператора на какой-то скаляр.

Чтобы установить природу этих сомножителей, рассмотрим конкретную реализацию описанной схемы в младших порядках теории возмущений.

IV.15. Показать, что компонент правой части (IV.14), соответствующий $n = 1$, имеет вид

$$\hat{V}_2 |\Phi_0\rangle; \quad (\text{IV.15})$$

компонент, соответствующий $n = 2$, имеет вид

$$\hat{V}_2 (\hat{R} \hat{V}_2) |\Phi_0\rangle - |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(2)} = \hat{V}_2 \hat{\Omega}^{(1)} |\Phi_0\rangle - |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(2)}. \quad (\text{IV.16})$$

Слагаемое $\left\{ \hat{V}_2 \sum_{n=0}^{\infty} {}^L (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle \right\}_U$ правой части (IV.14) даёт ненулевой вклад в

компоненты, соответствующие $n \geq 3$. Для $n = 3$ в правой части (IV.14) получим выражение

$$\text{IV.16. } \hat{V}_2 \hat{\Omega}^{(2)} |\Phi_0\rangle - \hat{\Omega}^{(1)} |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(2)} - |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(3)}. \quad (\text{IV.17})$$

Для $n = 4$ в правой части (IV.13) получим выражение

$$\text{IV.17. } \hat{V}_2 \hat{\Omega}^{(3)} |\Phi_0\rangle - \hat{\Omega}^{(2)} |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(2)} - \hat{\Omega}^{(1)} |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(3)} - |\Phi_0\rangle \cdot \Delta E^{(4)}. \quad (\text{IV.18})$$

Обобщая схему решения и суммируя результаты задач **III.15**, **III.16** и **III.17**, приходим к следующему выводу:

IV.18. Правая часть (IV.14) может быть записана как

$$\hat{V}_2 |\Psi\rangle - \Delta E \cdot |\Psi\rangle. \quad (\text{IV.19})$$

IV.19. Подставив (IV.19) в (IV.14), получим уравнение

$$\hat{H}_N |\Psi\rangle = \Delta E \cdot |\Psi\rangle, \quad (\text{IV.20})$$

которое следует из уравнения $\hat{H} |\Psi\rangle = E \cdot |\Psi\rangle$ с учётом выражения

$$\hat{H} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \hat{H}_N. \quad (\text{IV.21})$$

Из справедливости (IV.20) следует справедливость (IV.12). Доказанная теорема носит название *теоремы о связанных кластерах*.

Запишем $|\Psi\rangle$ в ещё более простой форме, классифицируя привязанные диаграммы в (IV.12) по числу r связанных частей, которые они содержат. Слагаемым в (IV.12) с $r=1$ соответствуют *связанные* диаграммы. Рассмотрим сумму этих операторов,

$$\sum_{n=1}^{\infty} {}^c (\hat{R} \hat{V}_2)^n |\Phi_0\rangle \equiv \hat{T} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.22})$$

Оператор \hat{T} может быть классифицирован (структурирован) по порядкам теории возмущений,

$$\hat{T}^{(n)} = \left\{ (\hat{R} \hat{V}_2)^n \right\}_c, \quad (\text{IV.23})$$

и по порядкам j «возбуждения» детерминанта $|\Phi_0\rangle$, то есть замещения в нём векторов *дырочных* состояний на векторы состояний *частиц*.

$$\hat{T} = \sum_{j=1}^N \hat{T}_j, \quad (\text{IV.24})$$

где оператору \hat{T}_j ,

$$\begin{aligned} \hat{T}_j &= (j!)^{-1} \cdot \sum_{p_i, h_i} \langle p_1 \dots p_j | \hat{t}_j | h_1 \dots h_j \rangle \cdot \hat{a}_{p_1}^\dagger \dots \hat{a}_{p_j}^\dagger \hat{a}_{h_1} \dots \hat{a}_{h_j} = \\ &= (j!)^{-2} \cdot \sum_{p_i, h_i} \langle p_1 \dots p_j | \hat{t}_j | h_1 \dots h_j \rangle_A \cdot \hat{a}_{p_1}^\dagger \dots \hat{a}_{p_j}^\dagger \hat{a}_{h_j} \dots \hat{a}_{h_1}, \end{aligned} \quad (\text{IV.25})$$

соответствует диаграмма с $2 \cdot j$ внешними линиями.

Выпишем в низших порядках теории возмущений слагаемые в (IV.12), которым соответствуют привязанные диаграммы с $r=2$, и, используя лемму о факторизации, постараемся выразить их как функции операторов $\hat{T}_j^{(n)}$. В $\hat{\Omega}^{(1)}$ таких слагаемых нет.

IV.20. Выразить компонент $\hat{\Omega}^{(2)}$, которому соответствуют привязанные диаграммы с $r=2$, как функцию операторов $\hat{T}_j^{(n)}$.

IV.21. Выразить компонент $\hat{\Omega}^{(3)}$, которому соответствуют привязанные диаграммы с $r=2$, как функцию операторов $\hat{T}_j^{(n)}$.

Обобщая выражения, полученные при решении задач **IV.20.** и **IV.21.**, приходим к выводу, что сумма тех операторов в (IV.12), которым соответствуют все *привязанные* диаграммы с $r=2$, представима как

$$\frac{1}{2} \hat{T}^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_j \hat{T}_j \right)^2 = \frac{1}{2} \sum_i \hat{T}_i^2 + \sum_{i < j} \hat{T}_i \hat{T}_j, \quad (\text{IV.26})$$

с учётом того, что операторы, соответствующие несвязанным поддиаграммам, коммутируют: $[\hat{T}_i, \hat{T}_j] = 0$.

IV.22. Выразить компонент $\hat{\Omega}^{(3)}$, которому соответствуют привязанные диаграммы с $r=3$, как функцию операторов $\hat{T}_j^{(n)}$.

В общем случае, сумма тех операторов в (IV.12), которым соответствуют все привязанные диаграммы с r несвязанными поддиаграммами, представима как $(r!)^{-1} \cdot \hat{T}^r | \Phi_0 \rangle$, так что выражение (IV.12) может быть записано как

$$|\Psi\rangle = |\Phi_0\rangle + \hat{T} |\Phi_0\rangle + \dots + (r!)^{-1} \cdot \hat{T}^r |\Phi_0\rangle + \dots = \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.27})$$

Таким образом, волновой оператор $\hat{\Omega}$, $|\Psi\rangle = \hat{\Omega} |\Phi_0\rangle$, может быть выражен через оператор \hat{T} , отображаемый только связанными диаграммами: $\hat{\Omega} = \exp(\hat{T})$. Разложение (IV.27) называется *кластерным разложением*, а оператор \hat{T} – *кластерным оператором*.

При такой структуре $\hat{\Omega}$ аддитивные компоненты \hat{T} переводятся в мультипликативные компоненты в $\hat{\Omega}$ и в $|\Psi\rangle$. Если система состоит из двух независимых подсистем A и B и

$$|\Psi^X\rangle = \exp(\hat{T}(X)) |\Phi_0^{(X)}\rangle, \quad X = A, B; \quad [\hat{T}(A), \hat{T}(B)] = 0, \quad (\text{IV.28})$$

то

$$|\Psi^{(AB)}\rangle = \exp(\hat{T}(A) + \hat{T}(B)) |\Phi_0^{(AB)}\rangle, \quad (\text{IV.29})$$

ибо

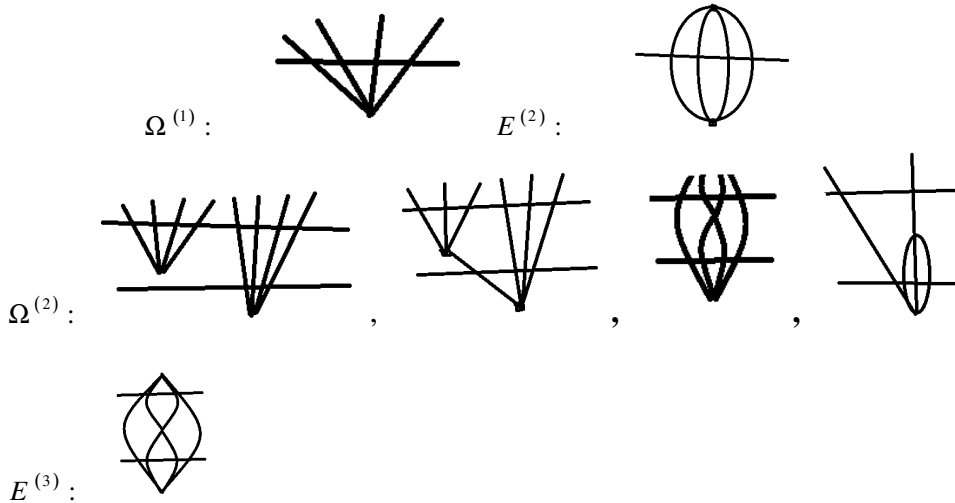
$$|\Phi_0^{(AB)}\rangle = |\Phi_0^{(A)}\rangle \cdot |\Phi_0^{(B)}\rangle,$$

так что

$$E^{(AB)} = E^{(A)} + E^{(B)}. \quad (\text{IV.30})$$

Уточним: при отсутствии взаимодействия амплитуда \hat{T}_j в (IV.25) отлична от нуля, только если все одночастичные состояния связаны с одним фрагментом (A или B), так что связанной диаграмме соответствует либо компонент $\hat{T}(A)$, либо компонент $\hat{T}(B)$, и $\hat{T} = \hat{T}(A) + \hat{T}(B)$.

IV.2. Приложение IV.1. Скелетные диаграммы Гугенгольца для волнового оператора и эффективного гамильтониана



IV.3. Приложение IV.2. Лемма о факторизации Франца и Миллса

Сумма слагаемых, соответствующих всем временным версиям первого рода привязанной диаграммы в каждом порядке теории возмущений для волнового оператора, может быть приведена к виду, соответствующему диаграмме-произведению составных частей привязанной диаграммы, где нет горизонтальных линий, общих для этих составных частей.

Доказательство Леммы

Рассмотрим все возможные версии первого рода привязанной диаграммы, состоящей из двух несвязанных между собой поддиаграмм, a и b , которые, в свою очередь, могут быть несвязанными. Поддиаграмма a содержит m вертексов, поддиаграмма b – n вертексов. В диаграмме над каждой амплитудной линией проведена черта, соответствующая знаменателю (см. Рис. 8. на стр. 108). Обозначим для поддиаграмм их знаменатели как $\Delta_i^a, i=1, \dots, m; \Delta_j^b, j=1, \dots, n$. Нумерация ведётся снизу вверх. Самой нижней черте соответствуют знаменатели Δ_1^a и Δ_1^b .

При суммировании выражений, соответствующих всем временным версиям рассматриваемой диаграммы, будем выносить за скобку произведение матричных элементов, одинаковое для всех этих временных версий, и просуммируем энергетические дроби. Эта сумма может быть записана следующим образом:

$$D_{mn}^{ab} = \sum_{\{\alpha, \beta\}} \prod_{p=1}^{m+n} \left(\Delta_{\alpha(p)}^a + \Delta_{\beta(p)}^b \right)^{-1}. \quad (\text{П.IV.2.1})$$

Произведение здесь выполняется по всем горизонтальным линиям, суммирование – по диаграммам. Каждой диаграмме соответствует свой набор пар,

$\{\alpha(p), \beta(p)\}, p=1, \dots, m+n$, где $\alpha(p)$ – число вертексов под p -той горизонтальной линией в поддиаграмме a , $\beta(p)$ – то же в поддиаграмме b . Наборы $m+n$ целых чисел $\Gamma_p = (\alpha(p), \beta(p))$ имеют следующий состав для каждой из диаграмм рассматриваемой системы:

- 1) либо $\Gamma_1 = (1, 0)$, либо $\Gamma_1 = (0, 1)$;
.....
- 2) либо $\Gamma_{p+1} = (\alpha(p) + 1, \beta(p))$, либо $\Gamma_{p+1} = (\alpha(p), \beta(p) + 1)$;
.....
- 3) $\Gamma_{m+n} = (m, n)$, в предположении, что $\Delta_0^a = \Delta_0^b = 0$.

Если отделить друг от друга несвязанные поддиаграммы, то их знаменатели – это произведения Δ_1^a и Δ_1^b , соответственно. Так что,

$$D_m^a = D_{m0}^{ab} = \prod_{i=1}^m (\Delta_i^a)^{-1}; D_n^b = D_{0n}^{ab} = \prod_{j=1}^n (\Delta_j^b)^{-1}. \quad (\text{П.IV.2.2})$$

Удобно определить

$$D_0^a = D_0^b = D_{00}^{ab} = 1. \quad (\text{П.IV.2.3})$$

В этих обозначениях лемма о факторизации формулируется так:

$$D_{mn}^{ab} = D_m^a \cdot D_n^b. \quad (\text{П.IV.2.4})$$

Доказательство проводится по индукции. Лемма, очевидно, верна при $m=0$ или $n=0$. В этом случае величина D_{mn}^{ab} равна D_n^b и D_m^a , соответственно, и равенство (П.IV.2.4) выполняется при условии выполнения равенств (П.IV.2.3).

Предположим, что Лемма верна для $M = m-1, N = n$ и $M = m, N = n-1; m, n \geq 1$. Все слагаемые в D_{mn}^{ab} могут быть разделены на два непересекающиеся множества в соответствии с тем, в какой из поддиаграмм: a или b – вертекс взаимодействия – самый верхний. Последний знаменатель во всех диаграммах – один и тот же, а именно $(\Delta_m^a + \Delta_n^b)$.

Так что, мы можем вынести обратный к нему за скобку при записи выражения D_{mn}^{ab} :

$$D_{mn}^{ab} = (\Delta_m^a + \Delta_n^b)^{-1} \cdot (D_{m-1,n}^{ab} + D_{m,n-1}^{ab}), \quad (\text{П.IV.2.5})$$

так как все остальные множители для диаграмм с $m+n$ вертексами – такие же, как для диаграмм с числами вертексов $(m-1, n)$ и $(m, n-1)$.

Ввиду того, что Лемма (П.IV.2.4) верна для $M = m-1, N = n$ и $M = m, N = n-1$ по предположению индукции, мы можем записать равенство (П.IV.2.5) как

$$\begin{aligned} D_{mn}^{ab} &= (\Delta_m^a + \Delta_n^b)^{-1} \cdot (D_{m-1}^a \cdot D_n^b + D_m^a \cdot D_{n-1}^b) = (\Delta_m^a + \Delta_n^b)^{-1} \cdot (\Delta_m^a \cdot D_m^a \cdot D_n^b + \Delta_n^b \cdot D_m^a \cdot D_n^b) = \\ &= D_m^a \cdot D_n^b. \end{aligned} \quad (\text{П.IV.2.6})$$

Мы использовали здесь равенства $D_m^a = D_{m-1}^a \cdot (\Delta_m^a)^{-1}$ и аналогично – для поддиаграммы b .

IV.4. Метод связанных кластеров на одномерном модельном пространстве

IV.4.1. Связанные и несвязанные кластеры

Для иллюстрации значения связанных и несвязанных кластерных компонентов сравним кластерное разложение $|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle$ с обычным разложением $|\Psi\rangle$ в методе конфигурационного взаимодействия. Используя операторы возбуждения $\hat{C}_K = \hat{\Gamma}_K$,

$$\hat{\Gamma}_K = (k!)^{-1} \cdot \sum_{\substack{h_1, \dots, h_k \\ p_1, \dots, p_k}} \langle p_1 \dots p_k | \hat{\gamma} | h_1 \dots h_k \rangle \cdot \prod_{i=1}^k \hat{a}_{p_i}^\dagger \hat{a}_{h_i} = \quad (\text{IV.31})$$

$$= (k!)^{-2} \cdot \sum_{\substack{h_1, \dots, h_k \\ p_1, \dots, p_k}} \langle p_1 \dots p_k | \hat{\gamma} | h_1 \dots h_k \rangle \cdot \prod_{i=1}^k \hat{a}_{p_i}^\dagger \hat{a}_{h_i}, \quad (\text{IV.32})$$

разложение $|\Psi\rangle$ в методе конфигурационного взаимодействия можно записать как

$$|\Psi\rangle = \sum_{k=0}^N \hat{C}_k \cdot |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.33})$$

Сравнивая оба разложения и используя промежуточную нормировку $\hat{C}_0 = 1$, получим, что

$$\hat{C}_1 = \hat{T}_1, \quad \hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2, \quad \hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \cdot \hat{T}_1^3 \quad (\text{IV.34})$$

или в общем

$$\hat{C}_k = \hat{T}_k + \sum_{P_k} \prod_{j=1}^p (n_j!)^{-1} \cdot \hat{T}_j^{n_j}, \quad (\text{IV.35})$$

где суммирование идёт по всем разложениям P_k числа $k, k = \sum_{j=1}^p j \cdot n_j, 1 \leq n_j \leq k,$

$2 \leq p < r$.

На уровне аппроксимации метода полного *KB* разложения (IV.27) и (IV.33) эквивалентны. Но, изучая структуру C_k в (IV.35) и возвращаясь к разложению \hat{T}_k по порядкам *TB* (IV.23), мы можем выделить доминирующие компоненты в каждом \hat{C}_k , что позволяет строить эффективные аппроксимации разложения (IV.33) в рамках метода связанных кластеров и на основе метода *KB*.

Выстраивая наиболее популярные аппроксимации разложения (IV.33), будем считать, что речь идёт об основном электронном состоянии системы, для которого использование приближения Хартри-Фока как стартового составляет построить достаточно точные аппроксимации собственного вектора и собственного значения гамильтониана в рамках рассматриваемого подхода. Выберем тогда в качестве спин-орбитального базиса в разложении $|\Psi\rangle$ собственные функции оператора Фока (матричные элементы оператора Фока заданы формулой (II.8.8)) главы II) и определим младший порядок *TB* в соответствующих разложениях \hat{T}_k и \hat{C}_k для $1 \leq k \leq 4$.

IV.23. Для $k = 1$ имеем $\hat{C}_1 = \hat{T}_1$. Минимальное значение n, n_{\min} , в разложении $\hat{T}_1 = \sum_n \hat{T}_1^{(n)}$ (см. (IV.23)) равно 2. Нарисовать соответствующую диаграмму Гугенгольца. В разложении $\hat{C}_1 = \sum_n \hat{C}_1^{(n)}$ также $n_{\min} = 2$.

Для $k=2$ $\hat{C}_2 = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2$. В разложении $\hat{T}_2 = \sum_n \hat{T}_2^{(n)}$, как видим, $n_{\min} = 1$.

Нарисовать соответствующую диаграмму Гугенгольца. Поэтому в разложении $\hat{C}_2 = \sum_n \hat{C}_2^{(n)}$ также $n_{\min} = 1$, и $\hat{C}_2 \approx \hat{T}_2$. Для $k=3$ $\hat{C}_3 = \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \cdot \hat{T}_2 + \frac{1}{3!} \cdot \hat{T}_1^3$. В разложении $\hat{T}_3 = \sum_n \hat{T}_3^{(n)}$ получим $n_{\min} = 2$. Нарисовать соответствующую диаграмму Гугенгольца.

Поэтому в разложении $\hat{C}_3 = \sum_n \hat{C}_3^{(n)}$ также $n_{\min} = 2$, и $\hat{C}_3 \approx \hat{T}_3$. Для

$k=4$ $\hat{C}_4 = \hat{T}_4 + \hat{T}_1 \cdot \hat{T}_3 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2 \cdot \hat{T}_2 + \frac{1}{4!} \cdot \hat{T}_1^4$. В разложении $\hat{T}_4 = \sum_n \hat{T}_4^{(n)}$ имеем

$n_{\min} = 3$ (Оператору \hat{T}_4 соответствуют связанные диаграммы.) Нарисовать соответствующую диаграмму Гугенгольца. Стало быть, $\hat{C}_4 \approx \frac{1}{2} \hat{T}_2^2$.

Для невырожденных основных состояний молекулярных систем «средних размеров» было проверено выполнение соотношения $\hat{T}_4 \ll \frac{1}{2} \hat{T}_2^2$. Например, было показано, что в π -электронной модели бензола компонент \hat{T}_4 составляет менее 3% величины \hat{C}_4 . Для $k > 4$ в \hat{T}_k и \hat{C}_k нет слагаемых первого и второго порядков.

IV.24. Теорема Фридрихса о связанных диаграммах. Пусть \hat{A} и \hat{T} – операторы в нормально-упорядоченной форме, представленные связанными диаграммами, и $\hat{T} \cdot \hat{T}^* = 0$. Введём оператор $\hat{\Omega} = \exp(\hat{T})$. Тогда для оператора $\hat{A} \cdot \hat{\Omega}$ справедливо равенство

$$\hat{A} \hat{\Omega} = \left\{ (\hat{A} \hat{\Omega})_c \hat{\Omega} \right\}, \quad (\text{IV.36})$$

где

$$\left(\hat{A} \hat{\Omega} \right)_c = \hat{A} + \hat{A} \cdot \hat{T}^* + \frac{1}{2} \cdot \left(\hat{A} \cdot \hat{T}^* \right)^{\bullet\bullet} \hat{T}^{\bullet\bullet} + \dots \quad (\text{IV.37})$$

Для доказательства теоремы Фридрихса $\exp(\hat{T})$ разлагают в ряд и каждое слагаемое переписывают в нормально-упорядоченной форме с помощью теоремы Вика. В разложении каждого слагаемого по теореме Вика, начиная со второй степени кластерного оператора, возникает несколько слагаемых со свёртками одинаковой кратности. Эти слагаемые равны друг другу. На следующем этапе доказательства выполняется суммирование слагаемых по всем порядкам теории возмущений, содержащих свёртки одинаковой кратности. Результат этого суммирования отображён в формулах (IV.36) и (IV.37).

IV.25. Исходя из уравнения Шрёдингера (IV.20) для \hat{H}_N , представления вектора состояния $|\Psi\rangle$ в виде (IV.27) и используя теорему Фридрихса, получить *основное уравнение метода связанных кластеров*

$$\left\{ \left(\hat{H}_N \cdot \exp(\hat{T}) \right)_c \right\} |\Phi_0\rangle = \Delta E \cdot |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.38})$$

IV.26. Получить (IV.38), заменив в IV.24. теорему Фридрихса формулой Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа для оператора $\exp(-\hat{A}) \hat{B} \exp(\hat{A})$

$$\exp(-\hat{A}) \cdot \hat{B} \cdot \exp(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} (n!)^{-1} \left[\dots \left[\left[\hat{B}, \hat{A} \right], \hat{A} \right], \dots, \hat{A} \right]. \quad (\text{IV.39})$$

Оператор $\left\{ \left(\hat{H}_N \cdot \exp(\hat{T}) \right)_c \right\}$, действующий в одномерном модельном пространстве $\mathfrak{R}_0 = L(|\Phi_0\rangle)$, это эффективный гамильтониан (см. (III.5) главы III).

IV.27. Проецируя (IV.38) на $|\Phi_0\rangle$, получить выражение для ΔE , а именно

$$\Delta E = \left\langle \left\{ \left(\hat{H}_N \exp(\hat{T}) \right)_c \right\} \right\rangle. \quad (\text{IV.40})$$

Проецируя (IV.38) на ДС $|\Phi_K^{(k)}\rangle$, ортогональные $|\Phi_0\rangle$, получить набор независимых уравнений на компоненты кластерного оператора, а именно

$$\langle \Phi_K^{(k)} | \left\{ \left(\hat{H}_N \exp(\hat{T}) \right)_c \right\} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (\text{IV.41})$$

Отметим, что уравнения (IV.41) нелинейны и могут иметь неединственные решения. Для метода связанных кластеров (coupled cluster) в англоязычной литературе принято сокращение СС.

IV.4.2. Основные черты формализма метода связанных кластеров

IV.28. Построить брандовские диаграммы для энергии корреляции ΔE (IV.40) в произвольном спин-орбитальном базисе и написать соответствующее аналитическое выражение.

Как видим, явный вклад в ΔE вносят амплитуды \hat{T}_2 и \hat{T}_1 , а остальные амплитуды – неявно, через их взаимодействие с \hat{T}_2 и \hat{T}_1 . Будем считать ниже, что $|\Phi_0\rangle$ – хартри-фоковский ДС, а базисные спин-орбитали получены унитарными преобразованиями собственных функций оператора Фока для состояний дырок и частиц по отдельности. При этих преобразованиях матричные элементы фокиана $\langle p | \hat{f} | h \rangle$ сохраняют нулевое значение, и амплитуды \hat{T}_1 входят в ΔE квадратично. Их вклад в компоненте выражения ΔE , связанном со второй степенью амплитуд оператора $\hat{T}_1^{(2)}$, фрагмента одночастичного кластерного оператора \hat{T}_1 – пятого порядка теории возмущений, ибо они умножаются в выражении ΔE на матричные элементы оператора \hat{V} . Но амплитуды $\hat{T}_1^{(2)}$ входят в состав выражений амплитуд $\hat{T}_2^{(3)}$, и при умножении на матричные элементы оператора \hat{V} в выражении ΔE они вносят вклад четвёртого порядка теории возмущений в ΔE .

IV.29. Показать, что вклад амплитуд \hat{T}_3 в ΔE – четвёртого порядка теории возмущений.

Результаты, представленные в данном и предыдущем разделах, дают основание для аппроксимации $\hat{T} \approx \hat{T}_2$, для которой в англоязычной литературе принято сокращение ССД. Получим явный вид системы уравнений (IV.41) в этом приближении и построим соответствующие диаграммы Гугенгольца-Брандова для её компонентов. Решая систему уравнений (IV.41) для $k = 2$ и $\hat{T} = \hat{T}_2$, мы определяем амплитуды $\langle p_1 p_2 | \hat{t}_2 | h_1 h_2 \rangle$ оператора \hat{T}_2 .

Бра-вектор, связанный с ДС

$$|\Phi_{K_i}^{(2)}\rangle = \hat{E}_{\bar{h}_1 \bar{h}_2}^{\bar{p}_1 \bar{p}_2} |\Phi_0\rangle \equiv \left| \begin{array}{cc} \bar{p}_1 & \bar{p}_2 \\ \bar{h}_1 & \bar{h}_2 \end{array} \right\rangle \quad (\text{IV.42})$$

(где $K_i = \{ \bar{p}_1, \bar{p}_2; \bar{h}_1, \bar{h}_2 \}$, $\hat{E}_{\bar{h}_1 \bar{h}_2}^{\bar{p}_1 \bar{p}_2}$ – оператор двухчастичного возбуждения, или замещения спин-орбиталей в $|\Phi_0\rangle$), представлен Диаграммой 1.

