

Химический факультет Московского государственного университета

им. М.В Ломоносова

Кафедра физической химии

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Часть II

РАСШИРЕНИЕ АСПЕКТОВ И МЕТОДОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ
ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ В
ПОСЛЕДНИЕ ДЕСЯТИЛЕТИЯ

В.Ф. Хрустов

Публикуется в соответствии с решением методической комиссии кафедры физической
химии от 23 ноября 2022г.

Содержание

Список сокращений и обозначений	5
Предварительные замечания и рекомендации	6
Введение. Системный переход от SR- к MR-стратегии в квантовой химии малых молекул	7
I. Версии теории возмущений в SR- и MR-стратегиях	8
I.1. SR-версии теории возмущений (<i>TB</i>) Релея-Шрёдингера и Мёллера-Плессе	8
I.2. Использование аппарата теории эффективного гамильтониана в MR-версиях <i>TB</i>	10
I.3. MR-версии <i>TB</i> , использующие в нулевом порядке волновые функции метода <i>МКССП</i>	12
I.3.1. Метод <i>CASPT2</i> К. Андерссон и Дж. Финли	13
I.3.2. <i>MS-MRMP</i> версия <i>TB</i> второго порядка Ж. Франца	18
I.3.3. Версии С. Анджели <i>MR-TB</i> второго порядка: методы <i>NEVPT2</i> и <i>QD-NEVPT2</i>	21
I.3.4. Версия Х. Накано <i>MR-TB</i> второго порядка: метод <i>MCQDPT</i>	25
I.3.5. Модификация метода <i>MCQDPT</i> в методе <i>XMCQDPT</i> А. Грановского	29
I.4. Литература	34
II. Выход за рамки приближения Борна-Оппенгеймера в окрестности конического пересечения гиперповерхностей энергии электронных состояний	34
II.1. Необходимость и проблематика перехода в указанной области от адиабатических к диабатическим волновым функциям электронных состояний	35
II.2. Стратегия диабатизации в многомерном модельном пространстве (ДМП)	40
II.2.1. Использование метода <i>XMCQDPT</i> Грановского в стратегии ДМП	42
II.3. Взаимосвязь состояний ядер и электронов в окрестности конического пересечения гиперповерхностей энергии электронных состояний	47
II.4. Литература	48
III. Методы, построенные на основе SR-версии метода связанных кластеров	49
III.1. MR-версия <i>EOM-CC</i>	49
III.2. Литература	54
IV. Методы теории отклика в квантовой химии	54
IV.1. Эволюция во времени состояния квантово-механической системы	54
IV.2. Вариационный принцип Дж. Френкеля	57
IV.3. Вариационный принцип $\delta W' = 0$	59
IV.4. Основы теории отклика	60
IV.5. Теорема Гельмана-Фейнмана (временная)	61
IV.6. Волновая функция для ВПФ из временной <i>TB</i>	62
IV.7. Дипольный момент и поляризуемость	65
IV.8. Аппарат теории отклика для волновой функции, полученной одноэкспонентным преобразованием стартовой волновой функции	71
IV.9. Спектральные представления свойств отклика	76
IV.10. Свойства отклика в рамках метода полного конфигурационного взаимодействия	82
IV.11. Приближение <i>TDHF</i>	83
IV.12. Свойства отклика для волновой функции, полученной двухэкспонентным	

преобразованием (ДЭП)	84
IV.13. Приложение IV.1. Проблема собственных значений для приближения <i>TDHF</i>	87
IV.14. Литература	88
V. Методы функций Грина	89
V.1. Функции Грина в рамках приближения линейного отклика	89
V.2. Уравнение движения для функции Грина	93
V.3. Приложение V.1. Преобразования Фурье	96
V.4. Приведение выражения пропагатора к форме, удобной для аппроксимации	101
V.5. Приложение V.2. Свойства бинарного произведения и матричных элементов супероператора	109
V.6. Аппроксимация полюсов и вычетов пропагаторов методами <i>TB</i>	109
V.6.1. Полюса и вычеты поляризованного пропагатора (ПП) в нулевом порядке <i>TB</i> для невырожденного уровня энергии (<i>TBHU</i>) исходного состояния	110
V.6.2. Полюса и вычеты ПП в рамках первого порядка <i>TBHU</i>	111
V.6.3. Полюса и вычеты главного ПП в рамках второго порядка <i>TBHU</i>	115
V.7. Переход от SR- к MR-стратегии при аппроксимации полюсов и вычетов пропагаторов	122
V.7.1. Аппроксимация полюсов и вычетов ПП на базе <i>TB</i> для многомерного модельного подпространства (<i>TBMMI</i>)	123
V.7.1.1. Аппроксимация в нулевом порядке <i>TBMMI</i>	129
V.7.1.2. Аппроксимация в рамках первого порядка <i>TBMMI</i> . Метод <i>MRFOPPA</i>	130
V.7.1.3. Аппроксимация в рамках второго порядка <i>TBMMI</i>	137
V.7.2. Явный учёт симметрии электронных состояний	147
V.7.2.1. Явный учёт спиновой симметрии электронных состояний в рамках первого порядка <i>TBMMI</i> в методе <i>STMRFOPPA</i>	148
V.7.2.2. Приложение V.3. Результаты тестовых расчётов энергий электронных и электронно-колебательных состояний методом <i>STMRFOPPA</i>	168
V.7.2.3. Явный учёт спиновой симметрии электронных состояний в методе <i>MCRPA</i>	178
V.7.2.4. Явный учёт пространственной симметрии	181
V.7.2.5. Приложение V.4. Приведение системы МО к стандартному виду	188
V.7.2.6. Этапы схемы расчёта в базисе функций со спиновой и пространственной симметрией электронных состояний двухатомных молекул	189
V.7.2.7. Приложение V.5. Структура выражения ПП и соответствующей ПСЗ в методе <i>SRSTMRFOPPA</i>	197
V.7.3. Аппроксимация полюсов и вычетов электронного пропагатора (ЭП)	210
V.7.3.1. Аппарат аппроксимации в формализме <i>TBHU</i>	210
V.7.3.2. Аппроксимации полюсов и вычетов ЭП в низших порядках <i>TBMMI</i>	215
V.7.3.3. Полюса и вычеты ЭП в нулевом порядке <i>TBMMI</i>	230
V.7.3.4. Полюса и вычеты ЭП в рамках первого порядка <i>TBMMI</i>	238
V.7.3.5. ЭП с трёхчастичной функцией Грина, или трёхчастичный ЭП (ТЭП)	253
V.7.3.6. Полюса и вычеты ТЭП в нулевом порядке <i>TBMMI</i>	255
V.7.3.7. Полюса и вычеты ТЭП в рамках первого порядка <i>TBMMI</i>	259
V.7.3.8. Подход к аппроксимации полюсов ЭП в методе <i>MCSTEP</i>	267
V.8. Метод <i>ADC</i>	268
V.8.1. Развитие метода <i>ADC</i> на основе унитарной версии метода связанных	

кластеров	270
V.8.2. Приложение V.6. Построение полной системы операторов возбуждения, удовлетворяющих условию «vacuum annihilation condition» (VAC)	273
V.8.3. MR-версия метода <i>ADC</i>	275
V.8.4. Литература	276

Список сокращений и обозначений

АО – атомная орбиталь
ВПФ – вариационный принцип Френкеля
ВФ – волновая функция
ДС – детерминант Слэтера
КВ(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)
ПП– поляризационный пропагатор
ПСЗ – проблема СЗ
СЗ – собственное значение
СКИ – ссылка на первую часть спецкурса
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 $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$
ТВНУ– теория возмущений для невырожденного уровня энергии
ТВРШ – теория возмущений Релея-Шрёдингера
ЭК – электронная конфигурация
ЭП– электронный пропагатор
CASPT2 – метод MRPT, созданный К. Андерссон и Дж. Финли
CASSCF – complete active space-версия метода MCSCF
CC – coupled cluster method
EOM-CC – акроним для группы методов: equation of motion – CC
 $\mathcal{H}(N)$ – 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 $\mathcal{H}(N)$
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
SRTBMP – SR-версия ТВ Мёллера-Плессе
STMRFOPPA – spin tensor multireference first order polarization propagator approximation

Предварительные замечания и рекомендации

Текст представленного ниже методического пособия адресован студентам старших курсов и аспирантам первого года кафедры физической химии химического факультета МГУ. Он отображает вторую часть пары спецкурсов, содержащих описание концепций и методов, обеспечивающих квантово-химическое моделирование 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 представлены преобразования методов теории возмущений, теории отклика, связанных кластеров и функций Грина, связанные с переходом от одномерного к многомерным модельным подпространствам в их аппарате. Именно этот переход создал условия для построения сбалансированных по точности аппроксимаций характеристик молекулярных спектров. Материал второй части спецкурса содержит разделы квантовой химии, трудно доступные, а также вовсе не представленные в литературе, что мотивировало подробное отображение их аппарата в тексте. Речь, прежде всего, идёт о методах функций Грина.

Ряд утверждений представлен в тексте методического пособия в виде задач, решение которых читателем необходимо для продвижения в материале. Самостоятельная работа читателя с широким кругом тем, насыщенных разнообразным математическим аппаратом, представляется достаточно трудоёмкой, требующей регулярного обращения к материалу первой части спецкурса, а также к учебной литературе по квантовой механике, квантовой химии и ряду разделов математики: линейной алгебры, теории матриц, теории функций комплексных переменных. Спецкурс построен с расчётом на активное взаимодействие учащегося с материалом и, по возможности, с руководителем или преподавателем. Желательно обсуждение материала спецкурса с компетентным собеседником. Списки необходимых учебников и публикаций представлены в тексте. 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 комплекса идей и инструментов квантовой химии, служащих ресурсом для её развития.

Введение. Системный переход от SR- к MR-стратегии в квантовой химии малых молекул

Этот спецкурс представляет собой продолжение спецкурса «Описание структуры и свойств электронных состояний малых молекул методами квантовой химии», прочитанного весной 2022 года. Дополненная и отредактированная версия этого текста доступна его слушателям. Мы будем обращаться к его материалу и ссылаться на тезисы и формулы этого текста, используя для ссылки на него аббревиатуру СКІ. Замысел нового спецкурса отражён в заголовке этого Введения и описан во Введении к тексту СКІ, которое рекомендуем перечитать. Подходы и методы, представленные в спецкурсе СКІ, мы будем трактовать и использовать в этом спецкурсе как предпосылки и заготовки для построения концепций и техник квантовой химии, ориентированных на сбалансированную по точности аппроксимацию (СТА) волновых функций (ВФ) и свойств представительных подсистем связанных низколежащих электронных состояний малых молекул. Речь идёт об аппроксимации результатов, полученных методом полного конфигурационного взаимодействия (*КВ*) в D -мерном пространстве $\mathcal{H}(N)$, линейной оболочке всех детерминантов Слэтера (ДС) или конфигурационных функций состояний (КФС), построенных в орбитальных базисах, обеспечивающих приемлемое по точности соответствие этих результатов экспериментальным данным.

Большая часть материала спецкурса посвящена описанию основных черт квантово-химических методов аппроксимации решений стационарного и временного уравнения Шрёдингера в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. В русле этого приближения по-прежнему выполняется большая часть квантово-химических исследований свойств молекул. Но в последние десятилетия получены выразительные результаты экспериментальных и теоретических исследований, для проектирования и интерпретации которых приближение Борна-Оппенгеймера неприменимо. Речь идёт о моделировании систем электронно-колебательных состояний молекул в окрестностях конических пересечений поверхностей электронной энергии молекул (при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$), построенных в приближении Борна-Оппенгеймера. «Геометрия» этих пересечений описана в подразделе I.3.1. спецкурса СКІ. Подход к моделированию систем электронно-колебательных состояний молекул при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$, связанный с генерацией адиабатических электронных состояний молекул с помощью MR-стратегии, представлен во второй главе спецкурса.

Отметим, что все преобразования, рассмотренные ниже, выполнены в пространстве $\mathcal{H}(N)$, где каждому оператору \hat{A} соответствует оператор \hat{A} его внешней проекции на пространство $\mathcal{H}(N)$, $\hat{A} = \hat{P}\hat{A}\hat{P}$, с проектором \hat{P} на $\mathcal{H}(N)$. Будем иметь это в виду, но, избегая громоздкости формул, не будем вводить ниже указанное уточнение в описание и изображение операторов. Указанная ориентация исследований породила системную трансформацию SR-стратегии квантово-химических методов, связанной с их построением на основе одномерных модельных подпространств и молекулярных орбиталей (МО) метода *ССП*, в MR-стратегию, в которой аппарат этих методов строится с использованием многомерных модельных подпространств и МО метода *МКССП*. В тексте данного спецкурса эта трансформация отображена в описании аппарата методов теории возмущений (*ТВ*), связанных кластеров, теории отклика и пропагаторных методов. Публикации, описывающие её, занимают престижно доминирующие позиции в периодике и монографиях, посвящённых методологии и приложениям квантовой химии малых молекул.

В первой главе спецкурса представлена панорама методов *ТВ*, построенных на основе SR- и MR-стратегий.

I. Версии теории возмущений в SR- и MR-стратегиях

I.1. SR-версии теории возмущений Релея-Шрёдингера и Мёллера-Плессе

Во всех версиях *TB* [1 ÷ 5] выполняется разбиение электронного гамильтониана \hat{H} на оператор «невозмущённого» гамильтониана \hat{H}_0 и оператор возмущения \hat{V} ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (I.1)$$

которое в *TB* Релея-Шрёдингера (*TBPIII*) [4] модифицируют введением в него численного параметра λ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{V}, \quad (I.2)$$

который может принимать значения от 0 до 1. Рассматривается задача аппроксимации решения стационарного электронного уравнения Шрёдингера

$$(\hat{H}_0 + \lambda \cdot \hat{V})|\psi\rangle = E \cdot |\psi\rangle \quad (I.3)$$

при разложении ВФ функции ψ и собственного значения E в ряд Тейлора по степеням λ :

$$\psi = \lambda^0 \cdot \psi_0 + \lambda^1 \cdot \psi_1 + \lambda^2 \cdot \psi_2 + \dots, \quad (I.4)$$

$$E = \lambda^0 \cdot E_0 + \lambda^1 \cdot E_1 + \lambda^2 \cdot E_2 + \dots \quad (I.5)$$

При $\lambda = 0$ уравнение (I.3) редуцируется к уравнению Шрёдингера для «невозмущённого» гамильтониана \hat{H}_0

$$\hat{H}_0 |\Phi_i\rangle = E_i^{(0)} \cdot |\Phi_i\rangle, \quad (I.6)$$

решения которого предполагают известными. Они нормированы: $\langle \Phi_i | \Phi_i \rangle = 1$. ВФ ψ и её норма зависят от λ . Вводятся условие $\psi_0 = \Phi_0$ и требование *промежуточной нормировки* $\langle \psi | \Phi_0 \rangle = 1$, в соответствии с которым поправки ψ_i к ψ ортогональны Φ_0 . Вставив разложения (I.4) и (I.5) в уравнение (I.3) и приравняв в нём множители при степенях λ , получим серию равенств

$$\hat{H}_0 |\psi_0\rangle = E_0 \cdot |\psi_0\rangle = E_0^{(0)} \cdot |\Phi_0\rangle, \quad (I.7)$$

$$\hat{H}_0 |\psi_1\rangle + \hat{V} |\psi_0\rangle = E_0 \cdot |\psi_1\rangle + E_1 \cdot |\psi_0\rangle, \quad (I.8)$$

$$\hat{H}_0 |\psi_2\rangle + \hat{V} |\psi_1\rangle = E_0 \cdot |\psi_2\rangle + E_1 \cdot |\psi_1\rangle + E_2 \cdot |\psi_0\rangle, \dots, \quad (I.9)$$

$$\hat{H}_0 |\psi_n\rangle + \hat{V} |\psi_{n-1}\rangle = \sum_{i=0}^n E_i \cdot |\psi_{n-i}\rangle. \quad (I.10)$$

Величину поправки n -го порядка к энергии E_n получают, проецируя уравнение (I.10) на $\langle \Phi_0 |$,

$$\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 |\psi_n\rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} |\psi_{n-1}\rangle = \sum_{i=0}^n E_i \cdot \langle \Phi_0 | \psi_{n-i}\rangle,$$

используя промежуточную нормировку и эрмитовость \hat{H}_0 ,

$$\begin{aligned} E_0 \cdot \langle \Phi_0 | \psi_n\rangle + \langle \Phi_0 | \hat{V} |\psi_{n-1}\rangle &= E_n \cdot \langle \Phi_0 | \psi_0\rangle: \\ E_n &= \langle \Phi_0 | \hat{V} |\psi_{n-1}\rangle. \end{aligned} \quad (I.11)$$

Отметим, что выбор оператора \hat{H}_0 и специфика структуры ВФ ψ в представленном аппарате не обсуждаются. SR-стратегия *TBPIII* основывается на предположении, что в разло-

жении (I.4) доминирует первое слагаемое. Уравнение, определяющее коэффициенты c_i разложения поправки Ψ_1 к ВФ Ψ по полному набору собственных функций $\hat{H}_0, \{\Phi_i\}$,

$$\Psi_1 = \sum_{i \neq 0} c_i \cdot \Phi_i, \quad (\text{I.12})$$

получим, подставив разложение (I.12) в уравнение (I.8)

$$\left(\hat{H}_0 - E_0 \right) \left(\sum_{i \neq 0} c_i |\Phi_i\rangle \right) + (\hat{V} - E_1) |\Phi_0\rangle = 0 \quad (\text{I.13})$$

и спроецировав это уравнение на вектор $|\Phi_j\rangle (|\Phi_j\rangle \neq |\Phi_0\rangle)$:

$$\sum_{i \neq 0} c_i \left(\langle \Phi_j | (\hat{H}_0 - E_0) | \Phi_i \rangle \right) = - \langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{I.14})$$

Учитывая равенство $E_0 = E_0^{(0)}$, получим

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}} = \frac{\langle \Phi_j | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (\text{I.15})$$

В (I.15) мы учитываем, что $\langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = 0$.

Спроецировав (I.13) на вектор $\langle \Phi_0 |$, придём к равенству

$$\sum_{i \neq 0} c_i \left(\langle \Phi_0 | (\hat{H}_0 - E_0) | \Phi_i \rangle \right) + \langle \Phi_0 | (\hat{V} - E_1) | \Phi_0 \rangle = 0, \quad (\text{I.16})$$

которое определяет величину E_1 :

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{I.17})$$

Воспроизведя представленные действия применительно к равенству (I.9), получим выражение для поправки E_2 :

$$E_2 = \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi_1 \rangle = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_i \rangle \cdot \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}} = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i \rangle \cdot \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (\text{I.18})$$

В (I.15) и (I.18) мы учитываем, что выполняется равенство $\langle \Phi_j | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle = 0$.

Выражение (I.18) демонстрирует ограничение применимости *ТВРШ*: её нельзя использовать при квазивырождении рассматриваемого уровня энергии.

Исходная SR-версия *ТВ* Мёллера-Плессе (*SRTBMП*) построена на основе аппарата *ТВРШ* с выбором вектора $|\Phi_0\rangle$ как хартри-фоковского ДС. Оператор \hat{H}_0 в *SRTBMП* определён как оператор Фока \hat{f} (см. (II.53)÷(II.55) в СКІ) в базисе канонических хартри-фоковских МО, в котором он диагонален. Результатом развития *SRTBMП*, связанного с использованием формализма вторичного квантования и диаграммной техники, а также теории эффективного гамильтониана, стало создание многочастичной *ТВ*, на основе которой был создан метод связанных кластеров. Эта тема представлена в третьей и четвёртой главах СКІ.

Ограничения применимости *SRTBMП* – те же, что для *ТВРШ*. Способы снятия этих ограничений, отображённые в MR-версиях *ТВ*, связаны с переходом от МО, генерированных методом *ССП*, к МО метода *МКССП*; с возможностью выбора типа электронного состояния; с оптимизацией способа (I.1) стратификации гамильтониана и выбора структуры оператора \hat{H}_0 ; с учётом эффектов квазивырождения электронных состояний. Некоторые из MR-версий *ТВМП* представлены ниже. Переходим к их рассмотрению.

I.2. Использование аппарата теории эффективного гамильтониана в MR-версиях теории возмущений

MR-версии TB , представленные в данном тексте, могут быть стратифицированы по числу описываемых электронных состояний: они аппроксимируют ВФ и характеристики либо одного, как правило, основного, состояния, либо системы состояний. Их совместное описание в спецкурсе как MR-методов мотивировано использованием общих для них средств учёта эффектов электронной корреляции: состава и структуры МО, генерированных методом $MKCCP$ (преимущественно в версии $CASSCF$), и ВФ нулевого порядка TB , построенных из них в этом методе. Система пространственных МО метода $MKCCP$ стратифицируется на подсистемы остовных, валентных и виртуальных МО. Из остовных и валентных МО в методе $MKCCP$ формируются ДС или КФС $\{|\Phi_k\rangle\}_1^d$, образующие базис в модельном пространстве $\mathcal{R} \subset \mathcal{H}(N)$ с проектором на него $\hat{P}_0 = \sum_{i=1}^d |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|$, где методом

KV выполняется расчёт ВФ и энергий низколежащих электронных состояний. Остовные МО дважды заняты во всех ДС и КФС из \mathcal{R} , виртуальные МО в них не заняты, а валентные МО распределены между ДС и КФС и размещены в них на позициях, оставшихся незанятыми после заселения остовных МО. Пространство \mathcal{R} в различных MR-версиях TB , построенных на основе результатов метода $MKCCP$, формируется либо как полное пространство, если его базис составлен из ДС или КФС, получаемых при размещении в них всех валентных МО всеми возможными способами (совместимыми с требованиями симметрии волновых функций) на свободных (после заселения остовных МО) позициях, либо как подпространство этого полного пространства. Указанная стратификация МО порождает в MR-методах разбиение пространства $\mathcal{H}(N)$ в прямую сумму подпространств:

$$\mathcal{H}(N) = \mathcal{R} \oplus \mathcal{S}. \quad (I.19)$$

Пространство \mathcal{S} с проектором на него $\hat{Q}_0 = \sum_{\mu=d+1}^D |\Phi_\mu\rangle \langle \Phi_\mu|$, фигурирующее в (I.19), определено как ортогональное дополнение к \mathcal{R} в $\mathcal{H}(N)$, называемое «внешним пространством», или как линейная оболочка всех базисных ДС или КФС в $\mathcal{H}(N)$, не принадлежащих \mathcal{R} .

Любой оператор \hat{A} в $\mathcal{H}(N)$ может быть записан как сумма его диагонального \hat{A}_D и внедиагонального \hat{A}_X компонентов:

$$\hat{A} = \hat{A}_D + \hat{A}_X, \quad (I.20)$$

где

$$\hat{A}_D = \hat{P}_0 \hat{A} \hat{P}_0 + \hat{Q}_0 \hat{A} \hat{Q}_0 \equiv \hat{A}_{P_0 P_0} + \hat{A}_{Q_0 Q_0}, \quad (I.21)$$

$$\hat{A}_X = \hat{P}_0 \hat{A} \hat{Q}_0 + \hat{Q}_0 \hat{A} \hat{P}_0 \equiv \hat{A}_{P_0 Q_0} + \hat{A}_{Q_0 P_0}. \quad (I.22)$$

Зададим способ введения эффективных гамильтонианов \hat{H}^{eff} , связанный с использованием «расцепляющего оператора» \hat{U} [5], порождающего преобразование подобия гамильтониана \hat{H} ,

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{U}^{-1} \hat{H} \hat{U}, \quad (I.23)$$

которое обеспечивает выполнение равенств

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_D, \hat{\mathcal{H}}_X = 0. \quad (I.24)$$

Равенство (I.23), переписанное как

$$\hat{U}\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}\hat{U}, \quad (\text{I.25})$$

при выполнении этого условия принимает следующую матричную форму:

$$\begin{pmatrix} \hat{U}_{P_0 P_0} & \hat{U}_{P_0 Q_0} \\ \hat{U}_{Q_0 P_0} & \hat{U}_{Q_0 Q_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\mathcal{H}}_{P_0 P_0} & 0 \\ 0 & \hat{\mathcal{H}}_{Q_0 Q_0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_{P_0 P_0} & \hat{H}_{P_0 Q_0} \\ \hat{H}_{Q_0 P_0} & \hat{H}_{Q_0 Q_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{U}_{P_0 P_0} & \hat{U}_{P_0 Q_0} \\ \hat{U}_{Q_0 P_0} & \hat{U}_{Q_0 Q_0} \end{pmatrix}. \quad (\text{I.26})$$

Покажем, что собственные значения E_i оператора $\hat{\mathcal{H}}_{P_0 P_0}$ в подпространстве \mathcal{R} , получаемые при решении его проблемы собственных значений

$$\hat{\mathcal{H}}_{P_0 P_0} |\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_0 |\tilde{\Psi}_i\rangle = E_i \cdot |\tilde{\Psi}_i\rangle, \quad (\text{I.27})$$

совпадают с собственными значениями оператора \hat{H} в пространстве $\mathcal{H}(N)$, а соответствующие им собственные векторы $|\Psi_i\rangle$ могут быть получены как $|\Psi_i\rangle = \hat{U} |\tilde{\Psi}_i\rangle$:

$$\hat{H} |\Psi_i\rangle = \hat{H} \hat{U} |\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{U} \hat{\mathcal{H}} |\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{U} \hat{\mathcal{H}}_{P_0 P_0} |\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{U} \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_0 |\tilde{\Psi}_i\rangle = E_i \cdot \hat{U} |\tilde{\Psi}_i\rangle = E_i \cdot |\Psi_i\rangle. \quad (\text{I.28})$$

Таким образом, оператор $\hat{\mathcal{H}}_{P_0 P_0} = \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_0$ представляет собой эффективный оператор Гамильтона $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$, который был определён и рассмотрен в третьей главе спецкурса СКІ. Отметим, что оператор $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ и его собственные векторы $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ не идентифицируются однозначно требованием (I.24), ибо умножение оператора \hat{U} на любой блочно-диагональный оператор \hat{U}_D сохранит блочно-диагональную структуру оператора $\hat{\mathcal{H}}$, то есть свойство (I.24).

Аппроксимация решений проблемы собственных значений (I.27) в MR-версиях ТВ выполняется эффективно при условии значительной величины перекрытия векторов состояний $|\Psi_i\rangle$ и $|\tilde{\Psi}_i\rangle$. Один из возможных путей к этой цели связан с выбором $\hat{U}_D = \hat{1}$. В этом случае, подействовав оператором \hat{P}_0 на обе стороны уравнения $|\Psi_i\rangle = (\hat{1} + \hat{U}_x) |\tilde{\Psi}_i\rangle$, получим

$$|\tilde{\Psi}_i\rangle = \hat{P}_0 |\Psi_i\rangle. \quad (\text{I.29})$$

Подействовав на обе стороны равенства (I.25) справа оператором \hat{P}_0 и определив так называемый волновой оператор $\hat{\Omega}$ как $\hat{\Omega} = \hat{U} \hat{P}_0$, получим

$$\hat{U} \hat{\mathcal{H}} \hat{P}_0 = \hat{U} \hat{\mathcal{H}}_D \hat{P}_0 = \hat{U} \hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{U} \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{\Omega} \hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{H} \hat{U} \hat{P}_0 = \hat{H} \hat{\Omega}. \quad (\text{I.30})$$

В «маршруте» (I.30) выполнен вывод уравнения

$$\hat{\Omega} \hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{H} \hat{\Omega}, \quad (\text{I.31})$$

обобщённого уравнения Блоха, альтернативный вывод которого описан в СКІ (см. уравнение (Ш.33) в нём).

Условие $\hat{U}_D = \hat{1}$ порождает «промежуточную нормировку» $\hat{\Omega}$ (см. (Ш.34) в СКІ):

$$\hat{P}_0 \hat{U} \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 = \hat{P}_0 (\hat{1} + \hat{U}_x) \hat{P}_0 = \hat{P}_0. \quad (\text{I.32})$$

Подействовав на обе стороны равенства (I.25) слева оператором \hat{P}_0 и учтя (I.32), получим

$$\hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega}. \quad (\text{I.33})$$

Подставив $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ из (I.33) в (I.31), получим

$$\hat{\Omega} \hat{H} \hat{\Omega} = \hat{H} \hat{\Omega}. \quad (\text{I.34})$$

Уравнение (I.34) называется *уравнением Блоха* (см. (Ш.36) в СКІ).

Способ построения эффективных гамильтонианов, связанный с промежуточной нормировкой операторов \hat{U} и $\hat{\Omega}$, называют *блоховской версией* теории эффективных гамиль-

тонианов. В этой версии аппарат аппроксимации решений проблемы собственных значений эффективного гамильтониана методами *TB* наиболее прост, что определило её выбор для использования в спецкурсе СКІ при рассмотрении методов аппроксимации характеристик одного, основного, электронного состояния.

Оператор \hat{U} при его промежуточной нормировке не унитарен. Мы убедимся в этом, обращаясь к материалу третьей главы СКІ. Оператор $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ при этом условии в общем случае не эрмитов, и его собственные векторы в общем случае не должны быть ортогональными. В MR-методах *TB*, в которых аппроксимируются характеристики системы электронных состояний, этот недостаток не позволяет использовать блоховскую версию для вычисления моментов переходов между состояниями. В таких MR-методах *TB* используются эрмитовы эффективные гамильтонианы, построенные с помощью различных *унитарных* операторов \hat{U} . MR-методы *TB*, использующие эффективные гамильтонианы этого типа, порождают выражения ВФ и свойств электронных состояний, совпадающие в низших порядках *TB*. Для рассмотрения и использования таких методов мы выбираем вариант де Клуазо построения эффективных гамильтонианов, представленный в третьей главе СКІ. Но подтвердим с его помощью утверждение о неунитарности оператора \hat{U} в блоховской версии теории эффективных гамильтонианов.

I.1. Неунитарность оператора \hat{U} в блоховской версии теории эффективных гамильтонианов иллюстрируется равенством (III.58) в третьей главе СКІ.

I.3. MR-версии теории возмущений, использующие в нулевом порядке волновые функции метода *МКССП*

Приступим к рассмотрению MR-версий *TB*, использующих в нулевом порядке ВФ метода *МКССП*. Ограничимся описанием аппроксимации в них ВФ в первом порядке *TB* и энергий – во втором порядке. Описание каждой из этих версий мы начнём со способов построения в них гамильтониана в нулевом порядке *TB*.

Ниже будут использованы формулы для операторов наблюдаемых в формализме вторичного квантования, представленные во второй главе СКІ. Чтобы избежать частого переключения между текстами этого спецкурса и СКІ, воспроизведём эти формулы. Будем исходить из выражения \hat{H}

$$\hat{H} = \sum_{r,s} \langle r | \hat{h} | s \rangle \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} \langle rs | \hat{r}_{12}^{-1} | tu \rangle \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \hat{a}_t, \quad (I.35)$$

где латинские буквы индексируют базисные молекулярные спин-орбитали (МСО) $g(\xi)$;

\hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s – операторы рождения и уничтожения МСО; операторы \hat{H} и \hat{r}_{12}^{-1} – одно- и двухчастичные операторы, входящие в выражение \hat{H} в координатном представлении; амплитуды при произведениях операторов в (I.35), представляющие собой матричные элементы операторов \hat{H} и \hat{r}_{12}^{-1} (для обозначения которых введён ниже идентификатор $\hat{\mathcal{Y}}$), имеют следующий явный вид $\langle i_1, \dots, i_k | \hat{\mathcal{Y}} | j_1, \dots, j_k \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k g_{i_1}(\xi_1) \dots g_{i_k}(\xi_k) \hat{\mathcal{Y}}(\xi_1 \dots \xi_k) g_{j_1}(\xi_1) \dots g_{j_k}(\xi_k)$.

Переходя к формулам для бесспиновых операторов, представленным в подразделе II.9 СКІ, будем использовать для \hat{H} выражение

$$\hat{H} = \sum_{r,s} h_{rs} \cdot \hat{E}_{rs} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} v_{rs,tu} \cdot \hat{e}_{rstu}, \quad (I.36)$$

где $h_{rs} = \langle r | \hat{h} | s \rangle$,

$$\hat{E}_{rs} = \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}; \quad (\text{I.37})$$

здесь и ниже латинские индексы введены для пространственных МО $\varphi(\vec{x})$, а греческие – для одночастичных спиновых собственных функций; пары латинских и греческих индексов обозначают МСО, заданные как произведения указанных функций,

$$\hat{e}_{rstu} = \hat{E}_{rs} \cdot \hat{E}_{tu} - \delta_{st} \cdot \hat{E}_{ru}, \quad (\text{I.38})$$

$$v_{r,s,tu} = (rs|tu) = \int \varphi_r^*(\vec{r}_1) \varphi_t^*(\vec{r}_2) r_{12}^{-1} \varphi_s(\vec{r}_1) \varphi_u(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (\text{I.39})$$

I.3.1. Метод CASPT2 К. Андерссон и Дж. Финли

Метод CASPT2 создан и используется для расчёта энергии основного и возбуждённых электронных состояний молекул в широких интервалах значений параметров их ядерной геометрии. МО и ВФ нулевого порядка TB генерируют в CASPT2 методом MKCCP, а затем аппроксимируют ВФ и энергии рассматриваемых состояний в рамках второго порядка TB . Исходная версия CASPT2 была создана для аппроксимации ВФ и энергии отдельного состояния (single state (SS)), которому соответствует невырожденный уровень энергии. Эту версию, обозначаемую как SS-CASPT2, создала К. Андерссон [6]. Начнём рассмотрение метода CASPT2 с этой версии.

Как во всех вариантах TB , электронный гамильтониан \hat{H} разбивают в SS-CASPT2 на гамильтониан нулевого порядка \hat{H}_0 и оператор возмущения \hat{V} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (\text{I.40})$$

Пространство $\mathcal{H}(N)$ разбивают в прямую сумму пространств (I.19) с проекторами \hat{P}_0 на \mathcal{R} и \hat{Q}_0 на \mathcal{S} , которые связаны равенством

$$\hat{P}_0 + \hat{Q}_0 = \hat{1} \quad (\text{I.41})$$

В версии SS-CASPT2 пространство $\mathcal{R} = \mathcal{V}_0$ одномерно и растягивается вектором состояния $|\alpha\rangle$, генерированным методом CASSCF, так что проектор \hat{P}_0 задан как

$$\hat{P}_0 = |\alpha\rangle \cdot \langle\alpha|. \quad (\text{I.42})$$

Пространство \mathcal{S} разбито в прямую сумму подпространств $\mathcal{V}_K, \mathcal{V}_{SD}, \mathcal{V}_{TQ}, \dots$ с проекторами на них $\hat{P}_K, \hat{P}_{SD}, \hat{P}_{TQ}, \dots$, соответственно. Подпространство \mathcal{V}_K растягивается векторами состояний $|k\rangle$, генерируемыми совместно с вектором $|\alpha\rangle$ методом CASSCF; подпространства \mathcal{V}_{SD} и \mathcal{V}_{TQ} растягиваются векторами состояний, построенными замещениями в $|\alpha\rangle$ валентных МО на виртуальные (одно- и двукратными для \mathcal{V}_{SD} ; трёх- и четырёхкратными – для $\mathcal{V}_{TQ} \dots$), и затем ортонормированными.