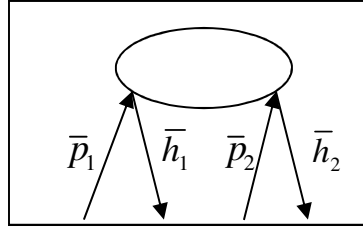


Диаграмма 1.

Будем строить диаграммы Гугенгольца-Брандова для всех слагаемых в левой части (IV.41) и записывать соответствующие им аналитические выражения. Все эти диаграммы «накрываются» сверху Диаграммой 1. Они содержат вертекс от \hat{H}_N , а также 0, 1 или 2 вертекса от \hat{T}_2 . Для сокращения числа рисуемых диаграмм мы не будем рисовать их верхнюю часть, то есть Диаграмму 1.

IV.30. На Рис. IV.2 изображены нижние части скелетных диаграмм Гугенгольца для всех слагаемых в левой части (IV.41). Построить на их основе соответствующие диаграммы с ориентированными линиями.

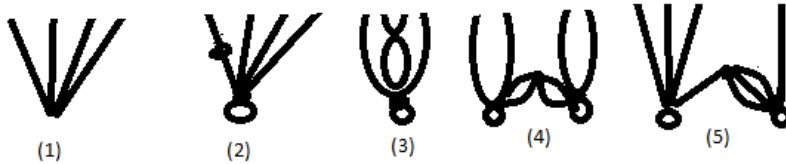


Рис.IV.2. Скелетные диаграммы Гугенгольца для слагаемых в левой части (IV.41)

Изображаемая нижняя часть каждой диаграммы может быть соединена с верхней, то есть Диаграммой 1, не единственным образом. При изменении способа этого соединения могут порождаться либо эквивалентные, либо неэквивалентные диаграммы. Мы, как это было оговорено правилами построения диаграмм, сохраняем лишь неэквивалентные диаграммы. Если при указанном изменении порождаются неэквивалентные диаграммы, мы рисуем лишь одну из них и выписываем аналитическое выражение, соответствующее продуцированной паре диаграмм, производя его из выражения для одной диаграммы с помощью антисимметризаторов $\hat{\mathcal{A}}_x(x=p, h) : \hat{\mathcal{A}}_x = 1 - (\bar{x}_1, \bar{x}_2)$ для «неэквивалентных линий одного типа», то есть для таких линий частиц или дырок, перестановка которых на диаграмме порождает диаграмму, не эквивалентную исходной.

IV.31. Перестановка «неэквивалентных линий» изменяет структуру диаграммы Брандова: изменяется соответствующий ей фазовый множитель, – что отображается введением антисимметризатора.

В итоге каждое уравнение системы (IV.41), соответствующее определённому ДС (IV.42), может быть записано в виде

$$\sum_{j=0}^2 \Lambda^{(j)}(\bar{p}_1, \bar{p}_2; \bar{h}_1, \bar{h}_2) = 0, \quad (IV.43)$$

где верхний индекс j равен показателю степени при искомым амплитудах оператора \hat{T}_2 в группе слагаемых $\Lambda^{(j)}$.

IV.32. Получить явные выражения для всех слагаемых в левой части уравнения (IV.43). Приведём, в качестве примера, выражения, соответствующие скелетной диаграмме (2) на Рис. IV.2. Диаграмме, в которой выполнена свёртка по линии частиц, соответствует выражение

$$\Lambda_{(\bar{p})}^{(1)}(\bar{p}_1, \bar{p}_2; \bar{h}_1, \bar{h}_2) = \sum_p \hat{\mathcal{A}}_{\bar{p}} \langle \bar{p}_1 | \hat{f} | p \rangle \cdot \langle p \bar{p}_2 | \hat{t}_2 | \bar{h}_1 \bar{h}_2 \rangle_A.$$

Диаграмме, в которой выполнена свёртка по линии дырок, соответствует выражение

$$\Lambda_{(\bar{h})}^{(1)}(\bar{p}_1, \bar{p}_2; \bar{h}_1, \bar{h}_2) = - \sum_h \hat{\mathcal{A}}_{\bar{h}} \langle h | \hat{f} | \bar{h}_1 \rangle \cdot \langle \bar{p}_1 \bar{p}_2 | \hat{t}_2 | h \bar{h}_2 \rangle_A.$$

Упорядочив матричные элементы $\langle p_1 p_2 | \hat{t}_2 | h_1 h_2 \rangle$ в некотором произвольном, но фиксированном порядке и обозначив их как x_j , перепишем уравнение (IV.43) в виде

$$a_i + \sum_j b_{ij} \cdot x_j + \sum_{j < k} d_{ijk} \cdot x_j \cdot x_k = 0. \quad (\text{IV.44})$$

IV.33. Показать, что в (IV.44)

$$a_i = \langle i | \hat{H}_N | \Phi_0 \rangle, \quad b_{ij} = \langle i | \hat{H}_N | j \rangle, \quad d_{ijk} = \langle i | \hat{H}_N | j, k \rangle_C. \quad (\text{IV.45})$$

Здесь $|i\rangle = \hat{E}_{h_1 h_2}^{p_1 p_2} | \Phi_0 \rangle$, $|j, k\rangle = |j\rangle |k\rangle$; нижний индекс в $\langle i | \hat{H}_N | j, k \rangle_C$ означает, что в выражении этого матричного элемента сохранена только та часть, которой соответствует связанная диаграмма.

Пренебрегая слагаемыми с $j = 2$ в (IV.43), получаем линейную систему уравнений. Для соответствующего ей линеаризованного приближения в англоязычной литературе принято сокращение L-CCD.

Как видно из **IV.28** и **IV.29**, для построения более точного приближения в рамках метода связанных кластеров, в (IV.44) нужно учесть, кроме \hat{T}_2 , ещё \hat{T}_1 и \hat{T}_3 .

IV.4.3. Сравнение метода связанных кластеров с другими подходами

Сопоставим метод связанных кластеров, точнее – приближение CCD в нём, с наиболее широко применяемыми подходами: с вариационными методами (а именно, с методом конфигурационного взаимодействия) и методами теории возмущений (а именно, с многочастичной теорией возмущений) – что поможет лучше понять характер и эффекты приближений, используемых в этих подходах.

Вариационные методы

Среди вариационных методов наибольшее сходство с приближением CCD имеют такие ограниченные версии метода конфигурационного взаимодействия (KB) (configuration interaction, в англоязычной литературе для этого метода принято сокращение CI), как метод, называемый D-CI, в котором вектор состояния $|\Psi\rangle$ записывается как линейная комбинация $|\Phi_0\rangle$ и детерминантов $|\Phi_{K_i}^{(2)}\rangle = \hat{E}_{h_1 h_2}^{p_1 p_2} |\Phi_0\rangle$, и метод DQ-CI, в котором в линейную комбинацию детерминантов, наряду с перечисленными для D-CI, входят четырёхкратно-возбуждённые детерминанты. Коэффициенты в линейной комбинации варьируются, и волновая функция интересующего нас основного состояния соответствует наименьшему из стационарных значений функционала энергии.

Запишем вектор состояния $|\Psi\rangle$ (IV.33) метода CI, используя операторы возбуждения \hat{C}_k (IV.31), (IV.32) и примем условие промежуточной нормировки $\hat{C}_0 = 1$. Возбуждённые ДС $|\Phi_k^{(k)}\rangle = \hat{G}_k^{(k)} |\Phi_0\rangle$ в выбранном ортонормированном спин-орбитальном базисе

ортонормированы. Исходя из выражения $\hat{C}_k = \sum_K c_K^{(k)} \cdot \hat{G}_K^{(k)}$, придём к системе уравнений метода CI

$$\sum_{l=k-2}^{k+2} \sum_L (H_{KL}^{(kl)} - \Delta E \cdot \delta_{KL}^{(kl)}) \cdot c_L^{(l)} = 0, \quad (\text{IV.46})$$

где $k = 0, 1, \dots, N$, а K нумерует все ортонормированные ДС заданного порядка возбуждения k . В версиях ограниченного метода KB мы пренебрегаем однократно-возбуждёнными ДС, $\hat{C}_1 = \hat{T}_1 = 0$, так же, как и ДС нечётной кратности возбуждения.

Запишем компоненты (IV.46) для $k = 0, 2, 4$.

$$\begin{aligned} \sum_L H_{0,L}^{(0,2)} \cdot c_L^{(2)} &= \Delta E, \\ \text{IV.34. } H_{K,0}^{(2,0)} + \sum_L H_{K,L}^{(2,2)} \cdot c_L^{(2)} + \sum_L H_{K,L}^{(2,4)} \cdot c_L^{(4)} &= \Delta E \cdot c_K^{(2)}, \\ \sum_L H_{K,L}^{(4,2)} \cdot c_L^{(2)} + \sum_L H_{K,L}^{(4,4)} \cdot c_L^{(4)} + \sum_L H_{K,L}^{(4,6)} \cdot c_L^{(6)} &= \Delta E \cdot c_K^{(4)}. \end{aligned} \quad (\text{IV.47})$$

Каждое из уравнений (IV.47) представляет систему уравнений для всех возможных K заданного порядка возбуждения k . Если в систему (IV.46) включены уравнения с $k = 0, 1, \dots, N$, мы имеем полную (full) реализацию метода KB , CI (FCI). В различных версиях ограниченного (limited) KB , $L-CI$, связь между компонентами цепочки уравнений (IV.46) разрывается. Если мы ограничиваемся в (IV.33) каким-то порядком возбуждения k , мы пренебрегаем в (IV.46) матричными элементами $H_{KL}^{(kl)}$ с $l > k$ (в (IV.47) – слагаемыми с $l = k + 2$). В $D-CI$ имеем

$$\begin{aligned} \sum_L a_L^* \cdot c_L &= \Delta E^{(D-CI)}, \\ \text{IV.35. } a_K + \sum_L b_{KL} \cdot c_L &= \Delta E^{(D-CI)} \cdot c_K, \end{aligned} \quad (\text{IV.48})$$

где

$$a_K = H_{K,0}^{(2,0)}, b_{KL} = H_{K,L}^{(2,2)}, c_K = c_K^{(2)}, K = 1, \dots, M, \quad (\text{IV.49})$$

M – число двукратно-возбуждённых ДС.

Более компактно система (IV.48) выглядит в матричной форме

$$\begin{pmatrix} 0 & \mathbf{a}^\dagger \\ \mathbf{a} & \mathbf{b} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \Delta E^{(D-CI)} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.50})$$

где $\mathbf{a} = [a_K]_{M \times 1}$, $\mathbf{b} = [b_{KL}]_{M \times M}$, $\mathbf{a} \mathbf{c} = [c_K]_{M \times 1}$.

Таким же образом мы можем записать систему уравнений для $DQ-CI$:

$$\text{IV.36. } \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{a}^\dagger & \mathbf{0} \\ \mathbf{a} & \mathbf{b} & \mathbf{p}^\dagger \\ \mathbf{0} & \mathbf{p} & \mathbf{q} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c}^{(2)} \\ \mathbf{c}^{(4)} \end{pmatrix} = \Delta E^{(DQ-CI)} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ \mathbf{c}^{(2)} \\ \mathbf{c}^{(4)} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.51})$$

где \mathbf{p} – матрица гамильтониана между четырёхкратно- и двукратно-возбуждёнными ДС и, $\mathbf{a} \mathbf{q}$ – аналогичная матрица между четырёхкратно-возбуждёнными ДС.

Сопоставим теперь этот способ «расщепления» системы уравнений с тем, который определяет приближения CC . Для приближения $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ мы можем стартовать с той же системы уравнений (IV.47), которая записана для $L-CI$. Но ограничение точности в этой системе уравнений в рамках приближений CC осуществляется качественно иначе, ибо

операторы, генерирующие ДС с кратностью возбуждения, большей двух, задаются здесь как степени \hat{T}_2 , то есть

$$\hat{C}_{2j} = (j!)^{-1} \cdot \hat{T}_2^j. \quad (\text{IV.52})$$

Рассмотрим теперь систему уравнений $DQ-CI$ (IV.51) и применим к ней приближение (IV.52). Отметим, что здесь $\hat{C}_2 = \hat{T}_2$, ибо $\hat{T}_1 = 0$, так что

$$c_K^{(2)} = t_K^{(2)}, \quad (\text{IV.53})$$

а матрицы \mathbf{a} и \mathbf{b} в (IV.51) – такие же, как в (IV.50).

Нам остаётся рассмотреть матричные элементы $H_{K,L}^{(2,4)}$, которыми пренебрегают при переходе от $DQ-CI$ к $D-CI$. Этим матричным элементам сопоставляются диаграммы Гугенгольца с тремя амплитудными уровнями. На верхнем располагается вертекс Диаграммы 1 (стр.120) от бра-вектора двукратно-возбуждённого детерминанта. На среднем уровне располагается вертекс \hat{H}_N с четырьмя операторными линиями, а на нижнем, в силу приближения (IV.52), – два вертекса двукратного возбуждения.

IV.37. Показать, что матричному элементу $H_{K,L}^{(2,4)}$, построенному в приближении (IV.52), соответствуют 3 скелетные диаграммы Гугенгольца: 2 связанные, входящие в слагаемое $\Lambda^{(2)}(\bar{p}_1, \bar{p}_2; \bar{h}_1, \bar{h}_2)$ уравнения (IV.43) (см. Рис IV.2), и одна несвязанная, равная $\Delta E \cdot c_K^{(2)}$.

Таким образом, несвязанные слагаемые полностью сокращаются в правой части второго уравнения (IV.47), «расцепляя» в то же время систему уравнений метода CI и порождая уравнение

$$a_K + \sum_L b_{KL} \cdot t_L^{(2)} + \sum_{L \leq M} d_{KLM} \cdot t_L^{(2)} \cdot t_M^{(2)} = 0. \quad (\text{IV.54})$$

Последняя сумма в (IV.54) соответствует связанным диаграммам в $H_{K,L}^{(2,4)}$ и т.о. совпадает с последней суммой в (IV.44). Энергия определяется затем из первого уравнения (IV.47), так что

$$\Delta E^{(CCD)} = \sum_K a_K^* \cdot t_K^{(2)} = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{t}^{(2)}. \quad (\text{IV.55})$$

Таким образом, мы восстановили систему уравнений CCD прямо из системы уравнений CI. Хотя в этом случае используется то же число амплитуд $t_K^{(2)}$, что и коэффициентов $c_K^{(2)}$ в CI (в этом приближении $t_K^{(2)} = c_K^{(2)}$), в приближении CCD эффекты четырёхкратных возбуждений не отбрасываются, как в $D-CI$. Их аппроксимируют введением нелинейных слагаемых: здесь $\hat{C}_4 \approx \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2$.

Решения уравнений (IV.44) или (IV.54) часто получают итерационно, начиная с решения системы линейных уравнений

$$a_K + \sum_L b_{KL} \cdot \tilde{t}_L^{(2)} = 0, \quad (\text{IV.56})$$

которое определяет приближение $L-CCD$ с энергией

$$\Delta E_L^{(CCD)} \equiv \Delta E_L = \bar{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \tilde{\mathbf{t}}. \quad (\text{IV.57})$$

Сопоставим $D-CI$ и $L-CCD$. Для обоих методов нужна одна и та же информация о матрице \mathbf{H} , а именно – подматрицы \mathbf{a} и \mathbf{b} из уравнения (IV.50). Однако при вариационном расчёте $\Delta E^{(D-CI)}$ получается как низший корень (собственное значение) матрицы \mathbf{H} , тогда как в $L-CCD$ сначала решается система линейных неоднородных уравнений, не зависящих от энергии:

$$\bar{\mathbf{a}} + \mathbf{b} \cdot \tilde{\mathbf{t}} = \mathbf{0}, \quad (\text{IV.58})$$

а потом из решений этой системы уравнений получается $\Delta E_L^{(CCD)}$ (IV.57).

Очевидно, приближение L-CCD «ломается», если матрица \mathbf{b} сингулярна.

IV.38. Сингулярность матрицы \mathbf{b} означает, что имеет место квазивырождение рассматриваемого уровня энергии, то есть детерминант $|\Phi_0\rangle$ нельзя считать адекватным стартовым приближением для аппроксимации вектора состояния $|\Psi\rangle$.

IV.39. Энергии $\Delta E^{(D-CI)}$ и $\Delta E_L^{(CCD)}$ могут быть получены как стационарные значения одного и того же функционала $G(\bar{\mathbf{X}}) = \bar{\mathbf{X}}^\dagger \cdot \mathbf{H}^D \cdot \bar{\mathbf{X}}$, где $\mathbf{H}^D = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{a}^\dagger \\ \mathbf{a} & \mathbf{b} \end{pmatrix}$, \mathbf{a} и \mathbf{b} определены

так же, как в (IV.50). В случае $D-CI$ $\bar{\mathbf{X}}^{(D-CI)} \equiv \bar{\mathbf{Y}} / \|\bar{\mathbf{Y}}\| = \bar{\mathbf{Y}} \cdot (\bar{\mathbf{Y}}^\dagger \cdot \bar{\mathbf{Y}})^{-1/2}$, где $\bar{\mathbf{Y}}$ произволен. Стационарным значениям $G(\bar{\mathbf{X}})$ соответствуют собственные векторы $\bar{\mathbf{Y}}_i$ матрицы \mathbf{H}^D ,

$$\mathbf{H}^D \cdot \bar{\mathbf{Y}}_i = \lambda_i \cdot \bar{\mathbf{Y}}_i. \quad (\text{IV.59})$$

В L-CCD $\bar{\mathbf{X}}^{(L-CCD)} = \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{\mathbf{x}} \end{pmatrix}$, и требование $\delta G(\bar{\mathbf{X}}) = 0$ приводит к системе уравнений

$$\bar{\mathbf{a}} + \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{x}} = \mathbf{0}, \quad (\text{IV.60})$$

что идентично (IV.58), если мы приравняем $\bar{\mathbf{x}}$ и $\tilde{\mathbf{t}}$.

Обозначая решения уравнений (IV.60) как $\bar{\mathbf{x}}_l$, получим

$$\Delta E_L = \bar{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \bar{\mathbf{x}}_l = G \begin{pmatrix} 1 \\ \bar{\mathbf{x}}_l \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.61})$$

IV.40. Разделяя матрицу $[\mathbf{H}^D]^{-1}$ на блоки так же, как \mathbf{H}^D , $[\mathbf{H}^D]^{-1} = \begin{pmatrix} p & \bar{\mathbf{q}}^\dagger \\ \bar{\mathbf{q}} & \mathbf{r} \end{pmatrix}$, где матрица \mathbf{r} эрмитова, показать, что компоненты $[\mathbf{H}^D]^{-1}$ удовлетворяют уравнениям $\bar{\mathbf{a}}^\dagger \cdot \bar{\mathbf{q}} = 1$, $\bar{\mathbf{a}} \cdot p + \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{q}} = \mathbf{0}$. Показать, что $p \neq 0$, откуда $\bar{\mathbf{a}} + \mathbf{b} \cdot p^{-1} \cdot \bar{\mathbf{q}} = \mathbf{0}$ и $\bar{\mathbf{x}}_l \equiv \tilde{\mathbf{t}} = p^{-1} \cdot \bar{\mathbf{q}}$. Поэтому

$$\Delta E_L^{(CCD)} = p^{-1} = \left[[\mathbf{H}^D]^{-1} \right]_{00}^{-1}. \quad (\text{IV.62})$$

IV.41. С другой стороны,

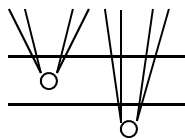
$$[\mathbf{H}^D]^{-1} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{\Lambda}^{-1} \cdot \mathbf{X}^\dagger; \left[[\mathbf{H}^D]^{-1} \right]_{00}^{-1} = \left(\sum_k |x_{0k}|^2 \cdot \lambda_k^{-1} \right)^{-1}, \quad (\text{IV.63})$$

где x_{0k} – компоненты вектора-строки, $\Delta E^{(D-CI)} = \lambda_0$. Из (IV.63) приходим таким образом к поправке Девидсона к энергии корреляции, получаемой в D-CI, то есть – к $\Delta E^{(D-CI)}$:

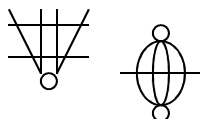
$$\Delta E_L^{(CCD)} \approx |x_{00}|^{-2} \cdot \lambda_0. \quad (\text{IV.64})$$

Сравнивая $\Delta E^{(D-CI)}$ и $\Delta E_L^{(CCD)}$, отмечаем, что поправка Девидсона связана с учётом только того компонента из суммы $\sum_L H_{K,L}^{(2,4)} \cdot c_L^{(4)}$ в (IV.47), который соответствует несвязанным диаграммам и равен правой части соответствующего уравнения. Таким образом, введение поправки Девидсона нацелено на удовлетворение требования размерной согласованности.

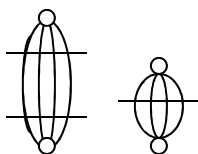
Покажем, что ту же величину поправки можно получить, исходя из оценки соответствующих слагаемых в рамках МВРТ. Четырёхкратные возбуждения в МВРТ появляются впервые в $\hat{\Omega}^{(2)}$. Им соответствует диаграмма Гугенгольца



С помощью леммы о факторизации устанавливаем, что этой диаграмме соответствует оператор $\frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2$. В $\hat{\Omega}^{(3)}$ из этой диаграммы получаются две непривязанные диаграммы, сумме которых с помощью леммы о факторизации сопоставляется диаграмма



В $\Delta E^{(4)}$ из этой диаграммы получаем диаграмму



IV.42. Эта диаграмма соответствует выражению

$$\Delta E^{(2)} \cdot \langle \Phi_0 | \hat{\Omega}^{(1)\dagger} \cdot \hat{\Omega}^{(1)} | \Phi_0 \rangle = \Delta E^{(2)} \cdot \frac{1 - |x_{00}|^2}{|x_{00}|^2}.$$

Именно эта добавка к $\Delta E^{(D-CI)}$ должна учесть требование размерной согласованности оценки энергии ΔE с помощью компонента поправки $\Delta E^{(4)}$, порождённого четырёхкратно-возбуждёнными детерминантами.

Если положить $\Delta E^{(2)} \approx \Delta E^{(D-CI)}$, то

$$\Delta E \approx \Delta E^{(D-CI)} + \Delta E^{(D-CI)} \frac{1 - |x_{00}|^2}{|x_{00}|^2} = \frac{\Delta E^{(D-CI)}}{|x_{00}|^2},$$

что совпадает с (IV.64).

В рассмотренной нами исходной версии метода связанных кластеров искомый вектор состояния $|\Psi\rangle$ получается действием волнового оператора $\hat{\Omega} = \exp(\hat{T})$ на ДС $|\Phi_0\rangle$.

Вектор $|\Psi\rangle$ выстраивается, стартуя с одномерного модельного пространства. В англоязычной литературе эта версия называется *single reference coupled cluster (SRCC) method*. Устойчивые расчётные схемы на основе этой модели могут быть построены при условии, что, в разложении $|\Psi\rangle$ по ДС, ДС $|\Phi_0\rangle$ имеет коэффициент, значительно превышающий по модулю коэффициенты при всех остальных детерминантах. В частности, в приближении *CCD* итерационный метод решения системы уравнений нелинейных уравнений (IV.54) их линеаризацией на каждом итерационном шаге, начиная с (IV.56), достигает цели, то есть итерации сходятся, только если указанное условие выполнено. Например, при попытках расчёта электронной энергии молекулы

при больших значениях межъядерного расстояния R итерационный процесс, как правило, не сходится, когда R превышает равновесное значение R_e в 2-3 раза.

Надёжное решение этой проблемы (описание разрыва любых видов химических связей) может быть найдено лишь при переходе к версиям метода связанных кластеров на многомерных модельных пространствах (в англоязычной литературе для них используется название *multireference coupled cluster (MRCC) method*). Но определённое расширение сферы применимости версии *SRCC* может быть достигнуто при трансформации системы уравнений *SRCC* в проблему собственных значений эрмитова оператора, или с использованием промежуточных эффективных гамильтонианов. Эта техника достаточно широко используется в различных квантово-химических методах, что будет отражено и в нашем курсе. Рассмотрим её применение на данном примере.

Будем, как и выше, расписывать систему уравнений метода *SRCC* в виде, наиболее близком к системе уравнений метода *CI*, то есть как

$$\hat{H} \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle = E \cdot \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.65})$$

Имея в виду использовать ниже взаимосвязь методов *CC* и *CI* для аппроксимации волновых функций и свойств возбуждённых электронных состояний, мы вернулись в (IV.65) от \hat{H}_N и ΔE к \hat{H} и E .

Отправляясь от эквивалентных (по их решениям для основного состояния) систем уравнений методов *CC* и *CI*, где вектор $|\Psi\rangle$ представлен как линейная комбинация *всех* ДС в выбранном спин-орбитальном базисе (эта версия *CI* именуется в англоязычной литературе как *full CI*, сокращённо *F-CI*; в отечественной литературе практикуется соответствующий термин *полное КВ*), мы рассмотрим существующие способы сближения *L-CI* и приближений в рамках *CC*. Общая идея рассмотренного ниже подхода состоит в том, чтобы представить (и решать) систему нелинейных уравнений для каждого из приближений *CCD*, *CCSD* и *CCSDT* как проблему собственных значений эффективного оператора, \hat{H}^{eff} ,

$$\hat{H}^{eff}|\Psi\rangle = E \cdot |\Psi\rangle, \quad (\text{IV.66})$$

на векторных пространствах, где ставится и решается проблема собственных значений внешней проекции гамильтониана $\overline{\hat{H}} = \hat{P}\hat{H}\hat{P}$,

$$\hat{P}\hat{H}\hat{P}|\Psi\rangle = E \cdot |\Psi\rangle, \quad (\text{IV.67})$$

в версиях *D-CI*, *SD-CI* и *SDT-CI* (здесь \hat{P} – проектор на линейную оболочку ДС, входящих в состав вектора $|\Psi\rangle$ в каждой из перечисленных версий *L-CI*). Для этой замены $\overline{\hat{H}}$ на

$$\hat{H}^{eff} = \overline{\hat{H}} + \hat{\Delta} \quad (\text{IV.68})$$

в англоязычной литературе используется термин *dressing*, который в отечественной литературе принято переводить как «одевание».

Начнём соответствующие построения с пары *D-CI* и *CCD*.

IV.43. Спроецируем (IV.65) в приближении *CCD* на $|\Phi_0\rangle$ и $|\Phi_k^{(2)}\rangle$:

$$\langle\Phi_0|\hat{H}\left(1+\hat{T}_2+\frac{1}{2}\cdot\hat{T}_2^2+\dots\right)|\Phi_0\rangle=E\cdot\langle\Phi_0|\left(1+\hat{T}_2+\frac{1}{2}\cdot\hat{T}_2^2+\dots\right)|\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.69})$$

$$\langle\Phi_k^{(2)}|\hat{H}\left(1+\hat{T}_2+\frac{1}{2}\cdot\hat{T}_2^2+\dots\right)|\Phi_0\rangle=E\cdot\langle\Phi_k^{(2)}|\left(1+\hat{T}_2+\frac{1}{2}\cdot\hat{T}_2^2+\dots\right)|\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.70})$$

Уравнение (IV.69) можно переписать как

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2\right) \cdot (1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = E, \quad (\text{IV.71})$$

а систему уравнений (IV.70) – как

$$\langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H} \cdot \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2\right) \cdot (1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle = E \cdot c_K^{(2)}. \quad (\text{IV.72})$$

Определим \hat{H}^{eff} :

$$\hat{H}^{eff} = \hat{H} \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2\right). \quad (\text{IV.73})$$

Перепишем компоненты (IV.72) с использованием \hat{H}^{eff} :

$$\langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H}^{eff} \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H} \hat{T}_2 | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{IV.74})$$

$$\langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H}^{eff} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle \Phi_K^{(2)} | \hat{H} \hat{T}_2^2 | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{IV.75})$$

Как видим, систему уравнений *CCD* можно переписать в форме, совпадающей с системой уравнений *D-CI*, если в последней заменить \hat{H} на $\hat{H}^{eff} = \hat{H} \left(1 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2\right)$. В матрицах \mathbf{H} и \mathbf{H}^{eff} не совпадают лишь соответствующие элементы первого столбца. Именно здесь «одевание» \hat{H} осуществляется введением добавки $\langle \Phi_K^{(2)} | \frac{1}{2} \cdot \hat{H} \hat{T}_2^2 | \Phi_0 \rangle$. Полученную систему уравнений (IV.71)-(IV.72) решают итерационно. На первом шаге оператор \hat{H}^{eff} заменяют на \hat{H} и методом *D-CI* определяют первое приближение для \hat{T}_2 . А в следующих итерациях решают систему уравнений (IV.71)-(IV.72), подставляя в них выражения \hat{T}_2 , полученные на предыдущей итерации.

Определённый в (IV.73). оператор \hat{H}^{eff} неэрмитов, что усложняет решение проблемы собственных значений. Но мы покажем ниже, что \hat{H} можно «одеть» так, чтобы \hat{H}^{eff} стал эрмитовым оператором.

Перейдём к паре *CCSD* и *SD-CI*. Операторы \hat{M} и \hat{D} , генерирующие в векторе $|\Psi\rangle$ метода *SD-CI* (при действии этих операторов на $|\Phi_0\rangle$) группы слагаемых, содержащие однократно- и двукратно-возбуждённые детерминанты, соответственно, связаны с кластерными операторами \hat{T}_1 и \hat{T}_2 соотношениями $\hat{M} = \hat{T}_1$, $\hat{D} = \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2$. Запишем систему уравнений *CCSD*, проецируя (IV.65) на $|\Phi_0\rangle$, $|\Phi_K^{(1)}\rangle$, $|\Phi_L^{(2)}\rangle$, и соответствующую систему уравнений *SD-CI*, имеющую вид проблемы собственных значений \hat{H} на подпространстве, представляющем собой линейную оболочку ДС перечисленных типов.

IV.44. Показать, что подсистема уравнений *CCSD*, соответствующая проекциям (IV.65) на ДС $|\Phi_K^{(1)}\rangle$, может быть записана в форме, совпадающей с соответствующей подсистемой уравнений *SD-CI*, если в последней заменить \hat{H} на

$$\hat{H}_1^{eff} = \hat{H} \cdot \left(1 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \cdot \hat{T}_1^3\right) = \hat{H} \cdot \left(1 + \hat{M} \hat{D} - \frac{1}{3} \cdot \hat{M}^3\right). \quad (\text{IV.76})$$

IV.45. Подсистема уравнений *CCSD*, соответствующая проекциям (IV.65) на ДС $|\Phi_L^{(2)}\rangle$, может быть записана в форме, совпадающей с соответствующей подсистемой уравнений *SD-CI*, если в последней заменить \hat{H} на

$$\hat{H}_2^{eff} = \hat{H} \cdot \left(1 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \cdot \hat{T}_1^3 + \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_2^2 - \frac{1}{2} \cdot \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 - \frac{1}{8} \cdot \hat{T}_1^4\right). \quad (\text{IV.77})$$

Операторы \hat{T}_1 и \hat{T}_2 в \hat{H}_2^{eff} могут быть снова выражены через \hat{M} и \hat{D} .

Оператор H_2^{eff} может занять место оператора \hat{H}_1^{eff} и в системе уравнений, соответствующих проекциям (IV.65) на ДС $|\Phi_k^{(l)}\rangle$, ибо те слагаемые в \hat{H}_2^{eff} , которых нет в \hat{H}_1^{eff} , дают нулевые матричные элементы в этой подсистеме уравнений.

Так же, как при трансформации матрицы \hat{H} приближения $D-CI$ в матрицу \mathbf{H}^{eff} приближения CCD , «одевание» матрицы \hat{H} метода $SD-CI$, переводящее её в матрицу \mathbf{H}_2^{eff} приближения $CCSD$, изменяет только первый столбец матрицы \mathbf{H} . Для матричных элементов оператора $\hat{\Delta}$ (IV.68) в рассматриваемых приближениях справедливы следующие формулы:

$$\text{IV.46. } \langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta} | \Phi_0 \rangle \neq 0, \text{ если } k > 0, \langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta} | \Phi_L^{(l)} \rangle = 0, \text{ если } k > 0 \text{ и } l > 0.$$

Описанная процедура обобщается на $CCSDT$ и приближения более высокой точности в рамках CC .

Наряду с описанным «одеванием» можно ввести новое, *диагональное*, «одевание» $\hat{\Delta}'$ оператора \hat{H} , $(\hat{H}^{eff})' = \hat{H} + \hat{\Delta}'$:

$$\langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta}' | \Phi_L^{(l)} \rangle = 0, \text{ если } |\Phi_K^{(k)}\rangle \neq |\Phi_L^{(l)}\rangle, \langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta}' | \Phi_K^{(k)} \rangle = \langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta} | \Phi_0 \rangle \cdot (c_K^{(k)})^{-1}.$$

IV.47. Проблема собственных значений оператора $(\hat{H}^{eff})'$ имеет те же решения, что и проблема собственных значений оператора \hat{H}^{eff} , ибо коэффициенты и собственные значения удовлетворяют одному и тому же уравнению на собственные значения для каждой строки i

$$\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{j \neq 0, i} \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \cdot c_j + (\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle - E) \cdot c_i + A_i = 0,$$

где $A_i = \langle \Phi_i | \hat{\Delta} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_i | \hat{\Delta}' | \Phi_i \rangle \cdot c_i$. Здесь использована единая нумерация детерминантов для возбуждений всех кратностей.

Основной недостаток версии диагонального одевания связан с делением на коэффициент $c_K^{(k)}$ в определении матричных элементов $\langle \Phi_K^{(k)} | \hat{\Delta}' | \Phi_K^{(k)} \rangle$. Эти коэффициенты могут быть малы, и диагональное «одевание» может привести к численной неустойчивости расчётной схемы.

Можно ввести альтернативную версию одевания $\hat{\Delta}''$, порождающую эрмитов эффективный гамильтониан $(\hat{H}^{eff})''$. В этой версии сохраняется одевание первого столбца матрицы \hat{H} , соответствующее оператору $\hat{\Delta}$. В строках, соответствующих уравнениям с $i \neq 0$, матрица $(\mathbf{H}^{eff})''$ совпадает с матрицей \mathbf{H}^{eff} . Но при новом операторе «одевания» $\hat{\Delta}''$ осуществляется «одевание» матрицы \mathbf{H} в *первой строке*, такое же, как в первом столбце:

$$\langle \Phi_0 | \hat{\Delta}'' | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_i | \hat{\Delta}'' | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_i | \hat{\Delta} | \Phi_0 \rangle.$$

Для сохранения состава уравнениям с $i = 0$ компенсирующее изменение вводится в диагональный элемент:

$$\langle \Phi_0 | \hat{\Delta}'' | \Phi_0 \rangle = - \sum_{i \neq 0} \langle \Phi_0 | \hat{\Delta}'' | \Phi_i \rangle.$$

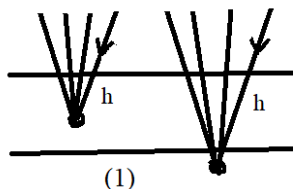
Это «одевание» наиболее эффективно, ибо оно порождает эрмитову матрицу $(\mathbf{H}^{eff})''$ и не связано с делением на малый коэффициент $c_K^{(k)}$, как в версии $(\mathbf{H}^{eff})'$.

Тестовые расчёты, проведенные с целью проверки влияния описанной трансформации матричных элементов гамильтониана на сходимость итерационной процедуры решения системы уравнений CCD и $CCSD$ при вариациях межъядерных

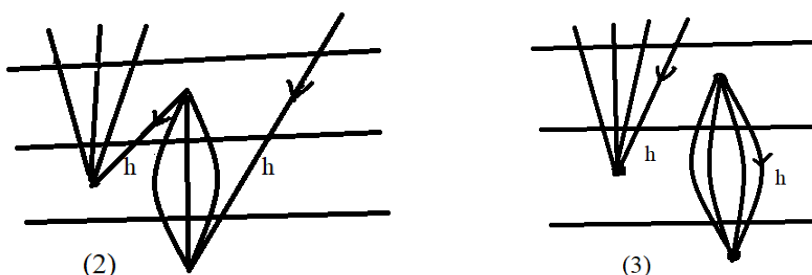
расстояний R , соответствующих разрыву простой химической связи, показали, что последняя версия «одевания» позволяет получать решения этих уравнений при значительно больших значениях R , чем при исходной формулировке уравнений CCD и $CCSD$. Вместе с тем, одевание, естественно, не улучшает сходимость решений уравнений CCD и $CCSD$ к результатам $F-CI$ при больших значениях R . В проведенном тестовом расчёте отклонение решения уравнений $CCSD$ от $F-CI$ вблизи диссоциационного предела в 5 раз больше, чем при равновесном R .

IV.4.4. Диаграммы, при построении которых нарушается принцип Паули

При построении аналитических выражений поправок многочастичной теории возмущений и компонентов уравнений метода связанных кластеров выполняется независимое суммирование по индексам спин-орбиталей. Если мы используем диаграммы Гугенгольца-Брандова, которым соответствуют антисимметризованные амплитуды, амплитуды, которые содержат пары одинаковых спин-орбиталей, равны нулю. В тех выражениях, где фигурируют без свёрток повторяющиеся операторы рождения или уничтожения, действующие на ДС, продукт их действия – нулевой вектор состояния. Примером может служить компонент оператора $\hat{\Omega}^{(2)}$ (диаграмма (1)), в котором дважды фигурирует оператор уничтожения дырочной спин-орбитали h :

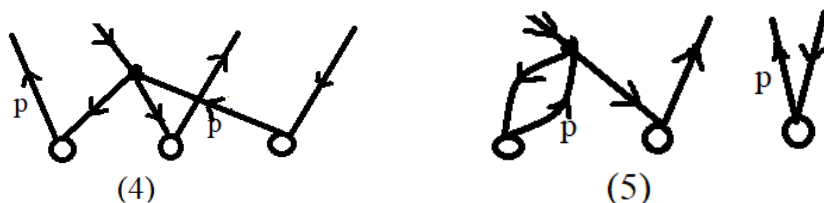


Но в третьем порядке теории возмущений в состав соответствующих оператору $\hat{\Omega}^{(3)}$ диаграмм входят диаграммы (2) и (3) со свёртками, получающиеся из диаграммы (1), в которых наличие в двух фрагментах оператора уничтожения одной и той же дырочной спин-орбитали h не приводит к обращению ДС в нулевой вектор состояния.



Но сумма аналитических выражений, соответствующих диаграммам (2) и (3), равна нулю, так что принцип Паули в выражении $\hat{\Omega}^{(3)}$ не нарушается. При построении аппарата многочастичной теории возмущений с учётом правила непересечения из состава поправок к волновому оператору и энергии корреляции исключаются слагаемые, которым соответствуют непривязанные диаграммы. В нашем примере исчезает слагаемое, которому соответствует диаграмма (3). И в составе $\hat{\Omega}^{(3)}$ сохраняется слагаемое, которому соответствует диаграмма (2), при построении которой нарушается принцип Паули. Диаграммы такого типа в англоязычной литературе называют EPV-diagrams (exclusion-principle-violating diagrams).

Вектор основного состояния в многочастичной теории возмущений записывается в виде $|\Psi\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle$. Операторам \hat{T} в составе $\exp(\hat{T})$ соответствуют привязанные диаграммы, среди которых есть связанные и несвязанные диаграммы. При построении этих диаграмм может нарушаться принцип Паули, но сумма аналитических выражений, соответствующих им, равна нулю. Примером могут служить диаграммы (4) и (5), соответствующие оператору \hat{T}_2 , которые построены на основе операторов $\hat{T}_1^{(2)}$:



Но при построении аппарата метода связанных кластеров используются кластерные операторы, которым соответствуют только связанные диаграммы. Операторы, которым соответствуют диаграммы (5), в состав кластерных операторов метода связанных кластеров не входят. Остаются операторы, которым соответствуют EPV-диаграммы типа (4).

Ввиду антисимметрии матричных элементов одинаковые индексы спин-орбиталей могут входить в состав диаграмм методов многочастичной теории возмущений и связанных кластеров не более, чем дважды.

Структура поправок к энергии корреляции даёт основание считать, что наибольший вклад в них вносят матричные элементы, содержащие спин-орбитали с низкой энергией. Поэтому можно ожидать, что EPV-диаграммы, содержащие такие спин-орбитали дважды, дают значительный вклад в поправки к энергии корреляции. Опыт расчётов подтверждает это предположение.

IV.3. Метод EOM-CC

Одно из продуктивных применений метода *CC* связано с использованием его аппарата и результатов для аппроксимации энергий и волновых функций возбуждённых электронных состояний молекул. Речь идёт о совокупности методов и приёмов, для обозначения которых используется акроним *EOM-CC*. Для краткости будем именовать всю совокупность этих методов и приёмов «методом *EOM-CC*».

Рассмотрим способы вывода основного уравнения метода *EOM-CC*, достоинства и недостатки метода, а также направления его развития. Будем считать, что исходное электронное состояние – низшее по энергии в выбранном типе симметрии и что для аппроксимации волновой функции этого состояния хорошим стартовым приближением служит хартри-фоковский ДС $|\Phi_0\rangle$. Как показано в подразделе IV.1 (формула (IV.27)) собственный вектор $|\Psi_0\rangle$ метода полного *KB* (*Full CI* в англоязычной литературе), соответствующий состоянию, связанному с невырожденным низшим уровнем энергии для данного типа симметрии (будем для краткости именовать это состояние основным), может быть получен с использованием формализма многочастичной *TB* на основе хартри-фоковского вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ и представлен как

$$|\Psi_0\rangle = \exp(\hat{T})|\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.78})$$

где \hat{T} – кластерный оператор, описанный в подразделе IV.1. Используя обозначения, введённые в IV.1 (см. (IV.20), (IV.21)), мы можем записать уравнение метода полного *KB* для основного состояния как

$$\hat{H}_N |\Psi_0\rangle = \Delta E_0 \cdot |\Psi_0\rangle. \quad (\text{IV.79})$$

На основе аппроксимации оператора \hat{T} , аргументируемой в многочастичной теории возмущений, построены версии *CCD*, *CCSD*, *CCSDT* метода *CC*, с использованием которых может быть выполнена эффективная аппроксимация энергии и вектора $|\Psi_0\rangle$ состояния указанного типа. Будем считать для определённости, что выбрана версия *CCSD* метода *CC*.

Построим в $\mathcal{H}(N)$ базисный набор векторов состояний, связанный с указанным выбором вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$. Этот выбор требует использования для построения векторов рассматриваемых электронных состояний системы операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$, содержащей единичный оператор, компоненты которой представляют собой произведения операторов рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$. Операторы $\{\hat{q}_r^\dagger\}$ переводят вектор $|\Phi_0\rangle$ во все остальные векторы $|\Phi_r\rangle = \hat{q}_r^\dagger |\Phi_0\rangle$ базисной системы

$$\Gamma_0 = \{|\Phi_r\rangle\} \quad (\text{IV.80})$$

гильбертова пространства $\mathcal{H}(N)$ векторов электронных состояний изучаемой молекулярной системы.

IV.48. Как показал Э. Далгаард (см. Приложение II.7), в $\mathcal{H}(N)$ на основе вектора $|\Psi_0\rangle$ можно построить базисный набор Γ_D векторов состояний

$$\Gamma_D = \{|\Psi_0\rangle \cup \{\hat{q}_r^\dagger |\Psi_0\rangle\}\} \quad (\text{IV.81})$$

при условии, что $\langle \Phi_0 | \Psi_0 \rangle \neq 0$. Это условие, разумеется, выполнено для вектора $|\Psi_0\rangle$ (IV.78). (В отличие от (IV.80), нам будет удобно при дальнейшем рассмотрении не включать единичный оператор в систему операторов $\{\hat{q}_r^\dagger\}$.)

Используя теорему Далгаарда, мы можем записать собственный вектор $|\Psi_K\rangle$ метода полного *KV* для *K*-того снизу по энергии состояния данного типа симметрии, удовлетворяющий уравнению

$$\hat{H}_N |\Psi_K\rangle = \Delta E_K \cdot |\Psi_K\rangle, \quad (\text{IV.82})$$

где $\Delta E_K = E_K - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$, как

$$|\Psi_K\rangle = (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) |\Psi_0\rangle = (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) \cdot \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.83})$$

Оператор $\hat{\Omega}_K^\dagger$ в (IV.83) в соответствии с (IV.81) мы задаём как

$$\hat{\Omega}_K^\dagger = \sum_{m>0} c_m(K) \cdot \hat{q}_m^\dagger = \sum_{i,a} c_i^a(K) \cdot \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i\} + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab}(K) \cdot \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j\} + \dots \quad (\text{IV.84})$$

Рассматриваемая версия метода *EOM-CC* может быть охарактеризована двумя параметрами: параметром r_T , задающим верхнюю границу кратности замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц в операторах, включённых в состав оператора \hat{T} в выбранной аппроксимации метода *CC*, $\hat{T} = \sum_{j=1}^{r_T} \hat{T}_j$, и параметром r_Ω , определяющим максимальную кратность замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц в операторе $\hat{\Omega}_K^\dagger$ (IV.84).

Поддействовав на левую и правую часть равенства (IV.79) слева оператором $(c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger)$ и вычтя полученное равенство из равенства (IV.82), в которое подставлено выражение (IV.83) для вектора $|\Psi_K\rangle$, придём к равенству

$$[\hat{H}_N, \hat{\Omega}_K^\dagger] \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle = \omega_K \cdot (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) \exp(\hat{T}) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.85})$$

где $\omega_K = E_K - E_0$. Поддействовав на левую и правую часть (IV.85) оператором $\exp(-\hat{T})$ и учтя, что $[\exp(\hat{T}), \hat{\Omega}_K^\dagger] = 0$, получим равенство

$$[\bar{H}_N, \hat{\Omega}_K^\dagger] |\Phi_0\rangle = \omega_K \cdot (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) |\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.86})$$

где

$$\bar{H}_N = \exp(-\hat{T}) \cdot \hat{H}_N \cdot \exp(\hat{T}) = \left\{ (\hat{H}_N \cdot \exp(\hat{T}))_c \right\} \equiv (\bar{H}_N)_c. \quad (\text{IV.87})$$

IV.49. Из основного уравнения метода *CC* (см. (IV.38), (IV.41)) следует, что слагаемое в $(\bar{H}_N)_c$, которому соответствует диаграмма с полностью свёрнутыми операторными линиями, $(\bar{H}_N)_{C,closed}$, равно ΔE_0 . Это слагаемое сокращается в $[\bar{H}_N, \hat{\Omega}_K^\dagger]$. В $(\bar{H}_N)_c$ остаётся составляющая $(\bar{H}_N)_{C,open}$. Используя теорему Вика, приведём уравнение (IV.86) к виду

$$\left\{ (\bar{H}_N)_{C,open} \cdot \hat{\Omega}_K^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle = \omega_K \cdot (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.88})$$

Покажем, что уравнение (IV.88) можно переписать как

$$(\bar{H}_N)_{C,open} \cdot \hat{\Omega}_K^\dagger |\Phi_0\rangle = \omega_K \cdot (c_0(K) + \hat{\Omega}_K^\dagger) |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.89})$$

Распишем левую часть уравнения (IV.88):

$$\left\{ (\bar{H}_N)_{C,open} \cdot \hat{\Omega}_K^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle = (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{\Omega}_K^\dagger |\Phi_0\rangle - \left\{ (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{\Omega}_K^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.90})$$

IV.50. В операторе $\left\{ (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{\Omega}_K^\dagger \right\}$ все слагаемые, содержащие операторы уничтожения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$, дают нулевой вклад в $\left\{ (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{\Omega}_K^\dagger \right\} |\Phi_0\rangle$. Ненулевой вклад в этот вектор дают только слагаемые, содержащие операторы рождения квазичастиц. Но этот вклад также равен нулю, что следует из основного уравнения метода *CC*.

Подставим в уравнение (IV.89) выражение (IV.84) для $\hat{\Omega}_K^\dagger$ и умножим это уравнение слева скалярно на бра-векторы, соответствующие кет-векторам $|\Phi_0\rangle$ и $\hat{q}_n^\dagger |\Phi_0\rangle$. Первое из полученных уравнений

$$\sum_{m>0} \langle \Phi_0 | (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{q}_m^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot c_m(K) = \omega_K \cdot c_0(K) \quad (\text{IV.91})$$

отделяется от остальных. Оно используется для определения коэффициента $c_0(K)$ с использованием остальных коэффициентов, определённых при решении системы уравнений вида

$$\sum_{m>0} \langle \Phi_0 | \hat{q}_n (\bar{H}_N)_{C,open} \hat{q}_m^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot c_m(K) = \omega_K \cdot \sum_{l>0} \langle \Phi_0 | \hat{q}_n \hat{q}_l^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot c_l(K) = \omega_K \cdot c_n(K). \quad (\text{IV.92})$$

Систему уравнений (IV.92) можно кратко записать как

$$\bar{\mathbf{H}} \cdot \bar{\mathbf{c}}(K) = \omega_K \cdot \bar{\mathbf{c}}(K), \quad (\text{IV.93})$$

где

$$\bar{\mathbf{H}} = \langle \Phi_0 | \hat{q}^T \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} \hat{q}^\dagger | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{IV.94})$$

Система уравнений (IV.92) должна быть построена согласованно с системой уравнений метода *СС*, то есть для всех значений нижнего индекса n в (IV.92), $1 \leq n \leq r_\Omega$, должно быть выполнено равенство $\langle \Phi_0 | \hat{q}_n \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} | \Phi_0 \rangle = 0$, входящее в систему уравнений метода *СС* в выбранной его версии. Это означает, что должно быть выполнено неравенство $r_T \geq r_\Omega$.

Рассмотрим структуру и способ решения системы уравнений (IV.93) в том случае, когда оператор $\hat{\Omega}_K^\dagger$ (IV.87) задаётся как линейная комбинация операторов однократных (S) и двукратных (D) возбуждений. Тогда матрица $\bar{\mathbf{H}}$ имеет следующую блочную структуру

$$\bar{\mathbf{H}} = \begin{vmatrix} \langle S | \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} | S \rangle & \langle S | \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} | D \rangle \\ \langle D | \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} | S \rangle & \langle D | \left(\widehat{H}_N \right)_{C,open} | D \rangle \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \bar{\mathbf{H}}_{SS} & \bar{\mathbf{H}}_{SD} \\ \bar{\mathbf{H}}_{DS} & \bar{\mathbf{H}}_{DD} \end{vmatrix}. \quad (\text{IV.95})$$

Для построения векторов состояний, собственных для оператора \hat{S}^2 , и для соответствующей блочной диагонализации матрицы $\bar{\mathbf{H}}$ операторы $\{\hat{q}_r^\dagger\}$ заменяют на их соответствующие линейные комбинации (см. подраздел **II.9.2.** данного курса).

Применительно к системам векторов состояний $\{\Psi_K\}$ (IV.93), в которых в составе оператора $\hat{\Omega}_K^\dagger$ (IV.87) доминируют операторы однократных возбуждений, решения системы уравнений (IV.93)

$$\begin{vmatrix} \bar{\mathbf{H}}_{SS} & \bar{\mathbf{H}}_{SD} \\ \bar{\mathbf{H}}_{DS} & \bar{\mathbf{H}}_{DD} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \bar{\mathbf{c}}_S \\ \bar{\mathbf{c}}_D \end{vmatrix} = \omega_K \cdot \begin{vmatrix} \bar{\mathbf{c}}_S \\ \bar{\mathbf{c}}_D \end{vmatrix}. \quad (\text{IV.96})$$

можно аппроксимировать с помощью техники разделения, предложенной Лёвдином.

IV.51. Расписав систему уравнений (IV.96) как объединение подсистем уравнений, соответствующим подсистемам $\bar{\mathbf{c}}_S$ и $\bar{\mathbf{c}}_D$ вектора $\bar{\mathbf{c}}(K)$ и выразив $\bar{\mathbf{c}}_D$ через $\bar{\mathbf{c}}_S$ во второй подсистеме,

$$\bar{\mathbf{c}}_D = (\omega_K \cdot \mathbf{I} - \bar{\mathbf{H}}_{DD})^{-1} \cdot \bar{\mathbf{H}}_{DS} \cdot \bar{\mathbf{c}}_S, \quad (\text{IV.97})$$

подставим выражение $\bar{\mathbf{c}}_D$ (IV.97) в подсистему уравнений для $\bar{\mathbf{c}}_S$ и получим

$$\left(\bar{\mathbf{H}}_{SS} + \bar{\mathbf{H}}_{SD} \cdot (\omega_K \cdot \mathbf{I} - \bar{\mathbf{H}}_{DD})^{-1} \cdot \bar{\mathbf{H}}_{DS} \right) \cdot \bar{\mathbf{c}}_S \equiv \bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS}(\omega_K) \cdot \bar{\mathbf{c}}_S = \omega_K \cdot \bar{\mathbf{c}}_S. \quad (\text{IV.98})$$

Рассмотрим структуру матрицы $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_{DD}$ на основе выражения (IV.94).