Оптимальный выбор гамильтониана нулевого порядка \hat{H}_0 при разбиении \hat{H} (I.40) должен обеспечить быструю сходимость рядов TB для ВФ и энергии. Для этого \hat{H}_0 должен, во-первых, быть максимально близок к \hat{H} ; во-вторых, матрица \hat{H}_0 должна быть максимально близка к диагональной в выбранном базисе N -частичных ВФ и в базисе МО; и, в-третьих, структура \hat{H}_0 должна быть связана с выбором состояний, характеристики кото-

рых аппроксимируются в методе. Структура \hat{H}_0 в версии *SS-CASPT2* специфицирована по отношению к $|\alpha\rangle$, в частности, $|\alpha\rangle$ должен быть собственным вектором для \hat{H}_0 ,

$$\hat{H}_0|\alpha\rangle = E_0^\alpha \cdot |\alpha\rangle, \quad (\text{I.43})$$

поэтому \hat{H}_0 переобозначен ниже как \hat{H}_0^α . Оператор \hat{H}_0^α построен в *SS-CASPT2* как

$$\hat{H}_0^\alpha = \hat{P}_0 \hat{F}^\alpha \hat{P}_0 + \hat{P}_K \hat{F}^\alpha \hat{P}_K + \hat{P}_{SD} \hat{F}^\alpha \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \hat{F}^\alpha \hat{P}_{TQ} \dots \quad (\text{I.44})$$

на основе одночастичного оператора \hat{F}^α , называемого обобщённым оператором Фока,

$$\hat{F}^\alpha = \sum_{pq} f_{pq}^\alpha \cdot \hat{E}_{pq}, \quad (\text{I.45})$$

с матричными элементами

$$f_{pq}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle \alpha | \hat{F}_{pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs} \cdot \left[\left(pq | rs \right) - \frac{1}{2} (pr | qs) \right], \quad (\text{I.46})$$

где D_{rs} – элемент матрицы плотности первого порядка для вектора $|\alpha\rangle$ в нулевом порядке *TB*, $D_{rs} = \langle \alpha | \hat{E}_{rs} | \alpha \rangle$. Блочная диагональность \hat{H}_0^α в $\mathcal{H}(N)$ обеспечивает выполнение равенства (I.43) при любом операторе \hat{F}^α .

Оператор \hat{F}^α в исходной формулировке, \hat{F}_{in}^α , был определён как

$$\hat{F}_{in}^\alpha = \sum_{p,q,\sigma} \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha = \sum_{p,q,\sigma} \left(\hat{a}_{p\sigma} \left[\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma}^\dagger \right] - a_{p\sigma}^\dagger \left[\hat{H}, \hat{a}_{q\sigma} \right] \right). \quad (\text{I.47})$$

Выбор оператора \hat{F}_{in}^α в виде (I.47) имел две мотивации. Первая связана со смыслом усреднённых по спину средних значений оператора $\hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha$, $f_{in,pq}^\alpha = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \langle \alpha | \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle$, применительно к состоянию, которому соответствует вектор $|\alpha\rangle$.

I.2. Если p – остовная МО, $\langle \alpha | \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle$ равно изменению энергии (с минусом) при отрыве электрона «локализованно» с МСО $p\sigma$. Если p – виртуальная МО, $\langle \alpha | \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle$ равно изменению энергии при присоединении электрона с его «локализованным размещением» на МСО $p\sigma$. Если $p\sigma$ – МСО, связанная с валентной МО, вклад ДС, в котором эта МСО занята, в $\langle \alpha | \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle$ равен изменению энергии этого ДС (с минусом) при удалении рассматриваемой МСО. А вклад ДС, в котором эта МСО не занята, равен изменению энергии указанного ДС при присоединении электрона, который при этом занимает рассматриваемую МСО. И тогда $\langle \alpha | \hat{F}_{in,pq\sigma}^\alpha | \alpha \rangle$ будет равен линейной комбинации соответствующих изменений энергии ДС, входящих в состав вектора $|\alpha\rangle$.

Такой смысл диагональных элементов оператора (I.45) объясняет его название, связывая структуру этого оператора со структурой оператора \hat{H}_0 в методе *SRMP* (см. (IV.1) в четвёртой главе *SKI*). Эта мотивация отражена в выборе амплитуд оператора (I.45) в представленных ниже версиях *MRPT*. Но, в отличие от *SRMP*, оператор (I.47) – не одночастичный, что усложняет процедуру его использования в версиях *MRPT*. Вторая мотивация выбора оператора \hat{F}^α в версиях *MRPT* связана с учётом способа генерации МО в методе *МКССП* на основе расширенной теоремы Бриллюэна (см. уравнение (II.198) во второй главе *SKI*, в котором оператор $\left[\left(\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s - \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_r \right), \hat{H} \right]$ имеет состав, близкий к составу \hat{F}_{in}^α (I.47)).

Спин-орбитали χ_i , занятые в векторе $|\alpha\rangle$, являющиеся решениями системы уравнений

(П.198), удовлетворяют системе уравнений метода *МКССП* типа уравнений Хартри-Фока [7]

$$\sum_j^{occ} \hat{F}^{(ij)} \chi_j = \sum_j^{occ} \chi_j \cdot \varepsilon_{ji}, \quad (I.48)$$

где суммирование выполняется по спин-орбиталям χ_j , занятым в векторе $|\alpha\rangle$. Оператор

$$\hat{F}^{(ij)} = \gamma_{ij} \cdot \hat{h} + \sum_{k,l}^{occ} \Gamma_{ij,kl} \cdot \langle \chi_k | \hat{r}_{12}^{-1} | \chi_l \rangle \quad (I.49)$$

называют обобщённым оператором Фока. В (I.49) \hat{h} – одночастичный оператор, входящий в состав \hat{H} (I.36); $\gamma_{ij} = \langle \alpha | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \alpha \rangle$ и $\Gamma_{ij,kl} = \langle \alpha | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l \hat{a}_j | \alpha \rangle$ – матричные элементы, соответственно, одно- и двухчастичной матрицы плотности. Отметим, что уравнения метода Хартри-Фока $f_{ib} = 0$ могут быть записаны в эквивалентной форме как

$$\hat{f} \chi_j = \sum_i^{occ} \chi_i \cdot \varepsilon_{ij}.$$

Упрощение структуры матричных элементов (I.46) оператора (I.45) по отношению к матричным элементам оператора (I.49) связано с тем, что элементы матрицы плотности, содержащие хотя бы одну виртуальную МО, равны нулю [8].

В версии метода *SS-CASPT2*, представленной в работах Андерссон, поправка первого порядка *TB* к ВФ и аппроксимация энергии рассматриваемого состояния в рамках второго порядка *TB* выполнены с использованием аппарата *TBPIII*, представленного в подразделе I.1 этого спецкурса. Но мы рассмотрим аппарат метода *SS-CASPT2*, следуя подходу Дж. Финли и его коллег [9], в котором версия *SS-CASPT2* и multi-state (MS) версия *CASPT2* (*MS-CASPT2*), в которой аппарат метода продуцирует характеристики системы состояний, построены на общей для этих версий теории эффективного гамильтониана в версии Блоха.

Исходим из уравнения (Ш.67) третьей главы СКІ,

$$[\hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0, \hat{H}_0] = \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{P}_0 + \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0.$$

Учитывая равенство $[\hat{P}_0 \hat{\Omega} \hat{P}_0, \hat{H}_0] = 0$, собирая слагаемые в правой части (Ш.67) и отображая специфику структуры оператора $\hat{\Omega}$, преобразующего вектор $|\alpha\rangle$, соответствующий нулевому порядку *TB*, в целевой вектор $|\Psi\rangle$, получаемый методом полного *KB*, и переобозначая поэтому $\hat{\Omega}$ как $\hat{\Omega}^\alpha$, приходим к равенству

$$[\hat{\Omega}^\alpha \hat{P}_0, \hat{H}_0] = \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^\alpha \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^\alpha \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^\alpha \hat{P}_0. \quad (I.50)$$

Поддействовав левой и правой частями (I.50) на вектор $|\alpha\rangle$ и учтя (I.42), придём к уравнению

$$(E_0^\alpha - \hat{H}_0) \hat{\Omega}^\alpha |\alpha\rangle = \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^\alpha |\alpha\rangle - \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha | \hat{V} \hat{\Omega}^\alpha | \alpha \rangle, \quad (I.51)$$

используемому для генерации оператора $\hat{\Omega}^\alpha$. Редуцируя (I.51) в рамках первого порядка *TB*, приходим к равенству

$$(E_0^\alpha - \hat{H}_0) \hat{\Omega}_1^\alpha |\alpha\rangle = \hat{Q}_0 \hat{H} |\alpha\rangle. \quad (I.52)$$

I.3. Учитывая способ разбиения $\mathcal{H}(N)$ и метод генерации $|\alpha\rangle$, которые продуцируют равенства $\hat{Q}_0 \hat{H} |\alpha\rangle = \hat{P}_{sd} \hat{H} |\alpha\rangle$, $\hat{P}_{sd} \hat{H}_0 \hat{P}_{sd} = 0$, $\hat{P}_{sd} \hat{H}_0 \hat{P}_{sd} = \hat{P}_{sd} \hat{F}^\alpha \hat{P}_{sd}$, $\hat{\Omega}_1^\alpha = \hat{P}_{sd} \hat{\Omega}_1^\alpha$, приводим уравнение (I.52) к виду

$$(E_0^\alpha - \hat{F}^\alpha) \hat{\Omega}_1^\alpha |\alpha\rangle = \hat{P}_{sd} \hat{H} |\alpha\rangle. \quad (I.53)$$

Пространство \mathcal{V}_{SD} формируется как линейная оболочка векторов состояний, построенных из векторов $|pqrs; \alpha\rangle$,

$$|pqrs; \alpha\rangle = \hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} |\alpha\rangle. \quad (I.54)$$

Векторы $|pqrs; \alpha\rangle$ не ортогональны и линейно зависимы. Базисный набор $\mathcal{V}_{SD} \{|i\rangle\}$ формируется на основе ортонормировки векторов $|pqrs; \alpha\rangle$. Система уравнений (I.55), получаемая при проецировании (I.53) на базисные векторы $|j\rangle$ пространства \mathcal{V}_{SD} ,

$$\sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}} \langle j | (E_0^\alpha - \hat{F}^\alpha) | i \rangle \langle i | \hat{\Omega}_1^\alpha | \alpha \rangle = \langle j | \hat{H} | \alpha \rangle, \quad (I.55)$$

нелинейна, так как оператор \hat{F}^α недиагонален в \mathcal{V}_{SD} и зависит от элементов D_{rs} одночастичной матрицы плотности для состояния $|\alpha\rangle$. Поэтому система уравнений (I.55) решается итерационно. На основе её решений и используя формулу (Ш.66) из третьей главы СКІ, получают аппроксимацию энергии рассматриваемого состояния E_{2nd}^α в рамках второго порядка TB ,

$$E_{2nd}^\alpha = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle + \langle \alpha | \hat{H} \hat{\Omega}_1^\alpha | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{H} | \alpha \rangle + \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}} \langle \alpha | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\alpha | \alpha \rangle. \quad (I.56)$$

Метод *SS-CASPT2* неадекватно аппроксимирует энергии и ВФ состояний в окрестности конических пересечений поверхностей электронных энергий. Например, он продуцирует двойное пересечение потенциальных кривых низших нейтрального и ионного состояний *LiF* в зоне их непересечения.

Тут на помощь приходит версия *MS-CASPT2* рассматриваемого метода.

Рассмотрим аппарат метода *MS-CASPT2*, созданный с использованием многомерного модельного пространства \mathcal{R} , растягиваемого несколькими ВФ метода *CASSCF*, построенными в базисе усреднённых по состояниям МО этого метода. Проектор \hat{P}_0 на \mathcal{R} имеет вид

$$\hat{P}_0 = \sum_{\alpha=1}^d |\alpha\rangle \langle \alpha|. \quad (I.57)$$

Для каждого из векторов состояний $|\alpha\rangle$ задают разбиение гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_0^\alpha + \hat{V}^\alpha \quad (\alpha=1, 2, \dots, d) \quad (I.58)$$

с гамильтонианом нулевого порядка \hat{H}_0^α , имеющим структуру (I.44),

$$\hat{H}_0^\alpha = \sum_{\beta} |\beta\rangle \langle \beta | \hat{F}^\alpha | \beta \rangle \langle \beta | + \sum_k |k\rangle \langle k | \hat{F}^\alpha | k \rangle \langle k | + \hat{P}_{SD} \hat{F}^\alpha \hat{P}_{SD} + \hat{P}_{TQ} \dots \hat{F}^\alpha \hat{P}_{TQ} \dots + \dots, \quad (I.59)$$

соответствующую такому же способу разбиения пространства \mathcal{S} , как и в *SS-CASPT2*.

Сумма по β в (I.59) содержит все базисные векторы \mathcal{R} , включая $|\alpha\rangle$; сумма по k содержит все базисные векторы пространства \mathcal{V}_K , генерируемые методом *CASSCF* в основном пространстве $\mathcal{R} \oplus \mathcal{V}_K$ совместно с базисными векторами \mathcal{R} .

Для обозначения многовариантного разбиения \hat{H} (I.58) в *MS*-версиях *MR*-методов вводится термин «multi-partitioning», который будет использован ниже.

Из (I.58) и (I.59) следует система уравнений

$$\hat{H}_0^\alpha |\alpha\rangle = E_0^\alpha |\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, d). \quad (I.60)$$

В соответствии с условием промежуточной нормировки, собственные функции $|\Psi_p^0\rangle$ эффективного гамильтониана \hat{H}^{eff} связаны с целевыми функциями $|\Psi_p\rangle$, решениями уравнений метода полного KB , равенствами

$$\hat{P}_0 |\Psi_p\rangle = |\Psi_p^0\rangle \quad (p = 1, 2, \dots, d). \quad (I.61)$$

Волновой оператор $\hat{\Omega}^P$, который преобразует $|\Psi_p^0\rangle$ в $|\Psi_p\rangle$,

$$\hat{\Omega}^P |\Psi_p^0\rangle = |\Psi_p\rangle \quad (p = 1, 2, \dots, d), \quad (I.62)$$

определяют в методе $MS-CASPT2$ для каждого $|\alpha\rangle$ как решение уравнения Блоха,

$$(E_0^\alpha - \hat{H}_0^\alpha) \hat{\Omega}^P |\alpha\rangle = \hat{Q}_0 \hat{V}^\alpha \hat{\Omega}^P |\alpha\rangle - \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^P \hat{P}_0 \hat{V}^\alpha \hat{\Omega}^P |\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, d), \quad (I.63)$$

полученного из уравнения

$$[\hat{\Omega}^P \hat{P}_0, \hat{H}_0] = \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^P \hat{P}_0 - \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^P \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^P \hat{P}_0 \quad (I.64)$$

так же, как (I.51) из (I.50) в версии $SS-CASPT2$. В соответствии с разложением $\hat{\Omega}^P$ в ряд по порядкам TB

$$\hat{\Omega}^P = \hat{1} + \hat{\Omega}_1^P + \hat{\Omega}_2^P + \dots \quad (I.65)$$

и используя равенства, перечисленные в задаче **I.3**, редуцируем уравнение (I.63) к его аппроксимации в рамках первого порядка TB :

$$(E_0^\alpha - \hat{F}^\alpha) \hat{\Omega}_1^P |\alpha\rangle = \hat{P}_{sd} \hat{H} |\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, d). \quad (I.66)$$

Сравнив (I.66) с (I.53) и увидев, что

$$\hat{\Omega}_1^P |\alpha\rangle = \hat{\Omega}_1^\alpha |\alpha\rangle \quad (\alpha = 1, 2, \dots, d), \quad (I.67)$$

приходим к выводу, что оператор $\hat{\Omega}_1^P$ может быть построен из операторов $\hat{\Omega}_1^\alpha$ версии $SS-CASPT2$ как их линейная комбинация:

$$\hat{\Omega}_1^P = \sum_\alpha \hat{\Omega}_1^\alpha |\alpha\rangle \cdot \langle\alpha| = \sum_\alpha \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{sd}} |i\rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\alpha | \alpha \rangle \cdot \langle\alpha| \quad (I.68)$$

с матричными элементами $\langle i | \hat{\Omega}_1^\alpha | \alpha \rangle$, полученными как решения системы уравнений (I.55).

Оператор \hat{H}^{eff} в блоховской версии теории эффективного гамильтониана определён как

$$\hat{H}^{eff} = \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega}^P \hat{P}_0, \quad (I.69)$$

а его аппроксимация в рамках второго порядка TB , \hat{H}_{2nd}^{eff} , имеет вид

$$\hat{H}_{2nd}^{eff} = \hat{P}_0 \hat{H} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{H} \hat{\Omega}_1^P \hat{P}_0. \quad (I.70)$$

Диагональные элементы \hat{H}_{2nd}^{eff} равны оценкам в рамках второго порядка TB энергий E_{2nd}^α отдельных состояний из модельного пространства, полученным методом $SS-CASPT2$,

$$\langle\alpha| \hat{H}_{2nd}^{eff} |\alpha\rangle = E_{2nd}^\alpha, \quad (I.71)$$

а его внедиагональные элементы имеют вид

$$\langle\beta| \hat{H}_{2nd}^{eff} |\alpha\rangle = \langle\beta| \hat{H} \hat{\Omega}_1^\alpha |\alpha\rangle. \quad (I.72)$$

Оценки энергий рассматриваемых состояний методом $MS-CASPT2$ в рамках второго порядка TB получают диагонализацией матрицы \mathbf{H}_{2nd}^{eff} в модельном пространстве \mathcal{R} .

Дефект метода $SS-CASPT2$ в аппроксимации потенциальной кривой основного состояния LiF в области пересечения потенциальных кривых ковалентного и ионного состояний был устранён при переходе к методу $MS-CASPT2$: потенциальная кривая этого состояния, построенная методом $MS-CASPT2$, была эквидистантной по отношению к соответствующей потенциальной кривой полученной методом полного KB . При переходе от

версии *SS-CASPT2* к *MS-CASPT2* были устранены также дефекты аппроксимации энергий переходов в состояния одного типа симметрии этилена: переходов в валентное состояние $\pi\pi^*$ и в ридбергово состояние $\pi 3d$.

I.3.2. *MS-MRMP* версия теории возмущений второго порядка Ж. Франца

Метод *MS-MRMP*, аппарат и результаты использования которого представлены в работе [10] Ж. Франца, был создан с той же мотивацией, что и метод *MS-CASPT2* Дж. Финли. Специфика состояний, рассмотренных в работах Дж. Финли и Ж. Франца, может быть адекватно отображена только при совместном рассмотрении энергетически близких состояний.

Аппарат метода *MS-MRMP* имеет много общих черт с аппаратом метода *MS-CASPT2*. В этих методах используются один и тот же (а) способ разбиения пространства $\mathcal{H}(N)$, (б) способ разбиения (multi-partitioning) гамильтониана (I.58), (в) аналитический вид (I.59) оператора \hat{H}_0^α , порождающий систему уравнений (I.60) для базисных векторов пространства \mathcal{R} . Но выбор способа генерации МО и версии теории эффективного гамильтониана в методе *MS-MRMP* отличаются от принятых в методе *MS-CASPT2*. В методе *MS-MRMP* МО можно генерировать как методом *SCF*, так и методом *CASSCF*. В первом случае метод используют для аппроксимации энергий вертикальных переходов, во втором – для аппроксимации поверхностей электронной энергии. Что касается выбора версии эффективного гамильтониана, в начале текста статьи [2] Франц задаёт вид (I.69) оператора \hat{H}^{eff} , соответствующий блоховской версии теории эффективного гамильтониана и продуцирующий его аппроксимацию \hat{H}_{2nd}^{eff} (I.70) в рамках второго порядка *TB*. Но затем симметризацией оператора \hat{H}_{2nd}^{eff} он строит эрмитов оператор $\left(\hat{H}_{2nd}^{eff}\right)_C$:

$$\left(\hat{H}_{2nd}^{eff}\right)_C = \frac{1}{2} \cdot \left(\hat{H}_{2nd}^{eff} + \left(\hat{H}_{2nd}^{eff}\right)^\dagger \right), \quad (I.73)$$

матрица которого в \mathcal{R} должна быть диагонализирована для аппроксимации энергий рассматриваемых состояний.

I.4. Обращаясь к материалу подраздела III.2 спецкурса СКІ, устанавливаем, что оператор $\left(\hat{H}_{2nd}^{eff}\right)_C$ (I.73) представляет собой в то же время аппроксимацию эффективного оператора де Клуазо в рамках второго порядка *TB*, что позволяет использовать его для указанных целей.

Рассмотрим составы базисных наборов векторов состояний в подпространствах \mathcal{R} и \mathcal{S} пространства $\mathcal{H}(N)$. Эти базисные наборы составлены из КФС $|r\rangle$, собственных функций операторов квадрата полного электронного спина, \hat{S}^2 , и его проекции на ось z , \hat{S}_z . В базовом пространстве $\mathcal{R} \oplus \mathcal{V}_k = \mathcal{V}_{ref}$ в качестве базисных функций выбраны линейные комбинации $|\rho\rangle$ КФС $|r\rangle$,

$$|\rho\rangle = \sum_{r \in \mathcal{V}_{ref}} c_{\rho r} \cdot |r\rangle, \quad (I.74)$$

которые построены как собственные функции оператора \hat{H} внешней проекции гамильтониана на пространство \mathcal{V}_{ref} с проектором $\hat{P}_{ref} = \hat{P}_0 + \hat{P}_k$ на него,

$$\hat{H} |\rho\rangle = \hat{P}_{ref} \hat{H} \hat{P}_{ref} |\rho\rangle = \bar{E}_\rho \cdot |\rho\rangle, \quad (I.75)$$

где

$$\hat{P}_{ref} = \sum_{|r\rangle \in \mathcal{V}_{ref}} |r\rangle \cdot \langle r| = \sum_{|\rho\rangle \in \mathcal{V}_{ref}} |\rho\rangle \cdot \langle \rho|. \quad (I.76)$$

Векторам $\{|\rho\rangle\}$, базисным в \mathcal{R} , соответствует подсистема *нижних* собственных значений $\{\bar{E}_\rho\}$ в системе собственных значений \hat{H} в пространстве \mathcal{V}_{ref} .

Процедура формирования в методе *MS-MRMP* системы уравнений, определяющих состав оператора $\hat{\Omega}_1$, аппроксимации волнового оператора $\hat{\Omega}$ в первом порядке ТВ, на её первой стадии репродуцирует соответствующую процедуру метода *MS-CASPT2*. Соответствующие формулы метода *MS-CASPT2* воспроизводятся в методе *MS-MRMP* с заменой обозначений базисных векторов \mathcal{R} с $|\alpha\rangle$ в *MS-CASPT2* на $|\rho\rangle$ в *MS-MRMP*. Различные обозначения для них подчёркивают различие в процедурах их генерации. В связи с тем, что в *MS-MRMP*, как и в *MS-CASPT2*, используется multi-partitioning \hat{H} (I.58), уравнение, определяющее состав вектора состояния $\hat{\Omega}_1 |\rho\rangle$ в блоховской версии теории эффективно-го гамильтониана, записывается отдельно для каждого базисного в \mathcal{R} вектора состояния $|\rho\rangle$, и поэтому мы будем специфицировать обозначение $\hat{\Omega}_1$ для каждого вектора $|\rho\rangle$: будем обозначать этот оператор как $\hat{\Omega}_1^\rho$. Указав связь номенклатуры векторов состояния и операторов в методах *MS-MRMP* и *MS-CASPT2*, запишем уравнение для оператора $\hat{\Omega}_1^\rho$:

$$\left(E_\rho^{(0)} - \hat{H}_0^\rho \right) \hat{\Omega}_1^\rho |\rho\rangle = \hat{P}_{sd} \hat{H} |\rho\rangle. \quad (I.77)$$

Векторы состояний $\hat{\Omega}_1^\rho |\rho\rangle$ содержат базисные векторы состояний только из пространства \mathcal{V}_{SD} . Базисные векторы из пространства \mathcal{V}_k в состав $\hat{\Omega}_1^\rho |\rho\rangle$ не входят, ибо при указанном способе генерации базисных векторов в пространстве \mathcal{V}_{ref} выполняется равенство $\hat{P}_0 \hat{H} \hat{P}_k = 0$. Базисные векторы из пространства \mathcal{V}_{TQ} ... также не входят в состав векторов состояний $\hat{\Omega}_1^\rho |\rho\rangle$, потому что \hat{H} содержит только одно- и двухчастичные операторы. Введя в левой части (I.77) между операторами \hat{H}_0^ρ и $\hat{\Omega}_1^\rho$ проектор на пространство \mathcal{V}_{SD} и спроецировав (I.77) на базисный вектор $|j\rangle$ пространства \mathcal{V}_{SD} , получим систему уравнений

$$\sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}} \underbrace{\langle j | (E_\rho^{(0)} - \hat{H}_0^\rho) | i \rangle}_{A_{ji}^\rho} \cdot \underbrace{\langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle}_{x_{i\rho}} = \underbrace{\langle j | \hat{H} | \rho \rangle}_{b_{j\rho}} \quad (I.78)$$

для каждого базисного вектора $|j\rangle$ из \mathcal{R} .

Способ решения системы уравнений (I.78) отличается от способа решения системы уравнений (I.55) метода *SS-CASPT2* и системы уравнений того же вида, получаемой из уравнения (I.66) метода *MS-CASPT2*. В методе *MS-MRMP* пространство \mathcal{V}_{SD} разбивается процедурой отбора (selection) в сумму пространств:

$$\mathcal{V}_{SD} = \mathcal{V}_{SD}^{sel} \oplus \mathcal{V}_{SD}^{unsel} \quad (I.79)$$

с проекторами \hat{P}_{SD}^{sel} и \hat{P}_{SD}^{unsel} на них. Это разбиение связано с реструктуризацией разложения (I.59) гамильтониана \hat{H}_0^α в методе *MS-CASPT2*, переобозначенного как \hat{H}_0^ρ применительно

к методу *MS-MRMP*. Компонент $\hat{P}_{SD} \hat{F}^\rho \hat{P}_{SD}$ этого разложения заменяется в методе *MS-*

MRMP на сумму компонентов $\hat{P}_{SD}^{sel} \hat{F}^\rho \hat{P}_{SD}^{sel} + \sum_{|u\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}} |u\rangle \cdot \langle u | \hat{F}^\rho | u \rangle \cdot \langle u |$. В первом слагаемом

сохраняется недиагональный вид \hat{F}^ρ , соответствующий выражениям (I.45) и (I.46) этого оператора, заданным в методе *SS-CASPT2*. Во втором слагаемом представлена только диагональная часть \hat{F}^ρ . Способ разбиения \mathcal{V}_{SD} (I.79) основан на оценке вклада его базисных КФС $|i\rangle$ в поправку второго порядка к энергии $\delta E_{\rho,|i\rangle}^{(2)}$ для вектора $|\rho\rangle$:

$$\delta E_{\rho,|i\rangle}^{(2)} = \frac{\langle \rho | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{H} | \rho \rangle}{E_\rho^{(0)} - \langle i | \hat{F}^\rho | i \rangle}. \quad (\text{I.80})$$

I.5. Установите связь формулы (I.80) с формулами (I.15) и (I.18) в подразделе I.1 этого текста.

КФС $|i\rangle$ вносят в базис \mathcal{V}_{SD}^{sel} , если критерий отбора этого вектора состояния

$$\left| \delta E_{\rho,|i\rangle}^{(2)} \right|^2 \geq T_{sel} \quad (\text{I.81})$$

выполнен для вектора $|\rho\rangle$. В противном случае КФС $|i\rangle$ вносят в базис \mathcal{V}_{SD}^{unsel} . Величину T_{sel} выбирают в ходе исследования.

В соответствии с разбиением (I.79) сумму в левой части (I.78) разбивают на под-суммы, соответствующие пространствам \mathcal{V}_{SD}^{sel} и \mathcal{V}_{SD}^{unsel} . В подсумме, соответствующей \mathcal{V}_{SD}^{unsel} , принят диагональный вид \hat{H}_0^ρ , что позволяет упростить следующим образом выражение в левой части (I.78) для этой подсуммы:

$$\sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}} \langle j | (E_\rho^{(0)} - \hat{H}_0^\rho) | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}} \langle j | (E_\rho^{(0)} - F_i^\rho) | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle, \quad (\text{I.82})$$

где F_i^ρ – диагональный элемент матрицы \hat{F}^ρ . Решение уравнения (I.78) для $|j\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}$ имеет следующий вид

$$\langle j | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle = \frac{\langle j | \hat{H} | \rho \rangle}{E_\rho^{(0)} - F_j^\rho}. \quad (\text{I.83})$$

В пространстве \mathcal{V}_{SD}^{sel} такое упрощение невозможно, потому что оператор \hat{H}_0^ρ в нём недиагонален. Матричные элементы $\langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle$ получают при решении системы уравнений (I.78) для каждого вектора $|\rho\rangle$ как элементы вектора \bar{x}_ρ ,

$$\bar{x}_\rho = (\mathbf{A}^\rho)^{-1} \cdot \bar{b}_\rho, \quad (\text{I.84})$$

используя итерационные процедуры (из-за нелинейности оператора \hat{F}^ρ) для расчёта матрицы $(\mathbf{A}^\rho)^{-1}$.

Используя выражение (I.70) для аппроксимации блоховского эффективного гамильтониана в рамках второго порядка *TB*, \hat{H}_{2nd}^{eff} , запишем выражение матричных элементов $\langle \tau | \hat{H}_{2nd}^{eff} | \rho \rangle$ в пространстве \mathcal{R} :

$$\langle \tau | \hat{H}_{2nd}^{eff} | \rho \rangle = \langle \tau | \hat{H} | \rho \rangle + \langle \tau | \hat{H} \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle = \langle \tau | \hat{H} | \rho \rangle + \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}} \langle \tau | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle. \quad (\text{I.85})$$

В связи с тем, что векторы $\{|\rho\rangle\}$ получены диагонализацией \hat{H} в пространстве \mathcal{R} (I.75), первое слагаемое в правой части (I.85) редуцируется с использованием равенства $\langle \tau | \hat{H} | \rho \rangle = \bar{E}_\rho \cdot \delta_{\tau\rho}$. Сумма во втором слагаемом правой части (I.85) разбивается на под-суммы по базисным векторам состояний пространств \mathcal{V}_{SD}^{sel} и \mathcal{V}_{SD}^{unsel} . Используя формулу (I.83), перепишем выражение $\langle \tau | \hat{H}_{2nd}^{eff} | \rho \rangle$. Для диагональных матричных элементов оператора \hat{H}_{2nd}^{eff} она примет вид

$$\langle \rho | \hat{H}_{2nd}^{eff} | \rho \rangle = \bar{E}_\rho + \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{sel}} \langle \rho | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle + \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}} \frac{\langle \rho | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{H} | \rho \rangle}{E_\rho^{(0)} - F_i^\rho}, \quad (I.86)$$

а для его внедиагональных матричных элементов – вид

$$\langle \tau | \hat{H}_{2nd}^{eff} | \rho \rangle = \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{sel}} \langle \tau | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{\Omega}_1^\rho | \rho \rangle + \sum_{|i\rangle \in \mathcal{V}_{SD}^{unsel}} \frac{\langle \tau | \hat{H} | i \rangle \cdot \langle i | \hat{H} | \rho \rangle}{E_\rho^{(0)} - F_i^\rho}. \quad (I.85)$$

Оценки энергий рассматриваемых состояний в рамках второго порядка TB в методе $MS-MRMP$ получают диагонализацией матрицы эрмитова оператора $(\hat{H}_{2nd}^{eff})_C$ (I.73) в \mathcal{R} , формируемой на основе матрицы оператора \hat{H}_{2nd}^{eff} , способ построения которой описан выше. Решив задачу I.4, читатель убедится в том, что оператор $(\hat{H}_{2nd}^{eff})_C$ представляет собой аппроксимацию эффективного оператора де Клуазо в рамках второго порядка TB , что даёт основание для указанного способа аппроксимации оценок энергий состояний, аппроксимации векторов которых в нулевом порядке TB построены как базисные векторы состояний в \mathcal{R} .

Проверка эффективности метода $MS-MRMP$ была выполнена на тех же двух объектах, на которых проверялась эффективность метода $MS-CASPT2$. Расчёты энергии вертикальных переходов в валентное состояние $\pi\pi^*$ и в ридбергово состояние $\pi 3d$ этилена были выполнены в базисах МО метода SCF для четырёх электронных состояний этилена, а расчёт потенциальных кривых низших ковалентных и ионных состояний LiF был выполнен в базисе усреднённых по состояниям МО метода $CASSCF$. Сопоставление результатов метода $MS-MRMP$ с экспериментальными данными и результатами метода полного КВ продемонстрировало (а) значительно более высокую точность результатов метода $MS-MRMP$ в сравнении с результатами методов $MRMP2$ и $SS-CASPT2$ и (б) сопоставимость их точности с точностью результатов методов $MRCISD$ и $MS-CASPT2$. В работе Франца отмечена более высокая компьютерная эффективность метода $MS-MRMP$ в сравнении с методом $MS-CASPT2$, что связано с использованием в $MS-MRMP$ процедуры разделения КФС на две подсистемы при аппроксимации волнового оператора в первом порядке TB .

I.3.3. Версии С. Анджели $MR-TB$ второго порядка: методы $NEVPT2$ и $QD-NEVPT2$

В первой из этих версий выполняется аппроксимация характеристик одного электронного состояния, а во второй – системы электронных состояний [11]. Рассмотрим сначала версию $SS-NEVPT2$. Эта аббревиатура расшифровывается по-английски следующим образом: second order n-electron valence state perturbation theory.

Построение гамильтониана \hat{H}_0 в этой версии – многостадийная процедура. На её первой стадии генерируются решения проблемы собственных значений метода $MKCCP$ в версии $CASSCF$:

$$\hat{P}_{CAS} \hat{H} \hat{P}_{CAS} | \Psi_m^{(0)} \rangle = E_m^{(0)} \cdot | \Psi_m^{(0)} \rangle, \quad (I.86)$$

где \hat{P}_{CAS} – проектор на полное модельное подпространство \mathcal{R} метода *CASSCF*. Затем для построения аппроксимации энергий электронных состояний во втором порядке *TB* строится система подпространств $\mathcal{S}_l^{(k)}$, состоящая из восьми классов, каждое из которых представляет собой линейную оболочку ВФ $\Psi_{l,\mu}^{(k)}$. В этих обозначениях индекс k – это число, равное изменению (увеличению при $k > 0$ и уменьшению при $k < 0$, $-2 \leq k \leq 2$) суммарного числа заполнений валентных МО в электронных конфигурациях ВФ $\Psi_{l,\mu}^{(k)}$, по отношению к числу этих заполнений в ВФ $\Psi_m^{(0)}$. Индекс l идентифицирует способ изменения состава электронной конфигурации, а индекс μ нумерует ВФ данного класса подпространств.