IV.52. В предположении о доминировании вектора $|\Phi_0\rangle$ в разложении вектора $|\Psi_0\rangle$ по базисным ДС можем утверждать, что в выражении \widehat{H}_N доминирует оператор \hat{H}_N .

IV.53. При значительной величине «энергетической щели» между занятыми и виртуальными хартри-фоковскими спин-орбиталями диагональные матричные элементы матрицы $\bar{\mathbf{H}}_{DD}$ значительно превышают по модулю её внедиагональные матричные

элементы, и допустима аппроксимация матрицы $\bar{\mathbf{H}}_{DD}$ матрицей $\bar{\mathbf{H}}_{DD}^d$, в которой отличны от нуля лишь диагональные элементы.

Таким образом получаем рабочую форму $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS}(\omega_K) \cdot \bar{\mathbf{c}}_S = \omega_K \cdot \bar{\mathbf{c}}_S$ системы уравнений метода, где матрица $\bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS}$ имеет вид

$$\bar{\bar{\mathbf{H}}}_{SS} = \bar{\mathbf{H}}_{SS} + \bar{\mathbf{H}}_{SD} \cdot (\omega_K \cdot \mathbf{I} - \bar{\mathbf{H}}_{DD}^d)^{-1} \cdot \bar{\mathbf{H}}_{DS}. \quad (\text{IV.99})$$

Эта система уравнений решается итерационно.

Мы рассмотрели основы метода *EOM-CC*, в той форме, которая была представлена в публикациях на заре метода, в 1980-е годы. В двухтысячные годы созданы и используются версии *EOM-CCSDT* метода, в которых оператор \hat{T} задаётся в аппроксимации $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, и оператор $\hat{\Omega}_K^\dagger$ содержит однократные, двукратные и трёхкратные возбуждения.

Отметим, что метод может быть использован для аппроксимации энергий переходов с отрывом и при налипании электрона, то есть для аппроксимации величин потенциалов ионизации и средства к электрону. Основой для построения этих аппроксимаций может служить предложенный Далгаардом способ построения базисных наборов векторов состояний в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, аналогичный указанному выше способу построения базисного набора векторов состояний в пространстве $\mathcal{H}(N)$.

IV.54. Построить системы уравнений метода *EOM-CC* для аппроксимации величин потенциалов ионизации и средства к электрону.

Отметим, что собственные значения основного уравнения метода *EOM-CC* представляют собой не полные энергии рассматриваемых электронных состояний, как в методе КВ, а энергии переходов между ними. Этой замене соответствует замена гамильтониана \hat{H}_N на коммутатор $[\hat{H}_N, \hat{\Omega}_K^\dagger]$ в левой части базовой формы (IV.95) основного уравнения метода. Такая замена характерна для методов уравнений движения (для которых используется аббревиатура *EOM* в англоязычной литературе). Так объясняется первая половина названия метода. Указанная замена позволяет относить метод *EOM-CC* к так называемым «прямым» квантово-химическим методам: по определению прямого квантово-химического метода собственные значения его основного уравнения представляют собой энергетические характеристики какого-то процесса, считающегося объектом химических исследований.

Как видно из представленного материала, метод *EOM-CC* эффективен для аппроксимации волновых функций и энергий тех возбуждённых электронных состояний молекул, в которых структура остовных электронных оболочек мало отличается от структуры соответствующих оболочек основного состояния. Имея в виду это предположение, можно вводить в состав оператора $\hat{\Omega}_K^\dagger$ относительно небольшую долю операторов возмущения: они должны отображать эффекты корреляции в основном в тех валентных оболочках молекулы, структура которых изменяется при рассматриваемых электронных переходах, а эффекты электронной корреляции в остовных оболочках отображены с помощью оператора $\exp(\hat{T})$, входящего в состав оператора $\bar{\hat{H}}_N$ (IV.87). Преимущества метода *EOM-CC* для аппроксимации энергий электронных переходов рассматриваемого типа в сравнении с ограниченным методом КВ подтверждены богатой практикой расчётов.

Основные недостатки метода *EOM-CC*, ограничивающие область его применимости для указанных целей, связаны с двумя факторами. Оба они связаны с ограниченной сферой эффективного использования метода *CC*. Первый фактор связан с построением метода *CC*

на основе волновой функции и молекулярных орбиталей (МО) метода Хартри-Фока. Эффективность этого метода для описания основного состояния существенно изменяется при вариации параметров ядерной геометрии молекулы, а хартри-фоковские МО далеко не оптимальны для построения компактного разложения волновых функций возбуждённых электронных состояний по ДС. Второй фактор связан с существенным усложнением алгоритма метода *СС* при расширении состава кластерного оператора \hat{T} . Но отмеченные выше достоинства метода *ЕОМ-СС* стимулируют порождение всё новых модификаций этого метода, в которых представлены попытки ослабить эффекты указанных факторов. Ряд модификаций метода *ЕОМ-СС* описан в тексте курса ниже.

Перед тем, как описать эти модификации, рассмотрим альтернативный подход к выводу и осмыслению основного уравнения метода *ЕОМ-СС*. В этом подходе метод строится как модификация метода *КВ*.

Рассмотрим уравнения

$$\hat{H}_N |\Psi_K\rangle = \Delta E_K \cdot |\Psi_K\rangle \quad (\text{IV.100})$$

метода полного *КВ* для какой-то подсистемы электронных состояний. Заменим проблему собственных значений (IV.100) на проблему собственных значений оператора

$$\bar{\hat{H}}_N = \exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}), \quad (\text{IV.101})$$

полученного подобным преобразованием исходного гамильтониана:

$$\bar{\hat{H}}_N |\bar{\Psi}_K\rangle = \exp(-\hat{T}) \hat{H}_N \exp(\hat{T}) |\bar{\Psi}_K\rangle = \Delta E_K \cdot |\bar{\Psi}_K\rangle. \quad (\text{IV.102})$$

Понятно, что оператор \hat{T} в (IV.102) – тот же кластерный оператор, который был использован выше. Вектор $|\bar{\Psi}_K\rangle$ в (IV.102) получается из вектора $|\Psi_K\rangle$ в (IV.100) преобразованием

$$|\bar{\Psi}_K\rangle = \exp(-\hat{T}) |\Psi_K\rangle. \quad (\text{IV.103})$$

Для основного состояния $|\bar{\Psi}_0\rangle = |\Phi_0\rangle$, а уравнение $\bar{\hat{H}}_N |\Phi_0\rangle = \Delta E_0 \cdot |\Phi_0\rangle$ – основное уравнение метода *СС*. Векторы $|\bar{\Psi}_K\rangle$ задаём как

$$|\bar{\Psi}_K\rangle = \hat{C}_K \cdot |\Phi_0\rangle, \quad (\text{IV.104})$$

где оператор \hat{C}_K для N -электронной системы записываем в форме

$$\hat{C}_K = \hat{C}_K^0 + \hat{C}_K^1 + \dots + \hat{C}_K^N. \quad (\text{IV.105})$$

Операторы \hat{C}_K^m в правой части (IV.98) представляют собой линейные комбинации m -кратных возбуждений вектора $|\Phi_0\rangle$. \hat{C}_K^0 – число. Систему уравнений метода *ЕОМ-СС* получаем, умножив уравнение (IV.102) слева скалярно на бра-векторы, соответствующие кет-векторам $|\Phi_0\rangle$ и $|\Phi_{i_1 \dots i_n}^{a_1 \dots a_n}\rangle$, где вектор $|\Phi_{i_1 \dots i_n}^{a_1 \dots a_n}\rangle$ получен n -кратным возбуждением вектора $|\Phi_0\rangle$. Полученная система уравнений

$$\bar{\mathbf{H}} \cdot \bar{\mathbf{c}}(K) = \Delta E_K \cdot \bar{\mathbf{c}}(K) \quad (\text{IV.106})$$

решается так же, как система уравнений (IV.91) и (IV.92).

При такой формулировке метода *ЕОМ-СС* его связь с методами уравнений движения и прямыми методами не очевидна. Её можно установить при рассмотрении структуры оператора $\bar{\hat{H}}$ и структуры матричных элементов системы уравнений метода. Система уравнений (IV.106) не совпадает с системой уравнений (IV.93): матрица $\bar{\mathbf{H}}$ в (IV.93) составлена для оператора $\left(\bar{\hat{H}}_N\right)_{C,open}$, а в (IV.106) – для оператора $\left(\bar{\hat{H}}_N\right)_C$;

собственные значения в (IV.93) – ω_K , а в (IV.106) – E_K . Но решив задачу **IV.48**, доказываем утверждение, что слагаемое в $\left(\overline{\hat{H}}_N\right)_C$, которому соответствует диаграмма с полностью свёрнутыми операторными линиями, $\left(\overline{\hat{H}}_N\right)_{C,closed}$, равно ΔE_0 . Вычтя из обеих частей проблемы собственных значений (IV.106), матрицу $\Delta E_0 \cdot \mathbf{I}$, где \mathbf{I} – единичная матрица, мы превратим систему уравнений (IV.106) в (IV.93).

Отметим, что описанный альтернативный подход к выводу системы уравнений метода *EOM-CC* позволяет установить взаимно однозначное соответствие между решениями проблем собственных значений методов *EOM-CC* и КВ, то есть – установить, переходам в какие электронные состояния соответствуют решения системы уравнений (IV.93). Но это же соответствие выявляет ещё один недостаток метода *EOM-CC*: он размерно не согласован, как и ограниченный метод КВ.

IV.5.1. Метод моментов для неитерационных поправок к энергиям переходов

Исходим из стандартного приближения *EOM-CC*. Для обозначения операторов и оценок энергетических характеристик, фигурирующих в нём, будем использовать индекс A . Кластерный оператор \hat{T} имеет в этом приближении структуру

$$\hat{T} \approx \hat{T}^{(A)} = \sum_{n=1}^{m_A} \hat{T}_n. \quad (IV.107)$$

Переопределим и переобозначим оператор возбуждения $\hat{\Omega}_K^\dagger$ (IV.84) как \hat{R}_K , включив в его состав скалярное слагаемое $c_0(K)$ (IV.83): \hat{R}_K можно записать в форме

$$\hat{R}_K \approx \hat{R}_K^{(A)} = \hat{R}_{K,0}^{(A)} + \hat{R}_{K,open}^{(A)}, \quad (IV.108)$$

где открытая часть $\hat{R}_{K,open}^{(A)}$ оператора $\hat{R}_K^{(A)}$ определяется как

$$\hat{R}_{K,open}^{(A)} = \sum_{n=1}^{m_A} \hat{R}_{K,n}^{(A)}. \quad (IV.109)$$

Введём проектор \hat{P} на одномерное пространство, растягиваемое вектором $|\Phi_0\rangle$,

$$\hat{P} = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|, \quad (IV.110)$$

и проектор $\hat{Q}^{(A)}$ на учитываемое в данной версии метода *EOM-CC* ортогональное дополнение к этому пространству,

$$\hat{Q}^{(A)} = \sum_{n=1}^{m_A} \hat{Q}_n, \quad (IV.111)$$

где \hat{Q}_n – проектор на пространство, растягиваемое ДС, генерируемыми n -кратными замещениями в $|\Phi_0\rangle$ спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц. Гамильтониан $\overline{\hat{H}}^{(A)}$, получаемый в стандартном приближении *EOM-CC* подобным преобразованием исходного электронного гамильтониана \hat{H} , имеет вид

$$\overline{\hat{H}}^{(A)} = e^{-\hat{T}^{(A)}} \hat{H} e^{\hat{T}^{(A)}}. \quad (IV.112)$$

IV.55. Операторы $\hat{T}^{(A)}$ и $\hat{R}_K^{(A)}$ удовлетворяют уравнениям метода *CC*,

$$\hat{Q}^{(A)} \cdot \overline{\hat{H}}^{(A)} |\Phi_0\rangle = 0, \quad (IV.113)$$

и метода *EOM-CC*,

$$(\hat{P} + \hat{Q}^{(A)}) \left(\overline{\hat{H}}^{(A)} - E_K^{(A)} \right) \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle = 0, \quad (\text{IV.114})$$

где $E_K^{(A)}$ – энергия возбуждённого состояния, которому соответствует вектор $|\Psi_K\rangle$, получаемая в расчётах методом *A*.

Основная идея метода моментов (ММ), используемого для повышения точности аппроксимации решений уравнений метода *EOM-CC*, состоит в определении и расчёте неитерационных поправок к энергии $\delta_K^{(A)}$,

$$\delta_K^{(A)} \equiv E_K - E_K^{(A)}, \quad (\text{IV.115})$$

которые используются для аппроксимации точных значений энергии E_K .

Чтобы получить рабочую формулу для расчёта поправок $\delta_K^{(A)}$, рассмотрим функционал

$$\Lambda[\Psi] = \langle \Psi | (\hat{H} - E_K^{(A)}) e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle / \langle \Psi | e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.116})$$

Когда вектор состояния $|\Psi\rangle$ в (IV.116) представляет собой собственный вектор метода полного КВ, величина функционала $\Lambda[\Psi]$ становится равной $\delta_K^{(A)}$,

$$\Lambda[\Psi_K] = E_K - E_K^{(A)} \equiv \delta_K^{(A)}. \quad (\text{IV.117})$$

Ставится задача выразить $\Lambda[\Psi_K]$ через обобщённые моменты уравнений метода *EOM-CC*, определяющих аппроксимацию *A*. Вставив единичный оператор $e^{\hat{T}^{(A)}} e^{-\hat{T}^{(A)}}$ справа от бра-вектора $\langle \Psi |$ в числителе функционала $\Lambda[\Psi_K]$ (IV.116), получим

$$\delta_K^{(A)} = \Lambda[\Psi_K] = \langle \Psi_K | e^{\hat{T}^{(A)}} \left(\overline{\hat{H}}^{(A)} - E_K^{(A)} \right) \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle / \langle \Psi_K | e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.118})$$

Зададим разложение единичного проектора

$$\hat{P} + \hat{Q}^{(A)} + \hat{Q}^{(R)} = 1, \quad (\text{IV.119})$$

где

$$\hat{Q}^{(R)} = \sum_{n=m_A+1}^N \hat{Q}_n. \quad (\text{IV.120})$$

Введём единичный проектор в форме (IV.119) в числитель $\Lambda[\Psi_K]$ (IV.118) слева и справа от оператора $e^{\hat{T}^{(A)}}$.

Учтём, что

$$\left(\hat{P} + \hat{Q}^{(A)} \right) e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{Q}^{(R)} = 0. \quad (\text{IV.121})$$

Ввиду того, что оператор $\hat{R}_K^{(A)}$ содержит компоненты $\hat{R}_{K,n}^{(A)}$ с $n \leq m_A$, имеет место равенство

$$\hat{Q}^{(R)} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle = 0. \quad (\text{IV.122})$$

IV.56. В силу того, что операторы $\hat{R}_K^{(A)}$ удовлетворяют уравнению (IV.114), выражение (IV.118) приобретает вид

$$\delta_K^{(A)} = \Lambda[\Psi_K] = \langle \Psi_K | \hat{Q}^{(R)} e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{Q}^{(R)} \overline{\hat{H}}^{(A)} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle / \langle \Psi_K | e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{R}_K^{(A)} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{IV.123})$$

Это выражение может быть представлено в следующей форме

$$\delta_K^{(A)} = \sum_{n=m_A+1}^N \sum_{j=m_A+1}^n \langle \Psi_K | \hat{Q}_n \hat{C}_{n-j}(m_A) \hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle / \langle \Psi_K | e^{\hat{T}^{(A)}} \hat{R}_K^{(A)} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{IV.124})$$

где

$$C_{n-j}(m_A) = \left(e^{\hat{T}^{(A)}} \right)_{n-j} \quad (\text{IV.125})$$

представляет собой $n-j$ -частичный компонент оператора $e^{\hat{T}^{(A)}}$, вводимого в аппроксимацию A из метода CC , а вектор $\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle$ имеет следующий явный вид

$$\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle = \left(\overline{\hat{H}}^{(A)} \hat{R}_K^{(A)} \right)_j | \Phi_0 \rangle = \hat{Q}_j \left(\overline{\hat{H}}^{(A)} \hat{R}_K^{(A)} \right) | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{IV.126})$$

Оператор \hat{Q}_j в (IV.126) представляет собой j -частичный компонент оператора Q .

Векторы $\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle$ (IV.126), фигурирующие в (IV.124), можно выразить через те компоненты левой части уравнений метода $EOM-CC$ (IV.114) в аппроксимации A , содержащие оператор $\overline{\hat{H}}^{(A)}$ (слагаемое $\overline{\hat{H}}^{(A)} \hat{R}_K^{(A)} | \Phi_0 \rangle$), которые принадлежат проекции на пространство векторов состояний, представляющее собой линейную оболочку ДС, получаемых j -кратным замещением состояний дырок на состояния частиц в векторе $|\Phi_0\rangle$.

В самом деле, если использовать обозначение $|\Phi_J^{(j)}\rangle$ для ДС, получаемых j -кратным замещением состояний дырок на состояния частиц в векторе $|\Phi_0\rangle$, то вектор (IV.126) можно записать как

$$\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle = \sum_J \mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A) \cdot |\Phi_J^{(j)}\rangle, \quad (\text{IV.127})$$

где

$$\mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A) = \langle \Phi_J^{(j)} | \overline{\hat{H}}^{(A)} \hat{R}_K^{(A)} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{IV.128})$$

Как видно из (IV.124), формула для поправки к энергии $\delta_K^{(A)}$ содержит обобщённые моменты $\mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A)$ с $j > m_A$. С учётом этого неравенства получим следующее выражение для вектора (IV.126)

$$\begin{aligned} \hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle &= \left(\overline{\hat{H}}_{open}^{(A)} \hat{R}_{K,open}^{(A)} \right)_j | \Phi_0 \rangle + \overline{\hat{H}}_j^{(A)} \hat{R}_{K,0}^{(A)} | \Phi_0 \rangle = \\ &= \left(\overline{\hat{H}}_{open}^{(A)} \hat{R}_{K,open}^{(A)} \right)_{C,j} | \Phi_0 \rangle + \sum_{p=1}^{j-1} \left(\overline{\hat{H}}_p^{(A)} \hat{R}_{K,j-p}^{(A)} \right)_{DC} | \Phi_0 \rangle + \hat{R}_0^{(A)} \overline{\hat{H}}_j^{(A)} | \Phi_0 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IV.129})$$

где использован тот факт, что при $j > m_A$ имеет место равенство $\left(\hat{R}_{K,open}^{(A)} \right)_j | \Phi_0 \rangle = 0$, и нижние индексы “open”, C , DC обозначают открытую (то есть, имеющую внешние операторные линии), связанную и несвязанную части этого операторного выражения. Ввиду того, что оператор $\hat{T}^{(A)}$ удовлетворяет уравнениям метода CC (IV.106), составляющим часть аппроксимации A , то есть, при значениях $p=1, \dots, m_A$ имеет место равенство $\overline{\hat{H}}_p^{(A)} | \Phi_0 \rangle = \hat{Q}_p \overline{\hat{H}}^{(A)} | \Phi_0 \rangle = 0$ (см. (IV.106)), мы можем следующим образом переписать выражение (IV.129): $\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A) | \Phi_0 \rangle =$

$$= \left(\overline{\hat{H}}_{open}^{(A)} \hat{R}_{K,open}^{(A)} \right)_{C,j} |\Phi_0\rangle + \sum_{p=m_A+1}^{j-1} \left(\overline{\hat{H}}_p^{(A)} \hat{R}_{K,j-p}^{(A)} \right)_{DC} |\Phi_0\rangle + R_0^{(A)} \overline{H}_j^{(A)} |\Phi_0\rangle. \quad (IV.130)$$

Это означает, что обобщённые моменты $\mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A)$ с $j > m_A$, которые определяют векторы $\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A)|\Phi_0\rangle$ в выражении (IV.127) и которые нужны для расчёта поправки $\delta_K^{(A)}$ в выражении (IV.117), могут быть записаны следующим образом: $\mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A) =$

$$= \left\langle \Phi_j^{(j)} \left| \left(\overline{\hat{H}}_{open}^{(A)} \hat{R}_{K,open}^{(A)} \right)_{C,j} \right| \Phi_0 \right\rangle + \sum_{p=m_A+1}^{j-1} \left\langle \Phi_j^{(j)} \left| \left(\overline{\hat{H}}_p^{(A)} \hat{R}_{K,j-p}^{(A)} \right)_{DC} \right| \Phi_0 \right\rangle + r_0^{(A)} \cdot \left\langle \Phi_j^{(j)} \left| \overline{\hat{H}}_j^{(A)} \right| \Phi_0 \right\rangle, \quad (IV.131)$$

где $r_0^{(A)}$ – коэффициент при векторе $|\Phi_0\rangle$ в разложении K -того собственного вектора $\hat{R}_K^{(A)}|\Phi_0\rangle$ оператора $\overline{\hat{H}}_{(j)}^{(A)}$. Формула (IV.131) используется при выводе явных выражений для $\mathcal{M}_{K,J}^{(j)}(m_A)$ через матричные элементы оператора $\overline{\hat{H}}^{(A)}$, которые используются в компьютерных воплощениях методов ММСС.

Уравнение (IV.117), в котором операторы $\hat{C}_{n-j}^{(A)}(m_A)$ определяются выражением (IV.118), а векторы $\hat{M}_{K,j}^{EOMCC}(m_A)|\Phi_0\rangle$ определяются выражением (IV.126) или выражениями (IV.120) и (IV.124), представляет собой основное уравнение теории ММСС для возбуждённого состояния. Основные элементы уравнения (IV.124) – это компоненты уравнений метода *EOM-CC*, сформированных в приближении A , то есть уравнений метода *EOM-CC*, в которых кластерный оператор \hat{T} аппроксимируется оператором $\hat{T}^{(A)}$, а оператор возбуждения \hat{R}_K аппроксимируется оператором $\hat{R}_K^{(A)}$. Специфика этих элементов определяется тем, что они сформированы «с участием» ДС, не включённых в аппроксимацию A .

Поправки нетривиально зависят от структуры вектора $|\Psi_K\rangle$, получаемого методом полного КВ. Опыт расчётов описываемым методом показал, что значительного увеличения точности оценок энергий возбуждённых состояний (по отношению к результатам метода полного КВ) можно достичь, используя в (IV.124) аппроксимации $|\Psi_K\rangle$, полученные в результате недорогих расчётов, например, ограниченным методом КВ.

Самое важное требование к используемой аппроксимации $|\Psi_K\rangle$ состоит в том, чтобы в её состав входили ДС с кратностью замещения спин-орбиталей дырочных состояний на спин-орбитали состояний частиц, большей, чем m_A .

Следует отметить, что в описываемом методе речь идёт о поправках к энергии отдельного состояния. Повышение точности оценок энергий возбуждённых состояний достигается гораздо более дешёвыми средствами, чем в версиях метода *EOM-CC*, в которых увеличивают m_A .

IV.5.2. Метод *Spin-flip*

Как было показано в подразделе III.2, метод *EOM-CC* построен в рамках SR-подхода, то есть с использованием одномерного модельного пространства для формирования вектора основного состояния и с использованием базиса МО, полученного методом Хартри-Фока. Поэтому при неизбежных ограничениях числа слагаемых в

кластерном операторе \hat{T} (IV.107) и операторе возбуждения \hat{R}_K (IV.108) результаты расчёта энергий и волновых функций возбуждённых состояний отображают специфические черты структуры *основного* состояния и МО, построенных с учётом этой специфики. Иными словами, оценки энергий и волновых функций метода неизбежно не сбалансированы в двух аспектах. Первый аспект: при каждом фиксированном значении параметров ядерной геометрии они отличаются по точности для разных состояний. Вторым аспектом: точность этих оценок изменяется для каждого из рассматриваемых состояний при вариации параметров ядерной геометрии. Этот дефект метода присутствует во всех его модификациях.

Но отмеченные выше достоинства метода, позволяющего эффективно отображать эффекты электронной корреляции в подсистемах состояний описанного выше типа, побуждают создавать новые версии метода, в которых частично устраняются эффекты SR-подхода. Одна из этих версий, созданная выпускницей химического факультета А. Крыловой, имеет название *Spin-flip*.

Первая характерная черта метода связана с использованием исходного состояния с ненулевым значением полного электронного спина S и максимальным значением его проекции $M, M = S$, на ось z . Последнее условие позволяет построить один ДС, представляющий собой собственную функцию оператора \hat{S}^2 . В этом случае хартри-фоковский ДС, используемый для генерации волновой функции исходного состояния и системы МО, содержит большее число занятых МО, или дырочных состояний, чем хартри-фоковский ДС для синглетного состояния (при чётном числе электронов в молекуле), в котором все МО дважды заняты. Занятые МО метода Хартри-Фока в N -электронной системе отображают состояния электрона в поле остальных $N - 1$ электронов. Они могут гораздо эффективнее аппроксимировать эффективные одноэлектронные состояния в волновых функциях возбуждённых состояний, чем виртуальные МО, ибо последние, входящие в состав виртуальных спин-орбиталей метода Хартри-Фока, отображают состояния электрона в поле N электронов, то есть эффективные одноэлектронные состояния в системе $N + 1$ электронов.

Вторая характерная черта метода, которая и порождает его название, состоит в том, что используемые в нём операторы возбуждения \hat{R}_K понижают значение M , что позволяет формировать в пространстве векторов возбуждённых состояний собственные векторы с меньшим значением S , чем в векторе исходного состояния. При этом расширение системы дырочных состояний приводит к тому, что векторы низших по энергии возбуждённых состояний содержат несколько ДС с доминирующими весами. Таким образом «приоткрывается» возможность формировать векторы исследуемых состояний в соответствии с MR-стратегией, то есть на основе многомерных модельных пространств. И таким образом точнее аппроксимировать результаты метода полного КВ при использовании какой-то подсистемы МО в рамках метода *EOM-CC*.

Представим символическую запись перехода от традиционной версии метода *EOM-CC* к методу *Spin-flip* для молекулы с чётным числом электронов при выборе *триплетного* (t) состояния как исходного. В традиционной реализации метода *EOM-CC* используется вектор исходного состояния $|\Psi_0\rangle$ (IV.78), соответствующий синглетному (s) состоянию с единственно возможным значением $M = 0$. Обозначим этот вектор как $|\tilde{\Psi}_{M=0}^s\rangle$. Оператор возбуждения \hat{R}_K , используемый в традиционной версии метода *EOM-CC*, не меняет значение M при продуцировании векторов состояний в переходе от исходного состояния. Обозначим такой оператор как $\hat{R}_{\Delta M=0}$. Порождаемые методом *EOM-CC* векторы

синглетных (s) и триплетных (t) состояний, для которых мы будем использовать обобщённое обозначение $|\Psi_{M=0}^{s,t}\rangle$, удовлетворяют в таком случае уравнению

$$|\Psi_{M=0}^{s,t}\rangle = \hat{R}_{\Delta M=0} |\tilde{\Psi}_{M=0}^s\rangle. \quad (\text{IV.132})$$

Вектор исходного триплетного состояния метода *Spin-flip* в рассматриваемом случае запишем как $|\tilde{\Psi}_{M=+1}^t\rangle$. Операторы возбуждения будут теперь понижать значение M на 1.

Обозначим их как $R_{\Delta M=-1}$. Продуцируемые методом *Spin-flip* векторы синглетных и триплетных состояний с нулевым значением M снова обозначим как $|\Psi_{M=0}^{s,t}\rangle$. В таком случае эти векторы удовлетворяют уравнению

$$|\Psi_{M=0}^{s,t}\rangle = \hat{R}_{\Delta M=-1} |\tilde{\Psi}_{M=+1}^t\rangle. \quad (\text{IV.133})$$

IV.57. Обозначим как ϕ_1 и ϕ_2 МО, однократно занятые в хартри-фоковском триплетном векторе исходного состояния. Построить ДС и, на их основе, векторы триплетного и синглетного состояния общего вида, в которых обе эти МО заняты.

IV.58. Рассмотреть метод *Spin-flip* для систем с нечётным числом электронов.

V. Многоконфигурационные многочастичные методы, связанные с многомерными модельными пространствами

V.1. Общие черты метода *MRCC* в гильбертовом пространстве. Версии метода *SUMRCC*

Рассмотрение концепции *MRCC* и связанных с ней методов расчёта, представленное в этом разделе, мы начнём с описания трансформации структуры волнового оператора $\hat{\Omega}$ при переходе от одномерного к многомерному модельному пространству \mathfrak{R}_0 .

В этом случае набор спин-орбиталей разбивается на 3 неперекрывающихся поднабора: поднаборы *остовных*; *валентных* (или *активных*) и *виртуальных* спин-орбиталей. В базисных детерминантах $|\Phi_k\rangle$ модельного пространства валентные спин-орбитали имеют разные числа заполнения, а остовные и виртуальные во всех них – занятые и незанятые, соответственно. Включая в базис

$$\Gamma_0 = \{|\Phi_i\rangle\} \quad (\text{V.1})$$

пространства \mathfrak{R}_0 ДС или КФС со всеми возможными распределениями активных электронов (электронов, занимающих валентные спин-орбитали) по активным спин-орбиталам, мы получаем *полное модельное пространство*.

Выбор структуры \mathfrak{R}_0 заслуживает отдельного рассмотрения. Выбор полного модельного пространства упрощает (а) алгоритмизацию расчётной схемы и трактовку результатов метода; (б) выполнение требований сбалансированной аппроксимации волновых функций $\{|\Psi_i\rangle\}$ метода полного *KB* и свойств рассматриваемых электронных состояний как при вариации параметров ядерной геометрии молекулы, так и при расширении состава совместно рассматриваемых состояний. Поэтому теоретическая база новых MR-методов и первые версии их применения связаны с использованием в них полного \mathfrak{R}_0 . Вместе с тем, такой выбор порождает ряд технических и концептуальных проблем: быстрый рост размерности полного \mathfrak{R}_0 при увеличении числа валентных спин-орбиталей и, соответственно, требований к ресурсам используемых компьютеров ограничивает область применимости метода; кроме того, приходится решать проблему *вторгающихся состояний*. Комплекс проблем и подходов, связанных с оптимальным

выбором многомерных модельных пространств, остаётся предметом изучения и обсуждения по сей день.

Рассмотрим формализм метода *SUMRCC* в версии, связанной с полным \mathfrak{X}_0 . Эта версия была предложена Ежиорским и Монкхорстом.

Аппарат метода *SUMRCC* построен на основе теории эффективных гамильтонианов в версии Блоха. Мы не будем ниже идентифицировать нижним индексом операторы этой версии. Ключевую роль в переходе от метода *SRCC* к методу *SUMRCC* играет выбор структуры оператора $\hat{\Omega}$. В методе *SRCC* он был определён в форме

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \exp(\hat{T}), \quad (\text{V.2})$$

заимствованной у многочастичной теории возмущений для невырожденного уровня энергии. Оператор \hat{P}_0 в (V.2) – проекционный оператор на одномерное \mathfrak{X}_0 , растягиваемое хартри-фоковским ДС $|\Phi_0\rangle$. Метод *SUMRCC* построен с использованием d -мерного пространства \mathfrak{X}_0 , линейной оболочки ортонормированных базисных векторов $\{|\Phi_i\rangle\}$, Γ_0 (V.1), проектор \hat{P}_0 на которое имеет структуру

$$\hat{P}_0 = \sum_i \hat{P}_i, \quad (\text{V.3})$$

$$\hat{P}_i = |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|. \quad (\text{V.4})$$

При условии промежуточной нормировки для оператора $\hat{\Omega}$ (Ш.34),

$$\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{P}_0, \quad (\text{V.5})$$

в третьей главе спецкурса было выведено уравнение Блоха, $\hat{\Omega} \cdot \hat{P}_0 \cdot \hat{H} \cdot \hat{\Omega} \cdot \hat{P}_0 = \hat{H} \cdot \hat{\Omega} \cdot \hat{P}_0$ (Ш.36), и установлены следующие свойства $\hat{\Omega}$: $\hat{P}_0 \cdot \hat{\Omega} = \hat{P}_0$, $\hat{\Omega}^2 = \hat{\Omega}$ (Ш.57). Отсюда $\hat{\Omega}|\Psi_i\rangle = |\Psi_i\rangle$.

Для получения явной формулы $\hat{\Omega}$ удобно ввести в пространстве \mathfrak{X} целевых векторов состояний векторы

$$|\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{\Omega}|\Phi_i\rangle. \quad (\text{V.6})$$

V.1. Система $\{|\tilde{\Psi}_i\rangle\}$ образует базис в \mathfrak{X} .

Из (V.6) следует

$$\mathbf{V.2.} \quad \hat{\Omega} = \sum_{i=1}^d |\tilde{\Psi}_i\rangle\langle\Phi_i|. \quad (\text{V.7})$$

Из промежуточной нормировки (V.5) для оператора $\hat{\Omega}$ следует

$$\langle\Phi_i|\tilde{\Psi}_j\rangle = \delta_{ij}. \quad (\text{V.8})$$

Введём оператор $\hat{\Omega}_i$:

$$\hat{\Omega}_i|\Phi_i\rangle = |\tilde{\Psi}_i\rangle. \quad (\text{V.9})$$

Тогда (V.7) с учётом (V.4) можно переписать как

$$\hat{\Omega} = \sum_{i=1}^d \hat{\Omega}_i \hat{P}_i = \sum_{i=1}^d (1 + \hat{F}_i) \hat{P}_i, \quad (\text{V.10})$$

а оператор \hat{F}_i может быть представлен как линейная комбинация операторов возбуждения $|\Phi_i\rangle$. Интерпретируя выражение $|\tilde{\Psi}_i\rangle = (1 + \hat{F}_i)|\Phi_i\rangle$ как разложение $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ по базису ДС в пространстве \mathcal{L} , мы можем переписать это разложение в виде

$$|\tilde{\Psi}_i\rangle = \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle, \quad (\text{V.11})$$

и тогда (V.7) переписывается как

$$\hat{\Omega} = \sum_{i=1}^d \exp(\hat{T}_i) \hat{P}_i. \quad (\text{V.12})$$

В этом случае для того, чтобы удовлетворить требованию промежуточной нормировки, кластерные амплитуды в \hat{T}_i (V.12), соответствующие возбуждениям, порождающим состояния внутри \mathfrak{R}_0 , полагают равными нулю.

Для определения кластерных амплитуд подставим выражение оператора $\hat{\Omega}$ (V.12) в обобщённое уравнение Блоха (Ш.33)

$$\hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{H}^{eff} \hat{P}_0. \quad (\text{V.13})$$

Поддействуем операторами левой и правой частей (V.13) на вектор $|\Phi_i\rangle$ из \mathfrak{R}_0 :

$$\hat{H} \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle = \sum_j \exp(\hat{T}_j)|\Phi_j\rangle \cdot \mathbf{H}_{ji}^{eff}. \quad (\text{V.14})$$

Поддействуем слева оператором $\exp(-\hat{T}_i)$ на (V.14):

$$\exp(-\hat{T}_i) \hat{H} \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle = \sum_j \exp(-\hat{T}_i) \exp(\hat{T}_j)|\Phi_j\rangle \cdot \mathbf{H}_{ji}^{eff}, \quad (\text{V.15})$$

и затем спроецируем (V.15) на \mathfrak{R}_0 и на \mathfrak{R}_0^\perp . Сформируем набор векторов состояний $\{|\Phi_i^\perp\rangle\}$, которые получаются действием компонентов оператора \hat{T}_i на $|\Phi_i\rangle$. Умножим скалярно (V.15) на $\langle\Phi_i^\perp|$:

$$\langle\Phi_i^\perp| \exp(-\hat{T}_i) \hat{H} \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle = \sum_{j \neq i} \langle\Phi_i^\perp| \exp(-\hat{T}_i) \exp(\hat{T}_j)|\Phi_j\rangle \cdot \mathbf{H}_{ji}^{eff}. \quad (\text{V.16})$$

На основе системы уравнений (V.16) определяют амплитуды операторов \hat{T}_i , входящих в состав волнового оператора $\hat{\Omega}$.

А теперь умножим (V.15) скалярно на вектор $\langle\Phi_k|$ ($|\Phi_k\rangle$ – из \mathfrak{R}_0). В левой части нового равенства получим $\langle\Phi_k| \exp(-\hat{T}_i) \hat{H} \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle$.

V.3. В правой части нового равенства получим

$$\sum_j \langle\Phi_k| \exp(-\hat{T}_i) \exp(\hat{T}_j)|\Phi_j\rangle \cdot \mathbf{H}_{ji}^{eff} = \mathbf{H}_{ki}^{eff}.$$

Таким образом, приходим к равенству

$$\langle\Phi_k| \exp(-\hat{T}_i) \hat{H} \exp(\hat{T}_i)|\Phi_i\rangle = \mathbf{H}_{ki}^{eff}. \quad (\text{V.17})$$

Система уравнений (V.17) задаёт структуру матрицы \mathbf{H}^{eff} , для которой, в соответствии с теорией эффективных гамильтонианов, должна быть решена проблема собственных значений неэрмитовой матрицы блоховского эффективного гамильтониана, которая формируется на основе решений системы уравнений (V.16):

$$\mathbf{H}^{eff} \mathbf{C} = \mathbf{C} \tilde{\mathbf{E}}, \quad \tilde{\mathbf{C}} \mathbf{H}^{eff} = \mathbf{E} \tilde{\mathbf{C}}, \quad (\text{V.18})$$

$$\tilde{\mathbf{C}} \mathbf{H}^{eff} \mathbf{C} = \mathbf{E}, \quad \tilde{\mathbf{C}} \mathbf{C} = \mathbf{C} \tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{I}, \quad (\text{V.19})$$

Матрицы \mathbf{C} и $\tilde{\mathbf{C}}$ в (V.18) и (V.19) суть матрицы правых и левых собственных векторов этой матрицы. Собственные векторы матриц \mathbf{C} и $\tilde{\mathbf{C}}$ биортогональны.

Как было показано Кухарским и Бартлетом, выражения, соответствующие непривязанным диаграммам в матричных элементах систем уравнений (V.16) и (V.18), сокращаются. Таким образом, решения этих уравнений размерно согласованы. Этот

результат, как было указано выше, получен при использовании полных пространств \mathfrak{X}_0 . Для неполных \mathfrak{X}_0 решения уравнений не обладают свойством размерной согласованности ввиду того, что в составе матричных элементов уравнений метода сохраняются выражения, соответствующие непривязанным диаграммам.

Потребность в создании версии метода *SUMRCC*, связанной с использованием неполных модельных пространств, мотивирована двумя указанными выше факторами.

Рассмотрим версию метода *SUMRCC* для модельных пространств произвольного состава, предложенную Ли и Палдусом. В их исходных работах, где представлена эта версия, описан аппарат их подхода и его реализация при ограничении версией SD: SUMRCCSD, – то есть при учёте операторов только однократных и двукратных замещений в кластерных операторах $\hat{T}_i \equiv \hat{T}(i)$ в волновом операторе (V.12). При построении метода *SUMRCC* с использованием блоховской версии теории эффективных гамильтонианов, то есть при условии промежуточной нормировки (V.5) для волнового оператора (V.12), необходимо понять, как обеспечить нулевые значения амплитуд внутренних возбуждений, то есть амплитуд операторов, которые переводят базисные векторы $|\Phi_i\rangle$ пространства \mathfrak{X}_0 в другие базисные векторы этого пространства.

Разложение вектора $\hat{\Omega}|\Phi_i\rangle$ по базису ДС в пространстве \mathcal{L} должно иметь вид

$$\hat{\Omega}|\Phi_i\rangle = |\Phi_i\rangle + \sum_{\mu \in \mathfrak{X}_0^\perp} b_{i\mu} \cdot |\Phi_\mu\rangle = |\Phi_i\rangle + \hat{C}_1(i)|\Phi_i\rangle + \hat{C}_2(i)|\Phi_i\rangle + \dots \quad (\text{V.20})$$

Запишем явное выражение кластерного оператора $\hat{T}_i \equiv \hat{T}(i)$ в составе волнового оператора (V.12),

$$\hat{T}(i) = \sum_k \hat{T}_k(i) = \sum_{j,k} t_j^{(k)}(i) \cdot \hat{G}_j^{(k)}(i), \quad (\text{V.21})$$

где оператор $\hat{G}_j^{(k)}(i)$ переводит ДС $|\Phi_i\rangle$ из \mathfrak{X}_0 в ДС $|\Phi_{i;j}^{(k)}\rangle$, j -тый по счёту ДС, получаемый k -кратным замещением в нём состояний дырок на состояния частиц по отношению к $|\Phi_i\rangle$, а $t_j^{(k)}(i)$ – амплитудный коэффициент при $G_j^{(k)}(i)$. Распишем более подробно выражение операторов $\hat{T}_k(i)$:

$$\hat{T}_k(i) = \frac{1}{(k!)^2} \sum_m t_m^{(k)}(i) \cdot \hat{G}_m^{(k)}(i) = \frac{1}{(k!)^2} \sum_{\substack{R_1, \dots, R_k \\ A_1, \dots, A_k}} t_{A_1, \dots, A_k}^{R_1, \dots, R_k}(i) \cdot \hat{G}_{A_1, \dots, A_k}^{R_1, \dots, R_k}(i). \quad (\text{V.22})$$

Как видим, здесь используется запись операторов с антисимметризованными амплитудами, которым соответствуют диаграммы Гугенгольца-Брандова.

В соответствии со сформулированным выше требованием реализации условия промежуточной нормировки волнового оператора, амплитуды $t_p^Q(i)$ операторов однократных внутренних возбуждений, $\hat{G}_p^Q(i)|\Phi_i\rangle = |\Phi_j\rangle$, $j \neq i$, должны быть равны нулю. Аналогично, суммарный коэффициент перед оператором двукратного внутреннего возбуждения должен быть равен нулю. Вместе с тем, соответствующая амплитуда при операторе, входящем в состав кластерного оператора $\hat{T}_2(i)$, не обязательно должна быть равна нулю.

Рассмотрим решение этой задачи на примере двумерного пространства $\mathfrak{X}_0 = L\{|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle\}$, где $|\Phi_2\rangle = \hat{G}_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1)|\Phi_1\rangle$. Разложение выражения $\hat{\Omega}|\Phi_1\rangle$ содержит слагаемые

$$\hat{\Omega}|\Phi_1\rangle = |\Phi_1\rangle + \left[t_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1) + \hat{P}_{Q_1 Q_2} t_{P_1}^{Q_1}(1) t_{P_2}^{Q_2}(1) \right] \hat{G}_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1) |\Phi_1\rangle + \dots, \quad (\text{V.23})$$

где $\hat{P}_{Q_1 Q_2} = 1 - (Q_1, Q_2)$ – антисимметризатор, $a(Q_1, Q_2)$ – транспозиция Q_1 и Q_2 .

Второе слагаемое в правой части (V.23) – вектор, пропорциональный $|\Phi_2\rangle$, поэтому мы должны потребовать, чтобы было выполнено равенство

$$c_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1) = t_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1) + \hat{P}_{Q_1 Q_2} t_{P_1}^{Q_1}(1) \cdot t_{P_2}^{Q_2}(1) = 0, \quad (\text{V.24})$$

Или, эквивалентно, чтобы

$$t_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(1) = -\hat{P}_{Q_1 Q_2} t_{P_1}^{Q_1}(1) \cdot t_{P_2}^{Q_2}(1). \quad (\text{V.25})$$

Рассматривая разложение вектора $\hat{\Omega}|\Phi_2\rangle$ и используя аналогичные аргументы, потребуем выполнения равенства

$$t_{Q_1 Q_2}^{P_1 P_2}(2) = -\hat{P}_{P_1 P_2} t_{Q_1}^{P_1}(2) \cdot t_{Q_2}^{P_2}(2). \quad (\text{V.26})$$

Таким образом, допуская, что какие-то слагаемые из оператора $\frac{1}{2}\hat{T}_1^2$ в (V.25) и (V.26) не равны нулю, приходим к выводу, что амплитуда \hat{T}_2 для внутреннего двукратного возбуждения не должна быть равна нулю.

Мы можем сформулировать это требование для общего случая: если $\hat{G}_m^{(k)}(i)$ – оператор k -кратного внутреннего возбуждения, $\hat{G}_m^{(k)}(i) \equiv \hat{G}_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i)$, $\hat{G}_m^{(k)}(i) |\Phi_i\rangle \in \mathfrak{X}_0$, то мы требуем, чтобы $\hat{C}_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i) = 0$. Это означает, что произведение $t_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i) \cdot \hat{G}_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i)$, которое входит в состав выражения связанного кластера $\hat{T}_k(i)$ в волновом операторе (V.12), не может быть равно нулю. Для того, чтобы было выполнено равенство $\hat{C}_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i) = 0$, амплитуда $t_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i)$ задаётся как величина, противоположная сумме амплитуд при операторе $\hat{G}_{P_1, \dots, P_k}^{Q_1, \dots, Q_k}(i)$, порождаемых всеми возможными несвязанными кластерами. Мы будем ссылаться на это требование как на С-условие. Как будет показано ниже, выполнение обеспечивает размерную согласованность рассматриваемой версии метода *SUMRCC*.

Перейдём теперь к построению системы уравнений метода. Амплитуды внешних и внутренних возбуждений определяются как решения разных уравнений. Амплитуды, связанные с операторами внешних возбуждений $\hat{G}_m(i)$, $\hat{G}_m(i) |\Phi_i\rangle \notin \mathfrak{X}_0$, определяются как решения системы уравнений

$$\begin{aligned} \langle \hat{G}_m(i) \Phi_i | \exp(-\hat{T}(i)) \hat{H} \exp(\hat{T}(i)) | \Phi_i \rangle = \\ = \sum_{j \neq i} \langle \hat{G}_m(i) \Phi_i | \exp(-\hat{T}(i)) \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle \cdot \mathbf{H}_{ji}^{eff}, \end{aligned} \quad (\text{V.27})$$

аналогичной системе уравнений (V.16) из представленной выше версии метода *SUMRCC* для полных модельных пространств. А коэффициенты c_{ij} разложений собственных векторов $|\Psi_i\rangle$ проблемы собственных значений полного метода *KB*,

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^d \exp(\hat{T}(j)) |\Phi_j\rangle \cdot c_{ij}, \quad (\text{V.28})$$

определяются как компоненты собственных векторов матрицы \mathbf{H}^{eff} ,

$$\mathbf{H}_{IJ}^{eff} = \langle \Phi_i | \hat{H}^{eff} | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \hat{H} \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle. \quad (\text{V.29})$$

Кластерные амплитуды, связанные с внутренними возбуждениями, $\hat{G}_m(i)$, $\hat{G}_m(i)|\Phi_i\rangle \in \mathfrak{R}_0$, задаются соответствующими С-условиями, связанными с кратностью возбуждения. Мы рассмотрели выше уравнения для амплитуд одно- и двукратных возбуждений и описали структуру С-условий в общем виде.

Рабочий аппарат метода *SUMRCC* в версии Ли и Палдуса построен так, чтобы в него можно было встроить компоненты рабочего аппарата метода *SRCC*. Левая часть уравнения (V.27) имеет ту же форму, что и стандартное уравнение метода *SRCC*. Введём обозначения

$$\hat{H}(i) = \exp(-\hat{T}(i)) \hat{H} \exp(\hat{T}(i)) \quad (\text{V.30})$$

и, используя его, – обозначение левой части (V.27):

$$\Lambda_n(A_1, \dots, A_n; R_1, \dots, R_n; i) = \langle \hat{G}_{A_1, \dots, A_n}^{R_1, \dots, R_n}(i) \Phi_i | \hat{H}(i) | \Phi_i \rangle, \quad (\text{V.31})$$

$$\Lambda_0(i) = \langle \Phi_i | \bar{H}(i) | \Phi_i \rangle.$$

Рассмотрим теперь матричные элементы \mathbf{H}^{eff} . Диагональные матричные элементы имеют такой же вид, как в методе *SRCC*. Когда в разложении оператора $\hat{T}(i)$ нет операторов внутренних возбуждений (например, при использовании описанной выше версии метода *SUMRCC* для полных модельных пространств), справедливо равенство $\hat{T}^\dagger(i)|\Phi_i\rangle=0$, и внедиагональные матричные элементы \mathbf{H}_{ij}^{eff} (V.29) могут быть записаны следующим образом:

$$\langle \Phi_i | \hat{H} \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \exp(-\hat{T}(j)) \hat{H} \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle \equiv \langle \Phi_i | \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle. \quad (\text{V.32})$$

Если бы можно было использовать эту форму записи, это позволило бы опираться при расчёте матричных элементов \mathbf{H}_{ij}^{eff} на аппарат метода *SRCC*. Но для метода *SUMRCC*, построенного на основе неполных модельных пространств, выражение (V.32) для матричных элементов \mathbf{H}_{ij}^{eff} неприменимо. Тем не менее, Ли и Палдус нашли способ использовать аппарат метода *SRCC* для расчёта матричных элементов \mathbf{H}_{ij}^{eff} .

Для метода *SUMRCC*, построенного на основе неполных модельных пространств, нельзя использовать термин «активных» молекулярных спин-орбиталей (МСО), но для расчёта матричного элемента \mathbf{H}_{ij}^{eff} Ли и Палдус ввели термин «локально активных» МСО. Локально активными они назвали те МСО, которые заняты в $|\Phi_i\rangle$ или в $|\Phi_j\rangle$, но не в обоих векторах. Оператор возбуждения, преобразующий $|\Phi_j\rangle$ в $|\Phi_i\rangle$ или наоборот, включает все локально активные МСО.

V.4. Записав \mathbf{H}_{ij}^{eff} как

$$\langle \Phi_i | \hat{H} \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \exp(\hat{T}(j)) \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle \quad (\text{V.33})$$

и учитывая, что в состав вектора $\hat{T}^\dagger(j)|\Phi_i\rangle$ входят только те слагаемые, которые порождены компонентами $\hat{T}(j)$, которые включают локально активные внутренние операторы возбуждения (то есть, те операторы, которые содержат только локально активные МСО), мы можем заменить кластерный оператор $\hat{T}(j)$ в правой части (V.33) оператором $\hat{T}^{(la)}(j)$, то есть

$$\langle \Phi_i | \hat{H} \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \exp(\hat{T}^{(la)}(j)) \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle. \quad (\text{V.34})$$

Верхний индекс *la* обозначает «локально активный».

Рассмотрим сначала векторы $|\Phi_i\rangle$ и $|\Phi_j\rangle$, которые отличаются одной МСО-ю, то есть

$$|\Phi_i\rangle = |(ABC\dots)Q|, |\Phi_j\rangle = |(ABC\dots)P|, \quad (\text{V.35})$$

так что $|\Phi_i\rangle = \hat{G}_P^Q(j)|\Phi_j\rangle$. Таким образом, P и Q – локально активные МСО. Это – тривиальный случай, так как $\hat{T}^{(la)}(j)$ включает только оператор $\hat{G}_P^Q(j)$, и соответствующая кластерная амплитуда $t_P^Q(j)$ должна быть равна нулю в соответствии с С-условием.

V.5. Отсюда следует, что в этом случае $\mathbf{H}_{ij}^{eff} = \Lambda_1(P; Q; j)$.