Перечислим классы пространств $\mathcal{S}_l^{(k)}$ по указанным признакам:

- $\mathcal{S}_{ij,rs}^{(0)}$: два электрона переходят с остовных (core) на виртуальные (virtual) МО;
- $\mathcal{S}_{ij,r}^{(1)}$: один электрон переходит с остовой МО на виртуальную и один электрон – с остовой МО на валентную (valence);
- $\mathcal{S}_{i,rs}^{(-1)}$ один электрон переходит с остовой на виртуальную МО и один электрон – с валентной на виртуальную;
- $\mathcal{S}_{ij}^{(2)}$: два электрона переходят с остовных МО на валентные;
- $\mathcal{S}_{rs}^{(-2)}$: два электрона переходят с валентных МО на виртуальные;
- $\mathcal{S}_{i,r}^{(0)}$: один электрон переходит с остовой МО на виртуальную;
- $\mathcal{S}_r^{(-1)}$: один электрон переходит с валентной МО на виртуальную;
- $\mathcal{S}_i^{(1)}$: один электрон переходит с остовой МО на валентную.

Здесь и ниже индексы $i, j, \dots, a, b, \dots, r, s, \dots$ используются для обозначения остовных, валентных и виртуальных МО, соответственно.

Для формирования структуры оператора \hat{H}_0 в аппарате метода используется модельный гамильтониан \hat{H}^D , который ранее определил Дьялл [12]:

$$\hat{H}^D = \hat{H}_i + \hat{H}_v + C, \quad (\text{I.87})$$

где \hat{H}_i – одночастичный оператор, действующий на остовные и виртуальные МО,

$$\hat{H}_i = \sum_{i,j}^{core} f_{ij} \cdot \hat{E}_{ij} + \sum_{r,s}^{virt} f_{rs} \cdot \hat{E}_{rs}, \quad (\text{I.88})$$

с амплитудами

$$f_{ij} = -\left\langle \hat{a}_i \Psi_m^{(0)} \left| \hat{H} \right| \hat{a}_j \Psi_m^{(0)} \right\rangle + \delta_{ij} \cdot E_m^{(0)}, \quad (\text{I.89})$$

$$f_{rs} = \left\langle \hat{a}_r^\dagger \Psi_m^{(0)} \left| \hat{H} \right| \hat{a}_s^\dagger \Psi_m^{(0)} \right\rangle - \delta_{rs} \cdot E_m^{(0)}; \quad (\text{I.90})$$

\hat{H}_v – двухчастичный оператор, действующий на валентные МО,

$$\hat{H}_v = \sum_{ab}^{val} h_{ab}^{eff} \cdot \hat{E}_{ab} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{abcd}^{val} \langle ab|cd \rangle \cdot (\hat{E}_{ac} \cdot \hat{E}_{bd} - \delta_{bc} \cdot \hat{E}_{ad}), \quad (\text{I.91})$$

с амплитудами h_{ab}^{eff} одночастичного компонента \hat{H}_v ,

$$h_{ab}^{eff} = h_{ab} + \sum_j^{CORE} \left(2 \cdot \langle aj | bj \rangle - \langle aj | jb \rangle \right), \quad (I.92)$$

представляющими собой матричные элементы одноэлектронного компонента оператора \hat{H} , в которые введены добавки, отображающие взаимодействие электронов валентных МО с электронами остовных МО.

I.5. Слагаемое C в (I.87),

$$C = 2 \cdot \sum_i h_{ii} + \sum_{ij}^{core} \left(2 \cdot \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle \right) - 2 \cdot \sum_i^{core} f_{ii}, - \quad (I.93)$$

константа, обеспечивающая эквивалентность операторов \hat{H} и \hat{H}^D в подпространстве \mathcal{R} :

$$\hat{P}_{CAS} \hat{H} \hat{P}_{CAS} = \hat{P}_{CAS} \hat{H}^D \hat{P}_{CAS}. \quad (I.94)$$

Используются два варианта *SS-NEVPT2*. В более простом, называемом «сильно сгруппированным», используется только одна ВФ $\Psi_l^{(k)}$ от каждого подпространства $\mathcal{S}_l^{(k)}$,

$\Psi_l^{(k)} = \hat{P}_{\mathcal{S}_l^{(k)}} \hat{H} \Psi_m^{(0)}$, которой соответствует энергия $E_l^{(k)}$,

$$E_l^{(k)} = \frac{\langle \Psi_l^{(k)} | \hat{H}^D | \Psi_l^{(k)} \rangle}{\langle \Psi_l^{(k)} | \Psi_l^{(k)} \rangle}. \quad (I.95)$$

Во втором, «более искусном», варианте, называемом «частично сгруппированным», число используемых ВФ $\Psi_l^{(k)}$ уменьшается при исключении из их системы тех ВФ, для которых матричный элемент \hat{H} с исходной ВФ $\Psi_m^{(0)}$ равен нулю. Таким образом определяется базис подпространств $\bar{\mathcal{S}}_l^{(k)} \subset \mathcal{S}_l^{(k)}$, удобный для генерации поправки первого порядка к ВФ рассматриваемого состояния, когда определена подходящая форма оператора \hat{H}_0 . В пространствах $\bar{\mathcal{S}}_l^{(k)}$ выполняется диагонализация \hat{H}^D , а ВФ $\Psi_{l,\mu}^{(k)}$ и энергии $E_{l,\mu}^{(k)}$, генерируемые при решении проблемы собственных значений

$$\hat{P}_{\bar{\mathcal{S}}_l^{(k)}} \hat{H}^D \hat{P}_{\bar{\mathcal{S}}_l^{(k)}} \Psi_{l,\mu}^{(k)} = E_{l,\mu}^{(k)} \cdot \Psi_{l,\mu}^{(k)}, \quad (I.96)$$

вводят в структуру \hat{H}_0 .

В обоих вариантах метода оператор \hat{H}_0 определяется своим спектральным разложением

$$\hat{H}_0 = \sum_m \left| \Psi_m^{(0)} \right\rangle \cdot E_m^{(0)} \cdot \left\langle \Psi_m^{(0)} \right| + \sum_{k,l,\mu} \left| \Psi_{l,\mu}^{(k)} \right\rangle \cdot E_{l,\mu}^{(k)} \cdot \left\langle \Psi_{l,\mu}^{(k)} \right|. \quad (I.97)$$

Поправка первого порядка $TB \Psi_m^{(1)}$ к исходной ВФ $\Psi_m^{(0)}$ имеет вид

$$\Psi_m^{(1)} = \sum_{k,l,\mu} c_{l\mu}^k \cdot \Psi_{l,\mu}^{(k)}. \quad (I.98)$$

Коэффициенты $c_{l\mu}^k$ в (I.98) определяются, исходя из уравнений (I.8) и (I.15) *ТВРШ*,

$$c_{l\mu}^k = \frac{\langle \Psi_{l,\mu}^{(k)} | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}}, \quad (I.99)$$

а поправка $E_m^{(2)}$ – из уравнения (I.18):

$$E_m^{(2)} = \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H} | \Psi_m^{(1)} \rangle = \sum_{k,l,\mu} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{l,\mu}^{(k)} \rangle \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)} | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}}. \quad (I.100)$$

Возвращаясь к тезису, представленному в начале подраздела I.1 этого спецкурса, отметим, что преимущества метода *SS-NEVPT2* перед *SS-CASPT2* связаны с построением оператора \hat{H}_0 , более близкого к \hat{H} , что отображается в структуре выражений (I.99) и (I.100). Но процедура получения этих выражений в методе Анджели более трудоёмка, чем в методе *SS-CASPT2*.

Переходим к рассмотрению multi-state-версии *TB* Анджели *QDNEVPT2*.

Приставка QD- расшифровывается здесь как quasidegenerate, и в этой версии выполняется аппроксимация характеристик системы электронных состояний, используя теорию эффективного гамильтониана. В публикациях, посвящённых этому методу, используется блоховская версия теории эффективного гамильтониана. Мы будем здесь следовать подходу, представленному в этих публикациях, то есть будем исходить из уравнения Блоха (I.34) и выполнять аппроксимацию решений проблемы собственных значений $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ (I.27) в низших порядках *TB*.

Отметим, что структура оператора \hat{H}^D в методе *NEVPT2* определена с ориентацией на вектор исходного состояния $|\Psi_m^{(0)}\rangle$. Во-первых, этот вектор фигурирует в выражении

(I.90) оператора \hat{H}_i , амплитуды которого (I.88), (I.89) заданы в соответствии техникой multi-partitioning для гамильтониана, введённой А. Зайцевским и Ж-П. Малржё в их версии *MRMPPT* [13]; и, во-вторых, структура МО, генерируемых методом *МКССП*, зависит от способа усреднения матрицы плотности первого порядка по рассматриваемым электронным состояниям, поэтому выражения (I.91) и, в конце концов, (I.97) зависят от выбора исходного состояния. Поэтому, следуя технике multi-partitioning для \hat{H} (I.40), мы перепишем разбиение для него в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0(m) + \hat{V}(m), \quad (I.101)$$

выстраивая спектральное разложение \hat{H}_0 (I.97) в виде

$$\hat{H}_0(m) = |\Psi_m^{(0)}\rangle \cdot E_m^{(0)} \cdot \langle \Psi_m^{(0)}| + \sum_{m' \neq m}^{CAS} |\Psi_{m'}^{(0)}\rangle \cdot E_{m'}^{(0)} \cdot \langle \Psi_{m'}^{(0)}| + \sum_{k,l,\mu} |\Psi_{l,\mu}^{(k)}(m)\rangle \cdot E_{l,\mu}^{(k)}(m) \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m)|. \quad (I.102)$$

I.6. Используя формулу (Ш.69) из третьей главы СКІ, мы можем записать выражения $\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_m^{(0)}\rangle$,

$$\hat{\Omega}^{(1)}|\Psi_m^{(0)}\rangle = \sum_{k,l,\mu} \frac{|\Psi_{l,\mu}^{(k)}(m)\rangle \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m)| \hat{H} |\Psi_m^{(0)}\rangle}{E_m^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}(m)}; \quad (I.103)$$

$\hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} = \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0$; $\hat{\mathcal{H}}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0$. Аппроксимация матричного элемента $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в рамках второго порядка *TB* соответствии с формулой $\hat{H}^{eff(2)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{\Omega}^{(1)}$ имеет вид

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{eff} | \Psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \cdot E_m^{(0)} + \sum_{k,l,\mu} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m) \rangle \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}(m)}. \quad (I.104)$$

Перейдём к версии де Клуазо теории эффективного гамильтониана. В этой версии справедливы следующие формулы:

$\hat{\Omega}^{(0)} = \hat{P}_0$; $\hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = 0$; выражение $\hat{Q}_0 \cdot \hat{\Omega}^{(1)} |\Psi_m^{(0)}\rangle$ совпадает с выражением (I.103); как и в

версии Блоха, $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} = \hat{P}_0 \hat{H}_0 \hat{P}_0$; $\hat{\mathcal{H}}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0$.

I.7. В версии де Клуазо аппроксимация матричного элемента $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в рамках второго порядка *TB* в соответствии с формулой (Ш.87) из третьей главы СКІ имеет следующий вид

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}^{eff} | \Psi_m^{(0)} \rangle = \delta_{mn} \cdot E_m^{(0)} + \frac{1}{2} \cdot \left(\sum_{k,l,\mu} \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m) \rangle \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)}(m) | \hat{H} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_m^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}(m)} + \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H} | \Psi_{l,\mu}^{(k)}(n) \rangle \cdot \langle \Psi_{l,\mu}^{(k)}(n) | \hat{H} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_{l,\mu}^{(k)}(n)} \right). \quad (I.105)$$

Эффективность представленных версий метода *NEVPT2* была проверена и подтверждена в богатой серии расчётов, выполненных в базисах МО метода *CASSCF*. В список объектов исследований вошли низшие ковалентные и ионные состояния *LiF*; валентные и ридберговы состояния этилена, формальдегида и ацетона; потенциальные кривые основных состояний молекул *Mo₂, W₂, CrMo*; энергии вертикальных переходов в низшие синглетные состояния s-тетразина. Было продемонстрировано, что при переходе от версии *SS-NEVPT2* к версии *QDNEVPT2* благодаря совместному рассмотрению взаимодействующих состояний и учёту двухэлектронного компонента в гамильтониане $\hat{H}_0(m)$ удаётся решить проблему вторгающихся состояний и обеспечить размерную согласованность метода при построении потенциальных кривых рассмотренных состояний.

I.3.4. Версия X. Накано *MR-TB* второго порядка: метод *MCQDPT*

Накано назвал свою MR-версию *TB* [14], с её аббревиатурой *MCQDPT*, «квазивыврожденной теорией возмущений с исходными функциями метода *MKCCP*». В этой версии аппроксимируются характеристики системы электронных состояний с использованием эффективного гамильтониана, построенного с помощью унитарного «расцепляющего» оператора \hat{U} (см. подраздел I.2 этого текста).

В методе *MCQDPT* ВФ, играющие роль исходных для построения «целевых» ВФ, составляют подсистему ВФ, полученных методом *CASSCF* при выбранном способе усреднения матрицы плотности первого порядка по состояниям. Они образуют базис подпространства $\mathcal{P} \subset \mathcal{R}$. ВФ остальных состояний, полученные методом *CASSCF*, образуют базис подпространства \mathcal{O} , $\mathcal{P} \oplus \mathcal{O} = \mathcal{R}$. Подпространство $\mathcal{H}(N)$, образованное как $\mathcal{O} \oplus \mathcal{S}$, обозначим как \mathcal{Q} .

Схематическая иллюстрация разбиения $\mathcal{H}(N)$ на указанные подпространства представлена на Рис I.1.

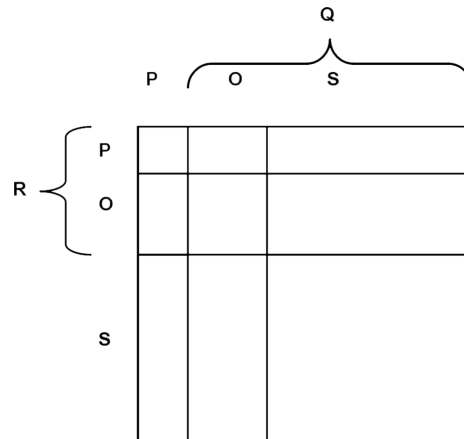


Рис. I.1 Разбиение $\mathcal{H}(N)$ на подпространства в методе Накано

Рассмотрим мотивацию представленного разбиения пространства $\mathcal{H}(N)$. Разбиение $\mathcal{H}(N) = \mathcal{R} \oplus \mathcal{S}$, на основе которого выполняется расчёт методом *МКССП* в версии *CASSCF*, задаёт разбиение системы генерируемых МО на подсистемы остовных, валентных и виртуальных МО, создающее предпосылки для сбалансированной аппроксимации результатов метода *полного КВ* в рамках выбранного порядка *TB*.

ВФ и энергии электронных состояний, полученные методом *CASSCF*, рассматриваются как аппроксимации характеристик этих состояний в нулевом порядке *TB*. Разбиение $\mathcal{P} \oplus \mathcal{O}$ выделяет в \mathcal{R} модельное подпространство \mathcal{P} , определяя таким образом состав подсистемы электронных состояний, энергии и ВФ которых будут аппроксимированы в рамках выбранного порядка *TB*. При этом используются дополнительные условия, способствующие генерации устойчивых решений, предотвращая появление вторгающихся состояний, угроза появления которых связана с влиянием на результаты метода *MCQDPT* в подпространстве \mathcal{P} ВФ из подпространства \mathcal{O} . Эти дополнительные условия связаны с заданием структуры матрицы оператора \hat{H}_0 , компонента разбиения гамильтониана $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$, в блоках, соответствующих указанному разбиению $\mathcal{H}(N)$.

Ниже использована следующая индексация ВФ. Греческие буквы использованы для индексации многоконфигурационных ВФ $\{|\alpha\rangle\}$ из \mathcal{R} , полученных методом *CASSCF*, заглавные латинские буквы – для индексации КФС, строчные латинские буквы – для идентификации произвольных ВФ из $\mathcal{H}(N)$.

Гамильтониан \hat{H}_0 в диагональных блоках подпространств $\mathcal{H}(N)$ определён в методе *MCQDPT* как сумма одночастичных операторов, «диагональная часть фоковского оператора» в терминологии Накано:

$$\hat{H}_0 = \sum_{pq\sigma} f_{pq} \cdot \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{q\sigma} \cdot \delta_{pq} = \sum_{p\sigma} \varepsilon_p \cdot \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma}. \quad (\text{I.106})$$

Обозначения здесь имеют тот же смысл, что и в подразделе I.3 этого текста. Матричные элементы в (I.106) определены как

$$f_{pq} = h_{pq} + \sum_{r,s} D_{rs}^{av} \cdot \left[(pq|rs) - \frac{1}{2} \cdot (pr|qs) \right], \quad (\text{I.107})$$

где D_{rs}^{av} – элемент усреднённой по состояниям матрицы плотности первого порядка. Накано не объясняет выбор этого выражения. В попытке его объяснения вернёмся к *MR-TB* в версии *SS-CASPT2*. Матричные элементы (I.107) совпадают с матричными элементами f_{pq}^α (I.46). Версия *SS-CASPT2* построена для аппроксимации характеристик одного состояния, и там в выражении f_{pq}^α фигурирует матрица плотности первого порядка для вектора $|\alpha\rangle$ исходного состояния в нулевом порядке *TB*, $D_{rs} = \langle \alpha | \hat{E}_{rs} | \alpha \rangle$. В (I.107) D_{rs} заменена на D_{rs}^{av} в связи с тем, что в усреднённом по состояниям методе *CASSCF* оптимизируется линейная комбинация энергий системы состояний. С учётом этой разницы, оператор (I.106) воспроизводит одночастичную аппроксимацию диагонального компонента оператора (I.45). Со-поставляя выбор структуры \hat{H}_0 в версиях *SS-CASPT2* и *MCQDPT*, а также выбор амплитуд оператора \hat{H}_i в версии *SS-NEVPT2*, мы видим общую мотивацию в этих подходах.

Накано использует дополнительный ресурс для оптимизации метода, связанный с инвариантностью энергий состояний, получаемых в методе *CASSCF*, относительно враще-

ний МО в подсистемах остовных, валентных и виртуальных МО. Он генерирует систему МО своего метода двумя способами и использует их в расчётах. В первом он выполняет диагонализацию матрицы \mathbf{f}_{pq} в каждом из перечисленных выше пространств, а во втором диагонализует матрицу плотности первого порядка и получает таким образом натуральные МО. Доказана размерная согласованность метода *MCQDPT* во втором, третьем и четвёртом порядках *TB*.

Рассмотрим схему аппроксимации характеристик системы электронных состояний в методе *MCQDPT*, в котором эффективный гамильтониан построен с помощью унитарного «расцепляющего» оператора \hat{U} (см. подраздел I.2 этого текста).

При выборе \hat{H}_0 вида (I.106) получаем следующее выражение для оператора \hat{V} :

$$\hat{V} = \sum_{pq} (h_{pq} - \varepsilon_p \cdot \delta_{pq}) \cdot \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} v_{rs,tu} \cdot \hat{e}_{rstu} = \sum_{pq} v_{pq} \cdot \hat{E}_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} v_{rs,tu} \cdot \hat{e}_{rstu}. \quad (\text{I.108})$$

Здесь использованы обозначения, объяснённые в подразделе I.3 этого текста. Обращаясь к материалу третьей главы СКИ, в котором описана аппроксимация решений проблемы собственных значений эффективного гамильтониана в версии де Клуазо, и исходя из формул (Ш.65), (Ш.84), (Ш.85) отсюда: $\hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} + \hat{V}^{eff}$, $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} = \hat{H}_0$, $\hat{V}^{eff(0)} = 0$, $\hat{V}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0$ – получим следующее выражение для оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0-1)}$:

$$\hat{\mathcal{H}}^{eff(0-1)} = \hat{P}_0 (\hat{H}_0 + \hat{V}) \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{H} \hat{P}_0. \quad (\text{I.109})$$

Из (I.109) следует, что матрица оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0-1)}$ диагональна в подпространстве \mathcal{R} , в котором базисные векторы состояний определены как многоконфигурационные векторы $\{|\alpha\rangle\}$,

$$|\alpha\rangle = \sum_A C_{\alpha A} \cdot |A\rangle, \quad (\text{I.110})$$

полученные методом *CASSCF*:

$$\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^{eff(0-1)} | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \cdot E_{\alpha}^{CASSCF}. \quad (\text{I.111})$$

Необходимо определить структуру матрицы \hat{H}_0 в блоках подпространств пространства $\mathcal{H}(N)$. В подпространстве \mathcal{S} базисные функции определены как отдельные КФС. В этом базисе матрица \hat{H}_0 (I.106) в подпространстве \mathcal{S} диагональна. Диагональный матричный элемент в нём имеет вид

$$E_B^{(0)} = \langle B | \hat{H}_0 | B \rangle = \sum_i n_i(B) \cdot \varepsilon_i. \quad (\text{I.112})$$

В (I.112) суммирование выполнено по МО, занятым в КФС $|B\rangle$ а n_i – их числа заполнения в КФС. В подпространствах \mathcal{P} и \mathcal{O} в базисе векторов $\{|\alpha\rangle\}$ матрица \hat{H}_0 определена как диагональная,

$$\left(\hat{H}_0 \right)_{\mathcal{P}\mathcal{P}} = \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \cdot \langle \alpha | \hat{H}_0 | \alpha \rangle \cdot \langle \alpha |, \quad (\text{I.113})$$

а во внедиагональных блоках $\mathcal{P}\mathcal{O}$ и $\mathcal{O}\mathcal{P}$ все матричные элементы \hat{H}_0 принимаются равными нулю. Последнее условие упрощает структуру волнового оператора в рамках первого порядка *TB*, устраняя из неё базисные векторы подпространства \mathcal{O} . Исходя из формулы

(Ш.85) третьей главы СКИ, рассмотрим выражение $\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = \sum_{j=1}^{N^{\mathcal{P}}} \frac{\hat{Q}_0}{E_j^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_j$, где $N^{\mathcal{P}}$ –

размерность подпространства \mathcal{P} . Оператор \hat{Q}_0 имеет состав $\hat{Q}_0 = \hat{Q}_s + \hat{Q}_o$. Распишем выражение $\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0$ в базисе КФС $|J\rangle$ подпространства \mathcal{P} , КФС $|I'\rangle$ подпространства \mathcal{O} и КФС $|i\rangle$ подпространства \mathcal{S} :

$$\begin{aligned} \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 &= \sum_{J=1}^{N^{\mathcal{P}}} \frac{\hat{Q}_s}{E_J^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_J + \sum_{J=1}^{N^{\mathcal{P}}} \frac{\hat{Q}_o}{E_J^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_J = \\ &= \sum_{i,J} |i\rangle (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{V} | J \rangle \cdot \langle J | + \sum_{I',J=1} |I'\rangle \cdot (E_J^{(0)} - E_{I'}^{(0)})^{-1} \langle I' | \hat{V} | J \rangle \langle J |. \end{aligned} \quad (I.114)$$

Распишем второе слагаемое в (I.114). По приведенному выше условию, $\langle I' | \hat{H}_0 | J \rangle = 0$, а матричный элемент $\langle I' | \hat{H} | J \rangle$, как показано выше, равен нулю. Поэтому равенство (I.114) редуцируется к виду

$$\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = \sum_{i,J} |i\rangle \cdot (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{V} | J \rangle \cdot \langle J |. \quad (I.115)$$

В связи с тем, что собственные векторы $\mathcal{H}^{eff(0-1)}$ равны $\{|\alpha\rangle\}$, ВФ электронных состояний в рамках первого порядка $TB, \psi_v^{(1)}$, имеют вид

$$\psi_v^{(1)} = |\alpha_v\rangle + \hat{Q}_0 \cdot \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 |\alpha_v\rangle = |\alpha_v\rangle + \sum_{i,J} |i\rangle \cdot \langle i | (E_J^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V} | \alpha_v \rangle. \quad (I.116)$$

Поправки первого порядка TB к конструируемым волновым функциям составлены из базисных функций подпространства \mathcal{S} без участия базисных функций подпространства \mathcal{O} . Условие $\langle I' | \hat{H}_0 | J \rangle = 0$ позволило исключить из разложения $\psi_v^{(1)}$ «опасные» слагаемые с потенциально большими коэффициентами $(E_J^{(0)} - E_{I'}^{(0)})^{-1}$.

Мы показали таким образом, что матричные элементы $\langle i | \hat{R}_s \hat{A} | J \rangle$ операторов резольвенты \hat{R}_s и \hat{R}_o в подпространствах \mathcal{S} и \mathcal{Q} для произвольного оператора \hat{A} имеют вид

$$\langle i | \hat{R}_s \hat{A} | J \rangle = \frac{1}{E_J^0 - E_i^0} \cdot \langle i | \hat{A} | J \rangle, \quad (I.117)$$

если $|i\rangle \in \mathcal{S}, |J\rangle \in \mathcal{P}$, и равны нулю для остальных пар КФС.

I.8. Выражение для матричных элементов оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(2)}, \langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^{eff(2)} | \beta \rangle$, по публикации Накано, имеет следующий вид:

$$\langle \alpha | \hat{\mathcal{H}}^{eff(2)} | \beta \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left(\langle \alpha | \hat{V} (\hat{R}_s \hat{V}) | \beta \rangle + \langle \alpha | \hat{V} (\hat{R}_s \hat{V}) | \beta \rangle^* \right). \quad (I.118)$$

Это выражение может быть получено, исходя из формул (Ш.85) и (Ш.87) третьей главы СКИ, $\hat{V}^{eff(2)} = \frac{1}{2} \cdot \left[\hat{P}_0 \hat{V} \hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{\Omega}^{(1)\dagger} \hat{Q}_0 \hat{V} \hat{P}_0 \right]$, с учётом дополнительного условия

$$\langle I' | \hat{H}_0 | J \rangle = 0.$$

Отметим, что формула (I.118) соответствовала бы точно указанным исходным формулам, если бы матрица оператора \hat{H}_0 (I.106) была диагональна в подпространстве \mathcal{P} . Но это – не так. На указанный недостаток указал Грановский.

I.9. Волновые функции электронных состояний, конструируемые в рамках второго порядка $TB, \psi_v^{(2)}$, как и $\psi_v^{(1)}$, принадлежат подпространству $\mathcal{P} \oplus \mathcal{S}$.

Метод *MCQDPT* был использован для аппроксимации энергий систем электронных состояний молекул H_2 , BeH_2 , CO , NO , BN и LiF в широких интервалах значений параметров их ядерной геометрии. Было показано, что результаты этого метода хорошо согласуются с результатами методов *полного KB* и их аппроксимаций методами *MR-CI*.

1.3.5. Модификация метода *MCQDPT* в методе *XMCQDPT* А. Грановского

Метод *XMCQDPT* (Extended Multi-Configuration Quasi-Degenerate Perturbation Theory) Грановского [15] в основных своих чертах репродуцирует метод *MCQDPT* Накано. Основные изменения в аппарате метода *MCQDPT* при переходе к методу *XMCQDPT* связаны с введением поправки к структуре матрицы оператора \hat{H}_0 (I.106) в подпространстве \mathcal{P} в базисе векторов состояний $\{|\alpha\rangle\}$ (I.110), полученных методом *CASSCF*. Эта поправка порождает в методе *XMCQDPT* новую процедуру генерации и новую рабочую формулу для матричных элементов оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(2)}$ в базисе векторов $\{|\alpha\rangle\}$. Рассмотрим явные выражения различных блоков \hat{H}_0 в аппарате метода *XMCQDPT*.

Так же, как в методе *MCQDPT* Накано, базисные функции в подпространстве \mathcal{S} определены как отдельные КФС. Диагональный матричный элемент \hat{H}_0 , соответствующий КФС в нём, имеет вид (I.112). Матричные элементы \hat{H}_0 в блоках \mathcal{RS} и \mathcal{SR} равны нулю. В блоке \mathcal{PP} матрица \hat{H}_0 метода *XMCQDPT* в базисе векторов $\{|\alpha\rangle\}$, в отличие от метода *MCQDPT*, формируется как недиагональная. Матричные элементы \hat{H}_0 в этом базисе имеют вид

$$(\mathbf{H}_0)_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{H}_0 | \beta \rangle = \sum_B C_B^{\alpha*} \cdot C_B^\beta \cdot E_B^{(0)}. \quad (I.119)$$

Необходимо определить структуру матрицы \hat{H}_0 в блоках \mathcal{OO} , \mathcal{PO} и \mathcal{OP} . Это можно сделать не единственным образом. В версии (*XMCQDPT-I*) метода *XMCQDPT* матрица \hat{H}_0 в блоке \mathcal{OO} в базисе векторов состояний $\{|\alpha'\rangle\}$ формируется как диагональная (репродуцируя структуру этого блока в методе *MCQDPT*) со спектральным разложением \hat{H}_0 в нём

$$(\hat{H}_0)_{\mathcal{OO}} = \sum_{\alpha'} |\alpha'\rangle \cdot \langle \alpha' | \hat{H}_0 | \alpha' \rangle \cdot \langle \alpha' |, \quad (I.120)$$

а в блоках \mathcal{PO} и \mathcal{OP} все матричные элементы \hat{H}_0 в методе *XMCQDPT* принимаются равными нулю по тем же причинам, что и в методе *MCQDPT*. В более точной версии *XMCQDPT* (*XMCQDPT-II*) матричные элементы \hat{H}_0 в блоке \mathcal{OO} имеют вид (I.119). Определённые таким образом свойства матрицы \hat{H}_0 в блоках \mathcal{OO} , \mathcal{PO} и \mathcal{OP} не влияют на собственные значения $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в рамках второго порядка *TB*, ибо матричные элементы \hat{H}_0 в этих блоках, как увидим, не фигурируют в аппроксимации $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в этом приближении. Поэтому в указанном приближении версии *XMCQDPT-I* и *XMCQDPT-II* порождают одни и те же приведенные ниже выражения матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$. Но условие $\langle I' | \hat{H}_0 | J \rangle = 0$, по тем же причинам, что и в методе *MCQDPT*, модифицирует структуру генерируемых ВФ $\psi_v^{(1)}$ и $\psi_v^{(2)}$, устраняя из их разложения по базису $\mathcal{H}(N)$ базисные функции подпространства \mathcal{O} .

В связи с тем, что матрица \hat{H}_0 в блоке \mathcal{PP} не диагональна, система уравнений, определяющих вид матричных элементов оператора $\hat{\mathcal{H}}_{eff}^{(2)}$, в методе $XMCQDPT$ имеет более сложный вид, чем в методе $MCQDPT$, даже в рамках второго порядка TB .

Рассмотрим аппроксимацию матрицы оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$, построенного, как и в методе $MCQDPT$, с унитарным «расцепляющим оператором» \hat{U} , в низших порядках TB . В методе $XMCQDPT$ аппроксимация решений проблемы собственных значений ограничена вторым порядком TB . На это ограничение метода $XMCQDPT$ указывает обозначение $XMCQDPT2$ его рассматриваемой версии. Ниже приведены аппроксимации матрицы $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в подпространстве \mathcal{P} в версии $XMCQDPT2$ метода.

Возвращаясь к формулам (Ш.84)÷(Ш.87) версии де Клуазо теории эффективных операторов, приведенным в третьей главе курса СКИ: $\hat{\mathcal{H}}^{eff} = \hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} + \hat{V}^{eff}$, $\hat{V}^{eff(0)} = 0$, $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} = \hat{H}_0$, $\hat{\Omega}^{(0)} = \hat{P}_0$, $\hat{V}^{eff(1)} = \hat{P}_0 \hat{V} \hat{P}_0$, – продуцируем следующие равенства:

$$\mathcal{H}^{eff(0)} = (\mathbf{H}_0)_{\mathcal{PP}}, \quad (I.121)$$

$$\mathcal{H}^{eff(1)} = (\mathbf{V})_{\mathcal{PP}}. \quad (I.122)$$

Таким образом, воспроизводится формула (I.111) для матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$, что определяет выбор базисных векторов $\{|\alpha\rangle\}$ для построения матрицы $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$ в \mathcal{P} . Матричные элементы $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0-1)}$ в блоках \mathcal{PO} и \mathcal{OP} равны нулю.

Для того, чтобы получить выражение матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}^{eff(2)}$ в блоке \mathcal{PP} в базисе векторов состояний $\{|\alpha\rangle\}$, выпишем равенство для компонентов первого порядка TB из обобщённого уравнения Блоха (I.31) в блоке $(\mathcal{S} \oplus \mathcal{O})\mathcal{P}$:

$$\hat{Q}_{\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} \hat{P}_0 = \hat{Q}_{\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}} \hat{H}_0 \hat{Q}_{\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 + \hat{Q}_{\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}} \hat{V} \hat{\Omega}^{(0)} \hat{P}_0. \quad (I.123)$$

В равенстве (I.123) мы использовали разбиение $\mathcal{H}(N) = (\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}) \oplus \mathcal{P}$. В нём оператор $\hat{Q}_{\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}}$ – проектор на подпространство $\mathcal{S} \oplus \mathcal{O}$, оператор \hat{P}_0 в нём и ниже – проектор на подпространство \mathcal{P} .

В процедуре вывода рабочего выражения для матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}_{eff}^{(2)}$ в \mathcal{P} на основе равенства (I.123) вначале в качестве базисных векторов состояний в подпространствах \mathcal{P} , \mathcal{O} и \mathcal{S} выбраны КФС. Для индексации КФС в \mathcal{P} и \mathcal{O} использованы заглавные латинские буквы: I, J в \mathcal{P} , и A в \mathcal{O} , – а для индексации КФС в \mathcal{S} – строчные латинские буквы.