Первый нетривиальный случай возникает, когда векторы $|\Phi_i\rangle$ и $|\Phi_j\rangle$ различаются двумя МСО, то есть

$$|\Phi_i\rangle = |(ABC\dots)Q_1 Q_2|, |\Phi_j\rangle = |(ABC\dots)P_1 P_2|, \quad (\text{V.36})$$

$|\Phi_i\rangle = \hat{G}_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(J)|\Phi_j\rangle$. Теперь P_1, P_2, Q_1, Q_2 – локально активные МСО, так что оператор $\hat{T}^{(la)}(j)$ включает только компоненты кластерных операторов $\hat{T}_1^{(la)}(j)$ и $\hat{T}_2^{(la)}(j)$, где оператор $\hat{T}_2^{(la)}(j)$ состоит из одного слагаемого, связанного с оператором $\hat{G}_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(j)$, а оператор $\hat{T}_1^{(la)}(j)$ представляет собой линейную комбинацию слагаемых, связанных с операторами $\hat{G}_{P_k}^{Q_l}(j)$ ($k, l=1, 2$). Таким образом, уравнение (V.34) в этом случае имеет вид

$$\langle \Phi_i | \hat{H} \cdot \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \left\{ 1 + \hat{T}_1^{(la)}(j) + \hat{T}_2^{(la)}(j) + 0.5 \cdot [\hat{T}_1^{(la)}(j)]^2 \right\} \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle. \quad (\text{V.37})$$

Величина

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_i | \left\{ \hat{T}_2^{(la)}(j) + 0.5 \cdot [\hat{T}_1^{(la)}(j)]^2 \right\} \cdot \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle = \\ & = \left[t_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(j) + \hat{P}_{Q_1 Q_2} t_{P_1}^{Q_1}(j) \cdot t_{P_2}^{Q_2}(j) \right] \cdot \mathbf{H}_{jj}^{eff} = c_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(j) \cdot \mathbf{H}_{jj}^{eff} \end{aligned} \quad (\text{V.38})$$

включает энергетическое слагаемое, и ему соответствует несвязанная диаграмма. Но ввиду того, что амплитуда $t_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(J)$ удовлетворяет С-условию, это слагаемое равно нулю, то есть коэффициент $c_{P_1 P_2}^{Q_1 Q_2}(J)$ равен нулю (см. (V.24)). Поэтому мы можем записать

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \hat{H} \cdot \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle & = \langle \Phi_i | \left\{ 1 + \hat{T}_1^{(la)}(j) \right\} \cdot \hat{H}(j) | \Phi_j \rangle = \\ & = \Lambda_2(P_1, P_2; Q_1, Q_2; j) + \hat{P}_{Q_1 Q_2} \hat{P}_{P_1 P_2} t_{P_1}^{Q_1}(j) \cdot \Lambda_1(P_2; Q_2; j). \end{aligned} \quad (\text{V.39})$$

Отметим два важных факта. Первый: опираясь на (V.38), можно использовать формализм и коды программ метода *SRCC* для расчёта матричных элементов H_{ij}^{eff} . Второй: результирующему выражению для матричного элемента соответствуют связанные диаграммы, как видно из Рис. V.1. Тот же по смыслу результат может быть получен, когда $|\Phi_i\rangle$ и $|\Phi_j\rangle$ различаются тремя МСО.

Правая часть уравнения (V.27) не имеет аналогий в методе *SRCC*, поэтому Ли и Палдус разработали оригинальный подход к расчёту величин коэффициентов связи $\langle \hat{G}_m(i) \Phi_i | \exp(-\hat{T}(i)) \exp(\hat{T}(j)) | \Phi_j \rangle$ с использованием описанных выше локально активных МСО. Введение в аппарат метода С-условия обеспечило получение для коэффициентов связи рабочих выражений, которым соответствуют связанные диаграммы.

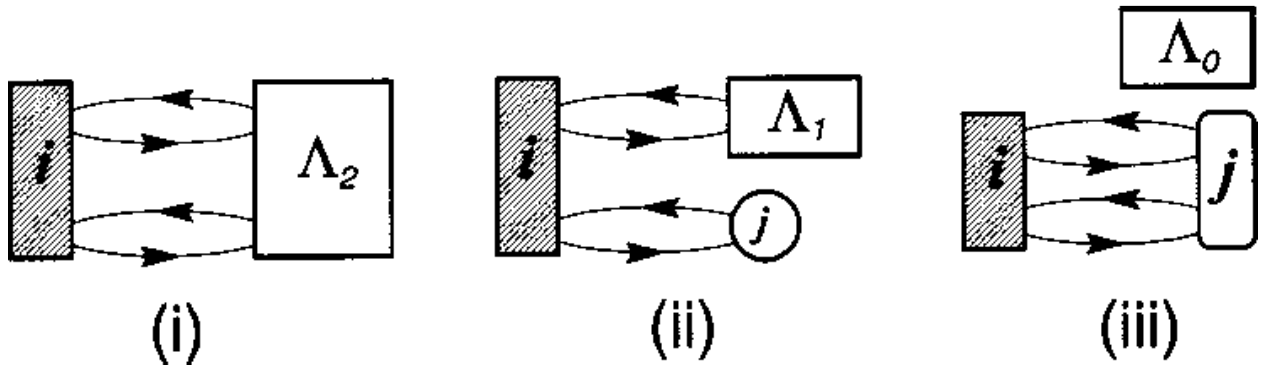


Рис. V.1. Диаграммы, соответствующие выражению (V.39) для матричного элемента эффективного гамильтониана. Здесь коробочки с названиями $\Lambda_k, k = 0, 1, 2$ представляют вектор $\hat{H}|\Phi_j\rangle$; бра-вектор $\langle\Phi_i|$ представлен заштрихованной коробочкой; кружки представляют амплитуды $t^{(1)}(j)$; овалный вертекс – антисимметризованные амплитуды $t^{(2)}(j)$; ориентированные линии связаны с локально активными МСО. Первые два слагаемых в правой части (V.37) представлены диаграммами (i) и (ii), соответственно, а несвязанная диаграмма (iii) соответствует слагаемому (V.38).

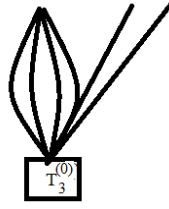
Как было написано выше, Ли и Палдус реализовали свою версию метода *SUMRCC*, ограничившись учётом операторов только однократных и двукратных замещений в кластерных операторах $\hat{T}_i \equiv \hat{T}(i)$ в волновом операторе (V.12). Опыт применения метода при указанном ограничении показал, что при полном игнорировании операторов трёхкратных и четырёхкратных замещений в $\hat{T}(i)$ не удаётся получить удовлетворительных результатов даже при отсутствии вырождения. Для приближенного учёта замещений более высокой кратности Ли и Палдус предложили ввести в систему уравнений метода *SUMRCCSD* поправки $\hat{T}_k(i) \sim \hat{T}_k^{(0)}$, $k = 3, 4$ к кластерным операторам, используя результаты расчётов методом *MRCISD*.

Чтобы убедиться в необходимости их введения, рассмотрим структуру матричных элементов в левой части уравнения (V.27) для операторов $\hat{G}_m(i)$ однократных и двукратных внешних замещений, $\hat{G}_m^{(1)}(i)$ и $\hat{G}_m^{(2)}(i)$, соответственно. Эти операторы фигурируют в системе уравнений метода *MRCISD* Ли и Палдуса.

V.6. Используя формулу Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа, показать, что левая часть уравнений (V.27) метода *SUMRCCSD* для внешних однократных замещений $\hat{G}_m^{(1)}(i)$ с учётом поправок $\hat{T}_k^{(0)}$, может быть записана следующим образом

$$\begin{aligned} \Lambda_1(m; i) = & \langle \hat{G}_m^{(1)}(i) \Phi_i | \exp(-\hat{T}_1(i) - \hat{T}_2(i)) \hat{H} \exp(\hat{T}_1(i) + \hat{T}_2(i)) | \Phi_i \rangle + \\ & + \langle \hat{G}_m^{(1)}(i) \Phi_i | [\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)}(i)] | \Phi_i \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.40})$$

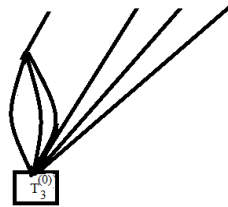
Диаграмма Гугенгольца для внесённой поправки имеет следующий вид:



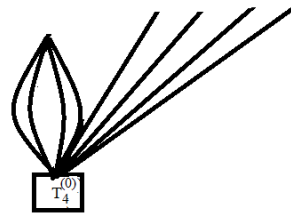
V.7. Используя формулу Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа, показать, что левая часть уравнений (V.27) метода *SUMRCCSD* для внешних двукратных замещений $\hat{G}_m^{(2)}(i)$ с учётом поправок $\hat{T}_k^{(0)}$, может быть записана следующим образом:

$$\Lambda_2(m; i) = \langle G_m^{(2)}(i) \Phi_i | \exp(-\hat{T}_1(i) - \hat{T}_2(i)) \hat{H} \exp(\hat{T}_1(i) + \hat{T}_2(i)) | \Phi_i \rangle + \langle \hat{G}_m^{(2)}(i) \Phi_i | [\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)}(i) + \hat{T}_4^{(0)}(i)] + [[\hat{H}, \hat{T}_1(i)], \hat{T}_3^{(0)}(i)] | \Phi_i \rangle. \quad (V.41)$$

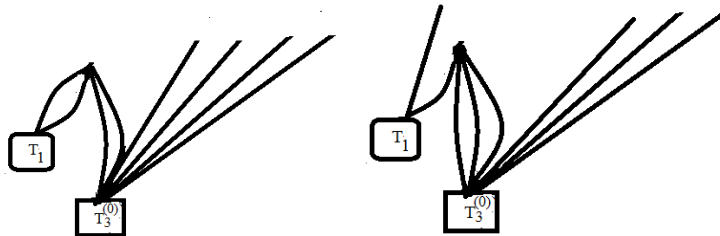
Вклад от $[\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)}]$ здесь даёт диаграмма



Вклад от $[\hat{H}, \hat{T}_4^{(0)}]$ даёт диаграмма



Вклады от двойного коммутатора $\frac{1}{2} \cdot [[\hat{H}, \hat{T}_1], \hat{T}_3^{(0)}] + \frac{1}{2} \cdot [[\hat{H}, \hat{T}_3^{(0)}], \hat{T}_1] = \{ \{ \hat{H}, \hat{T}_1 \} \hat{T}_3^{(0)} \}$ дают диаграммы



Аналогичные поправки могут быть внесены в выражения коэффициентов связи. Существует несколько причин использовать метод *MRCI* как источник поправок для метода *SUMRCCSD*. Во-первых, метод *MRCISD* легко может быть представлен в форме *SRCI* для вектора физического вакуума $|\Phi_i\rangle$ в уравнениях *SUMRCCSD*. Во-вторых, из волновых функций метода *MRCISD* легко извлечь кластерные амплитуды трёх- и четырёхкратных замещений. В-третьих, при извлечении амплитуд трёх- и четырёхкратных замещений из

MRCISD мы неявно извлекаем и кластерные амплитуды замещений более высокой кратности.

Следует выбирать разные модельные пространства для методов *MRCISD* и *SUMRCCSD*. Выбор d -мерного модельного пространства \mathfrak{R}_0 в *SUMRCCSD* определяется набором d состояний, энергии и волновые функции которых мы аппроксимируем. D -мерное модельное пространство $(\mathfrak{R}_0)_{MRCI}$ в методе *MRCISD* должно содержать все КФС-й, необходимые для аппроксимации в нулевом порядке теории возмущений энергий и волновых функций интересующих нас d электронных состояний. Обычно $D \geq d$, $\mathfrak{R}_0 \subset (\mathfrak{R}_0)_{MRCI}$.

V.2. Общие черты метода *MRCC* в фоковском пространстве. Версия *VUMRCC* метода *MRCC*

В этом подходе волновой оператор $\hat{\Omega}$ имеет одну и ту же форму для всех базисных ДС, то есть определён универсально для всего модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Эту версию метода *MRCC* часто называют валентно универсальным методом *MRCC* (*VUMRCC*). Как и метод *SUMRCC*, метод *VUMRCC* использует блоховскую версию теории эффективных гамильтонианов. Но, в отличие от метода *SUMRCC*, аппроксимация решений уравнений этой версии теории выполняется с помощью аппарата теории возмущений. При этом используется версия теории возмущений для невырожденного уровня при соответствующем выборе вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ и способа генерации МО. Описанная выше стратегия метода *SRCC* использовалась для аппроксимации энергии и волновой функции низшего по энергии состояния выбранного типа симметрии. А в методе *VUMRCC* построена схема аппроксимации энергий и волновых функций системы электронных состояний. Более того, аппарат метода построен в фоковском пространстве: в нём выполняется аппроксимация характеристик систем, получаемых из исходной системы при удалении из неё и при присоединении к ней электронов. Предпосылкой для построения такой схемы служит выбор новой структуры волнового оператора $\hat{\Omega}$, предложенный Линдгреном.

Первая часть данного подраздела посвящена описанию этого выбора применительно к полным и некоторым неполным модельным пространствам. Начнём с базовых определений.

Гамильтониан нулевого приближения, \hat{H}_0 , в подходе Линдгрена выбирают как одноэлектронный оператор,

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i + \sum_r \varepsilon_r \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r \}. \quad (\text{V.42})$$

Ему соответствует система собственных функций, φ_r , молекулярных спин-орбиталей (МСО), используемых в качестве базисной системы МСО $\{\varphi_r\}$. Её стратифицируют так же, как систему МСО, генерируемых методом МКССП, разбивая её на три подсистемы: подсистему *остовных* (*hole*) МСО, занятых во всех ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, *валентных* (*valence*) МСО, занятых в какой-то части ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, и *виртуальных* (*virtual*) МСО, не занятых ни в одном ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Подсистема МСО, соответствующих одному и тому же собственному значению ε_r оператора \hat{H}_0 , называется *оболочкой*. Спецификация чисел заполнения для всех оболочек определяет *электронную конфигурацию*. Мы предполагаем,

что все ДС, соответствующие одной и той же электронной конфигурации, включены либо не включены в базисную систему пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Более того, мы предполагаем, что не имеет место «случайное» энергетическое вырождение между ДС внутри и вне $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Вектору физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ соответствует ДС, в котором все оболочки заполнены. Произведения операторов, фигурирующих в аппарате метода, записывают в нормально-упорядоченной форме по отношению к $|\Phi_0\rangle$, что отображается окружением этих операторов фигурными скобками. Одночастичные состояния, которым соответствуют МСО, занятые в $|\Phi_0\rangle$, называют *дырочными состояниями*, а одночастичные состояния, которым соответствуют МСО, не занятые в $|\Phi_0\rangle$, называют *состояниями частиц*. В первой сумме в правой части (V.42) суммирование проводится по МСО дырочных состояний для $|\Phi_0\rangle$.

Для изображения операторов, которым соответствуют *дырочные* состояния, используются линии, направленные вниз, а для изображения операторов, которым соответствуют состояния *частиц*, используются линии, направленные вверх. Основным МСО соответствуют дырочные состояния, виртуальным МСО соответствуют состояния частиц, а валентным МСО могут соответствовать как те, так и другие состояния. Операторы, соответствующие *валентным* МСО, изображают линиями, снабжёнными *двумя стрелками*. Эти правила отображены на Рис. V.2.

Оператор, содержащий одинаковое число элементарных операторов рождения и уничтожения МСО, называют оператором «возбуждения». В соответствии с результатом действия операторов возбуждения на базисные ДС $|\Phi_\mu\rangle$ в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ эти операторы подразделяют на операторы *внутренних возбуждений*, которые переводят $|\Phi_\mu\rangle$ в какой-то вектор состояния в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, и операторы *внешних возбуждений*, которые переводят $|\Phi_\mu\rangle$ в какой-то вектор состояния, не принадлежащий $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$.

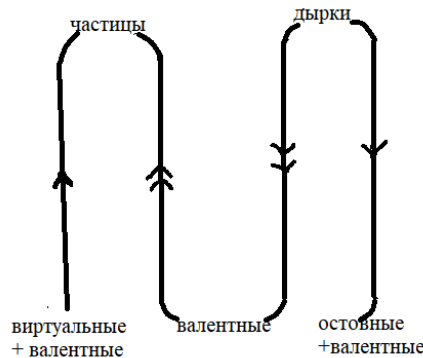


Рис. V.2. Операторные линии в графическом представлении операторов МСО

Возбуждение с основной МСО или на виртуальную МСО – это всегда внешнее возбуждение. Оператор возбуждения, содержащий только валентные МСО, может быть оператором как внешнего, так и внутреннего возбуждения. Оператор возбуждения называют *закрытым*, если он содержит операторы только внутренних возбуждений. Оператор называют *открытым*, если он содержит только операторы внешних возбуждений. Подразделение операторов на закрытые и открытые зависит от ДС $|\Phi_\mu\rangle$ из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, на который они действуют.

Метод VUMRCC построен для таких модельных пространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, для которых разбиение операторов на открытые и закрытые не зависит от того, на какой ДС $|\Phi_\mu\rangle$ из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ они действуют. Это условие выполнено для пространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ двух типов. Первый из них – полные модельные пространства. Второй – пространства, порождаемые ДС, соответствующими одной электронной конфигурации.

V.8. Можно показать, что один и тот же способ классификации операторов возбуждений имеет место для более широкого класса модельных пространств. Допустим, что выполнено разбиение валентных оболочек на некоторые группы (A, B, C, \dots) и что валентные электроны распределены между этими оболочками всеми возможными способами с тем ограничением, что число заполнения (N_A, N_B, N_C, \dots) для каждой группы сохраняется неизменным во всех $|\Phi_\mu\rangle$ из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Для такого модельного пространства разбиение операторов возбуждения на открытые и закрытые не зависит от $|\Phi_\mu\rangle$. Любой оператор возбуждения, содержащий элементарные операторы рождения и уничтожения только валентных МСО, который не изменяет числа N_A, N_B, N_C, \dots , классифицируется как оператор внутреннего возбуждения, а остальные операторы – как операторы внешних возбуждений. Примером таких пространств служат пространства, в которых все базисные ДС $|\Phi_\mu\rangle$ содержат одно и то же число дырочных состояний и одно и то же число состояний частиц. Такие модельные пространства названы Линдгреном, который их определил, «квазиполными». Версия VUMRCC, представленная ниже, связана с использованием квазиполных модельных пространств.

Распишем выражение волнового оператора $\hat{\Omega}$,

$$\begin{aligned} \hat{\Omega} &= \hat{1} + \sum_{r,s} \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \} \cdot x_s^r + \sum_{r,s,t,u} \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \hat{a}_t \} \cdot x_{tu}^{rs} + \dots = \\ &= \hat{\Omega}_1 + \hat{\Omega}_2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.43})$$

Из единственности разбиения возбуждений следует независимость формы оператора $\hat{\Omega}$ от вектора $|\Phi_\mu\rangle$ из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, на который он действует. Предположим, что $\hat{\Omega}$ не зависит от $|\Phi_\mu\rangle$ и покажем, что это не породит каких-либо противоречий.

Вставив в уравнение Блоха (Ш.36)

$$\hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 \quad (\text{V.44})$$

разбиение гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (\text{V.45})$$

разведя компоненты этого разбиения по разные стороны равенства (V.44) и, учитывая специфику указанной выше структуры системы МО, воспроизведём переход от формулы (Ш.67)

$$\begin{aligned} [\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0, \hat{H}_0] &= \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{P}_0 + \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \\ &- \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \end{aligned} \quad (\text{V.46})$$

к формуле (IV.9).

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] = \hat{V}_2 + \hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}^{\text{eff}} = \hat{V}_2 + \hat{V}_2 \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{V}_2 \hat{\Omega}. \quad (\text{V.47})$$

Поддействуем левой и правой частью равенства (V.47) на оператор \hat{P}_0 :

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] \hat{P}_0 = \left(\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega} \right) \hat{P}_0. \quad (\text{V.48})$$

Оператор \hat{P}_0 в (V.48) – проектор на $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Чтобы получить систему уравнений на коэффициенты разложения $\hat{\Omega}$ из (V.43), распишем обе стороны уравнения (V.48) через нормально-упорядоченные произведения операторов. Произведение операторов $\hat{V} \hat{\Omega}$ приведём к нормально-упорядоченной форме, используя теорему Вика. В произведение $\hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_0$ ненулевой вклад вносит только *закрытая* часть оператора $\hat{V} \hat{\Omega}$, то есть те операторы в составе $\hat{V} \hat{\Omega}$, которые содержат только *внутренние* возбуждения. Отсюда следует, что это выражение может быть представлено в единственной форме, только если разбиение возбуждений – одно и то же для всего модельного пространства. Коль скоро для рассматриваемого пространства это условие выполнено, мы можем переписать уравнение (V.48) в следующей форме:

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \left(\hat{V} \hat{\Omega} \right)_{cl}. \quad (\text{V.49})$$

Нижний индекс “cl” обозначает закрытую часть. Коль скоро это равенство выполняется во всём $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, мы здесь и далее не пишем оператор \hat{P}_0 справа. Последнее слагаемое в (V.49) приведём к нормально-упорядоченной форме, используя теорему Вика.

V.9. Распишем левую часть (V.49), снова используя теорему Вика:

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \sum_{r,s} \left\{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \right\} \cdot \left(\varepsilon_s - \varepsilon_r \right) \cdot x_s^r + \sum_{r,s,t,u} \left\{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \hat{a}_t \right\} \cdot \left(\varepsilon_u + \varepsilon_t - \varepsilon_r - \varepsilon_s \right) \cdot x_{tu}^{rs} + \dots \quad (\text{V.50})$$

Приравнявая коэффициенты разложения $\hat{\Omega}$ коэффициентам при соответствующих операторах в правой части (V.49), получим уравнения, определяющие их величины. Как видим, предположение, что коэффициенты разложения $\hat{\Omega}$ не зависят от $\left| \Phi_\mu \right\rangle$, не ведёт к какому-то противоречию. Следовательно, предположение о независимости формы $\hat{\Omega}$ от $\left| \Phi_\mu \right\rangle$, сформулированное выше, верно. Ключевую роль в обосновании этого предположения играет тот факт, что закрытая часть оператора $\hat{V} \cdot \hat{\Omega}$ не зависит от $\left| \Phi_\mu \right\rangle$.

А теперь переходим к формулировке и обоснованию *утверждения о возможности разложения волнового оператора в ряд по операторам, которым соответствуют полностью связанные кластеры*. Именно эта форма волнового оператора используется как базовая для построения аппарата метода *VUMRCC*. В соответствии со сформулированным выше утверждением *определим* кластерный оператор \hat{S} , такой, что

$$\hat{\Omega} = \left\{ \exp \hat{S} \right\} = \hat{1} + \hat{S} + \frac{1}{2} \cdot \left\{ \hat{S}^2 \right\} + \dots \quad (\text{V.51})$$

Отличие разложения волнового оператора в ряд по степеням кластерного оператора в методе *VUMRCC* от соответствующего разложения в методе *SRCC* состоит в замене обычных произведений операторов, фигурирующих в методе *SRCC*, на *нормально-упорядоченные произведения*.

Выполним для оператора \hat{S} разбиение, аналогичное разбиению $\hat{\Omega}$ в (V.43):

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots \quad (\text{V.52})$$

Исходя из (V.51) и (V.43), устанавливаем связь между компонентами разбиений $\hat{\Omega}$ и \hat{S} :

$$\hat{\Omega}_1 = \hat{S}_1, \quad \hat{\Omega}_2 = \hat{S}_2 + \frac{1}{2} \cdot \left\{ \hat{S}_1^2 \right\}, \quad \hat{\Omega}_3 = \hat{S}_3 + \left\{ \hat{S}_1 \hat{S}_2 \right\} + \frac{1}{3!} \cdot \left\{ \hat{S}_1^3 \right\} \dots \quad (\text{V.53})$$

Докажем теперь, что оператор \hat{S} может быть представлен выражением, которому соответствуют связанные диаграммы. Опять-таки, введём это предположение и увидим, что оно не приводит к противоречиям.

Определим, какими свойствами обладают аналитические выражения, которым соответствуют несвязанные и связанные диаграммы. Разложению оператора в формализме вторичного квантования по нормально-упорядоченным произведениям операторов соответствует *несвязанная* диаграмма, если это выражение может быть представлено как произведение какого-то количества сомножителей, у которых нет общего индекса суммирования. В противном случае такому разложению соответствует связанная диаграмма.

Вернёмся к уравнению Блоха в форме (V.49):

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{W}, \quad (\text{V.54})$$

где

$$\hat{W} = \left(\hat{V} \hat{\Omega} \right)_c. \quad (\text{V.55})$$

Используя определение (V.51) и теорему Вика, запишем оператор $\hat{V} \cdot \hat{\Omega}$ как

$$\hat{V} \hat{\Omega} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \cdot \hat{V} \{ \hat{S}^m \}. \quad (\text{V.56})$$

и

$$\hat{V} \{ \hat{S}^m \} = \{ \hat{V} \hat{S}^m \} + \{ \hat{V} \cdot (\hat{S}^m) \cdot \}. \quad (\text{V.57})$$

Распишем второе слагаемое в (V.57):

$$\{ \hat{V} \cdot (\hat{S}^m) \cdot \} = m \cdot \{ \hat{V} \cdot \hat{S} \cdot \hat{S}^{m-1} \} + \frac{m \cdot (m-1)}{2} \cdot \{ (\hat{V} \cdot \hat{S} \cdot) \cdot \cdot \hat{S} \cdot \cdot \hat{S}^{m-2} \} + \dots \quad (\text{V.58})$$

V.10. Подставив (V.57) и (V.58) в (V.56) и перегруппировав слагаемые так же, как при доказательстве теоремы Фридрикса (задача **IV.24**), получим следующее выражение для оператора $\hat{V} \hat{\Omega}$:

$$\hat{V} \hat{\Omega} = \{ \hat{V} \hat{\Omega} \} + \left\{ \left(\hat{V} \cdot \hat{S} \cdot + \frac{1}{2} \cdot (\hat{V} \cdot \hat{S} \cdot) \cdot \cdot \hat{S} \cdot \cdot + \dots \right) \hat{\Omega} \right\}, \quad (\text{V.59})$$

или

$$\hat{V} \hat{\Omega} = \left\{ \left(\hat{V} \hat{\Omega} \right)_c \hat{\Omega} \right\}, \quad (\text{V.60})$$

где

$$\left(\hat{V} \cdot \hat{\Omega} \right)_c = \hat{V} + \hat{V} \cdot \hat{S} \cdot + \frac{1}{2} \cdot (\hat{V} \cdot \hat{S} \cdot) \cdot \cdot \hat{S} \cdot \cdot + \dots \quad (\text{V.61})$$

Ввиду того, что оператору \hat{S} соответствуют связанные диаграммы, то же справедливо для оператора $\left(\hat{V} \hat{\Omega} \right)_c$. Всем остальным слагаемым в (V.60) соответствуют несвязанные диаграммы.

V.11. Таким же образом можно доказать, что

$$\hat{\Omega} \hat{W} = \left\{ \left(\hat{\Omega} \hat{W} \right)_c \hat{\Omega} \right\}, \quad (\text{V.62})$$

где

$$\left(\hat{\Omega} \hat{W} \right)_c = \hat{W} + \hat{S} \cdot \hat{W} \cdot + \frac{1}{2} \cdot \hat{S} \cdot \cdot (\hat{S} \cdot \hat{W} \cdot) \cdot \cdot + \dots \quad (\text{V.63})$$

Оператору $(\hat{\Omega} \cdot \hat{W})_c$ (V.63) соответствуют связанные диаграммы, *если и только*

если оператору \hat{W} соответствуют только связанные диаграммы. То, что оператор \hat{W} обладает указанным свойством, нужно ещё доказать. Приступаем к доказательству.

Из условия промежуточной нормировки для оператора $\hat{\Omega}$ следует, что

$$\hat{P}_0 (\hat{\Omega} - \hat{1}) \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \sum_{m>0} \frac{1}{m!} \cdot \{\hat{S}^m\} \hat{P}_0 = 0. \quad (V.64)$$

Из (V.64) следует, что $\sum_m \frac{1}{m!} \{\hat{S}^m\}$ содержит только операторы *внешних* возбуждений. Это

значит, что либо все операторы $\{\hat{S}^m\}$ представляют собой операторы внешних

возбуждений, либо операторы $\frac{1}{m!} \cdot \{\hat{S}^m\}$ внутренних возбуждений в $\sum_{m>0} \frac{1}{m!} \cdot \{\hat{S}^m\}$ взаимно

сокращаются.

Если по нашему предположению оператору \hat{S} соответствуют только связанные диаграммы, разные степени этого оператора линейно независимы: оператор, выражение которого содержит l несвязанных сумм-сомножителей, не может быть равен оператору, выражение которого содержит $m \neq l$ несвязанных сумм-сомножителей.

V.12. Тогда из (V.64) следует, что $\hat{P}_0 \{\hat{S}^m\} \hat{P}_0 = 0$ ($m > 0$), в частности,

$$\hat{P}_0 \hat{S} \hat{P}_0 = 0. \quad (V.65)$$

Это означает, что \hat{S} – открытый оператор, то есть он содержит только операторы внешних возбуждений.

Рассмотрим нормально-упорядоченное произведение $\{\hat{Q}_2 \cdot \hat{Q}_1\}$ открытых операторов \hat{Q}_1 и \hat{Q}_2 . Каждый из этих операторов меняет числа заполнения (N_A, N_B, N_C, \dots) каких-то валентных оболочек. И пусть последовательное действие этих операторов $\hat{Q}_2 \cdot \hat{Q}_1$ на векторы состояний модельного пространства приводит к сохранению этих чисел заполнения. То есть, $\hat{Q}_2 = \hat{Q}_1^\dagger$. Но при переходе от $\hat{Q}_1^\dagger \cdot \hat{Q}_1$ к $\{\hat{Q}_1^\dagger \cdot \hat{Q}_1\}$ увидим, что оператор $\{\hat{Q}_1^\dagger \cdot \hat{Q}_1\}$ обращает в нуль векторы состояний полных и квазиполных модельных пространств.

V.13. Поэтому для рассматриваемых нами полных и квазиполных модельных пространств любое нормально-упорядоченное произведение открытых операторов – открытый оператор. И для того, чтобы сформировать «закрытое слагаемое» в произведении операторов $\hat{V} \{\hat{S}^m\}$, то есть породить в операторе $\hat{V} \{\hat{S}^m\}$ с помощью теоремы Вика оператор внутреннего возбуждения, необходимо, чтобы в представлении оператора \hat{W} по этой теореме существовало отличное от нуля слагаемое, содержащее свёртку оператора \hat{V} с каждым оператором \hat{S} .

Отсюда следует, что оператору \hat{W} соответствуют только связанные диаграммы. А это означает, что и оператору $(\hat{\Omega} \hat{W})_c$ соответствуют только связанные диаграммы.

Уравнение Блоха (V.49) можно теперь переписать в следующей форме

$$[\hat{\Omega}, \hat{H}_0] = \left\{ (\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{W})_c \hat{\Omega} \right\}. \quad (V.66)$$

V.14. Левую часть уравнения Блоха можно преобразовать так же, как правую:

$$\hat{\Omega} \hat{H}_0 = \left\{ \left(\hat{\Omega} \hat{H}_0 \right)_c \cdot \hat{\Omega} \right\}, \quad \hat{H}_0 \hat{\Omega} = \left\{ \left(\hat{H}_0 \hat{\Omega} \right)_c \hat{\Omega} \right\}. \quad (\text{V.67})$$

В соответствии с выражением (V.66) для оператора \hat{H}_0 в операторах $\left(\hat{\Omega} \hat{H}_0 \right)_c$ и $\left(\hat{H}_0 \hat{\Omega} \right)_c$ не может быть больше одной свёртки. Поэтому можем записать эти операторы следующим образом

$$\begin{aligned} \left(\hat{\Omega} \hat{H}_0 \right)_c &= \hat{H}_0 + \hat{S} \cdot \hat{H}_0 \cdot, \\ \left(\hat{H}_0 \hat{\Omega} \right)_c &= \hat{H}_0 + \hat{H}_0 \cdot \hat{S} \cdot. \end{aligned} \quad (\text{V.68})$$

Отсюда, используя (V.67), получим выражение левой части уравнения Блоха

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \left\{ \left(\hat{S} \cdot \hat{H}_0 \cdot - \hat{H}_0 \cdot \hat{S} \cdot \right) \hat{\Omega} \right\} \quad (\text{V.69})$$

или

$$\left[\hat{\Omega}, \hat{H}_0 \right] = \left\{ \left[\hat{S}, \hat{H}_0 \right] \hat{\Omega} \right\}. \quad (\text{V.70})$$

Таким образом, мы преобразовали уравнение Блоха к виду

$$\left\{ \left[\hat{S}, \hat{H}_0 \right] \hat{\Omega} \right\} = \left\{ \left(\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{W} \right)_c \hat{\Omega} \right\}. \quad (\text{V.71})$$

Это выражение содержит компоненты, соответствующие связанным диаграммам (для первого слагаемого, равного 1, в разложении $\hat{\Omega}$), и компоненты, которым соответствуют несвязанные диаграммы (для остальных слагаемых в разложении $\hat{\Omega}$). Ввиду того, что операторы, соответствующие связанным и несвязанным диаграммам, линейно независимы, мы можем получить независимы, мы можем получить соотношение для операторов, соответствующих связанным диаграммам:

$$\left[\hat{S}, \hat{H}_0 \right] = \left(\hat{V} \hat{\Omega} - \hat{\Omega} \hat{W} \right)_c. \quad (\text{V.72})$$

Мы видим, что коммутатору $\left[\hat{S}, \hat{H}_0 \right]$, а, следовательно, и оператору \hat{S} , соответствуют только связанные диаграммы при использовании полных или квазиполных модельных пространств. Формула (V.72) демонстрирует согласованность предложенной структуры оператора \hat{S} , введённого для построения волнового оператора $\hat{\Omega}$ в форме (V.51), с аппаратом теории эффективных гамильтонианов в версии Блоха для модельных пространств указанного типа и тем самым даёт основание для использования волнового оператора $\hat{\Omega}$ в форме (V.51).

Эффективному гамильтониану \hat{H}^{eff} , который в блоховской версии теории эффективных гамильтонианов имеет вид $\hat{H}^{eff} = \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega} \hat{P}_0$, также соответствуют только связанные диаграммы при использовании полных или квазиполных модельных пространств. Это создаёт основу для получения размерно согласованных решений проблемы собственных значений \hat{H}^{eff} .


Перейдём теперь описанию аппарата метода VUMRCC. Введём более подробную классификацию базисных спин-орбиталей.

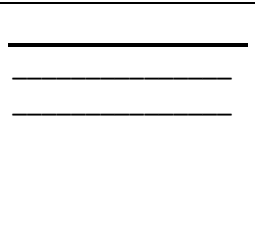
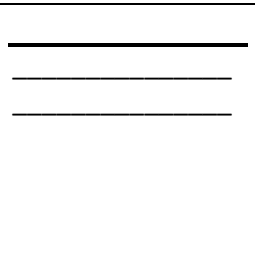
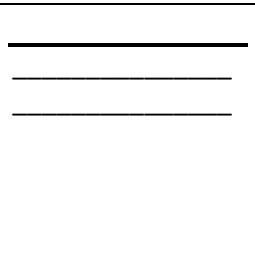
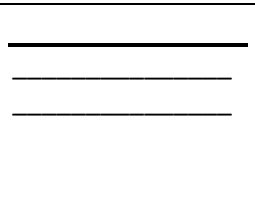
В соответствии с выбором вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, мы разбиваем систему базисных МСО $\{\varphi_r\}$ на подсистемы, соответствующие дырочным состояниям (вводим для их обозначения индексы i, j) и состояниям частиц (для их обозначения вводим индексы a, b). Каждую из этих подсистем мы разбиваем на подсистемы активных

и неактивных МСО. Перемещаясь вверх по оси энергии МСО, перечислю способы их индексирования. Для обозначения неактивных дырочных МСО вводим индексы \bar{i}, \bar{j} ; для активных дырочных МСО – индексы μ, ν ; для МСО активных частиц – индексы α, β ; для МСО неактивных частиц – индексы \bar{a}, \bar{b} . Для МСО трёх перечисленных нижних по энергии подсистем вводим индексы $\bar{\bar{i}}, \bar{\bar{j}}$, а для МСО трёх перечисленных верхних по энергии подсистем вводим индексы $\bar{\bar{a}}, \bar{\bar{b}}$. Объединение подсистем МСО активных состояний N_{ah} дырок и N_{ap} частиц растягивает активное пространство МСО. Это разбиение представлено в Таб.V.1.

В модельное пространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в этой версии метода включены ДС с разным числом валентных электронов. В векторе $|\Phi_0\rangle$ валентные оболочки содержат N_{ah} активных дырочных МСО. Полное модельное пространство представляет собой линейную оболочку ДС, которые содержат от нуля до $N_{ah} + N_{ap}$ валентных электронов. На языке квазичастиц мы скажем, что в ДС $|\Phi_0\rangle$, содержащем N_{ah} валентных электронов, мы имеем 0 квазичастиц, или ситуацию нулевой валентности. Удаляя 1 электрон с любой занятой дырочной валентной МСО в $|\Phi_0\rangle$ или сажая 1 электрон на любую активную МСО частиц, мы генерируем одну квазичастицу в системе, или одновалентную проблему.

Таб. V.1. Классификация одночастичных состояний



	неактивные частицы	$\bar{a}, \bar{b}; \underbrace{a, b}$	$\bar{\bar{a}}, \bar{\bar{b}}$	
	активные частицы АКТИВНОЕ ПРОСТРАНСТВО	$\alpha, \beta; \underbrace{a, b}$	$\bar{\bar{a}}, \bar{\bar{b}}$	$\bar{\bar{i}}, \bar{\bar{j}}$
	активные дырки АКТИВНОЕ ПРОСТРАНСТВО	$\mu, \nu; \underbrace{i, j}$	$\bar{\bar{a}}, \bar{\bar{b}}$	$\bar{\bar{i}}, \bar{\bar{j}}$
	неактивные дырки	$\bar{i}, \bar{j}; \underbrace{i, j}$		$\bar{\bar{i}}, \bar{\bar{j}}$

Перемещая 1 электрон с занятой валентной дырочной МСО на МСО активной частицы, мы генерируем двухвалентную проблему (система содержит две квазичастицы: одну дырку и одну частицу).

Аппарат метода *VUMRCC* построен на основе блоховской версии теории эффективных гамильтонианов с использованием *промежуточной нормировки* волнового оператора $\hat{\Omega}$, который задан в форме

$$\hat{\Omega} = \left\{ \exp \hat{S} \right\} \hat{P}_0 \quad (\text{V.73})$$

(см. (V.51)), где \hat{P}_0 – проектор на модельное пространство,

$$\hat{S} = \hat{S}_1 + \dots + \hat{S}_n, \quad (\text{V.74})$$

$$\hat{S}_m = \frac{1}{(m!)^2} \cdot \sum_{\substack{\bar{a}, \bar{b}, \dots, \bar{i}, \bar{j} \\ \bar{a}, \bar{b}, \dots, \bar{i}, \bar{j}}} \hat{S}_{\bar{a}, \bar{b}, \dots, \bar{i}, \bar{j}} \left\{ \hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \dots \hat{j} \hat{i} \right\}. \quad (\text{V.75})$$

Суммирование в (V.75) проводится по МСО неактивных частиц и дырок и всем активным МСО, а штрих слева при амплитуде указывает, что исключены возбуждения, переводящие одни ДС из модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в другие ДС из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Напомню, что

оператор \hat{S} (оператор \hat{S} у Линдгрена) – открытый оператор. Важно отметить, что интервалы суммирования для операторов рождения $\left(\hat{a}, \hat{b} \dots \right)$ и уничтожения $\left(\hat{i}, \hat{j} \right)$

перекрываются внутри подсистемы активных МСО и поэтому возможны ненулевые свёртки между операторами, входящими в \hat{S}_m .

Суммирование в (V.75) проводится по МСО неактивных частиц и дырок и всем активным МСО, а штрих слева при амплитуде указывает, что исключены возбуждения, переводящие одни ДС из модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в другие ДС из $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Напомню, что

оператор \hat{S} (оператор \hat{S} у Линдгрена) – открытый оператор. Важно отметить, что интервалы суммирования для операторов рождения $\left(\hat{a}, \hat{b} \dots \right)$ и уничтожения $\left(\hat{i}, \hat{j} \right)$

перекрываются внутри подсистемы активных МСО и поэтому возможны ненулевые свёртки между операторами, входящими в \hat{S}_m .

Чтобы исключить их, используется нормально-упорядоченная форма (V.73) оператора $\hat{\Omega}$, предложенная Линдгреном. Она была рассмотрена выше.

Проекционный оператор \hat{P}_0 разлагается в сумму проекционных операторов на подпространства (секторы), которые растягиваются ДС, содержащими определённое число квазичастиц активных МСО:

$$\hat{P}_0 = \hat{P}^{(0)} + \hat{P}^{(1)} + \hat{P}^{(2)} + \dots \quad (\text{V.76})$$

Сектор с n квазичастицами активных МСО можно разбить на секторы, базисные ДС которых содержат k МСО *активных* частиц и l МСО *активных* дырок ($k+l = n$):

$$\hat{P}^{(0)} = \hat{P}^{(0,0)}, \hat{P}^{(1)} = \hat{P}^{(1,0)} + \hat{P}^{(0,1)}, \hat{P}^{(2)} = \hat{P}^{(2,0)} + \hat{P}^{(0,2)} + \hat{P}^{(1,1)}, \dots \quad (\text{V.77})$$

Таким образом, проектор \hat{P}_0 на всё модельное пространство может быть записан как

$$\hat{P}_0 = \sum_{k=0}^{N_{ap}} \sum_{l=0}^{N_{ah}} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (\text{V.78})$$

Выпишем явные выражения проекционных операторов $\hat{P}^{(0,0)}$, $\hat{P}^{(1,0)}$, $\hat{P}^{(0,1)}$, $\hat{P}^{(1,1)}$:

$$\begin{aligned}
P^{(0,0)} &= |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|, \quad \hat{P}^{(1,0)} = \sum_{\alpha} \hat{\alpha}^{\dagger} |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \hat{\alpha} = \sum_{\alpha} |\Phi^{\alpha}\rangle\langle\Phi^{\alpha}|, \quad \hat{P}^{(0,1)} = \\
&= \sum_{\mu} \hat{\mu} |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \hat{\mu}^{\dagger} = \sum_{\mu} |\Phi_{\mu}\rangle\langle\Phi_{\mu}|, \quad \hat{P}^{(1,1)} = \sum_{\alpha,\mu} \hat{\alpha}^{\dagger} \hat{\mu} |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| \hat{\mu}^{\dagger} \hat{\alpha} = \sum_{\alpha,\mu} |\Phi_{\mu}^{\alpha}\rangle\langle\Phi_{\mu}^{\alpha}|
\end{aligned} \tag{V.79}$$

Определим проектор $\hat{Q}^{(k,l)}$ на ортогональное дополнение $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}\right)^{\perp}$ для каждого сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$:

$$\hat{Q}^{(k,l)} = \hat{1} - \hat{P}^{(k,l)}. \tag{V.80}$$

Оператор $\hat{Q}^{(k,l)}$ проецирует на пространство $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}\right)^{\perp}$ с тем же числом электронов, что и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$. Это пространство содержит секторы пространства $\mathcal{H}(N)$, отличные от сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$, на который проецирует $\hat{P}^{(k,l)}$.

Оператор $\hat{Q}^{(k,l)}$ проецирует на пространство $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}\right)^{\perp}$ с тем же числом электронов, что и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$. Это пространство содержит секторы пространства $\mathcal{H}(N)$, отличные от сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$, на который проецирует $\hat{P}^{(k,l)}$.

Разбиению модельного пространства в сумму подпространств (секторов), растягиваемых ДС, в состав которых входит заданное число активных частиц и дырок, соответствует разбиение (V.81) оператора \hat{S} ,

$$\hat{S} = \hat{S}^{(0,0)} + \hat{S}^{(1,0)} + \hat{S}^{(0,1)} + \hat{S}^{(1,1)} + \dots + \hat{S}^{(N_{ap}, N_{ah})}, \tag{V.81}$$

где, по определению, оператор $\hat{S}^{(i,j)}$ содержит i операторов уничтожения активных частиц и j операторов уничтожения активных дырок. Речь идёт о квазичастицах!

Из определения этих операторов следует, что

$$\hat{S}^{(m,n)} \hat{P}^{(i,j)} = 0, \text{ если } m > i \text{ или } n > j. \tag{V.82}$$

Компоненты оператора \hat{S} в разложении (V.81) действуют на ДС модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. При действии на ДС $|\Phi_{\rho}^{(i,j)}\rangle$, принадлежащий сектору модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(i,j)}$, на который проецирует оператор $\hat{P}^{(i,j)}$, оператор \hat{S} продуцирует линейную комбинацию ДС $|\Phi_I^{*(i,j)}\rangle$, которые принадлежат пространству $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(i,j)}\right)^{\perp}$, на которое проецирует оператор $\hat{Q}^{(i,j)}$. В эту линейную комбинацию вносят вклад компоненты вектора $\hat{S}^{(k,l)} |\Phi_{\rho}^{(i,j)}\rangle$ при $k \leq i, l \leq j$. Коэффициенты $\langle\Phi_I^{*(i,j)} | \hat{S}^{(k,l)} | \Phi_{\rho}^{(i,j)}\rangle$ перед этими ДС, продуцируемые оператором $\hat{S}^{(k,l)}$, равны соответствующим его амплитудам.

Приведём в качестве примера секторальную структуру оператора \hat{S}_2 :

$$\hat{S}_2 = \frac{1}{4} \cdot \sum_{\bar{a}, \bar{b}, \bar{i}, \bar{j}} \gamma_{\bar{a}\bar{b}} \gamma_{\bar{i}\bar{j}} \cdot \left\{ \hat{a}^{\dagger} \hat{b}^{\dagger} \hat{j} \hat{i} \right\} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{4} \cdot \sum_{a,b,i,j} s_{ij}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,\alpha,j} s_{\alpha j}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\alpha}\} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu,b,i,j} s_{ij}^{\mu b} \cdot \{\hat{\mu}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\} + \\
&+ \sum_{\mu,\alpha,b,j} s_{\alpha j}^{\mu b} \cdot \{\hat{\mu}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\alpha}\} \dots = \hat{S}_2^{(0,0)} + \hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(0,1)} + \hat{S}_2^{(1,1)} + \dots
\end{aligned} \tag{V.83}$$

В (V.83) явно не выписаны слагаемые для секторов $(2,0), (0,2), (2,1), (1,2), (2,2)$.

V.15. Объясните, почему в первых трёх суммах правой части (V.83) нет штриха при знаке суммирования, а в четвёртой сумме он введён. Как получены величины коэффициентов при четырёх суммах в правой части (V.83)?

Отметим, что оператор $\hat{S}^{(0,0)}$ имеет тот же вид, что кластерный оператор \hat{T} в методе SRCC.

Будем ниже заменять обозначение $\hat{S}^{(0,0)}$ на \hat{T} .

Определим также частичные суммы

$$\hat{S}^{(k,l)} = \sum_{i=0}^k \sum_{j=0}^l \hat{S}^{(i,j)}, \quad (k \leq N_{ap}, l \leq N_{ah}). \tag{V.84}$$

Приведём в качестве примера алгебраические выражения операторов \hat{S}_1 и \hat{S}_2 в секторах

$(0,0), (1,0), (0,1)$ и $(1,1)$ модельного пространства: $\hat{S}_1^{(0,0)} = \hat{T}_1 = \sum_{a,i} s_i^a \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{i}\}$; $\hat{S}_2^{(0,0)} = \hat{T}_2 =$

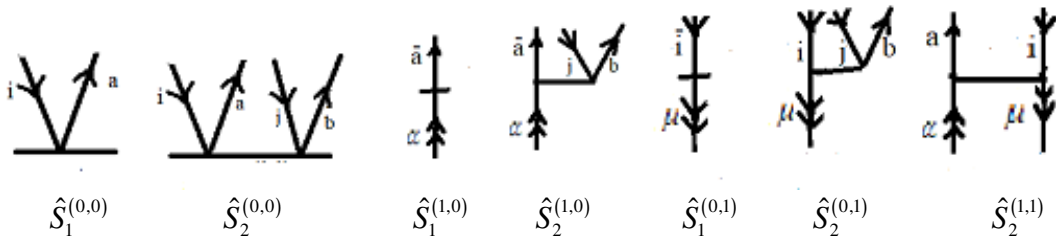
$$= \frac{1}{4} \cdot \sum_{a,b,i,j} s_{ij}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\}; \hat{S}_1^{(1,0)} = \sum_{\bar{a},\alpha} s_{\alpha}^{\bar{a}} \cdot \{\hat{\bar{a}}^\dagger \hat{\alpha}\}; \hat{S}_2^{(1,0)} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,\alpha,j} s_{\alpha j}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\alpha}\};$$

$$\hat{S}_1^{(0,1)} = \sum_{\mu,\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\mu} \cdot \{\hat{\mu}^\dagger \hat{\bar{i}}\}; \hat{S}_2^{(0,1)} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{\mu,b,i,j} s_{ij}^{\mu b} \cdot \{\hat{\mu}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\}; \tag{V.85}$$

$$\hat{S}_2^{(1,1)} = \sum_{a,\mu,\alpha,i} s_{\alpha i}^{a\mu} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{\mu}^\dagger \hat{i} \hat{\alpha}\}$$

V.16. Объясните, почему штрих при знаке суммирования фигурирует только для оператора $\hat{S}_2^{(1,1)}$. Какие слагаемые исключены из суммирования для этого оператора?

Ниже изображены диаграммы Брандова для операторов, аналитические выражения которых представлены в (V.85).



Отметим, что амплитуды операторов для «старших по валентности» секторов модельного пространства недоопределены подсистемами уравнений, составленных для этих секторов (эти уравнения будут приведены ниже), так как число уравнений в этих подсистемах меньше числа фигурирующих в них неизвестных амплитуд. Рассмотрим в качестве примера действие оператора \hat{S} в секторе $(1,1)$. В соответствии с (V.81) и (V.84)

мы редуцируем здесь оператор \hat{S} к его сегменту $\hat{S}^{(1,1)}$, который имеет следующую структуру:

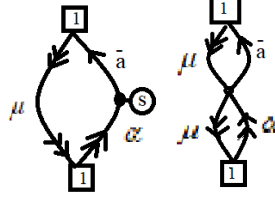
$$\hat{S}^{(1,1)} = \hat{S}^{(0,0)} + \hat{S}^{(1,0)} + \hat{S}^{(0,1)} + \hat{S}^{(1,1)}. \tag{V.86}$$

Выписывая ненулевые проекции вектора $\hat{S}^{(1,1)} |\Phi_\mu^\alpha\rangle$ на линейную оболочку базисных ДС $\{|\Phi_\mu^{\bar{a}}\rangle\}$ ортогонального дополнения к модельному пространству:

$$\langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \hat{S}^{(1,1)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle = \langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | (\hat{S}^{(1,0)} + \hat{S}^{(1,1)}) | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle =, \quad (V.87)$$

$$= \langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \left(\sum_{\bar{b}, \beta} s_{\beta}^{\bar{b}} \cdot \{ \hat{b}^{\dagger} \hat{\beta} \} + \sum_{b, \beta, \nu} s_{\beta \nu}^{b \nu} \cdot \{ \hat{b}^{\dagger} \hat{\nu}^{\dagger} \hat{\nu} \hat{\beta} \} \right) | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle = s_{\alpha}^{\bar{\alpha}} + s_{\alpha \mu}^{\bar{\alpha}}, - \quad (V.88)$$

мы получаем не отдельную амплитуду, как в методе *SRCC*, а сумму двух амплитуд. Ниже представлены диаграммы Гугенгольца для них.



Но амплитуду $s_{\alpha}^{\bar{\alpha}}$ можно определить, решая уравнения для сектора низшей валентности, $(1, 0)$, как видно из выражения проекции вектора $\hat{S}^{(1,1)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle$ на базисные ДС $| \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} \rangle$ ортогонального дополнения к модельному пространству:

$$\langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \hat{S}^{(1,1)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle = \langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \hat{S}^{(1,0)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle = \langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \sum_{\bar{b}, \beta} s_{\beta}^{\bar{b}} \cdot \{ \hat{b}^{\dagger} \hat{\beta} \} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle = s_{\alpha}^{\bar{\alpha}}. \quad (V.89)$$

В силу условия (V.82), операторы $\hat{S}^{(1,1)}$ не продуцируют ненулевые векторы при действии на базисные ДС $| \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle$ сектора $(1, 0)$ модельного пространства. Таким образом, решив уравнения метода *VUMRCC* на амплитуды в секторах $(1, 0)$ и $(0, 1)$ модельного пространства, мы получим, соответственно, амплитуды $s_{\alpha}^{\bar{\alpha}}$ и s_i^{μ} .

V.17. Получите выражения для матричных элементов $\langle \Phi_{\mu}^{\alpha} | \hat{S}^{(1,1)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle$ и $\langle \Phi_{\mu}^{\bar{\alpha}} | \hat{S}^{(1,1)} | \Phi_{\mu}^{\alpha} \rangle$ и покажите, как амплитуды $s_{\alpha i}^{\alpha \mu}$, фигурирующие в уравнениях для амплитуд в секторе $(1, 1)$, могут быть определены с использованием амплитуд s_i^{μ} , величины которых определены при решении уравнений для амплитуд в секторе $(0, 1)$.

Обобщением этого результата служит правило, согласно которому для того, чтобы получить решения уравнений на амплитуды волнового оператора в секторе (m, n) модельного пространства надо предварительно найти решения уравнений для амплитуд во всех секторах (i, j) модельного пространства $(i = 0, \dots, m)$ и $(j = 0, \dots, n)$. Это правило называется *условием внедрения подсистем*.