I.10. Умножив равенство (I.123) слева на оператор $\hat{Q}_{\mathcal{S}}$, проектор на подпространство \mathcal{S} , получим равенство

$$\hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 \hat{\mathcal{H}}^{eff(0)} \hat{P}_0 = \hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{H}_0 \hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 + \hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{V} \hat{\Omega}^{(0)} \hat{P}_0. \quad (I.124)$$

Подставив в (I.124) приведенные выше выражения компонентов аппроксимации решений проблемы собственных значений $\hat{\mathcal{H}}^{eff}$, получим

$$\mathbf{I.11.} \quad \hat{Q}_{\mathcal{S}} \sum_J \left(E_J^{(0)} - \hat{H}_0 \right)^{-1} \hat{V} \hat{P}_J \hat{H}_0 \hat{P}_0 = \hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{H}_0 \hat{Q}_{\mathcal{S}} \sum_I \left(E_I^{(0)} - \hat{H}_0 \right)^{-1} \hat{V} \hat{P}_I + \hat{Q}_{\mathcal{S}} \hat{V} \hat{P}_0. \quad (I.125)$$

Введём в (I.125) явные выражения $\hat{Q}_{\mathcal{S}}$, \hat{P}_0 , \hat{P}_J и \hat{P}_I :

$$\begin{aligned}
& \sum_{i,J,I} |i\rangle \cdot (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{V} | J \rangle \cdot \langle J | \hat{H}_0 | I \rangle \cdot \langle I | = \\
& = \sum_{i,j,J} |j\rangle \langle j | \hat{H}_0 | i \rangle \cdot (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{V} | J \rangle \cdot \langle J | + \sum_{i,J} |i\rangle \cdot \langle i | \hat{H} | J \rangle \cdot \langle J |
\end{aligned} \tag{I.126}$$

Равенство (I.126) теперь уже написано для операторов, действующих в блоке \mathbf{SP} . Перепишем его для матриц этих операторов. Введём обозначение \mathbf{v}_1 для прямоугольной матрицы, у которой матричный элемент $(\mathbf{v}_1)_{ij}$ равен

$$(\mathbf{v}_1)_{ij} = (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{V} | J \rangle = (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{H} | J \rangle. \tag{I.127}$$

Тогда равенство (I.126) можно переписать как равенство матриц

$$\mathbf{v}_1 \cdot (\mathbf{H}_0)_{\mathcal{P}\mathcal{P}} = (\mathbf{H}_0)_{\mathcal{S}\mathcal{S}} \cdot \mathbf{v}_1 + (\mathbf{H})_{\mathcal{S}\mathcal{P}}. \tag{I.128}$$

Равенство (I.128) будем рассматривать, следуя подходу Грановского, как систему уравнений для определения матрицы \mathbf{V}_1 . Решив эту систему уравнений, будем использовать матрицу \mathbf{V}_1 для формирования матричных элементов $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(2)}$ в подпространстве \mathcal{P} в базисе КФС, а также выражений (I.115) и (I.116) для $\hat{Q}_0 \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0$ и $\psi_v^{(1)}$, соответственно.

I.12. Исходя из формул (Ш.85) и (Ш.87) третьей главы СКІ, распишем первое слагаемое в выражении (Ш.87) для оператора $\hat{V}^{\text{eff}(2)} = \hat{\mathcal{H}}^{\text{eff}(2)}$:

$$\hat{P}_0 \hat{V} (\hat{Q}_{\mathcal{S}} + \hat{Q}_{\mathcal{O}}) \hat{\Omega}^{(1)} \hat{P}_0 = \sum_J \hat{P}_0 \hat{V} (\hat{Q}_{\mathcal{S}} + \hat{Q}_{\mathcal{O}}) (E_J^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V} \hat{P}_J. \tag{I.129}$$

Перепишем (I.129), учитывая равенства $\langle I | \hat{V} | i \rangle = \langle I | \hat{H} | i \rangle$, $\langle i | \hat{V} | J \rangle = \langle i | \hat{H} | J \rangle$ и равенство $\langle \alpha | \hat{H}_0 | \alpha' \rangle = 0$ при переходе в выражениях проекторов \hat{P}_0 и $\hat{Q}_{\mathcal{O}}$ во втором слагаемом правой части от КФС к ортонормированным векторам состояний $\{|\alpha\rangle\}$ и $\{|\alpha'\rangle\}$:

$$\begin{aligned}
& \sum_J \hat{P}_0 \cdot \hat{V} \cdot (\hat{Q}_{\mathcal{S}} + \hat{Q}_{\mathcal{O}}) \cdot (E_J^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \cdot \hat{V} \cdot \hat{P}_J = \sum_{i,I,J} |I\rangle \cdot \langle I | \hat{H} | i \rangle \cdot (E_J^{(0)} - E_i^{(0)})^{-1} \cdot \langle i | \hat{H} | J \rangle \cdot \langle J | + \\
& + \sum_{\alpha,\alpha',J} |\alpha\rangle \cdot \langle \alpha | \hat{H} | \alpha' \rangle \cdot \langle \alpha' | (E_J^{(0)} - \hat{H}_0)^{-1} \cdot \hat{V} | J \rangle \cdot \langle J |.
\end{aligned} \tag{I.130}$$

Учтём, что векторы состояний $\{|\alpha\rangle\}$ и $\{|\alpha'\rangle\}$ представляют собой собственные векторы оператора $\hat{P}_{\text{CAS}} \hat{H} \hat{P}_{\text{CAS}}$ (где $\hat{P}_{\text{CAS}} = \hat{P}_0 + \hat{Q}_{\mathcal{O}}$), принадлежащие подпространствам \mathcal{P} и \mathcal{O} . Матричные элементы $\langle \alpha | \hat{H} | \alpha' \rangle$ равны нулю, а потому второе слагаемое в правой части (I.130) равно нулю. Сопоставив первое слагаемое в правой части равенства (I.130) с выражением (I.127) для элементов матрицы \mathbf{v}_1 и усреднив его с эрмитово-сопряжённым ему слагаемым в соответствии с формулой (Ш.87) третьей главы СКІ, приходим к выводу, что можем записать выражение для матрицы $\hat{\mathcal{H}}^{\text{eff}(2)}$ в базисе КФС следующим образом

$$\mathcal{H}^{\text{eff}(2)} = \frac{1}{2} \cdot \left[(\mathbf{H})_{\mathcal{P}\mathcal{S}} \cdot \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_1^\dagger \cdot (\mathbf{H})_{\mathcal{S}\mathcal{P}} \right]. \tag{I.131}$$

Но, как следует из (I.111), целесообразно строить матрицу $\hat{\mathcal{H}}^{\text{eff}(2)}$ в \mathcal{P} в базисе векторов состояний $\{|\alpha\rangle\}$. Система векторов $\{|\alpha\rangle\}$ получается в методе CASSCF из базисной системы КФС с помощью унитарного преобразования, выполняемого унитарным оператором \hat{U}_{CAS} или унитарной матрицей \mathbf{U}_{CAS} . Для того, чтобы получить матрицу $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}^{(2)}$ в базисе

векторов состояний $\{|\alpha\rangle\}$, выполним с помощью этой матрицы преобразование подобия равенства (I.131):

$$\begin{aligned} & (\mathbf{U}_{CAS})^\dagger \cdot \mathcal{H}^{eff(2)} \cdot \mathbf{U}_{CAS} = \\ & = \frac{1}{2} \cdot \left[\left((\mathbf{U}_{CAS})^\dagger \cdot (\mathbf{H})_{\mathcal{PS}} \right) \cdot (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{U}_{CAS}) + \left((\mathbf{U}_{CAS})^\dagger \cdot \mathbf{v}_1^\dagger \right) \cdot \left((\mathbf{H})_{\mathcal{SP}} \cdot \mathbf{U}_{CAS} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{I.132})$$

Матрицы $(\mathbf{U}_{CAS})^\dagger \cdot (\mathbf{H})_{\mathcal{PS}}$ и $(\mathbf{H})_{\mathcal{SP}} \cdot \mathbf{U}_{CAS}$ построены с участием базисных векторов состояний $\{|\alpha\rangle\}$, а матрицу $\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{U}_{CAS}$ для (I.132) получим на основе матрицы \mathbf{v}_1 , определённой при решении системы уравнений (I.128), умножив (I.128) справа на \mathbf{U}_{CAS} :

$$(\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{U}_{CAS}) \cdot \left((\mathbf{U}_{CAS})^\dagger \cdot (\mathbf{H}_0)_{\mathcal{PP}} \cdot \mathbf{U}_{CAS} \right) = (\mathbf{H}_0)_{\mathcal{SS}} \cdot (\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{U}_{CAS}) + (\mathbf{H})_{\mathcal{SP}} \cdot \mathbf{U}_{CAS} \quad (\text{I.133})$$

Отметим, что ВФ функции электронных состояний $\psi_v^{(1)}$ и $\psi_v^{(2)}$, конструируемые методом *XMCQDPT2*, как и соответствующие волновые функции метода *MCQDPT*, принадлежат подпространству $\mathcal{P} \oplus \mathcal{S}$.

А. Грановский провёл методом *XMCQDPT2* серию расчётов для аппроксимации электронных энергий в области конических пересечений молекулы аллена, области «avoided crossing» состояний молекулы *LiF* (что, как показано ниже, во второй главе, не оправдывает применение метода *XMCQDPT2* для описания электронных состояний в этой области) и электронных состояний цис-1,3-бутадиена. Сопоставление результатов метода *XMCQDPT2* с результатами метода *MRCISD* и других MR-методов подтвердило эффективность метода *XMCQDPT2* для аппроксимации результатов метода полного *KB*.

Совместно с А. Селезнёвым мы провели расчёты энергий основного и 25 возбуждённых электронных состояний иона CH^+ в базисе aug-cc-pVTZ несколькими квантово-химическими методами с целью проверить возможность достижения с их помощью сбалансированной по точности аппроксимации (СТА) волновых функций и свойств представительных подсистем связанных низколежащих электронных состояний малых молекул. Мы вернёмся к обсуждению результатов этого испытания в разделе, посвящённом пропагаторным методам, но здесь важно отметить, что метод *XMCQDPT2* позволил достичь в этих расчётах указанной цели при усреднении МО в методе *CASSCF* с одинаковыми весами для всех рассмотренных состояний, При генерации МО этим методом с приоритетной оптимизацией энергии основного состояния отклонения результатов расчётов методом *XMCQDPT2* от результатов метода *полного KB* значительно изменялись при переходе от состояния к состоянию и при изменении межъядерного расстояния.

В завершение главы, посвящённой *MR-TB* методам, целесообразно рассмотреть проблематику настройки расчётных схем этих методов, ориентированных на оптимизацию точности оценок характеристик электронных состояний в подпространствах $\mathcal{H}_{Ap}(N) \subset \mathcal{H}(N)$, аппроксимирующих результаты метода *полного KB* в $\mathcal{H}(N)$, которые отображают эффекты статической и динамической электронной корреляции в рассматриваемых электронных состояниях в пределах возможностей, связанных с составом выбранного базиса орбиталей.

Результаты метода *полного KB* не меняются при преобразовании исходного орбитального базиса в базис каких-то МО, но оптимизация выбора базиса МО в этом методе и в методах, аппроксимирующих результаты метода *полного KB* и построенных в том же базисе МО, необходима для достижения цели СТА характеристик рассматриваемых состояний. Все квантово-химические методы построены в предположении, что существует базис 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 «Min-

core»). Ядрами ВФ мы называем фрагменты их разложения по ДС или КФС, в которых какие-то ДС или КФС имеют доминантные веса во всей 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, входящих в состав ядер ВФ, генерируемых методом полного *КВ*, по числам заполнения в них указанных МО.

Выбор способа генерации МО в квантово-химических методах связан с выбором стратегии аппроксимации результатов метода полного *КВ*. 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 при всех значениях параметров ядерной геометрии молекулы.

Ориентация выбора базисной системы МО на выполнение требования «Mincore» в ВФ метода полного *КВ* может быть переформулирована как требование минимизации общей верхней границы суммы чисел заполнения виртуальных МО $n_{\text{вирт}}^{\text{ПКВ}}$ 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. *Остовные* МО по определению дважды заняты во всех ДС или КФС в ВФ, генерируемых методом *МКССП*; *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 базиса ДС или КФС, составленных из *остовных* и *валентных* МО, и продуктов замещения в этих базисных функциях *остовных* МО на *валентные* и *виртуальные* и *валентных* МО на *виртуальные*. В расчётные схемы *MR*-методов вводится верхняя граница, $n_{\text{вирт}}^{\text{MR}}$, кратности таких замещений. (В методах *MRCIS* (и в пропагаторных методах *MCRPA* и *STMRFOPPA*, о которых речь будет идти позже), $n_{\text{вирт}}^{\text{MR}}$ равна 1, а в методах *MRCISD* и *XMCQDPT2* $n_{\text{вирт}}^{\text{MR}}$ 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 полного *КВ* 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 $n_{\text{вирт}}^{\text{MR}}$ в *MR*-методах применительно к ядрам генерируемых в этих методах ВФ имеет тот же смысл, что и величина $n_{\text{вирт}}^{\text{ПКВ}}$ в ядрах ВФ метода полного *КВ*. И тогда, варьируя состав подсистемы *валентных* МО в *MR*-методах, можно добиться того, что

невявно генерируемая при этих вариациях величина $n_{\text{эгртГКВ}}$ станет равной величине $n_{\text{эгртMR}}$, заданной в расчётной схеме MR-метода. То есть, при этом условии состав ядер ВФ, генерируемых MR-методом, совпадает с составом ядер тех же ВФ-й, получаемых методом полного КВ. 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 полного КВ 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 представительных 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 представлена в первой главе курса СКИ.

I.4. Литература

1. 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.
2. Зайцевский А.В. *Эффективные операторы в теории строения электронных оболочек молекул*. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра физической химии, Москва, 2004.
3. Shavitt I., Bartlett R. J. *Many-body methods in chemistry and physics. MBPT and Coupled-Cluster theory* Cambridge University Press, New York, 2009.
4. Musch P. *Large-Scale Applications of Multi-Reference Methods in Chemistry and Development of a Multi-Reference Møller-Plesset Perturbation Theory Program*. Dissertation. Würzburg 2003.
5. Lang L. *Development of New Multistate Multireference Perturbation Theory Methods and Their Application*. Dissertation. Würzburg Dezember 2019.
6. Andersson K., Malmqvist P-A, Roos B.O. J. Chem. Phys. 96, 1218 (1992).
7. Hinze J. J. Chem. Phys., 59, 6424-6432 (1973).
8. Shavitt I. Int. J. Mol. Sci. 3, 639-655 (2002).
9. Finley J., Malmqvist P-A, Roos B.O., Serrano-Andrés L. Chem. Phys. Let. 288, 299–306 (1998).
10. Franz J. Int. J. Quant. Chem. 106, 773–786 (2006).
11. Angeli C., Borini S., Cestari M., Cimiraglia R. J. Chem. Phys. 121, 4043 (2004).
12. Dyall K.G. J. Chem. Phys. 102, 4909 (1995).
13. Zaitsevskii A, Malrieu J-P. Chemical Physics Letters 233 , 597-604 (1995).
14. Nakano H. J. Chem. Phys. 99, 7983 (1993).
15. Granovsky A.A. J. Chem. Phys. 134, 214113 (2011).

Глава II. Выход за рамки приближения Борна-Оппенгеймера в окрестности конического пересечения гиперповерхностей энергии электронных состояний

Аппарат квантово-химических методов, представленных в спецкурсе, построен в рамках приближения Борна-Оппенгеймера, которое до сих пор составляет основу квантовой механики молекул. Это приближение адекватно отображает структуру системы электронно-колебательных спектров, когда соседние электронные состояния значительно

энергетически удалены друг от друга. В последние два десятилетия при экспериментальном и квантово-химическом изучении возбуждённых электронных состояний многоатомных молекул регулярно возникала ситуация, когда приближение Борна-Оппенгеймера оказывалось неприменимым. Особенно выразительно она выглядит в окрестностях так называемых конических пересечений поверхностей электронных энергий, которые были рассмотрены в подразделе I.3.1 первой главы спецкурса СКІ.

Материал второй главы посвящён альтернативному описанию системы электронных и электронно-колебательных состояний молекул в указанных ситуациях [1].

II.1. Необходимость и проблематика перехода в указанной области от адиабатических к диабатическим волновым функциям электронных состояний

Рассматриваем волновые функции $\Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ стационарных состояний молекулы, состоящей из N^{at} ядер с координатами \mathbf{R}_j , $j=1, \dots, N^{at}$ и N^{el} электронов с координатами \mathbf{r}_j , $j=1, \dots, N^{el}$. Они представляют собой решения стационарного уравнения Шрёдингера

$$\left(\hat{H}^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E_K^T\right) \Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0 \quad (\text{II.1})$$

с гамильтонианом

$$\hat{H}^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{l=1}^{N^{at}} -\frac{1}{2M_l} \hat{\nabla}_l^2 + \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \equiv \hat{T}^{nuc} + \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (\text{II.2})$$

Запишем их разложение в гильбертовом пространстве размерности N^{state}

$$\Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\alpha=1}^{N^{state}} \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \chi_{\alpha}^K(\mathbf{R}) \quad (\text{II.3})$$

по базису адиабатических электронных ВФ $\Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, которые представляют собой собственные функции электронного гамильтониана $\hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, то есть, являются решениями уравнения

$$\left[\hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - E_{\alpha}^e(\mathbf{R})\right] \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = 0. \quad (\text{II.4})$$

II.1 Введя разложение (II.3) в уравнение (II.1) и затем скалярно умножив это уравнение на ВФ $\Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ (проинтегрировав его по электронным координатам), получим уравнение

$$\left(\hat{T}^{nuc} + E_{\mu}^e(\mathbf{R}) + \mathbf{K}_{\mu,\mu}(\mathbf{R}) - E_K^T\right) \chi_{\mu}^K = \sum_{\alpha \neq \mu} \left[\sum_{l=1}^{N^{at}} \frac{\mathbf{f}_l^{\mu,\alpha}(\mathbf{R})}{M_l} \cdot \hat{\nabla}_l - \mathbf{K}_{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) \right] \chi_{\alpha}^K(\mathbf{R}), \quad (\text{II.5})$$

в котором использованы следующие обозначения

$$\mathbf{f}_l^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) = \left\langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}, \quad \mathbf{f}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) = \left\langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \tilde{\nabla} \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}, \quad (\text{II.6})$$

$\mathbf{f}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) = \left[\mathbf{f}_1^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}), \mathbf{f}_2^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}), \dots, \mathbf{f}_{N^{at}}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) \right]$ (здесь нижний индекс нумерует ядра) и

$$\mathbf{K}_{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) = \left\langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \hat{T}^{nuc} \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}}. \quad (\text{II.7})$$

Матрицу $\mathbf{f}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ именуют «сцеплением по производным», а матричные элементы $\mathbf{K}_{\mu,\mu}$ называют диагональными адиабатическими поправками. Отметим, что $\mathbf{f}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ – антисимметричная матрица, $\mathbf{f}^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) = -\mathbf{f}^{\alpha,\mu}(\mathbf{R})$, элементы которой – $3 \cdot N^{at}$ -мерные векторы.

Введя в (II.7) разложение по базису $\left\{ \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\}$, получим

$$\mathbf{K}_{\mu,\mu}(\mathbf{R}) = -\sum_{l,v} \frac{\mathbf{f}_l^{\mu,v}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{f}_l^{v,\mu}(\mathbf{R})}{2M_l}. \quad (\text{II.8})$$

Как правило, матричные элементы $\mathbf{f}_L^{\mu,\alpha}$ имеют значительно большую по модулю величину, чем $\mathbf{K}_{\mu,\alpha}$. Рассмотрим эти матричные элементы в окрестности значений параметров ядерной геометрии (обозначаемых как $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$), при которых имеет место коническое пересечение поверхностей электронной энергии адиабатических состояний.

Из (II.4) следует, что для $\mu \neq \alpha$ при всех значениях \mathbf{R} справедливо равенство

$$\langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = 0. \text{ Поэтому } \hat{\nabla}_l \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = 0.$$

Распишем последнее равенство:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle \hat{\nabla}_l \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \\ &+ \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = E_{\alpha}^e(\mathbf{R}) \cdot \langle \hat{\nabla}_l \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \\ &+ \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + E_{\mu}^e(\mathbf{R}) \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

Используя равенство $0 = \hat{\nabla}_l \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} =$

$$= \langle \hat{\nabla}_l \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} + \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}},$$

перепишем равенство (II.9) как $(E_{\mu}^e(\mathbf{R}) - E_{\alpha}^e(\mathbf{R})) \cdot \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} +$

$$+ \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = 0.$$

Отсюда следует равенство

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_l^{\mu,\alpha}(\mathbf{R}) &= \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}} = \\ &= \frac{1}{E_{\alpha}^e(\mathbf{R}) - E_{\mu}^e(\mathbf{R})} \cdot \langle \Psi_{\mu}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\nabla}_l \hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \Psi_{\alpha}^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Из (II.10) следует, что вдали от узких интервалов $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$ значений параметров ядерной геометрии, там, где велики разности величин соседних собственных значений оператора $\hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, матричными элементами $\mathbf{f}_l^{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{K}_{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ в (II.5) можно пренебречь, и тогда допустимо приближение Борна-Оппенгеймера, в котором разложение (II.3) каждого из

собственных векторов $\Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ оператора $\hat{H}^T(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ с приемлемой точностью редуцируется к отдельному слагаемому, произведению $\Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \chi_\alpha^K(\mathbf{R})$. Но, как было показано выше, при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$ матричные элементы $\mathbf{f}_i^{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{K}_{\mu,\alpha}(\mathbf{R})$ неограниченно велики по модулю, и приближение Борна-Оппенгеймера в этой области неприемлемо.

Для того, чтобы избавиться от сингулярных при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$ слагаемых в (II.5), переходят к базису адиабатических электронных ВФ $\Psi_\alpha^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, получаемых унитарным преобразованием адиабатических ВФ:

$$\Psi_\alpha^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_\beta \Psi_\beta^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{U}_{\beta,\alpha}(\mathbf{R}). \quad (\text{II.11})$$

Для соответствующих им «точно адиабатических» состояний матричные элементы «сцеплений по производным» должны удовлетворять равенству

$$\left\langle \Psi_\mu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \vec{\nabla} \Psi_\nu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right. \right\rangle_{\mathbf{r}} = 0. \quad (\text{II.12})$$

Уравнение (II.12) имеет в гильбертовом пространстве тривиальное решение, если в нём выбирается система функций, образующих базис при всех значениях ядерных переменных.

Тогда равенство (II.12) означает, что вектор $\vec{\nabla} \Psi_\nu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ортогонален всем базисным функциям $\{\Psi_\mu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$. Поэтому он равен нулю.

II.2. Подставив (II.11) в (II.12), получим

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_\mu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \vec{\nabla} \Psi_\nu^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right. \right\rangle_{\mathbf{r}} &= \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{U}_{\mu,\alpha}^\dagger(\mathbf{R}) \cdot \left[\mathbf{f}^{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \mathbf{U}_{\beta,\nu}(\mathbf{R}) + \delta_{\alpha,\beta} \cdot \vec{\nabla} \mathbf{U}_{\beta,\nu}(\mathbf{R}) \right] = \\ &= \left(\mathbf{U}^\dagger \cdot \mathbf{f} \cdot \mathbf{U} \right)_{\mu,\nu} + \left(\mathbf{U}^\dagger \cdot \vec{\nabla} \cdot \mathbf{U} \right)_{\mu,\nu} = 0. \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Умножив (II.13) слева на \mathbf{U} , получим

$$\mathbf{f} \cdot \mathbf{U} + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{U} = 0. \quad (\text{II.14})$$

Для двухатомных молекул, у которых есть только одна внутренняя ядерная переменная, уравнение (II.14) интегрируется на основе известных матричных элементов $\mathbf{f}^{\mu,\alpha}$. А для молекул с более чем одной внутренней ядерной координатой уравнение (II.14)

представляет собой уравнение с частными производными.

Если матрица \mathbf{U} может быть определена как решение уравнения (II.14), на её основе можно получить решения уравнений (II.12), и таким образом сформировать систему «точно адиабатических» состояний. Но для того, чтобы уравнение (II.14) имело аналитическое решение в рассматриваемой области значений ядерных переменных, матрица \mathbf{f} должна удовлетворять так называемому «роторному условию», которое будет определено ниже.

Уравнение (II.14) – векторное. Выбираем ядерные координаты R_k и R_j . Для них в (II.14)

имеем компоненты $\mathbf{f}_k, \frac{\partial}{\partial R_k} \mathbf{U}$ и, соответственно, $\mathbf{f}_j, \frac{\partial}{\partial R_j} \mathbf{U}$. Запишем «перекрёстные» производные уравнения (II.14) от этих компонентов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial R_j} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \mathbf{U} \right) &= -\frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k \mathbf{U}) \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial R_k} \left(\frac{\partial}{\partial R_j} \mathbf{U} \right) = -\frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j \mathbf{U}), \quad \text{а затем построим их разность} \\ \frac{\partial}{\partial R_j} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \mathbf{U} \right) - \frac{\partial}{\partial R_k} \left(\frac{\partial}{\partial R_j} \mathbf{U} \right) &= -\frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k \mathbf{U}) + \frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j \mathbf{U}) = \\ &= -\frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k) \cdot \mathbf{U} + \frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j) \cdot \mathbf{U} - \mathbf{f}_k \cdot \frac{\partial}{\partial R_j} \mathbf{U} + \mathbf{f}_j \cdot \frac{\partial}{\partial R_k} \mathbf{U} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Подставив в правую часть (II.15) решения уравнения (II.14), получим

$$\frac{\partial}{\partial R_j} \left(\frac{\partial}{\partial R_k} \mathbf{U} \right) - \frac{\partial}{\partial R_k} \left(\frac{\partial}{\partial R_j} \mathbf{U} \right) = \left\{ -\frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k) + \frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j) + \mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_j - \mathbf{f}_j \cdot \mathbf{f}_k \right\} \cdot \mathbf{U} \equiv \mathbf{Z} \cdot \mathbf{U}. \quad (\text{II.16})$$

Рассмотрим первые два слагаемых в выражении \mathbf{Z} для пары адиабатических ВФ $\Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$

и $\Psi_\beta^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$:

$$\left[\frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j) - \frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k) \right]_{\alpha\beta} = \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial R_j} \Psi_\beta^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right. \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial}{\partial R_k} \Psi_\beta^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right. \right\rangle. \quad (\text{II.17})$$

Вставим разложение единичного проектора по базису функций $\{\Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ в скалярные

произведения в правой части (II.17):

$$\begin{aligned}
\left[\frac{\partial}{\partial R_k} (\mathbf{f}_j) - \frac{\partial}{\partial R_j} (\mathbf{f}_k) \right]_{\alpha\beta} &= \sum_{\gamma=1}^{N^{state}} \left\langle \frac{\partial}{\partial R_k} \Psi_{\alpha}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \middle| \Psi_{\gamma}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle \cdot \left\langle \Psi_{\gamma}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \middle| \frac{\partial}{\partial R_j} \Psi_{\beta}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle - \\
&- \sum_{\gamma=1}^{N^{state}} \left\langle \frac{\partial}{\partial R_j} \Psi_{\alpha}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \middle| \Psi_{\gamma}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle \cdot \left\langle \Psi_{\gamma}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \middle| \frac{\partial}{\partial R_k} \Psi_{\beta}^{e,a} (\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle = \\
&= \sum_{\gamma=1}^{N^{state}} (\mathbf{f}_j)_{\alpha\gamma} \cdot (\mathbf{f}_k)_{\gamma\beta} - (\mathbf{f}_k)_{\alpha\gamma} \cdot (\mathbf{f}_j)_{\gamma\beta} = (\mathbf{f}_j \cdot \mathbf{f}_k)_{\alpha\beta} - (\mathbf{f}_k \cdot \mathbf{f}_j)_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{II.18}$$

Заменяв левую часть (II.18) на правую в выражении \mathbf{Z} , увидим, что в гильбертовом пространстве выражение \mathbf{Z} равно нулю. Это равенство называют «роторным условием». Оно должно быть выполнено для того, чтобы существовало аналитическое решение уравнения (II.12).

Все квантово-химические исследования выполняются в конечномерных подпространствах гильбертова пространства. Рассматриваем систему n электронных состояний молекулы. Для неё формируем матрицу $\mathbf{f}^{(n)}$ размерности n . Воспроизведя действия, представленные в формулах (II.15)–(II.17), разобьём в (II.18) единичный проектор на две подсуммы: от 1 до n и от $n+1$ до N^{state} .

II.3. Заменяв в (II.18) матрицу \mathbf{f} на $\mathbf{f}^{(n)}$ и используя указанное разбиение проектора, увидим, что матричный элемент $\mathbf{Z}_{\alpha\beta}$ при указанной замене отличен от нуля и имеет вид

$$\mathbf{Z}_{\alpha\beta} = \sum_{\gamma=n+1}^N \left\{ (\mathbf{f}_j^{(n)})_{\alpha\gamma} \cdot (\mathbf{f}_k^{(n)})_{\gamma\beta} - (\mathbf{f}_k^{(n)})_{\alpha\gamma} \cdot (\mathbf{f}_j^{(n)})_{\gamma\beta} \right\}. \tag{II.19}$$

Приходим к выводу, что уравнение (II.12) имеет только указанное выше тривиальное решение. По этой причине приходится искать аппроксимации «точно адиабатических» состояний, которые называют квазиadiaбатическими. Мы будем для краткости именовать их адиабатическими. В этом базисе ВФ электронных состояний представлены в матрице электронного гамильтониана, и «сцепления» между электронными состояниями фигурируют во внедиагональных элементах этой матрицы, которые не равны нулю, но имеют малую величину. Аппроксимация матрицы эффективного электронного гамильтониана в окрестности кони-

ческого пересечения поверхностей электронных энергий адиабатических состояний, при

$\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, выполняется квантово-химическими методами, построенными в рамках MR-стратегии, в базисе КФС диабатических состояний.

Мы рассмотрим ниже способ решения этой задачи, называемый «диабатизацией в модельном пространстве» (ДМП), на основе MR-версии теории возмущений *XMCQDPT*, использующей в нулевом порядке *TB* ВФ метода *MKCCP*. В этом подходе, аппарат и результаты применения которого представлены в статье [2], аппроксимированы поверхности электронной энергии нескольких молекул при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$.

II.2. Стратегия диабатизации в многомерном модельном пространстве

Выбор стратегии ДМП для аппроксимации ВФ и энергий электронных состояний при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, мотивирован стремлением достичь сбалансированной по точности аппроксимации (СТА) ВФ и свойств представительных подсистем связанных низколежащих электронных состояний молекул. Эффективным средством для достижения этой цели создатели стратегии ДМП считают метод *XMCQDPT* Грановского, описанный выше, в подразделе I.3.5. этого спецкурса. В рассматриваемом подходе диабатические ВФ (ДВФ) генерируются на основе того же модельного пространства, что и ВФ исходных адиабатических состояний.

Доминантность роли в квантово-химических исследованиях приближения Борна-Оппенгеймера в широких интервалах параметров ядерной геометрии молекул установлена благодаря адекватному моделированию с его помощью структуры спектров молекул, которую определяет прежде всего стратификация этих спектров на два типа переходов, разномасштабных по их энергии: переходов между определяемыми в этом приближении электронными состояниями и состояниями системы ядер, соответствующих одному и тому же электронному состоянию. Поиск альтернативы приближению Борна-Оппенгеймера осуществляется в ситуациях, когда указанная стратификация не выполнима. Как показано в подразделе II.1, при аппроксимации решений уравнения (II.4) в конечномерных пространствах нельзя полностью устранить причины неприменимости приближения Борна-Оппенгеймера в этих ситуациях. Продуктивной модификацией выбора волновых функций электронных состояний в приближении Борна-Оппенгеймера оказалась компромиссная концепция диабатизации. В области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, как правило, происходит радикальное изменение структуры ВФ адиабатических электронных состояний, и способ существенно уменьшить величины матричных элементов, которыми пренебрегают в приближении Борна-Оппенгеймера, но которые достигают опасного размера при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, ищут и находят в переходе к системе ВФ электронных состояний, называемых диабатическими, структура ВФ которых, с одной стороны, не претерпевает радикальной трансформации при изменении параметров ядерной геометрии в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, а с другой стороны, сохраняет близость со структурой системы ВФ адиабатических состояний. Способ введения и использования ВФ диабатических состояний должен обеспечить их совпадение с ВФ адиабатических состояний при выходе за пределы узкой области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$. Компромиссный характер концепции диабатизации реализуется в рамках MR-стратегии при построении адиабатических и диабатических ВФ на основе общего для них многомерного модельного подпрост-

ранства (ММП). В рамках приближения Борна-Оппенгеймера в версиях методов *MR-TV* энергии рассматриваемых электронных состояний получают диагонализацией матрицы эффективного гамильтониана в ММП. Перейдя к ортонормированной системе ДВФ, базисных в том же ММП и построенных ортогональным преобразованием ВФ, соответствующих собственным векторам матрицы адиабатического эффективного электронного гамильтониана в ММП, генерированной методом *MR-TV* в стратегии ДМП выполняют преобразование подобия диагонализированной матрицы этого оператора, связанное с переходом к указанному новому базису. Но полученную таким образом матрицу не следует вновь диагонализировать, воспроизводя результаты метода *MR-TV* в приближении Борна-Оппенгеймера. Диагональным элементам новой матрицы придаётся смысл энергий адиабатических электронных состояний, а её внедиагональные элементы фигурируют в системе уравнений, решения которой аппроксимируют волновые функции и энергии электронно-колебательных состояний при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$. Опишем теперь более подробно стратегию ДМП.

В соответствии с замыслом генерации ДВФ их состав гладко изменяется при вариации параметров ядерной геометрии в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$. В их ядрах при этом сохраняется доминантная структура валентных оболочек КФС. В составе ядра каждой аппроксимируемой ВФ выделяется группа КФС, называемая её «адиабатическим прототипом». В эту группу *при всех значениях параметров ядерной геометрии* с доминантным весом входит как минимум одна КФС. Вместе с тем, адиабатические прототипы разных ДВФ рассматриваемой системы состояний не должны иметь в своём составе общих КФС. Для достижения указанной цели КФС адиабатических состояний должны быть построены из адиабатических МО (ДМО), состав которых не претерпевает качественных изменений при вариации молекулярной геометрии в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, тогда как состав адиабатических МО (АМО) часто качественно изменяется в ней. Ниже будут описаны характерные черты процедуры трансформации АМО, генерируемых усреднённым по состояниям методом *CASSCF*, в ДМО. Эта трансформация представляет собой первую стадию ДМП.