Подставив разложение (V.78) оператора \hat{P}_0 в выражение (V.73) волнового оператора и учтя сформулированные выше выводы о последовательности операций, ведущих к определению амплитуд слагаемых в разложении (V.81) оператора \hat{S} , приходим к выводу о том, что обобщённое уравнение Блоха (уравнение $\hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{H}^{eff} \hat{P}_0$ (V.13)) должно быть записано в методе *VUMRCC* по отдельности для каждого сектора. Решать эти уравнения надо последовательно для секторов модельного пространства в соответствии с ростом их валентности. Указанному разбиению обобщённого уравнения Блоха соответствует разбиение эффективного гамильтониана:

$$\hat{P}_0 \hat{H}^{eff} \hat{P}_0 = \hat{P}^{(0,0)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(0,0)} + \hat{P}^{(0,1)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(0,1)} + \hat{P}^{(1,0)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(1,0)} + \hat{P}^{(1,1)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(1,1)} + \dots \quad (V.90)$$

Первое слагаемое в правой части (V.90) соответствует пространству, растягиваемому вектором физического вакуума $| \Phi_0 \rangle$. Оно имеет такую же структуру, как в методе *SRCC*, и его можно записать следующим образом:

$$\hat{P}^{(0,0)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(0,0)} = \hat{P}^{(0,0)} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{P}^{(0,0)} = \hat{P}^{(0,0)} e^{\hat{T}} e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{P}^{(0,0)} = \hat{P}^{(0,0)} \hat{H} P^{(0,0)}, \quad (V.91)$$

где $\hat{H} = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T})$. Здесь мы использовали следующее свойство оператора \hat{T} : $\hat{T}^\dagger |\Phi_0\rangle = 0$.

Каждому слагаемому в (V.90) соответствуют целевые волновые функции $\{\Psi^{(i,j)}\}$, решения метода полного КВ, специфичной структуры: в их разложении по ДС доминируют ДС того подпространства (сектора) модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(i,j)}$, проекторы на которое «окружают» оператор \hat{H}^{eff} . Первому слагаемому в (V.90) соответствует оператор \hat{H}^{eff} метода *SRCC*. Решения уравнения Блоха для сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(0,0)}$ модельного пространства аппроксимируют энергию и волновую функцию основного электронного состояния. Решив эти уравнения, в соответствии со сформулированным выше *условием внедрения подсистем*, приступаем к решению уравнения Блоха для секторов $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(i,j)}$ более высокой валентности. Второе слагаемое в (V.90) соответствует задаче аппроксимации энергий и волновых функций катиона, или аппроксимации потенциалов ионизации. Третье слагаемое соответствует задаче аппроксимации энергий и волновых функций аниона, или аппроксимации величин сродства к электрону. Четвёртое слагаемое соответствует задаче аппроксимации энергий и волновых функций возбуждённых состояний системы с исходным числом электронов, в волновых функциях которых доминируют ДС из сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ модельного пространства.

Запишем теперь общее уравнение метода *VUMRCC* для сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$ модельного пространства:

$$\hat{H} \left\{ \exp\left(\hat{S}^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} = \left\{ \exp\left(\hat{S}^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (V.92)$$

Удобно выделить из оператора $\hat{S}^{(k,l)}$ оператор $\hat{S}^{(0,0)} = \hat{T}$:

$$\hat{S}^{(k,l)} = \hat{S}'^{(k,l)} + \hat{S}^{(0,0)} = \hat{S}'^{(k,l)} + \hat{T}. \quad (V.93)$$

Внеся выражение (V.93) в (V.92) и умножив его слева на оператор $\exp(-\hat{T})$, получим

$$\hat{H} \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} = \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (V.94)$$

Окончательный вид *система уравнений на амплитуды* волнового оператора приобретает при проецировании уравнения (V.94) на базисные ДС из ортогонального дополнения $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}\right)^\perp$ к модельному пространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(k,l)}$. Это проецирование выполняет проекционный оператор $\hat{Q}^{(k,l)}$:

$$\hat{Q}^{(k,l)} \cdot \hat{H} \cdot \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} = \hat{Q}^{(k,l)} \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)}. \quad (V.95)$$

Оператор $\hat{S}^{(k,l)}$ в (V.92) определён в соответствии с разбиением (V.84): он содержит компоненты, соответствующие секторам модельного пространства с низшей валентностью.

Выражение для оператора $\hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)}$

$$\hat{P}^{(k,l)} \hat{H}^{eff} \hat{P}^{(k,l)} = \hat{P}^{(k,l)} \hat{H} \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} P^{(k,l)} \quad (V.96)$$

получим, подействовав на левую и правую части уравнения (V.94) оператором $\hat{P}^{(k,l)}$ и учтя равенство

$$\hat{P}^{(k,l)} \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{P}^{(k,l)} = \hat{P}^{(k,l)}. \quad (V.97)$$

Равенство (V.97) справедливо ввиду того, что оператор $\hat{S}'^{(k,l)}$ – открытый оператор: $\hat{P}^{(k,l)} \hat{S}'^{(k,l)} \hat{P}^{(k,l)} = 0$. Ведь каждое слагаемое в операторе $\hat{S}'^{(k,l)}$ в соответствии с (V.97) изменяет число активных квазичастиц в ДС из того сектора модельного пространства, на который он действует.

Уравнения (V.95) на амплитуды волнового оператора нелинейны для них, и эти уравнения решают итерационно. Но амплитуды оператора $\hat{S}^{(i,j)}$ входят в первой степени в уравнения для сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(i,j)}$ модельного пространства.

V.18. Показать, что уравнение (V.94) после вычитания из обеих его частей слагаемого, соответствующего скалярной части гамильтониана, нормально упорядоченного по отношению к вектору $|\Phi_0\rangle$, и при использовании теоремы Фридрихса, преобразуется к виду

$$\left\{ \left(\hat{H}_N \left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \right) \right\}_c \hat{P}^{(k,l)} = \left\{ \left(\left\{ \exp\left(\hat{S}'^{(k,l)}\right) \right\} \hat{H}_N^{eff} \right) \right\}_c \hat{P}^{(k,l)}. \quad (V.98)$$

Первоначально большинство приложений рассмотренного метода *VUMRCC*, представленного в работах Бартлета и Мюсиал, было ограничено сектором $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ модельного пространства, а разложение (V.74) оператора \hat{S} – оператором \hat{S}_2 (модель *MRCSSD*). Затем появилась публикация этих авторов, в которой представлена версия метода, в которой полностью учитываются трёхкратные возбуждения в уравнениях для сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$.

В работах Мухерджи и его сотрудников было показано, что при использовании в методе *VUMRCC* полных и квазиполных модельных пространств (модельные пространства секторов $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(0,1)}$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,0)}$ при этом – полные) оператору \hat{H}_N^{eff} соответствуют только связанные диаграммы и что выражения энергий электронных состояний, получаемые при диагонализации матрицы этого оператора, размерно согласованы. Это свойство решений уравнений метода *VUMRCC* можно считать одним из важнейших его достоинств. Авторы метода *VUMRCC* отмечают, что одно из «слабых мест» этого метода, связанное с выбором модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и сформулированное как проблема вторгающихся состояний, состоит во влиянии на результаты метода взаимодействия с теми электронными состояниями, чьи волновые функции принадлежат ортогональному дополнению $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^\perp$ к $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, но энергии которых близки к энергиям состояний, чьи волновые функции принадлежат $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Наличие таких состояний в системе решений метода полного *KB* порождает как проблемы сходимости итерационных процедур при решении систем уравнений метода *VUMRCC*, так и искажения его результатов по отношению к эталонным результатам метода полного *KB* для ряда состояний.

Для решения указанной проблемы Бартлет и Мюсиал совместно с Мейснером и Кухарским предложили использовать метод промежуточного гамильтониана (И),

связанный с введением «буферного» пространства между модельным пространством $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и его ортогональным дополнением $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^\perp$. Для ссылки на эту модификацию используется аббревиатура *IH VUMRCC*.

Всё пространство разбивается при этом на *три* подпространства. *Первое* из них – то модельное пространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ размерности d , которое определено выше для метода *VUMRCC* и которому соответствует проекционный оператор \hat{P}_0 . *Второе* – промежуточное пространство $\mathcal{H}'_{\text{mod}}(N)$ размерности d' , подпространство пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^\perp$, которому соответствует проекционный оператор \hat{P}'_0 . Именно это подпространство порождает эффекты вторгающихся состояний. И *третье* подпространство, $\mathcal{H}_{\text{mod}I}^\perp(N)$, – та часть пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^\perp$, которая служит ортогональным дополнением к подпространству $\mathcal{H}'_{\text{mod}}(N)$. Соответствующий проекционный оператор \hat{Q}_I определён как $\hat{Q}_I = \hat{Q} - \hat{P}'_0$.

Вводимый в аппарат метода *промежуточный гамильтониан* \hat{H}^{int} действует в расширенном модельном пространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}I}(N) = \mathcal{H}_{\text{mod}}(N) \oplus \mathcal{H}'_{\text{mod}}(N)$ размерности $d_I = d + d'$ с проектором $\hat{P}_{0I} = \hat{P}_0 + \hat{P}'_0$, а эффективный гамильтониан \hat{H}^{eff} , как и прежде, определён в модельном пространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Перечисленные проекционные операторы связаны между собой соотношением $\hat{P}_0 + \hat{Q} = \hat{P}_{0I} + \hat{Q}_I = \hat{1}$. Ниже будет рассмотрено введение оператора \hat{H}^{int} для расширенного модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}I}(N)$.

При диагонализации d -мерной матрицы \hat{H}^{eff} мы получаем d собственных значений матрицы гамильтониана метода полного *KB*. Промежуточный гамильтониан \hat{H}^{int} определён так, что в системе его собственных значений, получаемых при диагонализации его d_I -мерной матрицы, d собственных значений совпадают с соответствующими собственными значениями матрицы \hat{H}^{eff} , а остальные $d_I - d$ собственных значений матрицы \hat{H}^{int} могут быть какими угодно. В связи с тем, что на эти собственные значения не наложены ограничения, описываемая процедура может быть использована для того, чтобы защитить основное модельное пространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ от вторгающихся состояний.

В связи с тем, что дополнительные решения проблемы собственных значений матрицы \hat{H}^{int} произвольны, промежуточный гамильтониан и уравнения, определяющие его, могут быть заданы не единственным способом. Авторы метода *IH VUMRCC* используют для этих целей преобразование подобия, предложенное Мейснером.

Авторы определяют оператор \hat{X} ,

$$\hat{X} = \left\{ \exp(\hat{S}') - \hat{1} \right\} \hat{P}_0, \quad \hat{X} = \hat{Q} \hat{X} \hat{P}_0, \quad (\text{V.99})$$

для которого справедливы следующие равенства

$$\hat{X}^2 = 0, \quad \exp(\hat{X}) = \hat{1} + \hat{X}, \quad \exp(-\hat{X}) = \hat{1} - \hat{X}. \quad (\text{V.100})$$

Затем они вводят оператор \hat{H} , полученный преобразованием подобия для оператора $\hat{H} = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T})$:

$$\hat{H} = \exp(-\hat{X}) \hat{H} \exp(\hat{X}) = (\hat{1} - \hat{X}) \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}). \quad (\text{V.101})$$

Система собственных значений оператора \hat{H} , полученного из \hat{H} преобразованием подобия, совпадает с системой собственных значений \hat{H} в $\mathcal{H}(N)$. Использование оператора \hat{H} для генерации результатов метода *IH VUMRCC* сближает его с методом *EOM-CC*.

Привлекательность метода *IH VUMRCC* как модификации метода *VUMRCC*, как мы увидим, связана со снижением опасности влияния «вторгающихся состояний» и с упрощением процедуры генерации амплитуд кластерного оператора, которые нужно получить для решения проблемы собственных значений \hat{H} .

Оператор \hat{H} должен удовлетворять уравнению

$$\hat{Q} \hat{H} \hat{P}_0 = \hat{Q} (\hat{1} - \hat{X}) \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}) \hat{P}_0 = 0 \quad (\text{V.102})$$

в последовательных секторах модельного пространства с возрастающей валентностью в соответствии с определённым выше *условием внедрения подсистем*. Покажем, что уравнение (V.102) эквивалентно обобщённому уравнению Блоха, записанному выше. Запишем уравнение (V.102) в следующем виде

$$\hat{Q} \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}) \hat{P}_0 - \hat{Q} \hat{X} \hat{P}_0 \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}) \hat{P}_0 = 0 \quad (\text{V.103})$$

и, вспомнив, что

$$\hat{P}_0 \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}) \hat{P}_0 = \hat{H}^{eff}, \quad (\text{V.104})$$

перепишем (V.102) как

$$\hat{Q} \hat{H} (\hat{1} + \hat{X}) \hat{P}_0 - \hat{Q} \hat{X} \hat{P}_0 \hat{H}^{eff} \hat{P}_0 = 0. \quad (\text{V.105})$$

Уравнение (V.105) эквивалентно блоховскому уравнению на амплитуды (V.95).

Уравнение (V.102) – квадратичное по отношению к \hat{X} и поэтому может иметь не единственное решение. Кроме того, при получении его решений возникает проблема вторгающихся состояний. Чтобы преодолеть эти трудности, разобьём задачу выполнения преобразования подобия (V.101) на два последовательных преобразования следующим образом:

$$\hat{H} = \exp(-\hat{Z}) \exp(-\hat{Y}) \hat{H} \exp(\hat{Z}) \exp(\hat{Y}) = (\hat{1} - \hat{Z})(\hat{1} - \hat{Y}) \hat{H} (\hat{1} + \hat{Z})(\hat{1} + \hat{Y}), \quad (\text{V.106})$$

где

$$\hat{X} = \hat{Y} + \hat{Z}, \quad (\text{V.107})$$

$$\hat{Y} = \hat{Q}_l \cdot \hat{X} = \hat{Q}_l \hat{Y} \hat{P}_0, \quad \hat{Z} = \hat{P}'_0 \hat{X} = \hat{P}'_0 \hat{Z} \hat{P}_0, \quad (\text{V.108})$$

$$(\hat{1} + \hat{X}) = (\hat{1} + \hat{Y})(\hat{1} + \hat{Z}), \quad (\hat{1} - \hat{X}) = (\hat{1} - \hat{Y})(\hat{1} - \hat{Z}). \quad (\text{V.109})$$

Равенства (V.109) выполняются, потому что $\hat{Y} \hat{Z} = \hat{Z} \hat{Y} = \hat{0}$.

В SD версии метода *IH VUMRCC* пространство $\mathcal{H}'_{\text{mod}}(N)$ для сектора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ модельного пространства растягивается ДС, продуцируемыми *однократными* возбуждениями в векторе физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ с участием *неактивных МСО*, а ДС, продуцируемые *двукратными возбуждениями*, входят в базисную систему векторов состояний пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}l}(N)$. Сектор $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ представляет собой линейную оболочку ДС или КФС, получаемых из $|\Phi_0\rangle$ замещением одной дырочной МСО на МСО активной частицы. Базисные векторы $\mathcal{H}'_{\text{mod}}(N)$ получаются способами замещения в $|\Phi_{\mu}^{\alpha}\rangle$

МСО, порождающими однократные замещения в $|\Phi_0\rangle$, которых не было в базисе $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$. Они перечислены ниже в (V.110). Покажем, как это делается.

Рассмотрим действие операторов, входящих в состав оператора $\hat{S}^{(1,1)}$, на базисные ДС $|\Phi_\mu^\alpha\rangle$ в секторе $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ модельного пространства. Выделим среди них операторы, продуцирующие при действии на векторы $|\Phi_\mu^\alpha\rangle$ ДС, соответствующие однократным замещениям состояний дырок на состояния частиц в векторе физического вакуума $|\Phi_0\rangle$.

V.19. Это операторы $\hat{S}_1^{(1,0)}$, $\hat{S}_1^{(0,1)}$, $\hat{S}_1^{(1,0)} \cdot \hat{S}_1^{(0,1)}$ и $\hat{S}_2^{(1,1)}$:

$$\begin{aligned}\hat{S}_1^{(1,0)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \sum_{\bar{a},\beta} s_{\beta}^{\bar{a}} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{\beta}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \sum_{\bar{a}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \cdot |\Phi_{\bar{a}}^\alpha\rangle; \\ \hat{S}_1^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \sum_{\bar{v},\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\bar{v}} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \sum_{\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\mu} \cdot |\Phi_{\bar{i}}^\alpha\rangle; \\ \hat{S}_1^{(1,0)}\hat{S}_1^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \sum_{\bar{a},\beta} s_{\beta}^{\bar{a}} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{\beta}\} \sum_{\bar{v},\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\bar{v}} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \sum_{\bar{a},\bar{i}} s_{\alpha}^{\bar{a}} \cdot s_{\bar{i}}^{\mu} \cdot |\Phi_{\bar{i}}^{\bar{a}}\rangle; \\ \hat{S}_2^{(1,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \sum_{a,v,\beta,i} s_{\beta i}^{av} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{v}^\dagger \hat{i} \hat{\beta}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \sum_{a,i} s_{\alpha i}^{a\mu} \cdot |\Phi_i^a\rangle.\end{aligned}\tag{V.110}$$

Используя (V.99) и (V.107), определим на этой основе оператор \hat{Z} как

$$\hat{Z} = \{\hat{S}_1^{(1,0)} + \hat{S}_1^{(0,1)} + \hat{S}_1^{(1,0)}\hat{S}_1^{(0,1)} + \hat{S}_2^{(1,1)}\} \hat{P}^{(1,1)}.\tag{V.111}$$

Рассмотрим теперь операторы, входящие в состав оператора $\hat{S}^{(1,1)}$, которые при действии на векторы $|\Phi_\mu^\alpha\rangle$ продуцируют ДС, соответствующие двукратным замещениям состояний дырок на состояния частиц в векторе физического вакуума $|\Phi_0\rangle$.

V.20. Это операторы $\hat{S}_2^{(1,0)}$, $\hat{S}_2^{(0,1)}$, $\hat{S}_1^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)}$, $\hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_1^{(0,1)}$ и $\hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)}$:

$$\begin{aligned}\hat{S}_2^{(1,0)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,\beta,j} s_{\beta j}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\beta}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \frac{1}{2} \cdot \sum_{b,j} s_{\alpha j}^{ab} \cdot |\Phi_{\mu j}^{ab}\rangle; \quad \hat{S}_2^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{v,b,i,j} s_{ij}^{vb} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,b} s_{ij}^{\mu b} \cdot |\Phi_{ij}^{ab}\rangle; \quad \hat{S}_1^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{\bar{a},\beta} s_{\beta}^{\bar{a}} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{\beta}\} \cdot \sum_{v,b,i,j} s_{ij}^{vb} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,\bar{a},b} s_{\alpha}^{\bar{a}} \cdot s_{ij}^{\mu b} \cdot |\Phi_{ji}^{\bar{a}b}\rangle; \\ \hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_1^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,\beta,j} s_{\beta j}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\beta}\} \sum_{\bar{v},\bar{i}} s_{\bar{i}}^{\bar{v}} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,\bar{i},j} s_{\alpha j}^{ab} \cdot s_{\bar{i}}^{\mu} \cdot |\Phi_{\bar{i}j}^{ab}\rangle; \quad \hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)}|\Phi_\mu^\alpha\rangle = \\ &= \frac{1}{4} \cdot \sum_{a,b,\beta,j} s_{\beta j}^{ab} \cdot \{\hat{a}^\dagger \hat{b}^\dagger \hat{j} \hat{\beta}\} \sum_{v,\gamma,i} s_{i\gamma}^{v\gamma} \cdot \{\hat{v}^\dagger \hat{\gamma}^\dagger \hat{i}\} |\Phi_\mu^\alpha\rangle = \frac{1}{2} \cdot \sum_{a,b,i,j,\gamma} s_{\alpha j}^{ab} \cdot s_{i\gamma}^{\mu\gamma} \cdot |\Phi_{ij}^{ab}\rangle.\end{aligned}\tag{V.112}$$

На основе выражений (V.112) определим оператор \hat{Y} как

$$\hat{Y} = \{\hat{S}_2^{(1,0)} + \hat{S}_2^{(0,1)} + \hat{S}_1^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)} + \hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_1^{(0,1)} + \hat{S}_2^{(1,0)}\hat{S}_2^{(0,1)}\} \hat{P}^{(1,1)}.\tag{V.113}$$

Расчёт методом *IH VUMRCC* начинается с расчёта методом *SRCC* в секторе $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(0,0)}$ и построения оператора \hat{H} . Затем выполняются расчёты в секторах $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(0,1)}$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,0)}$ методом *VUMRCC*. В этих расчётах определяются амплитуды операторов, входящих в оператор \hat{Y} (V.113).

Если мы хотим рассчитать энергии состояний, диагонализуя матрицу оператора \hat{H} в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}I}(N))^{(1,1)}$, но не соответствующие им волновые функции, нам нет необходимости рассчитывать амплитуды оператора \hat{Z} , потому что операторы $\hat{P}_{0I}(\hat{1}-\hat{X})\hat{H}(\hat{1}+\hat{X})\hat{P}_{0I}$ и $\hat{P}_{0I}(\hat{1}-\hat{Y})\hat{H}(\hat{1}+\hat{Y})\hat{P}_{0I}$ связаны преобразованием подобия с помощью оператора $\exp(\hat{Z})$, как это видно из (V.106), и поэтому имеют одни и те же собственные значения. Поэтому нам не надо вычислять амплитуды оператора $\hat{S}_2^{(1,1)}$, последнего слагаемого в (V.110). И нет необходимости выполнять расчёт амплитуд кластерного оператора в секторе $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$. Следующий шаг в расчётной процедуре связан с диагонализацией промежуточного гамильтониана

$$\hat{P}_{0I}^{(1,1)}\hat{H}^{\text{int}}\hat{P}_{0I}^{(1,1)} = \hat{P}_{0I}^{(1,1)}(\hat{1}-\hat{Y})\hat{H}(\hat{1}+\hat{Y})\hat{P}_{0I}^{(1,1)} = \hat{P}_{0I}^{(1,1)}\hat{H}(\hat{1}+\hat{Y})\hat{P}_{0I}^{(1,1)}, \quad (\text{V.114})$$

которая, с другой стороны, аналогична задаче диагонализации эффективного гамильтониана (V.104) в секторе $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$ модельного пространства.

V.21. Оператор $(\hat{1}+\hat{Y})\hat{P}_{0I}^{(1,1)}$ в (V.114) равен оператору $(\hat{1}+\hat{X})\hat{P}_{0I}^{(1,1)}$, потому что оператор $\hat{Z}\hat{P}_{0I} = \hat{P}'_0\hat{X}\hat{P}_{0I}$ не выводит вектор, принадлежащий подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}I}(N)$, на который он действует, за пределы этого подпространства. Таким образом, оператор в правой части (V.114) получается из оператора (V.104) при замене проектора \hat{P}_0 на проектор $\hat{P}_{0I}^{(1,1)}$. При диагонализации матрицы $\hat{P}_{0I}^{(1,1)}\hat{H}^{\text{int}}\hat{P}_{0I}^{(1,1)}$ мы получаем $d + d'$ собственных значений. d нижних собственных значений в этой системе соответствуют скорректированной системе результатов, полученных в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(1,1)}$, а d' дополнительных собственных значений, продуцируемых буферным пространством $(\mathcal{H}'_{\text{mod}}(N))^{(1,1)}$, отбрасываются. Таким образом авторы метода предлагают избегать эффектов вторгающихся состояний.

Матричные элементы \hat{H}^{int} содержат компоненты, которым соответствуют несвязанные диаграммы, но собственные значения этой матрицы размерно согласованы, так как слагаемые, которым соответствуют несвязанные диаграммы, взаимно уничтожаются в процедуре диагонализации матрицы \hat{H}^{int} .

Мюсиал и Бартлет создали SDT версию метода *IH VUMRCC*, в которой полностью учитываются вклады трёхкратных возбуждений.

Метод *IH VUMRCC* был использован для расчёта энергий вертикальных переходов в молекулах N_2 , CO , H_2O , этилена и транс-бутадиена и продемонстрировал высокую точность оценок. Отметим, вместе с тем, что этот метод не может претендовать на СТА энергий электронных состояний в широких интервалах параметров ядерной геометрии, ибо он построен на основе SR-стратегии при генерации базиса MCO, при выборе версии (V.48) уравнений Блоха (V.44), соответствующей теории возмущений для

невырожденного уровня, и использует в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)^{(0,0)}$ систему кластерных амплитуд, получаемых методом SRCC.

V.3. Литература

1. Герцберг Г. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. – Издательство «Мир», Москва, 1969.
2. Собельман И.И. *Введение в теорию атомных спектров*. – Государственное издательство физико-математической литературы, Москва, 1963.
3. Банкер Ф., Йенсен П. *Симметрия молекул и спектроскопия*. – Издательство «Мир», Издательство «Научный мир», Москва 2004.
4. Эпштейн С.Т. *Вариационный метод в квантовой химии*. – Издательство Мир, Москва, 1977.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. *Квантовая механика молекул и квантовая химия*. – Издательство МГУ, Москва 1991.
6. Уилсон С. *Электронные корреляции в молекулах*. – Мир, Москва, 1987.
7. Atkins P., Friedman R. *Molecular Quantum Mechanics. Forth Edition*. – Oxford University Press, 2005.
8. McWeeny R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. – New York, Academic Press, 2001.
9. Helgaker T., Jorgensen P., Olsen J. *Molecular Electronic-Structure Theory*. – John Wiley and Sons Ltd, England, 2000.
10. Szabo A., Ostlund N.S. *Modern Quantum Chemistry*. – Dover Publications, Mineola, New York, 1996.
11. Зайцевский А.В. *Методы теории многочастичных систем в квантовой химии. Методическое пособие* – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, 1993.
12. Shavitt I., Bartlett R. J. *Many-Body Methods in Chemistry and Physics. MBPT and Coupled-Cluster Theory*. – Cambridge University Press, Cambridge, 2009.
13. Nooijen M. *The Coupled Cluster Green's Function. A perturbative diagrammatic view on many-electron theory*. – Offsetdrukkerij Haveka B.V., Alblasterdam, 1992.
14. *Recent Progress in Coupled Cluster Methods. Theory and Applications. Edited by P. Cársky, J. Heyrovský, J. Paldus, J. Pittner* Springer Science+Business Media B.V. 2010.
15. Lucas Lang *Development of New Multistate Multireference Perturbation Theory Methods and Their Application*. Dissertation. Würzburg Dezember 2019.