В подпространствах остовных и виртуальных МО ДМО идентичны АМО. А в подпространстве валентных, или активных, МО ДМО получают ортогональным (для вещественных МО) преобразованием АМО, которое удовлетворяет «трёхкомпонентному критерию плотности» и, при необходимости, дополнительно критерию «максимального перекрытия преобразуемых МО» (МППМО). Удовлетворение трёхкомпонентному критерию плотности выполняется максимизацией величины функционала D_3 от преобразуемых МО:

$$D_3 = \alpha_N \cdot D^{NO} + \alpha_R \cdot D^{ON} + \alpha_T \cdot D^{TD}, \quad (\text{II.20})$$

где компонент D^{NO} , называемый компонентом натуральных МО, отображает близость ДМО усреднённым по состояниям натуральным АМО; компонент D^{ON} , называемый компонентом чисел заполнения, представляет собой сумму диагональных элементов одночастичной матрицы плотности для всех рассматриваемых состояний; компонент D^{TD} , называемый компонентом матрицы плотности перехода, связан с этой матрицей. Численные значения весовых коэффициентов $\alpha_N, \alpha_R, \alpha_T$ были определены в серии тестовых расчётов при генерации ДМО, удовлетворяющих описанным требованиям к составленным из них КФС. В ряде случаев для достижения этих целей требуется дополнительно использовать критерий МППМО. ДМО, удовлетворяющие этому критерию, получают двумя способами.

В первом выбирается стартовая ядерная геометрия молекулы, при которой адиабатические ВФ практически совпадают с ДВФ. Используя трёхкомпонентный критерий плотности, генерируют систему ДМО предварительного состава, а затем из неё выделяют подсистему А для включения в рабочую систему ДМО. Во втором способе при стартовой ядерной геометрии модифицируют состав АМО, убирая из них некоторые компоненты на всех центрах, кроме одного выделенного. При всех других значениях параметров ядерной геометрии ДМО подсистемы А конструируют, максимизируя величину функционала их перекрывания с ДМО, определёнными при стартовой ядерной геометрии. Остальные ДМО конструируют на основе трёхкомпонентного критерия плотности.

В генерированном базисе ДМО формируется базисная система КФС полного модельного подпространства, и в нём выполняется расчёт методом *KB*. Его результаты совпадают с результатами расчётов методом *KB* в полном модельном подпространстве в базисе АМО. Доминирующие КФС в ВФ каждого состояния собирают в группу КФС, называемую (повторим) её «адиабатическим прототипом». Для работы на следующем этапе средствами метода *XMCQDPT* Грановского составы полученных ВФ модифицируют, максимизируя доминантность в них одной КФС в каждом адиабатическом прототипе. А затем выполняют построение матрицы эффективного гамильтониана в базисе этих функций на основе матрицы эффективного гамильтониана метода *XMCQDPT* в базисе подпространства \mathcal{P} , составленном из ВФ, генерированных методом *CASSCF*.

II.2.1. Использование метода *XMCQDPT* Грановского в стратегии ДМП

ВФ нулевого порядка *MR-TB*, полученные для адиабатических состояний методом *CASSCF*, а для адиабатических состояний – описанным выше способом в построенном базисе ДМО, могут быть представлены их разложениями по КФС (*CSF*)

$$|v\rangle = \sum_{\mu=1}^{N^{\mathcal{P}}} v_{\mu} |CSF\rangle_{\mu}, \quad (\text{II.21})$$

где $N^{\mathcal{P}}$ – размерность подпространства \mathcal{P} (в обозначениях подраздела I.3.5). Ниже мы будем рассматривать векторы-строки $\{\mathbf{v}_i\}$, $i=1, \dots, N^{\mathcal{P}}$, состоящие из адиабатических и адиабатических ВФ.

Векторы-строки $\{\mathbf{d}_i\}$ ДВФ, соответствующих нулевому порядку *MR-TB*, получают ортогональным преобразованием с помощью матрицы \mathbf{B}^{AD} векторов-строк $\{\mathbf{c}_i\}$ ВФ адиабатических состояний, генерированных методом *CASSCF*:

$$\mathbf{d}_i = \sum_{j=1}^{N^{\mathcal{P}}} \mathbf{c}_j \cdot \mathbf{B}_{ji}^{AD}. \quad (\text{II.22})$$

Векторы-строки $\{\mathbf{m}_i\}$ собственных функций эрмитового эффективного гамильтониана де Клуазо $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0+2)}$, генерируемые методом *XMCQDPT*, можно получить ортогональным преоб-

разованием векторов-строк $\{\mathbf{c}_i\}$ с помощью матрицы \mathbf{V}^{AM} :

$$\mathbf{m}_i = \sum_{j=1}^{N^P} \mathbf{c}_j \cdot \mathbf{V}_{ji}^{AM} . \quad (\text{II.23})$$

Матрицу \mathbf{V}^{MA} преобразования векторов-строк $\{\mathbf{m}_i\}$ в $\{\mathbf{c}_i\}$ получают транспозицией матрицы \mathbf{V}^{AM} :

$$\mathbf{V}^{MA} = (\mathbf{V}^{AM})^T . \quad (\text{II.24})$$

Действием волнового оператора $\hat{\Omega}$ на $\{\mathbf{m}_i\}$ получают адиабатические ВФ $\{\Psi_i^A\}$. Для их преобразования в ДВФ $\{\Psi_i^D\}$, обеспечивающие адекватное отображение структуры этих состояний и изменений в них при вариации параметров ядерной геометрии в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$, необходимо найти такое преобразование компонентов системы $\{\mathbf{m}_i\}$, при котором ВФ каждого адиабатического состояния $\{\mathbf{d}_i\}$ имеет максимальную проекцию на пространство, растягиваемое её адиабатическим прототипом, то есть, в ней доминируют КФС из этой группы КФС. Уравнения, которым должна удовлетворять матрица такого преобразования, представлены в работе [3]. Группы адиабатических прототипов для ВФ $\{\Psi_i^D\}$ совпадают с соответствующими группами для ВФ $\{\mathbf{d}_i\}$. Таким образом, группы последних специфицируют процедуру адиабатизации. Адиабатизация ВФ $\{\Psi_i^A\}$ эквивалентна адиабатизации функций $\{\mathbf{m}_i\}$. Функции $\{\mathbf{m}_i\}$ растягивают то же N^P -мерное модельное пространство, что и выбранные функции $\{\mathbf{c}_i\}$, поэтому адиабатизация последних порождает те же функции $\{\Psi_i^D\}$, что и адиабатизация функций $\{\mathbf{m}_i\}$. Преобразование системы ВФ $\{\mathbf{m}_i\}$ в адиабатические ВФ $\{\mathbf{d}_i\}$, выполняется с помощью ортогональной матрицы \mathbf{V}^{MD} . Это преобразование можно совершить двухстадийно: от $\{\mathbf{m}_i\}$ к $\{\mathbf{c}_i\}$ и затем от $\{\mathbf{c}_i\}$ к $\{\mathbf{d}_i\}$. Поэтому матрицу \mathbf{V}^{MD} можно построить как

$$\mathbf{V}^{MD} = \mathbf{V}^{MA} \cdot \mathbf{V}^{AD} . \quad (\text{II.25})$$

Матрицу \mathbf{H}^D эффективного электронного гамильтониана в базисе ВФ $\{\mathbf{d}_i\}$ можно построить преобразованием подобия матрицы \mathbf{H}^A , полученной диагонализацией матрицы оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0\div 2)}$ в базисе $\{\mathbf{c}_i\}$:

$$\mathbf{H}^D = (\mathbf{V}^{MD})^T \cdot \mathbf{H}^A \cdot \mathbf{V}^{MD} . \quad (\text{II.26})$$

Компоненты правой части равенства (II.26) генерируются с помощью описанных выше методов и процедур, так что равенство (II.26) отображает способ построения матрицы \mathbf{H}^D , диагональным элементам которой, как написано выше, придаётся смысл оценок энергий адиабатических состояний в рамках второго порядка *MR-TB*.

Для построения энергий и ВФ адиабатических состояний как функций параметров ядерной геометрии молекулы в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$ необходимо обеспечить согласованность фаз ВФ в используемых матрицах при переходе от точки к точке выбранной траектории.

Этапы расчётной схемы метода могут быть представлены следующим образом.

1. Выбирается молекулярная геометрия, при которой ДМО мало отличаются от АМО, и по описанной выше схеме генерируются векторы состояний $\{\mathbf{c}_i\}$ и $\{\mathbf{d}_i\}$.
2. Выбирается определённая КФС, в которой все МО двукратно заняты, например, КФС основного состояния с заполненными оболочками. Определяется знак коэффициента этой КФС в каждом состоянии, который служит «индикатором» фазы этого состояния. По завершении процедуры диабатизации генерируемые КФС состоят из ДМО, и коэффициенты при них могут отличаться от коэффициентов при КФС в базисе АМО.
3. При изменении в процедуре диабатизации знака «индикаторного» коэффициента в ВФ i -того состояния, генерированной методом *CASSCF*, и в ВФ Ψ_i^A метода *XMCQDPT* необходимо изменить знак матричных элементов в i -той строке матрицы \mathbf{B}^{AD} и в i -том столбце матрицы \mathbf{B}^{MA} .
4. Матрица \mathbf{B}^{AD} , построенная с согласованными фазами матричных элементов, используется как исходная (reference) для построения матриц в соседней точке траектории в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^r$.

Изменяя знаки матричных элементов в матрицах \mathbf{B}^{MA} и \mathbf{B}^{AD} всеми возможными способами, следует добиться максимизации значения функции M ,

$$M = \sum_{i,j} \mathbf{B}_{ij}^{(ref)} \cdot \mathbf{B}_{ij}^{(curr)}, \quad (\text{II.27})$$

для матриц \mathbf{B}^{MA} и \mathbf{B}^{AD} , соответственно. Сомножители \mathbf{B}_{ij} в (II.27) суть элементы матриц \mathbf{B}^{MA} и \mathbf{B}^{AD} . Суммирование выполняется по всем матричным элементам. Верхний индекс (ref) означает, что $\mathbf{B}_{ij}^{(ref)}$ – матричный элемент соответствующей матрицы при исходной (reference) ядерной геометрии, а верхний индекс (curr) означает, что $\mathbf{B}_{ij}^{(curr)}$ – матричный элемент этой матрицы при изменённой (current) ядерной геометрии. Изменённая геометрия рассматривается как исходная при следующем изменении ядерной геометрии, и согласование знаков матричных элементов выполняется при этом так же, как и при предыдущем изменении геометрии.

Для систем с нечётным числом электронов альтернативой описанной процедуре служит перебор всех возможных комбинаций фаз ВФ в \mathbf{B}^{MA} и \mathbf{B}^{AD} и генерация кривых потенциальной энергии вдоль траектории для каждой комбинации фаз при условии их согласованности на этом пути. При сопоставлении построенных потенциальных кривых обеспечивается возможность их правильного выбора, ибо на потенциальных кривых с согласованными фазами энергия гладко меняется при вариации геометрии, и разные потенциальные кривые порождают различные параметры геометрии, при которых происходит пересечение потенциальных кривых, полученных при использовании процедуры диабатизации в нулевом и в рамках второго порядка *TB*. Число различных комбинаций фаз, как правило, невелико.

Описанная стратегия ДМП была использована её авторами для построения поверхностей электронной энергии молекул *LiH*, *LiF* и тиоанизола ($\text{CH}_3\text{SC}_6\text{H}_5$). Результаты были получены методом *XMCQDPT* с помощью ДМО, генерированных в нулевом порядке *MR-TB*.

Опишем кратко результаты стратегии ДМП для молекулы *LiH*. Потенциальные кривые трёх низших состояний *LiH* симметрии $^1\Sigma^+$ были рассчитаны в базисе aug-cc-pVDZ в интервале межъядерных расстояний от 1.5 до 6.0 ангстрём методом *XMCQDPT* с АМО,

генерированными методом *CASSCF* с усреднением по этим трём состояниям с одинаковыми весами. Подсистема валентных МО содержала пять орбиталей, в составе которых доминировали АО $2s$ и $2p_z$ на *Li* и $1s, 2p_x, 2p_y$ на *H*. Расширение подсистемы валентных МО не приводило к заметным изменениям потенциальных кривых этих состояний.

Собственные значения оператора $\hat{\mathcal{H}}^{eff(0\div 2)}$ были определены в трёхмерном модельном пространстве \mathcal{P} . Диабатизация МО была выполнена с помощью трёхкомпонентного критерия плотности (II.20) при канонических значениях коэффициентов $a_N = 2$, $a_R = 1$, $a_T = 0.5$. Диабатические прототипы содержали одну КФС для каждого состояния с электронными конфигурациями $(1s_H)^2, (1s_H)(2s_{Li}), (1s_H)(2p_{z,Li})$.

Потенциальные кривые адиабатических состояний (V_1, V_2, V_3) представлены на Рис.

II.1. Они отображают эффекты непересечения потенциальных кривых одного типа симметрии и перехода от аппроксимации в рамках нулевого порядка к аппроксимации в рамках второго порядка *MR-TB*.

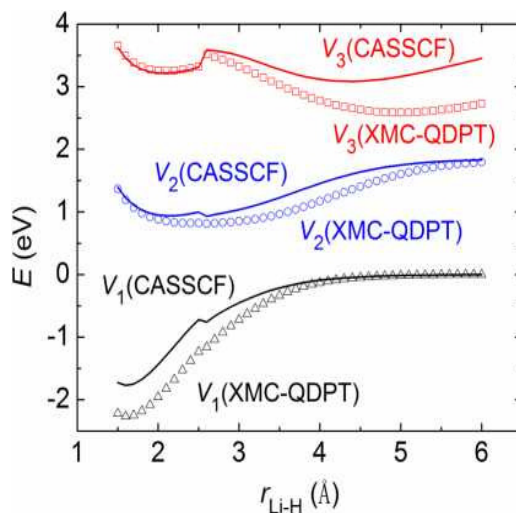


Рис. II.1. Потенциальные кривые адиабатических состояний *LiH* (V_1, V_2, V_3) , полученные методом *CASSCF* (сплошные линии) и методом *XMCQDPT* (цепочки из приставленных друг к другу треугольников и окружностей).

Потенциальные кривые трёх адиабатических и диабатических состояний представлены на Рис. П.2. Эти кривые отображают результаты двух типов. Первый – трансформация потенциальных кривых при переходе от адиабатических к диабатическим состояниям.

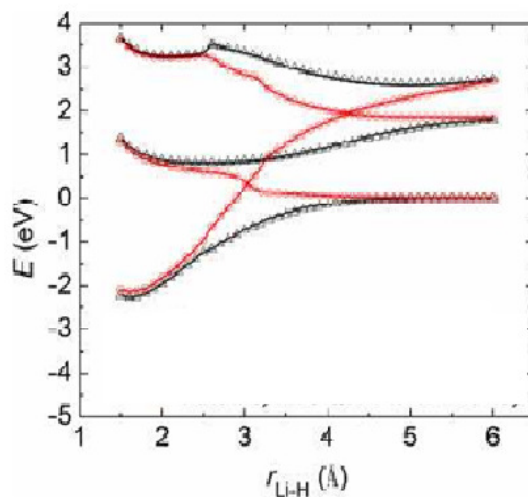


Рис. П.2. Потенциальные кривые трёх электронных состояний LiH. Сплошные чёрные линии отражают результаты метода XMCQDPT в базисе АМО; сплошные красные линии отражают результаты для диабатических состояний при переходе к базису ДМО; цепочки из чёрных треугольников отражают результаты расчётов адиабатических состояний методом XMCQDPT в базисе ДМО; цепочки из красных окружностей отражают результаты расчёта диабатических состояний на основе результатов расчётов адиабатических состояний методом XMCQDPT в базисе ДМО.

Второй – инвариантность диагональных элементов матрицы эффективного гамильтониана \mathbf{H}^D и собственных значений матрицы \mathbf{H}^A относительно способа их генерации на основе результатов метода XMCQDPT. Второй результат демонстрирует внутреннюю согласованность стратегии ДМП.

На Рис. П.3 представлены величины квадратов внедиагональных элементов $(\mathbf{H}_{ij}^D)^2$ матрицы эффективного гамильтониана в базисе функций $\{\mathbf{d}_i\}$ (на рисунке для этой матрицы использовано обозначение U). Рис. П.3. демонстрирует размер различий между матрицами \mathbf{H}^D и \mathbf{H}^A (П.26) и их зависимость от межъядерного расстояния. Авторы стратегии ДМП считают, что эта стратегия может быть использована в ситуациях непересечения потенциальных кривых двухатомных молекул и конических пересечений поверхностей электронной энергии многоатомных молекул после того, как выполнены процедура диабати-

зации для ВФ метода *МКССП* и расчёты методом *ХМСQDPT*. Компьютерная стоимость процедур стратегии ДМП невелика.

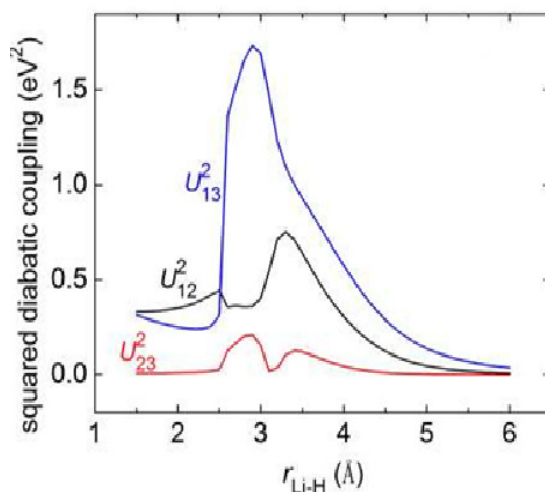


Рис. П.3. Квадраты внедиагональных матричных элементов $(U_{ij})^2$ между ДВФ ($i, j = 1, 2, 3$) в матрице эффективного гамильтониана (П.26).

П.3. Взаимосвязь состояний ядер и электронов в окрестности конического пересечения гиперповерхностей энергии электронных состояний

Для описания электронно-ядерных состояний молекул и процессов в них при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$ необходима информация о взаимосвязи состояний электронов и ядер в этой области. Для построения схемы этой взаимосвязи вернёмся к формуле (П.3), заменив в ней гильбертово пространство, растягиваемое решениями $\Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ стационарного уравнения Шрёдингера (П.1) на подпространство размерности N_d^{state} , в котором рассматривается подсистема состояний молекулы, для аппроксимации энергий и ВФ которых в области $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$ неприменимо приближение Борна-Оппенгеймера. Базисные адиабатические электронные ВФ $\Psi_\alpha^{e,a}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в (П.3) определены в этом приближении как собственные функции электронного гамильтониана $\hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, то есть, решения уравнения (П.4), и при условии значительной величины разности собственных значений $\hat{H}^e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ энергий между рассматриваемыми «соседними» электронными состояниями в разложении (П.3) каждому электронно-ядерному состоянию сопоставляется одно слагаемое в этом разложении. При $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^*$, когда это условие не выполняется, такое представление по описанным выше причинам неприменимо. И тогда при описании электронных состояний переходят от адиабатических к диабатическим ВФ $\{\Psi_i^d\}$, способ генерации которых в стратегии ДМП описан выше в этом подразделе. А для моделирования электронно-ядерных ВФ в этой области выбирают мо-

дель «вибронного сцепления», в которой задействована вся система ДВФ $\{\Psi_I^d\}$. В этой модели электронно-ядерные ВФ записываются следующим образом:

$$\Psi_K^T(\mathbf{q}^N, \mathbf{w}) = \sum_{I=1}^{N^P} \Psi_I^d(\mathbf{q}^N, \mathbf{w}) \cdot \zeta_I^K(\mathbf{w}). \quad (\text{II.28})$$

В (II.28) вектор \mathbf{w} обозначает систему N^{int} внутренних ядерных координат (мод, modes), а вектор $\mathbf{q}^N = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ – систему координат N электронов. Для записи ВФ $\zeta_I^K(\mathbf{w})$ используют разложение по многомодовому базису колебательных ВФ

$$\zeta_I^K(\mathbf{w}) = \sum_m d_{I,m}^K \cdot \Theta_m(\mathbf{w}), \quad (\text{II.29})$$

где $\Theta_m(\mathbf{w})$ заданы как многомодовые произведения

$$\Theta_m(\mathbf{w}) = \prod_{j=1}^{N^{\text{int}}} \chi_{m_j}(w_j). \quad (\text{II.30})$$

В (II.30) $0 \leq m_j \leq M_j$, а χ_{m_j} – ВФ m -того гармонического осциллятора, соответствующая j -той моде.

ВФ (II.28) генерируют как решения вибронной модели уравнения Шрёдингера, которую продуцируют редукцией уравнения (II.5) применительно к системам точно адиабатических состояний.

$$\text{II.4.} \quad (\hat{T}^{\text{nuc}} + \mathbf{H}_{M,M}^d(\mathbf{R}) - E_K^T) \chi_M^{K,d} = - \sum_{J \neq M} \mathbf{H}_{M,J}^d \chi_J^{K,d}(\mathbf{R}), \quad (\text{II.31})$$

где

$$\Psi_K^T(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{J=1}^{N^P} \Psi_J^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \chi_J^{K,d}(\mathbf{R}), \quad (\text{II.32})$$

$$\mathbf{H}_{J,K}^d(\mathbf{R}) = \langle \Psi_J^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}^e | \Psi_K^{e,d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle_r. \quad (\text{II.33})$$

Эта редукция широко используется, ибо с её помощью удаётся достаточно точно моделировать структуру ВФ электронно-ядерных состояний при $\mathbf{R} \approx \mathbf{R}^x$.

Уравнение (II.31) можно записать в матричной форме как

$$\sum_{k,n} \mathbf{H}_{m,n}^{l,k} \cdot \mathbf{d}_{k,n}^K = E_K^T \cdot \mathbf{d}_{l,m}^K, \quad (\text{II.34})$$

где $1 \leq k, l \leq N^P$, и

$$\mathbf{H}_{m,n}^{l,k} = \langle \Theta_m(\mathbf{w}) | (\hat{T}^{\text{nuc}} \cdot \delta_{k,l} + \mathbf{H}_{k,l}^d(\mathbf{w})) | \Theta_n(\mathbf{w}) \rangle. \quad (\text{II.35})$$

$\mathbf{H}^{l,k}$ в (II.35) – матрица $N^T \times N^T$,

$$N^T = N^P \cdot N^{\text{vib}}, \quad N^{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{N^{\text{int}}} M_i. \quad (\text{II.36})$$

Для генерации вибронных ВФ, решений системы уравнений (II.34) с матрицами $\mathbf{H}^{l,k}$ большого размера (порождаемого, как видно из (II.36), характером зависимости N^{vib} от N^{int}), разработан эффективно функционирующий алгоритм, использующий схему Ланцоша диагонализации матриц [4].

II.4. Литература

1. Yarkony D. R. *Nonadiabatic Quantum Chemistry—Past, Present, and Future* Chem. Rev. **112**, 481–498 (2012).
2. Li S. L., Truhlar D. G., Schmidt M.W., Gordon M. S. J. Chem. Phys. **142**, 064106-1-

064106-15 (2015).

3. Atchity G. J., Ruedenberg K. *Theor. Chem. Ac.* 97, 47-58 (1997).

4. Dillon J., Yarkony D. R., Schuurman M. S. *J. Chem. Phys.* 134, 184314-1-13 (2011).

Глава III. Методы, построенные на основе SR-версии метода связанных кластеров

Методы *MR-TB*, рассмотренные в первой главе, построены при выборе величины параметра n_{expMR} (определённого в завершении первой главы), которая не превышает 2. В последние десятилетия разрабатываются версии этих методов, в которых величина n_{expMR} равна 3. Каждое повышение этой величины усложняет расчётную схему метода и значительно повышает требования к ресурсам используемых компьютеров. Квантово-химические методы, позволяющие явно учесть вклад в ВФ ДС или КФС, в которых суммарное число заполнения виртуальных МО близко к максимальному при заданном числе основных МО, имеют общую основу, или исходный метод. Это метод связанных кластеров, построенный на основе одномерного модельного пространства. Мы введём для него обозначение *SR-CC*. Этот метод используется для аппроксимации характеристик низшего по энергии электронного состояния заданной симметрии. Его аппарат описан в подразделах IV.1 и IV.2 спецкурса СКІ. Напомним, что в методе *SR-CC* ВФ основного состояния Ψ_0 формируется как $\Psi_0 = \hat{\Omega} \Phi_0 = \exp(\hat{T}) \Phi_0$, где Φ_0 – хартри-фоковский ДС, а \hat{T} –

кластерный оператор, $\hat{T} = \sum_{j=1}^N \hat{T}_j$,

$$\begin{aligned} \hat{T}_j &= (j!)^{-1} \cdot \sum_{p_i, h_i} \langle p_1 \dots p_j | \hat{t}_j | h_1 \dots h_j \rangle \cdot \hat{a}_{p_1}^\dagger \cdot \dots \cdot \hat{a}_{p_j}^\dagger \cdot \hat{a}_{h_1} \cdot \dots \cdot \hat{a}_{h_j} = \\ &= (j!)^{-2} \cdot \sum_{p_i, h_i} \langle p_1 \dots p_j | \hat{t}_j | h_1 \dots h_j \rangle_A \cdot \hat{a}_{p_1}^\dagger \cdot \dots \cdot \hat{a}_{p_j}^\dagger \cdot \hat{a}_{h_j} \cdot \dots \cdot \hat{a}_{h_1} \end{aligned}$$

В приведенном выражении \hat{T}_j МСО h_i – дырочные, занятые в Φ_0 , а p_j – МСО состояний частиц, не занятых в Φ_0 . Наиболее широко применимые аппроксимации структуры кластерного оператора \hat{T} выражениями $\hat{T} \approx \hat{T}_2$ и $\hat{T} \approx \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ в волновом операторе $\hat{\Omega}$ метода *SR-CC* (в его версиях *CCD* и *CCSD*, соответственно) оправданы тем, что соответствующие аппроксимации $\hat{\Omega}$ порождают аппроксимации Ψ_0 в низших порядках *TB* для невырожденного уровня.

Для получения оценок характеристик возбуждённых электронных состояний на основе аппарата метода *SR-CC* сформирована группа методов, для которых введён общий акроним *EOM-CC*. Эти методы описаны в подразделе IV.3 спецкурса СКІ. Они наследуют как достоинства, так и недостатки метода *SR-CC*. Мы рассмотрим модификации SR-версии методов *EOM-CC*, связанные с переходом к MR-стратегии в их аппарате.

III.1. MR-версия EOM-CC

Основные причины искажений результатов метода полного *KB* в версиях метода *EOM-CC* связаны с использованием в нём аппарата, построенного на основе одномерного модельного пространства, растягиваемого хартри-фоковским ДС $|\Phi_0\rangle$: способа выбора системы МО, структуры оператора \hat{H} (IV.101), формирования системы базисных векторов

состояний $|\bar{\Psi}_K\rangle$ (IV.103) для решения проблемы собственных значений (ПСЗ) оператора \bar{H} на основе хартри-фоковского ДС $|\Phi_0\rangle$, (IV.102). Аппарат двух MR-версий *EOM-CC*, предложенных Д. Датта и М. Нуийеном [1] для аппроксимации характеристик одного электронного состояния в первой (state-specific, SS) версии и их системы – во второй (multistate mode, MM), построен на основе результатов метода *MKCCP*: генерированных в нём МО и ВФ, полученных этим методом, как стартовых для генерации финальных оценок.

Исходное уравнение этих двух версий, на мой взгляд, может быть получено как модификация «альтернативного подхода» к выводу и осмыслению основного уравнения метода *EOM-CC* (IV.106). В этом подходе система уравнений метода *EOM-CC* строится на основе системы уравнений метода *KB*, представляющей собой ПСЗ оператора внешней проекции \hat{H}_N на подпространство $\mathcal{H}_{Ap}(N) \subset \mathcal{H}(N)$ с проектором \hat{P}_{Ap} на него:

$$\hat{P}_{Ap} \hat{H} \hat{P}_{Ap} |\Psi_K\rangle = E_K \cdot \hat{P}_{Ap} |\Psi_K\rangle. \quad (\text{III.1})$$

Будем считать, что все дальнейшие операции выполняются в этом подпространстве, где \hat{P}_{Ap} – единичный оператор, и поэтому не будем вставлять его в уравнения метода, представленные ниже. Выполним подобное преобразование оператора \hat{H} с помощью волнового оператора $\exp(\hat{T})$, структуру кластерного оператора \hat{T} в котором определим ниже:

$$\bar{H} = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}). \quad (\text{III.2})$$

(Напомним, что в методе *EOM-CC* оператор $\exp(\hat{T})$ был «заимствован» из метода *SR-CC*.)

Преобразуем ПСЗ оператора \hat{H} (III.1) в ПСЗ оператора \bar{H} :

$$\bar{H} |\bar{\Psi}_K\rangle = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |\bar{\Psi}_K\rangle = E_K \cdot |\bar{\Psi}_K\rangle, \quad (\text{III.3})$$

где

$$|\bar{\Psi}_K\rangle = \exp(-\hat{T}) |\Psi_K\rangle. \quad (\text{III.4})$$

В методе *EOM-CC* вектор нижнего по энергии состояния, $|\bar{\Psi}_0\rangle$, определён как $|\Phi_0\rangle$, хартри-фоковский ДС, и векторы $|\bar{\Psi}_K\rangle$ имеют структуру (IV.104).

На первой стадии расчётных схем SS- и MM-версий метода *MR-EOM-CC* методом *MKCCP* генерируются МО и ВФ рассматриваемых электронных состояний. На второй их стадии определяются амплитуды кластерного оператора \hat{T} , используемого для построения оператора \bar{H} (III.2). Его структура выбрана здесь такой же, как в методе *CCSD*:

$$\hat{T} = \sum_{\lambda} t_{\lambda} \cdot \hat{\Omega}_{\lambda} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 = \sum_{i,a} t_i^a \cdot \hat{E}_i^a + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j,a,b} t_{ij}^{ab} \cdot \hat{E}_{ij}^{ab}, \quad (\text{III.5})$$

$$\hat{E}_i^a = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{i\sigma}^{a\sigma}, \quad \hat{E}_{ij}^{ab} = \sum_{\substack{\sigma=\alpha,\beta \\ \rho=\alpha,\beta}} \hat{a}_{i\sigma j\rho}^{a\sigma b\rho}, \quad a_{q\sigma}^{p\sigma} = \hat{a}_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{q\sigma}, \quad \hat{a}_{r\sigma s\rho}^{p\sigma q\rho} = a_{p\sigma}^{\dagger} \hat{a}_{q\rho}^{\dagger} \hat{a}_{s\rho} \hat{a}_{r\sigma}. \quad (\text{III.6})$$

Как и ранее, латинские буквы использованы для обозначения пространственных МО, а греческие – для обозначения спиновых собственных функций, на которые умножаются МО при формировании МСО. Амплитуды t_i^a и t_{ij}^{ab} должны быть определены при решении рабочих уравнений в MR-версиях *EOM-CC*. Последовательность действий в этих версиях отобразена символической формулой «first-transformation-then-diagonalization»: сначала решают систему уравнений, в которой определяют амплитуды оператора \hat{T} , а затем решают ПСЗ для оператора \bar{H} в пространстве $\mathcal{H}_{Ap}(N)$, используемом в методе *MRCIS*.

Перечислим явно типы возбуждений в базисных ДС или КФС-й модельного подпространства \mathcal{R} метода *МКССП*, используемые для формирования дополнения к базису \mathcal{R} в подпространстве $\mathcal{H}_{Ap}(N)$. Будем использовать обозначения h для остовных МО и p – для виртуальных.

- (1) Возбуждения типа $1p$, в которых одна валентная МО заменена на виртуальную. При этом могут быть выполнены замещения одних валентных МО на другие.
- (2) Возбуждения типа $1h$, в которых одна остовная МО заменена на валентную.
- (3) Возбуждения типа ph , в которых одна остовная МО заменена на виртуальную. При этом могут быть выполнены замещения одних валентных МО на другие.
- (4) Возбуждения типа $2h$, в которых две остовные МО заменены на валентные.
- (5) Возбуждения типа $2hp$, в которых две остовные МО заменены на одну валентную и одну виртуальную.

Подпространство $\mathcal{H}_{Ap}(N)$ трактуется здесь как подпространство, соответствующее методу *MRCIS*, чтобы подчеркнуть, что система базисных векторов состояний пространства $\mathcal{H}_{Ap}(N)$ не содержит ДС или КФС, получаемых при возбуждениях типов $2p$, $h2p$ и $2h2p$, хотя и содержит двухчастичные замещения типов (4) и (5).

В *SR*-методе *EOM-CC* система базисных векторов пространства, где выполняется диагонализация матрицы оператора \hat{H} , содержит векторы состояний, полученные при всех однократных и двукратных возбуждениях, но в методе *MR-EOM-CC* базисная система векторов состояний не содержит векторов, полученных при заселении в них двух виртуальных МСО. Это исключение мотивировано тем, что в методе *MR-EOM-CC* для каждого состояния, ВФ которого получена на первой стадии методом *МКССП*, выполняется аппроксимация только одного дополнительного уровня энергии, ВФ которого содержит то же самое ядро ДС или КФС-й, что и ВФ, полученная методом *МКССП*. Те же критерии используются в *SR*-методе *EOM-CC*.

В методе *MR-EOM-CC* одно из рассматриваемых состояний, с ВФ $\bar{\Psi}_0$, полученной методом *МКССП*, выбирается как «родительское состояние», и именно для него выполняется оптимизация учёта эффектов корреляции при определении амплитуд в операторе \hat{T} . ВФ и энергии остальных состояний, называемых «целевыми состояниями», оптимизируют при диагонализации матрицы оператора \hat{H} на третьей стадии расчётной схемы. Но в связи с тем, что кластерные амплитуды зависят только от приведённых матриц плотности, для их определения удобно использовать небольшой набор состояний, называемый «родительским ансамблем».

Выбор «родительского состояния» обычно мотивируется следующими требованиями: (а) подсистема валентных МО, используемых в методе *МКССП* для построения ДС или КФС, входящих в состав ВФ «родительского состояния», совпадает с подсистемой валентных МО, используемых для построения ВФ подсистемы «целевых состояний»; электронные конфигурации ДС или КФС, из которых состоят ВФ этой подсистемы состояний, отличаются от электронных конфигураций ДС или КФС, входящих в состав «родительского состояния», лишь числами заполнения валентных МО; (б) при построении гиперповерхностей электронной энергии в качестве «родительского состояния» выбирают состояние, состав ВФ которого в рассматриваемой области значений параметров ядерной геометрии не претерпевает преобразования, связанные с псевдопересечениями гиперповерхностей электронной энергии соседних состояний, так что оптимизация составов МО в этой области выполняется постепенно и не требует процедур перенастройки.

Оптимизация амплитуд оператора для «родительского состояния» выполняется при решении для него уравнения типа (III.3):

$$\widehat{H}|\bar{\Psi}_0\rangle = \exp(-\hat{T}) \hat{H} \exp(\hat{T}) |\bar{\Psi}_0\rangle = E_0 \cdot |\bar{\Psi}_0\rangle. \quad (\text{III.7})$$

Если амплитуды \hat{T} внутри \widehat{H} оптимизированы, вектор состояния $\widehat{H}|\bar{\Psi}_0\rangle$ коллинеарен $|\bar{\Psi}_0\rangle$, и векторы $\hat{E}_i^a \cdot e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\bar{\Psi}_0\rangle$ и $\hat{E}_{ij}^{ab} \cdot e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\bar{\Psi}_0\rangle$ ортогональны $|\bar{\Psi}_0\rangle$, то есть должны быть выполнены уравнения

$$\langle \bar{\Psi}_0 | \hat{\Omega}_\lambda^\dagger e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\bar{\Psi}_0\rangle = 0, \forall \hat{\Omega}_\lambda (\hat{\Omega}_\lambda = \hat{E}_i^a, \hat{E}_{ij}^{ab}) \quad (\text{III.8})$$

$$\langle \bar{\Psi}_0 | \hat{E}_a^i \cdot e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\bar{\Psi}_0\rangle = 0, \quad (\text{III.9})$$

$$\langle \bar{\Psi}_0 | \hat{E}_{ab}^{ij} \cdot e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} |\bar{\Psi}_0\rangle = 0. \quad (\text{III.10})$$

Эта система нелинейных уравнений на амплитуды \hat{T} аналогична системе уравнений $\langle \Phi_K^{(k)} | \left\{ \left(\hat{H}_N \exp(\hat{T}) \right)_C \right\} | \Phi_0 \rangle = 0$ (IV.41) метода *SR-CC* спецкурса СКЛ. Но векторы $|\Phi_K^{(k)}\rangle$ ортогональны друг другу и вектору $|\Phi_0\rangle$, в отличие от векторов $|\bar{\Psi}_0\rangle$ и $\hat{\Omega}_\lambda |\bar{\Psi}_0\rangle$.

Уравнения (III.8) нельзя считать рабочими уравнениями метода, ибо их система почти линейно зависима: вектор $|\bar{\Psi}_0\rangle$ имеет состав

$$|\bar{\Psi}_0\rangle = \sum_\mu |\Phi_\mu\rangle \cdot c_\mu, \quad (\text{III.11})$$

и если мы строим аппарат метода, записывая ВФ и операторы с помощью операторов \hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s , рождающих и уничтожающих МСО, нормально упорядоченных по отношению к какому-то однодетерминантному вектору физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, операторы \hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s в рабочих выражениях метода входят в состав амплитуд \hat{T} и вектора $|\bar{\Psi}_0\rangle$. Векторы состояний $\{\hat{a}_\sigma |\bar{\Psi}_0\rangle\}$, порождаемые этими операторами, не ортогональны. Приходится исключать компоненты уравнений, понижающие меру линейной независимости уравнений ниже допустимого предела. При вариации параметров ядерной геометрии приходится исключать разные компоненты, что порождает разрывы в электронных энергиях как функциях этих параметров.

Авторы метода нашли способ построения рабочих уравнений метода для оптимизации амплитуд \hat{T} , связанный с использованием обобщённого нормального упорядочения операторов \hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s , которое было введено В. Кутцельником и Д. Мухерджи [2], а затем усовершенствовано Л. Конгом, М. Нуийеном и Д. Мухерджи [3]. (Будем именовать этот тип упорядочения «КМ-упорядочением».) Дадим краткое описание КМ-упорядочения операторов \hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s , которые изначально были упорядочены по отношению к $|\Phi_0\rangle$.

Построим из этих операторов произведения $\hat{a}_q^p = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q$, $\hat{a}_{rs}^{pq} = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q^\dagger \hat{a}_s \hat{a}_r, \dots,$

$\hat{a}_{q..s}^{p..r} = \hat{a}_p^\dagger \dots \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \dots \hat{a}_q$. (Используем здесь и ниже латинские буквы для обозначения

МСО.) Если задан оператор \hat{Z} , выражение которого через приведенные произведения операторов рождения и уничтожения имеет вид

$$\hat{Z} = z_0 + z_{p_1}^{q_1} \cdot \hat{a}_{p_1}^{q_1} + z_{p_1 p_2}^{q_1 q_2} \cdot \hat{a}_{p_1 p_2}^{q_1 q_2} + \dots, \quad (\text{III.12})$$

оно может быть переписано как

$$\hat{Z} = z'_0 + z'_{p_1}{}^{q_1} \cdot \hat{a}_{p_1}^{q_1} + z'_{p_1 p_2}{}^{q_1 q_2} \cdot \hat{a}_{p_1 p_2}^{q_1 q_2} + \dots \quad (\text{III.13})$$

с использованием КМ-упорядоченных произведений операторов рождения и уничтожения МСО $\hat{a}_{q\dots}^{p\dots}$ по отношению к заданному многоконфигурационному вектору состояния $|\Psi\rangle$, в нашем случае – к вектору состояния $|\bar{\Psi}_0\rangle$. Операторы $\hat{a}_{q\dots}^{p\dots}$ в (III.13) построены из операторов $\hat{a}_{q\dots}^{p\dots}$ так, что для каждого из них выполнено равенство $\langle\Psi|\hat{a}_{q\dots}^{p\dots}|\Psi\rangle=0, \forall\hat{a}$. Произведение двух операторов, записанных в форме (III.13), может быть представлено в соответствии с обобщённой теоремой Вика как линейная комбинация операторов, нормально упорядоченных по отношению к тому же вектору состояния $|\Psi\rangle$. Обобщённой теореме Вика соответствует разработанная для неё диаграммная техника. Выпишем явные выражения связи операторов, нормально упорядоченных по отношению к векторам состояний $|\Phi_0\rangle$ и $|\Psi\rangle$, применительно к одно- и двухчастичным операторам:

$$\begin{aligned}\hat{a}_q^p &= \hat{a}_q^p + \lambda_q^p, \quad \hat{a}_{qs}^{pr} = \hat{a}_{qs}^{pr} + A\left(\lambda_q^p \hat{a}_s^r + \lambda_q^p \cdot \lambda_s^r + \lambda_{qs}^{pr}\right), \quad \gamma_q^p \equiv \langle\Psi|\hat{a}_q^p|\Psi\rangle, \quad \gamma_{qs}^{pr} \equiv \langle\Psi|\hat{a}_{qs}^{pr}|\Psi\rangle, \\ \gamma_q^p &\equiv \lambda_q^p; \quad \gamma_{qs}^{pr} \equiv \lambda_{qs}^{pr} + \lambda_q^p \cdot \lambda_s^r - \lambda_s^p \cdot \lambda_q^r = \lambda_{qs}^{pr} + A\left(\lambda_q^p \cdot \lambda_s^r\right).\end{aligned}\quad (\text{III.14})$$

Действие антисимметризатора A на произведение g тензоров X_1, X_2, \dots, X_g определено следующим образом: $A\left[X_{1a\dots}^{p\dots} \cdot X_{2b\dots}^{q\dots} \cdot \dots \cdot X_{gc\dots}^{r\dots}\right] = \sum_P (-1)^\sigma \cdot X_{1\hat{p}a\dots}^{p\dots} \cdot X_{2\hat{q}b\dots}^{q\dots} \cdot \dots \cdot X_{g\hat{r}c\dots}^{r\dots}$. В этом выражении оператор \hat{P} выполняет перестановку в системе нижних индексов сомножителей, а σ – чётность этой перестановки.

Используя преобразование (III.12) \Rightarrow (III.13) для оператора \hat{H} , получим для него выражение

$$\hat{H} = \bar{h}_0 + \bar{h}_p^q \cdot \left\{ \hat{E}_q^p \right\} + \bar{h}_{pq}^{rs} \cdot \left\{ \hat{E}_{rs}^{pq} \right\} + \dots \quad (\text{III.15})$$

В выражении (III.15) окружение операторов фигурными скобками обозначает их КМ-упорядочение по отношению к вектору состояния $|\bar{\Psi}_0\rangle$; амплитуды при произведениях операторов антисимметризованы. Подставим выражение (III.15) в системы уравнений (III.9) и (III.10). Эти уравнения можно рассматривать как равенство нулю матричных элементов оператора \hat{H} (III.15) для всех пар векторов состояний $(|\bar{\Psi}_0\rangle, \hat{\Omega}_\lambda |\bar{\Psi}_0\rangle)$.

Достаточное условие для этого – равенство нулю оператора \hat{H} (III.15), то есть равенство нулю всех коэффициентов при операторах в (III.15):

$$\bar{h}_a^i = 0, \quad (\text{III.16})$$

$$\bar{h}_{ab}^{ij} = 0. \quad (\text{III.17})$$

Эти уравнения играют роль уравнений на амплитуды, и нет необходимости проецировать их на возбуждённые состояния. Они имеют простую структуру, как видно из примеров, приведенных в уравнениях (III.14), и при их решении не возникают проблемы плохой обусловленности.

Однако уравнение (III.16) нельзя считать рабочим уравнением для определения амплитуд однократных возбуждений. В связи с тем, что в операторе \hat{T} учтены не все типы возбуждений, включающие заселение одной виртуальной МО, которые допустимы для $|\bar{\Psi}_0\rangle$, (см. \hat{E}_i^a в (III.6)), нельзя приравнять нулю все коэффициенты при одночастичных возбуждениях в выражении (III.15), соответствующие заселению одной виртуальной МО с одновременной заменой одной валентной МО на другую. Используя обобщённую теорему Бриллюэна для ВФ $|\bar{\Psi}_0\rangle$, получаемой методом *МКССП*, при записи этой теоремы с ис-

пользованием операторов рождения и уничтожения, нормализованных по отношению к $|\bar{\Psi}_0\rangle$, можно показать, что нулю равна линейная комбинация основных компонентов в ам-плитудах \bar{h}_a^i и \bar{h}_{am}^{in} , но не каждой из них в отдельности. Поэтому в методе *MR-EOM-CC* используется смешанная схема расчёта амплитуд однократных и двукратных возмущений в \hat{T} . А именно, для расчёта амплитуд однократных возмущений используется система уравнений (III.9), а для расчёта амплитуд двукратных возмущений – система уравнений (III.17). Система операторов \hat{E}_a^i в уравнениях (III.9) содержит операторы типа (3) в приведенном выше списке типов возбуждения, которые порождают коэффициенты \bar{h}_a^i и \bar{h}_{am}^{in} , что позволяет правильно рассчитать их величины.

Для выполнения процедуры диагонализации оператора \hat{H} в пространстве типа *MRCIS* выполняется возврат к операторам рождения и уничтожения нормализованным по отношению к однодетерминантному вектору состояния $|\Phi_0\rangle$ как вектору физического вакуума. При этой нормализации порядок действия операторов рождения и уничтожения однозначно определён. Его нельзя применять при нормальном упорядочении этих операторов по отношению к вектору $|\bar{\Psi}_0\rangle$, потому что операторы состояний дырок и частиц при нём сгруппированы. Матричными элементами с трёх-и четырёхчастичным возбуждением при КМ-упорядочении в методе пренебрегают.

В методе явно учитывается пространственная и спиновая симметрия ВФ электронных состояний, поэтому диагонализация оператора \hat{H} выполняется для состояний каждого типа симметрии по отдельности. Диагонализация выполняется по алгоритму Девидсона при решении обобщённой ПСЗ

$$\mathbf{A} \times \mathbf{C} = \mathbf{S} \times \mathbf{C} \times \mathbf{E} \quad (\text{III.18})$$

с одним и тем же алгоритмом для симметричных и не симметричных матриц.

Метод *MR-EOM-CC* был использован для построения потенциальных кривых систем электронных состояний молекул C_2 и O_2 , а также для моделирования электронных спектров *Cr*, *Mn*, *Fe*. Результаты метода согласуются с результатами гораздо более дорого-стоящих методов типа *MRCC*, а также методов, построенных в *SR*-стратегии при учёте в них трёхкратных возбуждений.

III.2. Литература

1. Datta D., Nooijen M. *J. Chem. Phys.* **137**, 204107-19 (2012).
2. Kutzelnigg W., Mukherjee D. *J. Chem. Phys.* **107**, 432-449 (1997).
3. Kong L., Nooijen M., Mukherjee D. *J. Chem. Phys.* **132**, 234107-1-8 (2010).

Глава IV. Методы теории отклика в квантовой химии

IV.1. Эволюция во времени состояния квантово-механической системы

Нас интересует динамика квантовых систем, методы теории отклика, которые позволяют определять эволюцию свойств системы при воздействии на неё внешних полей. Ограничимся при этом процессами и преобразованиями, при которых норма ВФ не изменяется. Рассмотрим также квантово-химические методы аппроксимации энергий

переходов между электронными состояниями, прямые методы их расчёта, построенные с помощью аппарата теории отклика.

Начнём с определения трёх способов описания эволюции системы во времени:

- 1) операторы явно не зависят от времени, а вектор состояния изменяется во времени;
- 2) операторы явно зависят от времени, а вектор состояния от времени не зависит;
- 3) как операторы, так и вектор состояния явно зависят от времени.

Картина (представление) Шрёдингера. Вектор состояния системы $|\Psi_s(t)\rangle$ удовлетворяет временному уравнению Шрёдингера

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi_s(t)}{\partial t} = \hat{H}(t) \Psi_s(t), \quad (\text{IV.1})$$

где $\hat{H}(t)$ — гамильтониан системы. Операторы наблюдаемых, отражающих внутреннюю структуру системы, от времени не зависят, а ВФ её состояний зависят от времени как при наличии внешних полей, потенциалы которых зависят от времени, так и при их отсутствии.

Картина (представление) Гайзенберга. В картине Гайзенберга вектор состояния $|\Phi_H\rangle$ определён как не зависящий от времени, $\frac{\partial}{\partial t} \Phi_H = 0$.

Введём оператор $\hat{U}(t)$, преобразующий $\Psi_s(t)$ в Φ_H :

$$\hat{U}(t) |\Psi_s(t)\rangle = |\Phi_H\rangle. \quad (\text{IV.2})$$

IV.1. Показать, что если оператор $\hat{U}(t)$ из (IV.2) удовлетворяет уравнению

$$-i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \hat{U}(t)}{\partial t} = \hat{U}(t) \cdot \hat{H}(t),$$

(IV.3)

то $\frac{\partial}{\partial t} \Phi_H = 0$. Оператору наблюдаемой в картине Шрёдингера, \hat{F}_S , в картине Гайзенберга соответствует оператор $\hat{F}_H = \hat{U} \hat{F}_S \hat{U}^{-1}$.

IV.2. Показать, что если $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$, оператор $\hat{U}(t)$ имеет вид $\hat{U}(t) = C \cdot \exp\left(\frac{i}{\hbar} \cdot \hat{H} \cdot t\right)$. Если $\hat{U}(0) = \hat{1}$, то $C = 1$ и $|\Phi_H\rangle = |\Psi_s(0)\rangle$.

Представление взаимодействия. Если $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ и $\frac{\partial \hat{H}_0}{\partial t} = 0$, запишем $\hat{U}(t)$ как

$$\hat{U}(t) = \hat{U}'(t) \cdot \hat{U}^{(0)}(t), \quad (\text{IV.4})$$

где

$$\hat{U}^{(0)}(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \cdot \hat{H}_0 \cdot t\right). \quad (\text{IV.5})$$

Введём вектор состояния $|\Psi_I(t)\rangle$ в представлении взаимодействия как

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{U}^{(0)}(t)|\Psi_S(t)\rangle. \quad (\text{IV.6})$$

IV.3. Подставив (IV.4) в (IV.3) и учитывая, что оператор $\hat{U}^{(0)}$ удовлетворяет уравнению (IV.3) с оператором \hat{H}_0 , получаем

$$-i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \hat{U}'(t)}{\partial t} = \hat{U}'(t) \hat{V}_I(t), \quad (\text{IV.7})$$

где

$$\hat{V}_I(t) = \hat{U}^{(0)} \hat{V}(t) \hat{U}^{(0)\dagger}. \quad (\text{IV.8})$$

IV.4. Получив из (IV.7) динамическое уравнение для оператора $(\hat{U}')^\dagger(t)$ и используя связь ВФ в картинах Гайзенберга и взаимодействия

$$|\Psi_I(t)\rangle = (\hat{U}')^\dagger(t)|\Phi_H\rangle, \quad (\text{IV.9})$$

прийти к динамическому уравнению для $|\Psi_I(t)\rangle$

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi_I(t)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \Psi_I(t). \quad (\text{IV.10})$$

Показать, что оператору наблюдаемой в картине Шрёдингера, \hat{F}_S , в картине взаимодействия соответствует оператор $\hat{F}_I = \hat{U}^{(0)} \hat{F}_S (\hat{U}^{(0)})^{-1}$.

Введём новый унитарный оператор $\hat{U}(t, t_0)$:

$$|\Psi_I(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\Psi_I(t_0)\rangle,$$

(IV.11)

$\hat{U}(t_0, t_0) = \hat{1}$. Получим интегральное уравнение для $\hat{U}(t, t_0)$ и будем решать его итерациями. Если подставить (IV.11) в (IV.10) и потребовать, чтобы

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \hat{U}(t, t_0)}{\partial t} = \hat{V}_I(t) \hat{U}(t, t_0), \quad (\text{IV.12})$$

то (IV.11) будет решением (IV.10).

Приступим к построению решения уравнения (IV.12).

IV.5. Проинтегрируем его от t_0 до t :

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} - \frac{i}{\hbar} \cdot \int_{t_0}^t \hat{V}_I(t') \hat{U}(t', t_0) dt'. \quad (\text{IV.13})$$

Это — интегральное уравнение В. Вольтерра. На очень широком поле условий уравнение Вольтерра может быть решено итерациями, и процедура итеративного решения гарантированно сходится.

Распишем выражение решения (IV.13), полученное таким образом:

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{1} + \left(-\frac{i}{\hbar}\right) \cdot \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_I(t') + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \cdot \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') + \dots \quad (\text{IV.14})$$

Рассмотрим третье слагаемое в правой части (IV.14). Перепишем его как

$$\int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') = \frac{1}{2} \cdot \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') + \frac{1}{2} \cdot \int_{t_0}^t dt'' \int_{t_0}^{t''} dt' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t''). \quad (\text{IV.15})$$

Выполним замену переменных $t' \rightleftharpoons t''$ во втором слагаемом (IV.15). Оно примет вид

$$\int_{t_0}^t dt' \int_{t'}^t dt'' \hat{V}_I(t'') \hat{V}_I(t'). \quad (\text{IV.16})$$

Введя функцию Хевисайда $\theta(\tau)$, перепишем теперь второе слагаемое в (IV.14) как

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') = \\ & = \frac{1}{2} \cdot \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \left[\hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'') \cdot \theta(t' - t'') + \hat{V}_I(t'') \hat{V}_I(t') \cdot \theta(t'' - t') \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.17})$$

Если теперь ввести для произведения операторов $\hat{A}(t_1) \cdot \hat{B}(t_2)$ упорядоченное по времени произведение

$$T[\hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2)] = \begin{cases} \hat{A}(t_1) \hat{B}(t_2), & \text{если } t_1 > t_2 \\ \hat{B}(t_2) \hat{A}(t_1), & \text{если } t_1 < t_2 \end{cases}$$

(точка $t_1 = t_2$ нас пока не волнует), то выражение (IV.17) можно переписать как

$$\int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' V_I(t') V_I(t'') = \frac{1}{2} \cdot \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' T[\hat{V}_I(t') \hat{V}_I(t'')] \quad (\text{IV.18})$$

Этот результат легко обобщается, и разложение (IV.14) для $\hat{U}(t, t_0)$ приобретает вид

$$\text{IV.6. } \hat{U}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-\frac{i}{\hbar} \right)^n \cdot \frac{1}{n!} \cdot \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^t dt_n T[\hat{V}_I(t_1) \dots \hat{V}_I(t_n)]. \quad (\text{IV.19})$$

Правую часть (IV.19) называют T -экспонентой:

$$\hat{U}(t, t_0) = T \left\{ \exp \left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_{t_0}^t dt' \hat{V}_I(t') \right) \right\}. \quad (\text{IV.20})$$

IV.7. Доказать равенство (IV.19), рассмотрев $n!$ возможных упорядочений индексов $t_1 \dots t_n$ и используя симметрию T -произведения при замене переменных.

IV.2. Вариационный принцип Дж. Френкеля

Нас интересуют динамические свойства молекулярных систем, т.е. характеристики процессов, где $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \neq 0$. Будем в этом разделе по умолчанию пользоваться картиной Шрёдингера и не будем при этом вводить нижний индекс S при ВФ. При недоступности точного решения уравнения (IV.1) аппроксимируем $\Psi(t)$ функцией $\Phi(t)$, удовлетворяющей начальному условию $\Phi(t) = \Phi(0)$ для $t=0$. «Лучшее» решение может быть определено на основе так называемого *вариационного принципа Френкеля* (ВПФ) [1]:

$$\langle \delta \Phi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Phi \rangle = 0. \quad (\text{IV.21})$$

Этот метод стал обоснованием для теории отклика, пропагаторных методов, расширенного метода связанных кластеров; на его основе сформулирован вариационный принцип для матрицы перехода. Рассмотрим вариант его вывода и типы функций, которые ему удовлетворяют.

IV.8. Если равенство (IV.21) выполняется для произвольных $\delta\Phi$, то функция $\Phi(t)$ удовлетворяет временному уравнению Шрёдингера (IV.1).

Рассмотрим теперь значение ожидания

$$W = \frac{\langle \Phi | \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (\text{IV.22})$$

и соответствующий вариационный принцип $\delta W = 0$.

Преобразуем ВФ $\Phi(t)$ введением фазового множителя к ней, обеспечивающего независимость нормы $\Phi(t)$ от времени и вещественность величины W . Рассмотрим значение ожидания $\langle \hat{w} \rangle$ оператора $\hat{w} = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t}$,

$$\langle \hat{w} \rangle = \frac{\langle \Phi | \cdot i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}. \quad (\text{IV.23})$$

Образует разность $\langle \hat{w} \rangle^*$, величины, комплексно сопряжённой $\langle \hat{w} \rangle$, и самой $\langle \hat{w} \rangle$ и покажем, что

$$\text{IV.9. } \frac{i}{\hbar} \cdot (\langle \hat{w} \rangle^* - \langle \hat{w} \rangle) = \frac{\partial}{\partial t} (\ln \langle \Phi | \Phi \rangle), \quad (\text{IV.24})$$

$$N(t) = N(0) \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t (\langle \hat{w} \rangle^* - \langle \hat{w} \rangle) dt' \right]. \quad (\text{IV.25})$$

Здесь $N(t) = \langle \Phi(t) | \Phi(t) \rangle$.

Рассмотрим преобразование

$$\Phi'(t) = \Phi(t) \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \alpha(t') dt' \right], \quad (\text{IV.26})$$

где $\alpha(t)$ — произвольная комплексная функция t .

Для точного решения (IV.1) величина $\langle \hat{w} \rangle$ вещественна. Потребуем, чтобы преобразование (IV.26) приводило к вещественности величины

$$\langle \hat{w}' \rangle = \frac{\langle \Phi' | i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} | \Phi' \rangle}{\langle \Phi' | \Phi' \rangle}. \quad (\text{IV.27})$$

$$\text{IV.10. } \langle \hat{w}' \rangle = \langle \hat{w} \rangle - \alpha.$$

IV.11. Введя вещественную и мнимую части функции $\alpha(t)$, α_R и α_I , соответственно, $\alpha = \alpha_R + i\alpha_I$, получим, что в соответствии с (IV.27) требование вещественности $\langle \hat{w}' \rangle$ при-

водит к тому, что $i\alpha_I = \frac{1}{2} \cdot (\langle \hat{w} \rangle - \langle \hat{w} \rangle^*)$,

$$\alpha = \alpha_R + \frac{1}{2} \cdot (\langle \hat{w} \rangle - \langle \hat{w} \rangle^*), \quad \langle \hat{w}' \rangle = \frac{1}{2} \cdot (\langle \hat{w} \rangle + \langle \hat{w} \rangle^*) - \alpha_R, \quad (\text{IV.28})$$

и преобразование (IV.26) принимает форму

$$\Phi' = \Phi \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \alpha_R dt' + \frac{1}{2} \cdot \frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t (\langle \hat{w} \rangle - \langle \hat{w} \rangle^*) dt' \right] = \Phi \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \alpha_R dt' \right] \cdot \left[\frac{N(0)}{N(t)} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{IV.29})$$

В преобразовании (IV.26) остаётся произвольный фазовый множитель

$\exp\left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \alpha_R dt'\right]$. Для точного решения (IV.1) выполняется равенство $W = 0$. Для приближённого решения (IV.26) получим в соответствии с (IV.28)

$$\text{IV.12. } W' = \langle \hat{H} \rangle - \langle \hat{w}' \rangle = \langle \hat{H} \rangle + \alpha_R - \frac{1}{2} \cdot (\langle \hat{w} \rangle + \langle \hat{w} \rangle^*). \quad (\text{IV.30})$$

Определим α_R , потребовав, чтобы функционал W' принимал нулевое значение на функции Φ' , равное значению функционала W на точном решении (IV.1).

IV.13. Значение $W' = 0$ получим, выбрав, исходя из (IV.30),

$$\alpha_R = \frac{1}{2} \cdot (\langle \hat{w} \rangle + \langle \hat{w} \rangle^*) - \langle \hat{H} \rangle, \quad (\text{IV.31})$$

что ведёт к «фазовой нормировке». Комбинируя (IV.28) и (IV.31), получим

$$\alpha = \langle \hat{w} \rangle - \langle \hat{H} \rangle = -W,$$

$$\Phi' = \Phi \cdot \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t W dt'\right] \quad (\text{IV.32})$$

Отсюда $W' = 0$.

Из-за того, что $\langle \hat{w}' \rangle = \langle \hat{H} \rangle$ — вещественная величина, норма функции Φ' в (IV.32) не зависит от времени (см. (IV.24)).

IV.3. Вариационный принцип $\delta W' = 0$

Из (IV.24) следует, что если функция Φ подходящим образом нормирована, значения функционала W вещественны. Из (IV.30) следует, что функционал W' может принимать любые значения от $-\infty$ до $+\infty$. Значение $W' = 0$ соответствует функциям Ψ (IV.32), которые соответствующим образом нормированы по фазе. Для этого семейства функций $W' \equiv 0$, $\delta W' \equiv 0$.

Рассмотрим, как введение «фазовой нормировки» позволит установить связь между требованием $\delta W' \equiv 0$ и ВПФ. Введём условие $\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi | \Psi \rangle = 0$, что порождает уравнение

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle + \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (\text{IV.33})$$

IV.14. Если мы допускаем, что вместе с вариацией $\delta \Psi$ разрешена и вариация $\delta \Psi' = i \cdot \delta \Psi$, уравнение (IV.33) порождает уравнения

$$\langle \delta \Psi | \Psi \rangle = 0, \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (\text{IV.34})$$

То есть, рассматриваются только вариации $\delta \Psi$, ортогональные Ψ .

Введя «фазовую нормировку» (IV.32) и заменив в (IV.22) $|\Phi\rangle$ на $|\Psi\rangle$ и W на W' , запишем значение ожидания W' в виде $W' = \frac{A}{B}$, где $A = \langle \Psi | \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) | \Psi \rangle$, $B = \langle \Psi | \Psi \rangle$.

Тогда

$$\delta W' = B^{-1} \cdot (\delta A - W' \cdot \delta B), \quad (\text{IV.35})$$

где

$$\delta A - W' \cdot \delta B = \langle \delta \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} - W' \right) \right| \Psi \rangle + \langle \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} - W' \right) \right| \delta \Psi \rangle. \quad (\text{IV.36})$$

Это соотношение верно и для $\delta \Psi' = i \cdot \delta \Psi$.

IV.15. Полагая $\delta W' = 0$ в обоих случаях и не записывая знаменатель в выражении W' в связи с учётом (IV.33), получаем 2 условия:

$$\langle \delta \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} - W' \right) \right| \Psi \rangle = 0, \quad (\text{IV.37})$$

$$\langle \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} - W' \right) \right| \delta \Psi \rangle = 0, \quad (\text{IV.38})$$

где, в соответствии с «фазовой нормировкой», W' имеет численное значение $W' = 0$.

Первое условие стало идентичным принципу Френкеля, а второе требует более детального изучения.

IV.16. Используя (IV.34) и (IV.37), получим

$$\begin{aligned} \langle \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \delta \Psi \rangle &= \left\langle \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi \left| \delta \Psi \right\rangle - i \cdot \hbar \cdot \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t} \left| \delta \Psi \right\rangle - i \cdot \hbar \cdot \left\langle \Psi \left| \frac{\partial}{\partial t} \delta \Psi \right\rangle = \right. \\ &= \langle \delta \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \right| \Psi \rangle^* - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \delta \Psi | \Psi \rangle^* = 0. \end{aligned} \quad (\text{IV.39})$$

Откуда видно, что (IV.38) следует из (IV.37) и (IV.34).

Уравнение (IV.37) исходно верно только для вариаций $\delta \Psi$, ортогональных Ψ , но из-за того, что справедливо равенство $\langle \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} - W' \right) \right| \Psi \rangle = 0$, это уравнение выполняется для произвольных вариаций $\delta \Psi$, так как компонент $\delta \Psi$, параллельный Ψ , не изменяет результат.

Т.о., введение «фазовой нормировки» привело к тому, что вариационный принцип $\delta W' = 0$ стал эквивалентен вариационному принципу Френкеля (IV.21). Отметим, что следование принципу $\delta W' = 0$ пока не порождает требования к структуре ВФ Φ .

IV.4. Основы теории отклика

Мы убедились в том, что подходящим выбором α_t в преобразовании (IV.26) можно прийти к виду ВФ

$$\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t) = \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \alpha_R dt' \right], \quad (\text{IV.40})$$

где $\langle \tilde{\Phi} | \tilde{\Phi} \rangle = \langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle \equiv 1$.

IV.17. Теперь уже из-за нормированности $\tilde{\Phi}$ величина \tilde{W} вещественна (см. (IV.24)).

Продолжим работу, исходя из этого предварительного условия [2]. Введём затем фазовую нормировку (IV.32), что приведёт к выполнению равенства $\tilde{W}(t) = -\alpha_R(t)$.

Перепишем ВПФ с учётом этой формы задания $\tilde{\Psi}$. Воспользовавшись для этого ВПФ как суммой равенства (IV.37) и комплексно сопряжённого ему, увидим, как переход к этой форме записи ВПФ порождает требования к структуре ВФ Φ .

IV.18. Если воспользоваться (IV.39), то указанная форма записи ВПФ примет вид

$$\delta \langle \tilde{\Psi} | \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) | \tilde{\Psi} \rangle + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Psi} | \delta \tilde{\Psi} \rangle = 0. \quad (\text{IV.41})$$

Сопоставив первое слагаемое в (IV.41) с условием $\delta W' = 0$ (см. (IV.36)), увидим, что это слагаемое равно нулю. Рассмотрим второе:

$$i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Psi} | \delta \tilde{\Psi} \rangle = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\langle \tilde{\Phi} | \delta \tilde{\Phi} \rangle + \left(-\frac{i}{\hbar} \right) \cdot \int_0^t \delta \tilde{W}(t') dt' \right] = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \tilde{\Phi} | \delta \tilde{\Phi} \rangle + \delta \tilde{W}(t) = 0. \quad (\text{IV.42})$$

Мы пришли к уравнению, которое выполняется при удовлетворении структурных требований к исходной ВФ $\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)$ (IV.40) (правая часть (IV.42)), которые, в свою очередь, порождены способом преобразования в (IV.40) ВФ $\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)$ в $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$, которое представляет собой «фазовую нормировку» (IV.32).

Если $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$ зависит от набора n комплексных параметров $\{\lambda_k(t), \lambda_k^*(t) | k=1, \dots, n\}$, то

$$\delta \tilde{\Psi} = \sum_k \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \lambda_k} \cdot \delta \lambda_k + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \lambda_k^*} \cdot \delta \lambda_k^*. \quad (\text{IV.43})$$

Подставив (IV.43) в (IV.41), перейдя к (IV.42), получим

$$\text{IV.19. } \frac{\partial \tilde{W}}{\partial \lambda_{\pm k}} + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi} \left| \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \lambda_{\pm k}} \right. \right\rangle \equiv F_{\pm k} = 0, \quad (\text{IV.44})$$

где $\lambda_k \equiv \lambda_{+k}$; $-\lambda_k^* \equiv \lambda_{-k}$.

IV.5. Теорема Гельмана-Фейнмана (временная)

Будем исходить из ВПФ в виде (IV.41). Отметим, что мы установили эквивалентность ВПФ и вариационного принципа $\delta W' = 0$ для вариаций тех параметров ВФ $\tilde{\Psi}$, от которых гамильтониан \hat{H} не зависит. ВПФ сохраняет свой вид и для вариаций $\tilde{\Psi}$, порождаемых вариацией параметра \mathcal{E} , от которого зависит гамильтониан \hat{H} . Но структура выражения $\delta W'$ в этом случае будет новой. Для определения применимости вариационного принципа $\delta W' = 0$ для вариаций $\delta W'$, порождаемых вариацией параметра \mathcal{E} , нам потребуется ввести дополнительное условие.

Для ВФ $\Psi_s(t)$, которая удовлетворяет временному уравнению Шрёдингера (IV.1), выполняется временная теорема Гельмана-Фейнмана

$$\left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \hat{H} \right| \Psi_s(t) \right\rangle = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \right. \right\rangle. \quad (\text{IV.45})$$

Чтобы доказать это утверждение, распишем выражение $\left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \hat{H} \right| \Psi_s(t) \right\rangle$:

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \hat{H} \right| \Psi_s(t) \right\rangle &= \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left\langle \Psi_s(t) \left| \hat{H} \right| \Psi_s(t) \right\rangle - \left\langle \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \left| \hat{H} \right| \Psi_s(t) \right\rangle - \\ &- \left\langle \Psi_s(t) \left| \hat{H} \right| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \right\rangle = i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \Psi_s(t) \right. \right\rangle - i \cdot \hbar \cdot \left\langle \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial t} \Psi_s(t) \right. \right\rangle + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
+ i \cdot \hbar \cdot \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \right. \right\rangle &= i \cdot \hbar \cdot \left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E} \partial t} \Psi_s(t) \right. \right\rangle + i \hbar \cdot \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \right. \right\rangle = \\
&= i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \Psi_s(t) \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Psi_s(t) \right. \right\rangle.
\end{aligned}$$

Потребуем, чтобы оптимизированная пробная функция $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$ также удовлетворяла уравнению (IV.45). Вернёмся к равенству (IV.41), где

$$\delta \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle = \left\langle \delta \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle + \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \delta \tilde{\Psi} \right. \right\rangle.$$

Как было показано выше, равенство (IV.41) прямо следует из ВПФ и справедливо для вариаций $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$, порождённых вариацией параметра \mathcal{E} . Но в этом последнем случае имеет

$$\text{место равенство } \left\langle \delta \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi \right. \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \delta \Psi \right. \right\rangle =$$

$$= \delta \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle - \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \hat{H} \tilde{\Psi} \right. \right\rangle \cdot d\mathcal{E}. \text{ Подставив это выражение в (IV.41),}$$

$$\text{получим } \delta \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle - \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \hat{H} \tilde{\Psi} \right. \right\rangle \cdot d\mathcal{E} + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Psi} \left| \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \tilde{\Psi} \right. \right\rangle = 0.$$

Потребовав выполнения теоремы Гельмана-Фейнмана для оптимизированной пробной ВФ $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$ и учтя её в полученном равенстве, придём к равенству

$$\delta \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle = 0.$$

Вернёмся к вариационному принципу $\delta W' = 0$. Как следует из (IV.35), требование $\delta W' = 0$ порождает требование $\delta A = 0$ при $W' = 0$, где $A = \left\langle \tilde{\Psi} \left| \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Psi} \right. \right\rangle$.

IV.20. Подведём итог: мы показали, что вариационный принцип $\delta W' = 0$ порождает ВПФ при вариации по параметрам λ_k , от которых гамильтониан \hat{H} не зависит, а при вариации параметра \mathcal{E} , от которого зависят как $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$, так и \hat{H} , и при условии, что ВПФ выполнен, вариационный принцип $\delta W' = 0$ порождает теорему Гельмана-Фейнмана. Таким образом, этот вариационный принцип позволяет построить систему уравнений, используемых для определения оптимальной формы зависимости $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$ от всех вариационных параметров, введённых в её структуру.

Запишем теперь явно выражение производной $\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$, основанное на выражении (IV.32) для $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$.

$$\text{IV.21. } \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \mathcal{E}} \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \tilde{W}(t') dt' \right] - \left(\frac{i}{\hbar} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \int_0^t \tilde{W}(t') dt' \right) \cdot \tilde{\Phi} \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_0^t \tilde{W}(t') dt' \right].$$

Подставив это выражение $\frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \mathcal{E}}$ в правую часть теоремы Гельмана-Фейнмана (IV.45), получим

$$\left\langle \tilde{\Phi}(t) \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{E}} \tilde{\Phi}(t) \right. \right\rangle = \frac{\partial \tilde{W}(t)}{\partial \mathcal{E}} + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi}(t) \left| \frac{\partial \tilde{\Phi}(t)}{\partial \mathcal{E}} \right. \right\rangle. \quad (\text{IV.46})$$

IV.6. Волновая функция для ВПФ из временной теории возмущений

В подразделах IV.2÷IV.5 представлен вывод вариационного принципа $\delta W' = 0$ и системы уравнений теории отклика, которые основаны на введении «фазовой нормировки» (IV.32) для пробной ВФ, что было мотивировано требованиями сохранения во времени нормы этой ВФ, вещественности функционала W и нулевого его значения для оптимальной ВФ. Эти требования представляются естественными, но их связь с продуктивностью «фазовой нормировки» для создания схемы оптимизации отклика ВФ на вводимое внешнее поле не очевидна. В этой связи заслуживает внимания попытка введения «фазовой нормировки» как результата воздействия внешнего поля на молекулярную систему. Покажем, что эта попытка, выполненная с использованием аппарата временной ТВ[3], выполнена с успехом.

Нам будет удобно пользоваться в этой работе представлением взаимодействия (см. подраздел IV.1). Будем стартовать при $t \rightarrow -\infty$, когда, по нашему предположению, $V(t) \rightarrow 0$, от стационарного состояния, соответствующего невырожденному уровню:

$$\tilde{\Psi}_s(\bar{\xi}, t \rightarrow -\infty) = \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) = \tilde{\Psi}^{(0)}(\bar{\xi}, t). \quad (\text{IV.47})$$

В этом пределе имеет место равенство $\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, t \rightarrow -\infty) = \phi_0^{(0)}(\bar{\xi})$, а $\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, t)$ можно представить как продукт действия оператора эволюции $\hat{U}(t, -\infty)$ на $\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, -\infty)$:

$$\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, t) = \hat{U}(t, -\infty) \tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, -\infty) = \hat{U}(t, -\infty) \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}). \quad (\text{IV.48})$$

Постараемся представить (IV.48) в виде (IV.32), расписав аргумент экспоненты на языке временной ТВ. Разложим $\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, t)$ в ряд по собственным функциям \hat{H}_0 :

$$\tilde{\Psi}_I(\bar{\xi}, t) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k(t) \cdot \phi_k^{(0)}(\bar{\xi}) = a_0(t) \cdot \left[\phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k(t) \cdot \phi_k^{(0)}(\bar{\xi}) \right], \quad (\text{IV.49})$$

где $b_k(t) = \frac{a_k(t)}{a_0(t)}$. Перейдём в (IV.49) к шрёдингеровскому представлению, используя (IV.5) и (IV.6):

$$\text{IV.22. } \tilde{\Psi}_s(\bar{\xi}, t) = a_0(t) \cdot \phi(\bar{\xi}, t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right), \quad (\text{IV.50})$$

где

$$\phi(\bar{\xi}, t) = \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) + \sum_{k=1}^{\infty} b_k(t) \cdot \phi_k^{(0)}(\bar{\xi}) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot (E_k^{(0)} - E_0^{(0)}) \cdot t\right), \quad (\text{IV.51})$$

$\langle \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle = \langle \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) | \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) \rangle = 1$; и из (IV.47)

$$a_0(t) = \langle \tilde{\Psi}^{(0)}(\bar{\xi}, t) | \tilde{\Psi}_s(\bar{\xi}, t) \rangle. \quad (\text{IV.52})$$

Подставим $\tilde{\Psi}_s(\bar{\xi}, t)$ из (IV.50) во временное уравнение Шрёдингера:

$$0 = \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \cdot a_0(t) \cdot \phi(\bar{\xi}, t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) = \quad (\text{IV.53})$$

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{V}(t) \right] \cdot a_0(t) \cdot \phi(\bar{\xi}, t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) - i \cdot \hbar \cdot \left[\frac{\partial a_0(t)}{\partial t} \cdot \phi(\bar{\xi}, t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) + \right.$$

$$+ a_0(t) \cdot \frac{\partial \phi(\bar{\xi}, t)}{\partial t} \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) - \frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot a_0(t) \cdot \phi(\bar{\xi}, t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right) \Big]. \quad (\text{IV.54})$$

IV.23. Умножив скалярно (IV.54) на $\langle \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) |$ и на $\exp\left(\frac{i}{\hbar} \cdot E_0^{(0)} \cdot t\right)$, получим уравнение (IV.56) для $a_0(t)$ и уравнение (IV.58) для $\phi(\bar{\xi}, t)$:

$$0 = -i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial a_0(t)}{\partial t} + \langle \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) | \hat{V}(t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle \cdot a_0(t) \quad (\text{IV.55})$$

откуда

$$\frac{\partial a_0(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \cdot \Delta E(t) \cdot a_0(t), \quad (\text{IV.56})$$

где

$$\Delta E(t) = \langle \phi_0^{(0)}(\bar{\xi}) | \hat{V}(t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle, \quad (\text{IV.57})$$

и

$$\left(\hat{H}_0 - E_0^{(0)} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \phi(\bar{\xi}, t) + [\hat{V}(t) - \Delta E(t)] \cdot \phi(\bar{\xi}, t) = 0, \quad (\text{IV.58})$$

откуда

$$E_0^{(0)} + \Delta E(t) = \langle \phi(\bar{\xi}, t) | \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle \langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle^{-1}. \quad (\text{IV.59})$$

IV.24. Используя условие (IV.47), откуда следует $a_0(t \rightarrow -\infty) = 1$, проинтегрируем уравнение (IV.56) и получим

$$a_0(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_{-\infty}^t \Delta E(t') dt'\right). \quad (\text{IV.60})$$

Величина $\Delta E(t)$, вообще говоря, комплексна и зависит от времени.

IV.25. Умножив (IV.58) скалярно на $\langle \phi(\bar{\xi}, t) |$ и вычтя из полученного уравнения уравнение, комплексно сопряжённое к нему, получим

$$\hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle = -2 \cdot \langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle \cdot \Delta E_I(t), \quad (\text{IV.61})$$

где $\Delta E_I = \text{Im} \Delta E$.

IV.26. Проинтегрировав это уравнение с учётом того, что $\langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle \rightarrow 1$ при $t \rightarrow -\infty$, получим

$$\langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle^{\frac{1}{2}} = \exp\left(\frac{1}{\hbar} \cdot \int_{-\infty}^t \Delta E_I(t') dt'\right). \quad (\text{IV.62})$$

IV.27. Возвращаясь к (IV.60) и используя (IV.52) и (IV.62), получим

$$\begin{aligned} a_0(t) &= \langle \tilde{\Psi}^{(0)}(\bar{\xi}, t) | \tilde{\Psi}_s(\bar{\xi}, t) \rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_{-\infty}^t \Delta E(t') dt'\right) = \\ &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \cdot \int_{-\infty}^t \Delta E_R(t') dt'\right) \cdot \langle \phi(\bar{\xi}, t) | \phi(\bar{\xi}, t) \rangle^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (\text{IV.63})$$

Подставим это выражение $a_0(t)$ в (IV.50):

$$\tilde{\Psi}_s(\vec{\xi}, t) = \phi(\vec{\xi}, t) \cdot \langle \phi(\vec{\xi}, t) | \phi(\vec{\xi}, t) \rangle^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \left(E_0^{(0)} \cdot t + \int_{-\infty}^t \Delta E_R(t') dt' \right) \right]. \quad (\text{IV.64})$$

Введём

$$\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) = \phi(\vec{\xi}, t) \cdot \langle \phi(\vec{\xi}, t) | \phi(\vec{\xi}, t) \rangle^{\frac{1}{2}}; \quad (\text{IV.65})$$

$$\langle \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) | \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \rangle = 1;$$

$$\tilde{\Psi}_s(\vec{\xi}, t) = \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \left(E_0^{(0)} \cdot t + \int_{-\infty}^t \Delta E_R(t') dt' \right) \right]. \quad (\text{IV.66})$$

IV.28. Подставим (IV.65) в (IV.58) и, используя (IV.62), получим следующее дифференциальное уравнение для $\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)$:

$$\left(\hat{H}_0 - E_0^{(0)} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) + [\hat{V}(t) - \Delta E_R(t)] \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) = 0. \quad (\text{IV.67})$$

Умножим скалярно (IV.67) на $\langle \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) |$:

$$E_0^{(0)} + \Delta E_R(t) = \langle \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) | \left(\hat{H}_0 + \hat{V}(t) - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \rangle = 0. \quad (\text{IV.68})$$

Подставим выражение $\Delta E_R(t)$ из (IV.68) в (IV.66):

$$\begin{aligned} \tilde{\Psi}_s(\vec{\xi}, t) &= \\ &= \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot \left(E_0^{(0)} \cdot t + \int_{-\infty}^t \langle \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t') | \left(\hat{H} - i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t'} - E_0^{(0)} \right) \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t') \rangle dt' \right) \right]. \end{aligned} \quad (\text{IV.69})$$

Чтобы получить выражение для $\tilde{\Psi}_s(\vec{\xi}, t)$ в виде (IV.32), представим в правой части (IV.69) $\int_{-\infty}^t$ как $\int_{-\infty}^0 + \int_0^t$. Фазовый множитель $\int_{-\infty}^0$ перенесём в $\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)$, а интеграл $\int_0^t E_0^{(0)} dt'$ сократится с выражением $E_0^{(0)} \cdot t$, стоящим перед этим интегралом.

IV.7. Дипольный момент и поляризуемость

Оператор $\hat{V}(t)$ в теории отклика отражает действие внешнего электромагнитного поля на молекулярную систему. Покажем, как можно получить аналитическое выражение для этого оператора. Воспроизведём сначала схему построения гамильтониана заряженной частицы в электромагнитном поле, исходя из классической механики и электродинамики [4].

На частицу с зарядом e , движущуюся в электромагнитном поле со скоростью \vec{v} , действует сила Лоренца

$$\vec{F} = e \cdot \left[\vec{E} + \frac{1}{c} \cdot \vec{v} \times \vec{B} \right]. \quad (\text{IV.70})$$

Используя выражения напряжённостей электрического и магнитного полей, \vec{E} и \vec{B} , соответственно, как функций скалярного φ и векторного \vec{A} потенциалов из уравнений Максвелла,

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}; \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (\text{IV.71})$$

найдем обобщенный потенциал, соответствующий силе Лоренца.

IV.29. Введём в (IV.70) выражения из (IV.71) и, воспользовавшись формулой

$$\vec{v} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} + (\vec{v}, \vec{\nabla}) \vec{A} = \vec{\nabla}(\vec{v}, \vec{A}),$$

(IV.72)

полученной на основе формулы

$$\vec{a} \times \vec{b} \times \vec{c} = \vec{b} \cdot (\vec{a}, \vec{c}) - \vec{c} \cdot (\vec{a}, \vec{b}) \quad (\text{IV.73})$$

из векторного анализа для векторов \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , придём к следующему выражению для силы Лоренца

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{\nabla} \left\{ \varphi - \frac{1}{c} \cdot (\vec{v}, \vec{A}) \right\} - \frac{e}{c} \cdot \frac{d\vec{A}}{dt}. \quad (\text{IV.74})$$

Определим функцию

$$V(\vec{r}) = e \cdot \varphi - \frac{e}{c} \cdot (\vec{v}, \vec{A}). \quad (\text{IV.75})$$

IV.30. Проекция \vec{F} на ось x , F_x , выражается следующим образом через производные $V(\vec{r})$

$$F_x = \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial V}{\partial x}. \quad (\text{IV.76})$$

IV.31. Динамика заряженной частицы в электромагнитном поле подчиняется уравнению Лагранжа второго рода с функцией Лагранжа $L = T - V$ с обобщенным потенциалом $V(\vec{r})$ из (IV.75).

Перейдём к переменным и функции Гамильтона.

IV.32. Здесь для обобщенного импульса p_x , сопряженного координате x , справедливо выражение

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m \cdot \dot{x} + \frac{e}{c} \cdot A_x, \quad (\text{IV.77})$$

а функция Гамильтона H имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \cdot \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \cdot \vec{A} \right)^2 + e\varphi. \quad (\text{IV.78})$$

Потенциалы \vec{A} и φ определяются неоднозначно, и от них можно перейти к новым, более удобным с той или иной точки зрения потенциалам \vec{A}' и φ' по формулам калибровочного преобразования, сохраняющего величины \vec{E} и \vec{B} из (IV.71)

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t), \quad (\text{IV.79})$$

$$\varphi'(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \chi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (\text{IV.80})$$

где $\chi(\vec{r}, t)$ — произвольная скалярная функция. Потребуем сначала выполнения условия

$$\varphi'(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{IV.81})$$

в (IV.80). Проинтегрировав (IV.80) при этом условии, стартуя от какого-то выбранного значения $\varphi(\vec{r}, t) = \Pi(\vec{r}, t)$, мы получим

$$\chi(\vec{r}, t) = c \cdot \int_{-\infty}^t \Pi(\vec{r}, t') dt' + \Theta(\vec{r}), \quad (\text{IV.82})$$

где $\Theta(\vec{r})$ — произвольная функция \vec{r} . Мы определим её, введя кулоновскую калибровку, при которой

$$\text{div } \vec{A}'(\vec{r}, t) = 0. \quad (\text{IV.83})$$

Если $\text{div } \vec{A}(\vec{r}, t) = \Lambda(\vec{r}, t)$, то $\Theta(\vec{r})$ в соответствии с (IV.79) удовлетворяет уравнению

$$\Delta \Theta(\vec{r}) = -\Lambda(\vec{r}, t) - c \cdot \int_{-\infty}^t \Delta \Pi(\vec{r}, t') dt'. \quad (\text{IV.84})$$

Решив дифференциальное уравнение (IV.84), мы определим функцию $\chi(\vec{r}, t)$, при которой потенциалы электромагнитного поля удовлетворяют условиям (IV.81) и (IV.83). Но уравнение (IV.84) не определяет $\Theta(\vec{r})$ однозначно. Тому же уравнению удовлетворяет и функция, получающаяся прибавлением к $\Theta(\vec{r})$ функции $\Theta_0(\vec{r})$, решения соответствующего однородного уравнения $\Delta \Theta_0(\vec{r}) = 0$. Поэтому при сохранении условий (IV.81) и (IV.83) мы можем ввести ещё одно дополнительное условие на потенциалы электромагнитного поля.

IV.33. Если система состоит из N частиц массы m и с зарядом e , находящихся во внешнем электромагнитном поле и кулоновском поле ядер молекулы с потенциалом V_{en} , то функция Гамильтона для них будет иметь вид

$$H = \sum_{k=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \cdot \left(\vec{p}_k - \frac{e}{c} \cdot \vec{A}_k \right)^2 \right\} + V_{en} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{j,k=1}^N \frac{e^2}{r_{jk}}, \quad (\text{IV.85})$$

где $\vec{A}_k = \vec{A}(\vec{r}_k)$, $r_{jk} = |\vec{r}_{jk}| = |\vec{r}_k - \vec{r}_j|$.

Для перехода от выражений физических величин классической механики к соответствующим им выражениям квантово-механических операторов мы исходим из интеграла действия

$$W = \int_{t_1}^{t_2} L(q_i, \dot{q}_i, t) dt. \quad (\text{IV.86})$$

Если для системы N частиц мы рассматриваем вариацию W (IV.86) в переменных Гамильтона на многообразии *прямых* путей с возможностью варьирования концевых временных точек, то вариация действия, δW , выражается как

$$\delta W = \left[\sum_{i=1}^N p_i \cdot \delta q_i - H \cdot \delta t \right]_{t_1}^{t_2}, \quad (\text{IV.87})$$

где $\delta q_i = \delta q_i + \dot{q}_i \cdot \delta t$. Это выражение *определяет* канонически сопряжённые пары переменных: коэффициент при вариации переменной в (IV.87) мы называем переменной, канонически сопряжённой к варьруемой переменной.

Для всех квантово-механических операторов, сопоставляемых канонически сопряжённым переменным, постулируется выполнение следующих соотношений коммутации

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_k] = 0, [\hat{p}_i, \hat{p}_k] = 0, [\hat{p}_i, \hat{q}_k] = -i \cdot \hbar \cdot \delta_{ik}, \quad (\text{IV.88})$$

где $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$.

К этому постулату могут привести правдоподобные соображения, базой которым служит принцип действия Швингера. Его описание представлено в учебнике [5].

IV.34. Если ВФ задана в представлении координат $\{q_i\}_1^N$, то координате q_i в квантовой механике сопоставляется мультипликативный оператор \hat{q}_i , а канонически сопряженной ей величине p_i сопоставляется оператор $\hat{p}_i = -i \cdot \hbar \cdot \partial / \partial q_i$.

IV.35. Записав на основе представленной схемы выражение для электронного гамильтониана \hat{H} молекулярной системы, содержащей N электронов, в электромагнитном поле, мы получим следующее выражение $\hat{V}(t)$

$$\hat{V}(t) = \sum_{i=1}^N \left[\left(-\frac{e}{mc} \right) \cdot \left(\hat{A}_i \cdot \hat{p}_i \right) - \frac{e}{mc} \cdot \left(\hat{s}_i \cdot \hat{B}_i \right) + \frac{e^2}{2mc^2} \cdot \hat{A}_i^2 \right]. \quad (\text{IV.89})$$

Здесь мы, во-первых, воспользовались условием кулоновской калибровки (IV.83), обеспечивающим коммутацию операторов \hat{p} и \hat{A} , и, во-вторых, дописали слагаемое, соответствующее взаимодействию спина электрона с магнитным полем.

Вторым и третьим слагаемыми в (IV.89) мы ниже будем пренебрегать. Причиной тому в третьем слагаемом служат величина коэффициента перед оператором и предположение о низкой интенсивности излучения. Что касается второго слагаемого, то аргументация пренебрежения им иная.

Рассмотрим для простоты сравнительного анализа отношение величин V_{II_i} и V_{I_i} матричных элементов операторов $\left(\hat{s}_i \cdot \hat{B}_i \right)$ и $\left(\hat{A}_i \cdot \hat{p}_i \right)$ для одной частицы, фигурирующих во втором и первом слагаемых правой части (IV.89), между ВФ стационарных состояний невозмущённого гамильтониана. Пусть векторный потенциал \vec{A} электромагнитного поля будет задан плоской волной с волновым вектором \vec{k} и амплитудой A_0 :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \cdot \left(A_0 \cdot \vec{e}_z \cdot \exp[i \cdot (k \cdot y - \omega \cdot t)] + A_0^* \cdot \vec{e}_z \cdot \exp[-i \cdot (k \cdot y - \omega \cdot t)] \right). \quad (\text{IV.90})$$

Тогда

$$\text{IV.36.} \quad \frac{V_{II_i}}{V_{I_i}} = \frac{\frac{e}{mc} \cdot \hbar \cdot k \cdot \mathcal{A}_0}{\frac{e}{mc} \cdot p \cdot \mathcal{A}_0} = \frac{\hbar \cdot k}{p}. \quad (\text{IV.91})$$

Согласно соотношению неопределённостей, отношение \hbar / p имеет порядок размеров атома, то есть a_0 (a_0 — атомная единица длины, порядка половины ангстрёма), а волновой вектор \vec{k} имеет длину, равную $2\pi / \lambda$, где λ — длина волны падающего на систему излучения. Для электронных спектров молекул $\lambda \gg a_0$. Поэтому

$$\frac{V_{II_i}}{V_{I_i}} = \frac{a_0}{\lambda} \ll 1. \quad (\text{IV.92})$$

Мы и дальше будем рассматривать переходы между электронными стационарными состояниями, которым соответствует гамильтониан \hat{H}_0 .

Перейдём теперь к иной форме оператора $\hat{V}(t)$, порождающей выражение гамильтониана $\hat{H}(t)$, который называют «гамильтонианом электрического диполя». Перепишем сначала выражения векторного потенциала \vec{A} и напряжённости электрического поля \vec{E} в более удобной форме. Если выбрать начальную временную точку, в которой амплитуда A_0 чисто мнимая, то выражение векторного потенциала \vec{A} (IV.90) примет вид

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \cdot \vec{e}_z \cdot \sin(k \cdot y - \omega \cdot t), \quad (\text{IV.93})$$

а выражение напряжённости электрического поля \vec{E} при выбранной выше форме калибровочного преобразования скалярного φ и векторного \vec{A} потенциалов, определённой равенствами (IV.81) и (IV.83), примет вид

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \mathcal{E} \cdot \vec{e}_z \cdot \cos(k \cdot y - \omega \cdot t), \quad (\text{IV.94})$$

где

$$\mathcal{E} = \omega A_0 / c. \quad (\text{IV.95})$$

Запишем стартовые выражения векторного \vec{A} и скалярного φ потенциалов с использованием амплитуды \mathcal{E} :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = (\mathcal{E} \cdot c / \omega) \cdot \vec{e}_z \cdot \sin(k \cdot y - \omega \cdot t), \quad \varphi(\vec{r}, t) = 0. \quad (\text{IV.96})$$

Выполнив теперь новое калибровочное преобразование этих потенциалов с использованием функции

$$\chi(\vec{r}, t) = (\mathcal{E} \cdot c / \omega) \cdot z \cdot \sin(\omega \cdot t), \quad (\text{IV.97})$$

получим новую пару потенциалов

$$\begin{aligned} \vec{A}'(\vec{r}, t) &= \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \chi(\vec{r}, t) = \\ &= (\mathcal{E} \cdot c / \omega) \cdot \vec{e}_z \cdot [\sin(k \cdot y - \omega \cdot t) + \sin(\omega \cdot t)], \end{aligned} \quad (\text{IV.98})$$

$$\varphi'(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \chi(\vec{r}, t) = -\mathcal{E} \cdot z \cdot \cos(\omega \cdot t). \quad (\text{IV.99})$$

Используя аргументы, приведённые выше, приходим к выводу, что величина $k \cdot y$ много меньше 1. Это значит, что

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) \approx (\mathcal{E} \cdot c / \omega) \cdot \vec{e}_z \cdot [\sin(-\omega \cdot t) + \sin(\omega \cdot t)] = 0. \quad (\text{IV.100})$$

Таким образом, приходим к выводу, что при выбранном калибровочном преобразовании компонент гамильтониана $\hat{H}'(t)$ молекулы в электромагнитном поле, гамильтониан k -того электрона в молекуле, имеет вид

$$\hat{H}'_k = \frac{1}{2m} \cdot \hat{p}_k^2 + \hat{V}_k(\vec{r}) + e \cdot \varphi'(\vec{r}_k, t) = (\hat{H}_0)_k + \hat{V}'_k(t), \quad (\text{IV.101})$$

где $(\hat{H}_0)_k$ — компонент гамильтониана \hat{H}_0 молекулы для k -того электрона при отсутствии внешних полей, а

$$V'_k(t) = e \cdot \varphi'(\vec{r}_k, t) = -\mathcal{E} \cdot e \cdot z_k \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (\text{IV.102})$$

представляет собой потенциал k -того электрона во внешнем электромагнитном поле.

IV.37. Таким образом, мы можем прийти к выводу, что электронный гамильтониан $\hat{H}(t)$ молекулы в электромагнитном поле можно записать как $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$, где \hat{H}_0

— электронный гамильтониан молекулы при отсутствии внешних полей, а оператор $\hat{V}(t)$, соответствующий действию электромагнитного поля на молекулу, имеет вид

$$\hat{V}(t) = - \sum_{j=-n}^n \sum_a \hat{M}_a \cdot \varepsilon_a(\omega_j) \cdot \exp(-i \cdot \omega_j t), \quad (\text{IV.103})$$

где

$$\omega_{-j} = -\omega_j, \quad \omega_0 = 0, \quad (\text{IV.104})$$

\hat{M}_a обозначает a -тую пространственную компоненту оператора дипольного момента, $\varepsilon_a(\omega_j)$ — соответствующая амплитуда компоненты $\exp(-i \cdot \omega_j \cdot t)$ электромагнитного поля. Требование эрмитовости $\hat{V}(t)$ порождает равенства

$$\varepsilon_a(\omega_{-j}) = \varepsilon_a(-\omega_j) = \varepsilon_a^*(\omega_j), \quad \varepsilon_a(0) = \varepsilon_a^*(0). \quad (\text{IV.105})$$

Из-за вещественности амплитуд ε_a выражение (IV.103) можно переписать как

$$\hat{V}(t) = - \sum_a \hat{M}_a \cdot \left\{ E_a(0) + \sum_{j=1}^n E_a(\omega_j) \cdot \cos(\omega_j \cdot t) \right\}. \quad (\text{IV.106})$$

Будем далее считать, что $\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)$ — ВФ, удовлетворяющая требованиям ВПФ и временной теоремы Гельмана-Фейнмана. Тогда выражение дипольного момента как функции времени может быть получено в виде

$$\begin{aligned} \text{IV.38. } \mu_A(\vec{\varepsilon}, t) &= \langle \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) | \hat{M}_A | \tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t) \rangle = - \langle \tilde{\Phi}(t) | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \varepsilon_A(\omega)} | \tilde{\Phi}(t) \rangle \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) = \\ &= - \left\{ \frac{\partial \tilde{W}(t)}{\partial \varepsilon_A(\omega)} + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi}(t) \left| \frac{\partial \tilde{\Phi}(t)}{\partial \varepsilon_A(\omega)} \right. \right\rangle \right\} \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t). \end{aligned} \quad (\text{IV.107})$$

Здесь $\varepsilon_A(\omega)$ — A -тая декартова пространственная компонента напряжённости поля для произвольной составляющей $\exp(-i \cdot \omega \cdot t)$ в (IV.103) или (IV.106).

Постоянный дипольный момент, $\mu_A(0)$, может быть определён как предел, к которому стремится $\mu_A(\varepsilon, t)$, когда возмущение внешним полем исчезает, то есть когда $\vec{\varepsilon} \rightarrow 0$:

$$\mu_A(0) = \mu_A(\varepsilon, t) \Big|_{\varepsilon=0} = - \left\{ \frac{\partial \tilde{W}(t)}{\partial \varepsilon_A(\omega)} + i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \tilde{\Phi}(t) \left| \frac{\partial \tilde{\Phi}(t)}{\partial \varepsilon_A(\omega)} \right. \right\rangle \right\} \Big|_{\varepsilon=0} \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t). \quad (\text{IV.108})$$

Поляризуемость и гиперполяризуемости могут быть определены как пределы при $\vec{\varepsilon} \rightarrow 0$ производных $\mu_A(\varepsilon, t)$ по компонентам $\vec{\varepsilon}$.

Зависимость μ_A от компонентов $\vec{\varepsilon}$ и t в (IV.107) устанавливается на основе зависимости функции $\tilde{\Phi}$ от этих аргументов, которую можно установить, аппроксимируя решения уравнений (IV.44) и (IV.46) с помощью временной теории возмущений. Но для этого надо задать *характер зависимости* $\tilde{\Phi}$ от компонентов $\vec{\varepsilon}$ и t .

IV.39. Используя аппарат временной теории возмущений, например, на основе представления взаимодействия, можно определить структуру компонента вектора состояния $|\Psi_i^{(n)}(t)\rangle$, соответствующего заданному порядку n теории возмущений (см. (IV.14)). Как видно из представленных выше рабочих формул, необходимо определить структуру ком-

понентов временной теории возмущений для вектора $|\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)\rangle$. В рассматриваемом подходе ставится задача построения вектора $|\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)\rangle$ такой структуры, в которой зависимость от времени компонентов временной TB определяется зависимостью от времени оператора $V(t)$ (IV.103). С учётом структуры компонентов $|\Psi_i^{(n)}(t)\rangle$ зависимость $|\tilde{\Phi}\rangle$ от ε и t в низших порядках временной теории возмущений задаётся как

$$|\tilde{\Phi}(t)\rangle = |\tilde{\Phi}^{(0)}\rangle + \sum_j \sum_a |\tilde{\Phi}^a(\omega_j)\rangle \cdot \varepsilon_a(\omega_j) \cdot \exp(-i \cdot \omega_j \cdot t) + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k,j} \sum_{a,b} |\tilde{\Phi}^{ab}(\omega_k, \omega_j)\rangle \cdot \varepsilon_a(\omega_k) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot \exp[-i \cdot (\omega_k + \omega_j) \cdot t] + \frac{1}{6} \cdot \sum_{j,k,l} \sum_{a,b,c} \dots \quad (\text{IV.109})$$

Выбрав какой-то способ генерации явного вида «точного» вектора $|\tilde{\Phi}\rangle$, удовлетворяющего ВПФ и временной теореме Гельмана-Фейнмана, и потребовав, чтобы вектор $|\tilde{\Phi}\rangle$, построенный таким способом и представимый рядом (IV.109), удовлетворял системе уравнений (IV.44) и (IV.46), определим при решении этих уравнений явный вид компонентов разложения (IV.109). Таким образом будет определён вектор состояния $|\tilde{\Psi}_s(\vec{\xi}, t)\rangle$, получаемый из $|\tilde{\Phi}(\vec{\xi}, t)\rangle$ на основе формулы (IV.40) при $\alpha_R(t) = -\tilde{W}(t)$.

Ниже при выписывании рабочих формул аппарата теории отклика мы будем использовать атомную систему единиц, в которой величина \hbar принимается равной единице.

IV.8. Аппарат теории отклика для волновой функции, полученной одноэкспонентным преобразованием стартовой волновой функции

Представим ВФ $\tilde{\Phi}(t)$ как

$$|\tilde{\Phi}(t)\rangle = \exp[\hat{K}(t)]|0\rangle, \quad (\text{IV.110})$$

где $|0\rangle$ — исходная ВФ, не зависящая от времени. Из требования унитарности оператора $\exp[\hat{K}(t)]$ следует требование антиэрмитовости оператора $\hat{K}(t)$:

$$\hat{K}^\dagger(t) = -\hat{K}(t). \quad (\text{IV.111})$$

Ниже мы покажем, что в такой форме можно задавать точное решение уравнения Шрёдингера и ВФ приближения $TDHF$.

Используя набор эрмитово-сопряжённых друг другу и не зависящих от времени «операторов возбуждения и девозбуждения» $\{\hat{q}_\nu^\dagger, \hat{q}_\nu\}$, явный вид которых будет определён ниже, запишем оператор $\hat{K}(t)$ в виде

$$\hat{K}(t) = \sum_\nu \{K_\nu(t) \cdot \hat{q}_\nu^\dagger - K_\nu^*(t) \cdot \hat{q}_\nu\}, \quad (\text{IV.112})$$

где $K_\nu(t)$ и $K_\nu^*(t)$ — скалярная функция времени и функция, комплексно сопряжённая к ней.

Используя разложение волновой функции $\tilde{\Phi}(t)$ в ряд по порядкам TB (IV.109), структурируем соответствующим образом выражения функций $K_\nu(t)$ и $K_\nu^*(t)$ в (IV.112):

$$K_\nu(t) = \sum_j \exp(-i \cdot \omega_j \cdot t) \cdot \sum_a \varepsilon_a(\omega_j) \cdot K_\nu^a(\omega_j) +$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \sum_{j,k} \exp[-i \cdot (\omega_k + \omega_j) \cdot t] \cdot \sum_{a,b} \varepsilon_a(\omega_k) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot K_v^{ab}(\omega_k, \omega_j) + \frac{1}{6} \cdot \sum_{j,k,l} \sum_{a,b,c} \dots \quad (\text{IV.113})$$

Вставив эти выражения в (IV.112), получим

$$\begin{aligned} \hat{K}(t) = & \sum_{\nu} \left\{ \sum_j \exp(-i \cdot \omega_j \cdot t) \cdot \sum_a \varepsilon_a(\omega_j) \cdot [K_{\nu}^a(\omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} - K_{\nu}^{a*}(-\omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}] + \right. \\ & + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k,j} \exp[-i \cdot (\omega_k + \omega_j) \cdot t] \cdot \sum_{a,b} \varepsilon_a(\omega_k) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot [K_{\nu}^{ab}(\omega_k, \omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} - K_{\nu}^{ab*}(-\omega_k, -\omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}] + \\ & \left. + \frac{1}{6} \cdot \sum_{j,k,l} \sum_{a,b,c} \dots \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.114})$$

Введём далее отрицательные значения индекса ν , то есть $-\nu$, для перехода к более компактной форме записи операторных выражений с помощью определений

$$\hat{q}_{-\nu} \equiv \hat{q}_{\nu}^{\dagger}; \quad -K_{-\nu}^*(t) \equiv K_{-\nu}(t); \quad -K_{-\nu}^{a*}(-\omega_j) \equiv K_{-\nu}^a(\omega_j), \dots \quad (\text{IV.115})$$

Тогда выражение (IV.114) можно переписать как

$$\begin{aligned} \hat{K}(t) = & \sum_{\pm\nu} K_{\nu}(t) \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} = \sum_{\pm\nu} \left\{ \sum_j \exp(-i \cdot \omega_j \cdot t) \cdot \sum_a \varepsilon_a(\omega_j) \cdot K_{\nu}^a(\omega_j) + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \cdot \sum_{k,j} \exp[-i \cdot (\omega_k + \omega_j) \cdot t] \cdot \sum_{a,b} \varepsilon_a(\omega_k) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot K_{\nu}^{ab}(\omega_k, \omega_j) + \frac{1}{6} \cdot \sum_{j,k,l} \sum_{a,b,c} \dots \right\} \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger}. \end{aligned} \quad (\text{IV.116})$$

Таким образом, при одноэкспонентном преобразовании получим следующие выражения компонентов ВФ $\tilde{\Phi}(t)$ из (IV.109):

$$|\tilde{\Phi}^{(0)}\rangle = |0\rangle; \quad |\tilde{\Phi}^a(\omega_j)\rangle = \sum_{\pm\nu} K_{\nu}^a(\omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} |0\rangle; \quad (\text{IV.117})$$

$$\begin{aligned} & |\tilde{\Phi}^{ab}(\omega_k, \omega_j)\rangle = \\ & = \left\{ \sum_{\pm\nu} K_{\nu}^{ab}(\omega_k, \omega_j) \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{\pm\mu, \pm\nu} K_{\mu}^a(\omega_k) \cdot K_{\nu}^b(\omega_j) \cdot (\hat{q}_{\mu}^{\dagger} \cdot \hat{q}_{\nu}^{\dagger} + \hat{q}_{\nu}^{\dagger} \cdot \hat{q}_{\mu}^{\dagger}) \dots \right\} |0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{IV.118})$$

Построим аппарат теории отклика, используя производные величины

$$\tilde{W}(t) = \langle \tilde{\Phi}(t) | \left(\hat{H} - i \cdot \frac{\partial}{\partial t} \right) | \tilde{\Phi}(t) \rangle, \quad (\text{IV.119})$$

которую называют *квазиэнергией*. Мы используем ВФ (IV.110), «квадрат длины» которой равен 1. Поэтому рассматриваем вариацию (производные) только числителя функционала $\tilde{W}(t)$ (IV.22).

Введём n -кратный симметризованный коммутатор

$$[\hat{A}; \hat{B}_1, \hat{B}_2, \dots, \hat{B}_n] = \frac{1}{n!} \hat{P}(1, 2, \dots, n) [[\dots [\hat{A}, \hat{B}_1], \hat{B}_2, \dots], \hat{B}_n], \quad (\text{IV.120})$$

где $\hat{P}(1, 2, \dots, n)$ — сумма $n!$ операторов перестановок мест (или индексов) операторов, обозначенных как $\hat{B}_1, \hat{B}_2, \dots, \hat{B}_n$ в (IV.120). Задав $\tilde{\Phi}(t)$ в форме (IV.110), разложим $\tilde{W}(t)$ в ряд в соответствии с формулой Кемпбелла-Бейкера-Хаусдорфа

$$\exp(-\hat{L}) \cdot \hat{A} \cdot \exp(\hat{L}) = \hat{A} + [\hat{A}, \hat{L}] + \frac{1}{2} \cdot [[\hat{A}, \hat{L}], \hat{L}] + \frac{1}{3!} \cdot [[[\hat{A}, \hat{L}], \hat{L}], \hat{L}] + \dots : (\text{IV.121})$$

IV.40.

$$\begin{aligned} \tilde{W}(t) = \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \cdot \exp[\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \langle 0 | \left\{ \hat{H} + [\hat{H}, \hat{K}] + \frac{1}{2} [\hat{H}; \hat{K}, \hat{K}] + \right. \\ \left. + \frac{1}{3!} [\hat{H}; \hat{K}, \hat{K}, \hat{K}] + \dots \right\} | 0 \rangle - i \cdot \langle 0 | \left\{ \dot{\hat{K}} + \frac{1}{2} [\dot{\hat{K}}, \hat{K}] + \frac{1}{3!} [\dot{\hat{K}}; \hat{K}, \hat{K}] + \dots \right\} | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{IV.122})$$

$$\text{где } \dot{\hat{K}} = \frac{\partial \hat{K}(t)}{\partial t}.$$

Мы хотим получить уравнения, которые определяют поправки к векторам состояния в k -том порядке TB (см. (IV.117), (IV.118)), как уравнения теории отклика k -того порядка. Распишем уравнение (IV.44), которое примет форму

$$F_{\pm\nu}(\vec{\varepsilon}, t) = \frac{\partial \tilde{W}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial K_{\pm\nu}(t)} + i \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial \exp[\hat{K}(t)]}{\partial K_{\pm\nu}(t)} | 0 \rangle = 0 \quad (\text{IV.123})$$

в соответствии со структурой (IV.110) функции $\tilde{\Phi}(t)$ и структурой (IV.112) $\hat{K}(t)$, где функции $K_{\pm\nu}(t)$ рассматриваются как варьируемые параметры. Выпишем фрагменты правой части (IV.123) и затем соберём их в единое выражение. Первому слагаемому в (IV.123) соответствуют в (IV.124) производные от первого среднего в правой части (IV.122) и в (IV.125) — производные от второго среднего в правой части (IV.122):

$$\begin{aligned} \text{IV.41. } \frac{\partial}{\partial K_{\pm\nu}(t)} \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \hat{H} \cdot \exp[\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \langle 0 | [\hat{H}, \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger] | 0 \rangle + \\ + \langle 0 | [\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{2} \cdot \langle 0 | [\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{6} \cdot \langle 0 | [\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.124})$$

$$\begin{aligned} \text{IV.42. } \frac{\partial}{\partial K_{\pm\nu}(t)} \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial}{\partial t} \exp[\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \langle 0 | [\dot{\hat{K}}, \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger] | 0 \rangle + \\ + \frac{1}{3} \cdot \langle 0 | [\dot{\hat{K}}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{8} \cdot \langle 0 | [\dot{\hat{K}}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.125})$$

Второму слагаемому в (IV.123) (до взятия производной $\frac{\partial}{\partial t}$) соответствует выражение (IV.126):

$$\begin{aligned} \text{IV.43. } \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial}{\partial K_{\pm\nu}(t)} \exp[\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \langle 0 | \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger | 0 \rangle + \\ + \frac{1}{2} \cdot \langle 0 | [\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{3!} \cdot \langle 0 | [\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger; \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{4!} \cdot \langle 0 | [\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger; \hat{K}, \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.126})$$

Взяв производную $\frac{\partial}{\partial t}$ от (IV.126), получим выражение (IV.127):

$$\begin{aligned} \text{IV.44. } \frac{\partial}{\partial t} \langle 0 | \exp[-\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial}{\partial K_{\pm\nu}(t)} \exp[\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | [\dot{\hat{q}}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}] | 0 \rangle + \\ + \frac{1}{3} \cdot \langle 0 | [\dot{\hat{q}}_{\pm\nu}^\dagger; \dot{\hat{K}}, \hat{K}] | 0 \rangle + \frac{1}{8} \cdot \langle 0 | [\dot{\hat{q}}_{\pm\nu}^\dagger; \dot{\hat{K}}, \hat{K}, \hat{K}] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.127})$$

Собрав результаты (IV.124), (IV.125) и (IV.127), получим

$$\text{IV.45. } F_{\pm\nu}(\vec{\varepsilon}, t) =$$

$$\begin{aligned}
&= \langle 0 | \left\{ \left[\hat{H}, \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger \right] + \left[\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K} \right] + \frac{1}{2} \cdot \left[\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K} \right] + \frac{1}{6} \cdot \left[\hat{H}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K}, \hat{K} \right] + \dots \right\} | 0 \rangle + \\
&+ i \cdot \langle 0 | \left\{ \frac{1}{2} \cdot \left(\left[\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K} \right] - \left[\hat{K}, \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger \right] \right) + \frac{1}{3} \cdot \left(\left[\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger; \hat{K}, \hat{K} \right] - \left[\hat{K}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K} \right] \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{8} \cdot \left(\left[\hat{q}_{\pm\nu}^\dagger; \hat{K}, \hat{K}, \hat{K} \right] - \left[\hat{K}; \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger, \hat{K}, \hat{K} \right] \right) + \dots \right\} | 0 \rangle = 0. \tag{IV.128}
\end{aligned}$$

Требование, чтобы оператор $\exp[\hat{K}(t)]$ удовлетворял этому уравнению, — вариационное на том пространстве, где задана структура функции $\tilde{\Phi}(t)$. Оператор $\hat{K}(t)$ будет построен так, чтобы ВФ $\tilde{\Psi}(\vec{\xi}, t)$ (IV.40) удовлетворяла ВПФ. Но в нулевом порядке *TB* для уравнений теории отклика уравнение $|\tilde{\Phi}^{(0)}\rangle = |0\rangle$ (IV.117) должно быть выполнено независимо от вида $\hat{K}(t)$. Оно представляет собой требование к способу получения и тем самым — к структуре исходного вектора $|0\rangle$.

Исходя из выражения (IV.116) оператора $\hat{K}(t)$, получим соответствующую формулу для $F_{\pm\nu}(\mathcal{E}, t)$, отражающую зависимость этих производных от параметров и времени:

$$\begin{aligned}
\text{IV.46. } F_{\pm\nu}(\vec{\mathcal{E}}, t) &= F_{\pm\nu}^{(0)} + \sum_j \exp(-i \cdot \omega_j \cdot t) \cdot \sum_a \varepsilon_a(\omega_i) \cdot F_{\pm\nu}^a(\omega_i) + \\
&+ \frac{1}{2} \cdot \sum_{j,k} \exp[-i(\omega_j + \omega_k) \cdot t] \cdot \sum_{a,b} \varepsilon_a(\omega_i) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot F_{\pm\nu}^{ab}(\omega_i, \omega_j) + \frac{1}{6} \cdot \sum_{i,j,k} \sum_{a,b,c} \dots = 0. \tag{IV.129}
\end{aligned}$$

Для того, чтобы обеспечить равенство нулю $F_{\pm\nu}(\vec{\mathcal{E}}, t)$ при произвольных значениях $\vec{\mathcal{E}}$, мы должны приравнять нулю все производные по компонентам $\vec{\mathcal{E}}$ при $\vec{\mathcal{E}} = \vec{0}$, то есть будем требовать, чтобы

$$F_{\pm\nu}^{(0)} = 0; F_{\pm\nu}^a(\omega_i) = 0; F_{\pm\nu}^{ab}(\omega_i, \omega_j) = 0 \dots \tag{IV.130}$$

Не забудем при взятии производных выражения $F_{\pm\nu}(\vec{\mathcal{E}}, t)$ (IV.128) по компонентам вектора $\vec{\mathcal{E}}$, что $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$, и оператор $\hat{V}(t)$ зависит от этих компонентов.

Для компактной записи компонентов выражений $F_{\pm\nu}$, поляризуемостей и т.д. удобно ввести обозначения для средних величин ряда симметризованных коммутаторов:

$$\begin{aligned}
E_{\nu_1, \dots, \nu_n}^{[n]} &= \langle 0 | \left[\hat{H}_0; \hat{q}_{\nu_1}^\dagger, \dots, \hat{q}_{\nu_n}^\dagger \right] | 0 \rangle, S_{\nu_1, \dots, \nu_n}^{[n]} = \langle 0 | \left[\hat{q}_{\nu_1}^\dagger; \hat{q}_{\nu_2}^\dagger, \dots, \hat{q}_{\nu_n}^\dagger \right] | 0 \rangle, \\
\mu_{\nu_1, \dots, \nu_n}^{A[n]} &= \langle 0 | \left[\hat{M}_A; \hat{q}_{\nu_1}^\dagger, \dots, \hat{q}_{\nu_n}^\dagger \right] | 0 \rangle
\end{aligned} \tag{IV.131}$$

Уравнения отклика можно будет теперь записать в следующем виде

$$F_{\pm\nu}^{(0)} = F_{\pm\nu}(\mathcal{E}, t)|_{\mathcal{E}=0} = E_{\pm\nu}^{[1]} = 0. \tag{IV.132}$$

Из (IV.128) видим, что

$$F_{\pm\nu}^{(0)} = \langle 0 | \left[\hat{H}_0, \hat{q}_{\pm\nu}^\dagger \right] | 0 \rangle = 0. \tag{IV.133}$$

Это уравнение называют обобщённой теоремой Бриллюэна. Как было написано выше, оно автоматически выполняется, если исходная ВФ $|0\rangle$ определена вариационно.

Получим теперь систему уравнений отклика первого порядка *TB*.

IV.47. $\pm \nu$ -тая строка в этой системе уравнений имеет вид $F_{\pm \nu}^B(\omega_1) =$

$$= \frac{\partial F_{\pm \nu}(\bar{\varepsilon}, t)}{\partial \varepsilon_B(\omega_1)} \Big|_{\varepsilon=0} \cdot \exp(i \cdot \omega_1 \cdot t) = -\mu_{\pm \nu}^{B[1]} + \sum_{\pm \eta} (E_{\eta, \pm \nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\eta, \pm \nu}^{[2]}) \cdot K_{\eta}^B(\omega_1) = 0 \quad . \quad (\text{IV.134})$$

Первое слагаемое в (IV.134) — результат дифференцирования выражения (IV.103) $\hat{V}(t)$ в первом слагаемом (IV.128), в коммутаторе $[\hat{H}, \hat{q}_{\pm \nu}^{\dagger}]$, по $\varepsilon_B(\omega_1)$,

$$\mu_{\pm \nu}^{B[1]} = \langle 0 | [\hat{M}_B, \hat{q}_{\pm \nu}^{\dagger}] | 0 \rangle. \quad (\text{IV.135})$$

Сумма

$$\sum_{\pm \eta} E_{\eta, \pm \nu}^{[2]} \cdot K_{\eta}^B(\omega_1) = \sum_{\pm \eta} \langle 0 | [\hat{H}_0; \hat{q}_{\eta}^{\dagger}, \hat{q}_{\pm \nu}^{\dagger}] | 0 \rangle \cdot K_{\eta}^B(\omega_1) \quad (\text{IV.136})$$

в (IV.134) порождена вторым слагаемым в первом среднем в (IV.128). Здесь от \hat{H} мы берём \hat{H}_0 . Последняя сумма в (IV.134),

$$- \omega_1 \cdot \sum_{\pm \eta} S_{\eta, \pm \nu}^{[2]} \cdot K_{\eta}^B(\omega_1) = - \omega_1 \cdot \sum_{\pm \eta} \langle 0 | [\hat{q}_{\eta}^{\dagger}, \hat{q}_{\pm \nu}^{\dagger}] | 0 \rangle \cdot K_{\eta}^B(\omega_1), \quad (\text{IV.137})$$

возникает при дифференцировании по $\varepsilon_B(\omega_1)$ первого слагаемого во втором среднем в (IV.128).

IV.48. Система уравнений (IV.134) может быть переписана следующим образом в матричной форме

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega_1 \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Delta} \\ -\mathbf{\Delta}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{K}^B(\omega_1) \\ -(\mathbf{K}^B)^*(-\omega_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{m}^B \\ -(\mathbf{m}^B)^* \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.138})$$

где

$$\mathbf{A}_{\nu \mu} = -E_{-\nu, \mu}^{[2]}; \mathbf{B}_{\nu \mu} = -E_{-\nu, -\mu}^{[2]}; \mathbf{S}_{\nu \mu} = S_{-\nu, \mu}^{[2]}; \mathbf{\Delta}_{\nu \mu} = S_{-\nu, -\mu}^{[2]}; \mathbf{m}_{\nu}^B = -\mu_{-\nu}^{B[1]}. \quad (\text{IV.139})$$

IV.49. Система уравнений (IV.138) может быть переписана следующим образом

$$\begin{cases} \sum_{\mu} (\mathbf{A}_{\nu \mu} - \omega_1 \cdot \mathbf{S}_{\nu \mu}) \cdot K_{\mu}^B(\omega_1) + (\mathbf{B}_{\nu \mu} - \omega_1 \cdot \mathbf{\Delta}_{\nu \mu}) \cdot \left(- (K_{\mu}^B(-\omega_1))^* \right) = -\mu_{-\nu}^{B[1]} \\ \sum_{\mu} (\mathbf{B}_{\nu \mu} + \omega_1 \cdot \mathbf{\Delta}_{\nu \mu}) \cdot (K_{\mu}^B(\omega_1))^* + (\mathbf{A}_{\nu \mu} + \omega_1 \cdot \mathbf{S}_{\nu \mu}) \cdot (-K_{\mu}^B(-\omega_1)) = (\mu_{-\nu}^{B[1]})^* \end{cases} \quad (\text{IV.140})$$

Раскроем в (IV.140) обозначения (IV.139):

$$\begin{cases} \sum_{\mu} (-E_{-\nu, \mu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{-\nu, \mu}^{[2]}) \cdot K_{\mu}^B(\omega_1) + (-E_{-\nu, -\mu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{-\nu, -\mu}^{[2]}) \cdot \left(- (K_{\mu}^B(-\omega_1))^* \right) = -\mu_{-\nu}^{B[1]} \\ \sum_{\mu} (-E_{-\nu, -\mu}^{[2]} + \omega_1 \cdot S_{-\nu, -\mu}^{[2]}) \cdot (K_{\mu}^B(\omega_1))^* + (-E_{-\nu, \mu}^{[2]} + \omega_1 \cdot S_{-\nu, \mu}^{[2]}) \cdot (-K_{\mu}^B(-\omega_1)) = (\mu_{-\nu}^{B[1]})^* \end{cases} .$$

Из-за того, что коммутатор в $E_{-\nu, \mu}^{[2]}$ симметризован, а в $S_{-\nu, \mu}^{[2]}$ — нет, при перестановке нижних индексов первая величина сохранится, а вторая сменит знак. Выполним эту перестановку и умножим уравнения на (-1) :

$$\sum_{\mu} (E_{\mu, -\nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\mu, -\nu}^{[2]}) \cdot K_{\mu}^B(\omega_1) - (E_{-\mu, -\nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{-\mu, -\nu}^{[2]}) \cdot (K_{\mu}^B(-\omega_1))^* = \mu_{-\nu}^{B[1]}, \quad (\text{IV.141})$$

$$\sum_{\mu} (E_{-\mu, -\nu}^{[2]} + \omega_1 \cdot S_{-\mu, -\nu}^{[2]}) \cdot (K_{\mu}^B(\omega_1))^* + (E_{\mu, -\nu}^{[2]} + \omega_1 \cdot S_{\mu, -\nu}^{[2]}) \cdot (-K_{\mu}^B(-\omega_1)) = -(\mu_{-\nu}^{B[1]})^* \quad (\text{IV.142})$$

Уравнение (IV.141) совпадает с уравнением (IV.134) для нижнего индекса $(-\nu)$. Постараемся переписать (IV.142) так, чтобы из него можно было получить уравнение (IV.134) для

нижнего индекса $(+V)$. Выполним в (IV.142) операцию комплексного сопряжения. При этом коэффициенты при неизвестных преобразуются следующим образом

$$\text{IV.50. } \left(E_{\mu, -\nu}^{[2]}\right)^* = E_{-\mu, \nu}^{[2]}; \left(E_{-\mu, -\nu}^{[2]}\right)^* = E_{\mu, \nu}^{[2]}; \left(S_{\mu, -\nu}^{[2]}\right)^* = -S_{-\mu, \nu}^{[2]}; \left(S_{-\mu, -\nu}^{[2]}\right)^* = -S_{\mu, \nu}^{[2]};$$

$$\left(\mu_{-\nu}^{B[1]}\right)^* = -\mu_{\nu}^{B[1]}. \quad (\text{IV.143})$$

Учтя эти равенства в уравнении, комплексно сопряжённом к (IV.141), получим

$$\text{IV.51. } \sum_{\mu} \left(E_{\mu, \nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\mu, \nu}^{[2]}\right) \cdot K_{\mu}^B(\omega_1) + \left(E_{-\mu, \nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{-\mu, \nu}^{[2]}\right) \cdot K_{-\mu}^B(\omega_1) = \mu_{\nu}^{B[1]}. \quad (\text{IV.144})$$

Это и есть уравнение (IV.134) для нижнего индекса $(+V)$.

Итак, верхняя половина системы уравнений (IV.138) эквивалентна подсистеме уравнений (IV.134) для нижнего индекса $(-V)$, нижняя — подсистеме уравнений (IV.134) для нижнего индекса $(+V)$.

Аналогично можно получить уравнения отклика для второго порядка TB . Уравнения второго порядка имеют вид

$$\begin{aligned} F_{\pm\nu}^{BC}(\omega_1, \omega_2) &= \frac{\partial^2 F_{\pm\nu}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial \varepsilon_B(\omega_1) \partial \varepsilon_C(\omega_2)} \Big|_{\vec{\varepsilon}=0} \cdot \exp[i \cdot (\omega_1 + \omega_2) \cdot t] = \\ &= \frac{1}{2} \hat{\Phi}[B(\omega_1), C(\omega_2)] \left\{ \sum_{\mp\mu} \left[\left(E_{\mu, \pm\nu}^{[2]} - (\omega_1 + \omega_2) \cdot S_{\mu, \pm\nu}^{[2]} \right) \cdot K_{\mu}^{BC}(\omega_1, \omega_2) - 2 \cdot \mu_{\mu, \pm\nu}^{B[2]} \cdot K_{\mu}^C(\omega_2) \right] + \right. \\ &+ \left. \sum_{\pm\lambda, \pm\mu} \left(E_{\lambda\mu, \pm\nu}^{[3]} - \frac{2}{3} \cdot \omega_1 \cdot S_{\lambda; \mu, \pm\nu}^{[3]} + \frac{2}{3} \cdot \omega_1 \cdot S_{\pm\nu; \lambda\mu}^{[3]} \right) \cdot K_{\lambda}^B(\omega_1) \cdot K_{\mu}^C(\omega_2) \right\} = 0. \end{aligned} \quad (\text{IV.145})$$

IV.52. Для перехода к ним из системы уравнений (IV.138) нужно выполнить следующие замены: $\omega_1 \Rightarrow \omega_1 + \omega_2$; $K_{\mu}^B(\omega_1) \Rightarrow K_{\mu}^{BC}(\omega_1, \omega_2)$; $\left(K_{\mu}^B(-\omega_1)\right)^* \Rightarrow \left(K_{\mu}^{BC}(-\omega_1, -\omega_2)\right)^*$;

$$\mathbf{m}^B \Rightarrow \mathbf{m}^{BC}(\omega_1, \omega_2); \left(\mathbf{m}^B\right)^* \Rightarrow \left(\mathbf{m}^{BC}(\omega_1, \omega_2)\right)^*. \quad (\text{IV.146})$$

$$\begin{aligned} \text{IV.53. } \mathbf{m}_{\pm\nu}^{BC}(\omega_1, \omega_2) &= -\sum_{\pm\mu} \left[\mu_{\mu, \pm\nu}^{B[2]} \cdot K_{\mu}^C(\omega_2) + \mu_{\mu, \pm\nu}^{C[2]} \cdot K_{\mu}^B(\omega_1) \right] + \\ &+ \sum_{\pm\lambda, \pm\mu} \left(E_{\lambda\mu, \pm\nu}^{[3]} - \frac{1}{3} \cdot \omega_1 \cdot S_{\lambda; \mu, \pm\nu}^{[3]} - \frac{1}{3} \cdot \omega_2 \cdot S_{\mu; \lambda, \pm\nu}^{[3]} + \frac{1}{3} \cdot (\omega_1 + \omega_2) \cdot S_{\pm\nu, \mu\lambda}^{[3]} \right) \cdot \\ &\cdot K_{\lambda}^B(\omega_1) \cdot K_{\mu}^C(\omega_2) \end{aligned} \quad (\text{IV.147})$$

$$\mathbf{m}_{-\nu}^{BC}(\omega_1, \omega_2) = \left(\mathbf{m}_{\nu}^{BC}(-\omega_1, -\omega_2)\right)^*. \quad (\text{IV.148})$$

Та же логика ведёт к уравнениям отклика в третьем порядке TB . Решив уравнения теории отклика в определённом порядке TB , мы можем получить с их помощью соответствующие оценки дипольного момента, поляризуемостей и т.д.

IV.9. Спектральные представления свойств отклика

Спектральные представления свойств отклика получают, заменяя операторы $\{\hat{q}_{\nu}^{\dagger}, \hat{q}_{\nu}\}$ в $\hat{K}(t)$ их линейными комбинациями

$$\hat{O}_p^\dagger = \sum_v (\hat{q}_v^\dagger \cdot X_{vp} + \hat{q}_v \cdot Y_{vp}), \hat{O}_p = \sum_v (\hat{q}_v^\dagger \cdot Y_{vp}^* + \hat{q}_v \cdot X_{vp}^*), \quad (\text{IV.149})$$

где коэффициенты $\{X_{vp}, Y_{vp}\}$ суть компоненты вектора, являющегося решением системы однородных уравнений

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega_p \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.150})$$

называемой «уравнением свободных осцилляций» или обобщённым уравнением приближения случайных фаз. Систему уравнений (IV.150) часто переписывают в виде

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix} = \omega_p \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.151})$$

В этом виде она рассматривается как обобщённая проблема собственных значений (ПСЗ).

Рассмотрим методику решения этой ПСЗ. Распишем вначале систему уравнений (IV.151) по блокам.

$$\begin{cases} \mathbf{A} \cdot \mathbf{X}_p + \mathbf{B} \cdot \mathbf{Y}_p = \omega_p \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{X}_p + \Delta \cdot \mathbf{Y}_p) \\ \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{Y}_p + \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{X}_p = (-\omega_p) \cdot (\mathbf{S}^* \cdot \mathbf{Y}_p + \Delta^* \cdot \mathbf{X}_p) \end{cases} \quad (\text{IV.152})$$

$$\begin{cases} \mathbf{A} \cdot \mathbf{X}_p + \mathbf{B} \cdot \mathbf{Y}_p = \omega_p \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{X}_p + \Delta \cdot \mathbf{Y}_p) \\ \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{Y}_p + \mathbf{B}^* \cdot \mathbf{X}_p = (-\omega_p) \cdot (\mathbf{S}^* \cdot \mathbf{Y}_p + \Delta^* \cdot \mathbf{X}_p) \end{cases} \quad (\text{IV.153})$$

IV.54. Если выполнить комплексное сопряжение подсистем уравнений (IV.152) и (IV.153), а затем поменять их местами, получится система уравнений

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^* \\ \mathbf{X}_p^* \end{pmatrix} = (-\omega_p) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^* \\ \mathbf{X}_p^* \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.154})$$

Таким образом, вектор $\begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^* \\ \mathbf{X}_p^* \end{pmatrix}$ — собственный вектор в этой же обобщённой ПСЗ с собственным значением $(-\omega_p)$. Объединяя (IV.151) и (IV.154), получим

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\omega \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.155})$$

где $\begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$ — уже матричный блок системы собственных векторов. В дальнейшем будем считать, что $\omega_p > 0$.

Получим теперь соотношения ортогональности и нормировки для собственных векторов нашей обобщённой ПСЗ.

IV.55. Умножив равенство (IV.151) при собственном значении ω_p слева на эрмитово сопряжённый собственный вектор, соответствующий собственному значению $\omega_{p'}$ ($\omega_{p'} \neq \omega_p$), и выполнив операцию эрмитового сопряжения в новом равенстве, получим

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A}^\dagger & \mathbf{B}^T \\ \mathbf{B}^\dagger & \mathbf{A}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{p'} \\ \mathbf{Y}_{p'} \end{pmatrix} = \omega_p \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S}^\dagger & -\Delta^T \\ \Delta^\dagger & -\mathbf{S}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{p'} \\ \mathbf{Y}_{p'} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.156})$$

(Здесь и ниже верхний индекс T обозначает транспонирование.) Произведя аналогичное действие (без выполнения эрмитового сопряжения) для равенства (IV.151) при собственном значении $\omega_{p'}$ с эрмитово сопряжённым собственным вектором, соответствующим собственному значению ω_p , придём к равенству

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{p'} \\ \mathbf{Y}_{p'} \end{pmatrix} = \omega_{p'} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \Delta \\ -\Delta^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{p'} \\ \mathbf{Y}_{p'} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.157})$$

Учтя, что из (IV.139) следует

$$\mathbf{B}^T = \mathbf{B}, \quad \mathbf{\Lambda}^T = -\mathbf{\Lambda}, \quad \mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}, \quad \mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}, \quad (\text{IV.158})$$

придём к выводу, что левые части равенств (IV.156) и (IV.157) совпадают. Вычтя из первого равенства второе, получим

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_{p'} \\ \mathbf{Y}_{p'} \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{IV.159})$$

IV.56. Аналогично получим равенства

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^T & \mathbf{X}_p^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_{p'}^* \\ \mathbf{X}_{p'}^* \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{IV.160})$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Y}_{p'}^T & \mathbf{X}_{p'}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{IV.161})$$

Введём нормировку векторов $\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix}$:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \\ \mathbf{Y}_p \end{pmatrix} = \mathbf{1}. \quad (\text{IV.162})$$

IV.57. Тогда равенства ортогональности (IV.159) ÷ (IV.161) и условие нормировки (IV.162) могут быть суммированы в матричном равенстве

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ \mathbf{Y}^T & \mathbf{X}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.163})$$

Перепишем теперь равенство (IV.155) в новой форме, позволяющей более явно представить спектральные свойства ПСЗ (IV.151).

Построим очевидное равенство

$$\omega \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega \cdot \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \omega \cdot \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.164})$$

Вычтем это равенство из равенства (IV.155):

$$\left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right] \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega - \omega \cdot \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\omega - \omega \cdot \mathbf{1} \end{pmatrix}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} & \left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right]^{-1} = \\ & = \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega - \omega \cdot \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\omega - \omega \cdot \mathbf{1} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{IV.165})$$

Из равенства (IV.163) получим

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ \mathbf{Y}^T & \mathbf{X}^T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ -\mathbf{Y}^T & -\mathbf{X}^T \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.166})$$

Подставим (IV.166) в (IV.165):

$$\begin{aligned} & \left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right]^{-1} = \\ & = \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \omega - \omega \cdot \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\omega - \omega \cdot \mathbf{1} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ -\mathbf{Y}^T & -\mathbf{X}^T \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{IV.167})$$

Матрица
$$\mathbf{\Pi}(\omega) = \left[\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} - \omega \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda}^* & -\mathbf{S}^* \end{pmatrix} \right]^{-1} \quad (\text{IV.168})$$

называется *матрицей отклика*. Возвращаясь к системе уравнений (IV.138), видим, что она фигурирует в выражении решений этой системы уравнений. Формула (IV.167) позволяет отобразить зависимость решений системы уравнений (IV.138) от параметра ω .

Рассмотрим, как соотношения ортогональности определяют свойства операторов \hat{O}_p^\dagger и \hat{O}_p . Из (IV.159) и (IV.162), вставив в них выражения матричных элементов (IV.131) и (IV.139), получим

$$\begin{aligned} & \mathbf{X}_p^\dagger \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{X}_q - \mathbf{Y}_p^\dagger \cdot \mathbf{\Lambda}^* \cdot \mathbf{X}_q + \mathbf{X}_p^\dagger \cdot \mathbf{\Lambda} \cdot \mathbf{Y}_q - \mathbf{Y}_p^\dagger \cdot \mathbf{S}^* \cdot \mathbf{Y}_q = \sum_{\mu, \nu} (X_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu^\dagger] | 0 \rangle \cdot X_{\nu q} - \\ & - Y_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu] | 0 \rangle^* \cdot X_{\nu q} + X_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu] | 0 \rangle \cdot Y_{\nu q} - Y_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu^\dagger] | 0 \rangle^* \cdot Y_{\nu q}) = \\ & = \sum_{\mu, \nu} (X_{\mu p}^* \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu^\dagger] | 0 \rangle \cdot X_{\nu q} + Y_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu^\dagger, \hat{q}_\nu] | 0 \rangle \cdot X_{\nu q} + X_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu, \hat{q}_\nu] | 0 \rangle \cdot Y_{\nu q} + \\ & + Y_{\mu p}^* \cdot \langle 0 | [\hat{q}_\mu^\dagger, \hat{q}_\nu] | 0 \rangle \cdot Y_{\nu q}) = \langle 0 | \left[\sum_{\mu} (Y_{\mu p}^* \cdot \hat{q}_\mu^\dagger + X_{\mu p}^* \cdot \hat{q}_\mu), \sum_{\nu} X_{\nu q} \cdot \hat{q}_\nu^\dagger \right] | 0 \rangle + \\ & + \langle 0 | \left[\sum_{\mu} (Y_{\mu p}^* \cdot \hat{q}_\mu^\dagger + X_{\mu p}^* \cdot \hat{q}_\mu), \sum_{\nu} Y_{\nu q} \cdot \hat{q}_\nu \right] | 0 \rangle = \langle 0 | [\hat{O}_p, \hat{O}_q^\dagger] | 0 \rangle = \delta_{pq} \end{aligned} \quad (\text{IV.169})$$

IV.58. Аналогичным образом из равенства (IV.163) получим

$$\langle 0 | [\hat{O}_p, \hat{O}_q] | 0 \rangle = 0. \quad (\text{IV.170})$$

Равенства (IV.169) и (IV.170) можно рассматривать как аналоги скалярного произведения в пространстве, элементами которого являются операторы. В разделе, посвящённом функциям Грина, будет введён супероператорный формализм, истоки которого можно усмотреть в теории отклика. В этом формализме в линейном пространстве операторов операторам \hat{A} и \hat{B} сопоставляется их бинарное произведение $(\hat{A} | \hat{B})$, определяемое как среднее значение коммутатора $[\hat{A}^\dagger, \hat{B}]$ на векторе состояния $|0\rangle$:

$$(\hat{A} | \hat{B}) = \langle 0 | [\hat{A}^\dagger, \hat{B}] | 0 \rangle. \quad (\text{IV.171})$$

На этом языке соотношение (IV.169) трактуется как ортонормированность внутри систем операторов $\{\hat{O}_p\}$ и $\{\hat{O}_q^\dagger\}$, а (IV.170) — как ортогональность операторов этих двух систем.

IV.59. С использованием выражений (IV.169) и (IV.170) система уравнений (IV.156) может быть переписана следующим образом

$$\begin{pmatrix} \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_q \\ \mathbf{Y}_q \end{pmatrix} = - \langle 0 | [\hat{H}_0; \hat{O}_p, \hat{O}_q^\dagger] | 0 \rangle = \omega_p \cdot \delta_{pq}. \quad (\text{IV.172})$$

IV.60. А с использованием соотношений ортогональности (IV.161) из системы уравнений (IV.156) получим следующий результат:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^T & \mathbf{X}_p^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B}^* & \mathbf{A}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_q \\ \mathbf{Y}_q \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{IV.173})$$

Его можно переписать в виде равенства

$$\langle 0 | [\hat{O}_p, \hat{O}_q] | 0 \rangle = 0. \quad (\text{IV.174})$$

IV.61. На основании равенства (IV.167) матрицу отклика $\mathbf{\Pi}(\omega)$ можно записать как

$$\mathbf{\Pi}(\omega) = \sum_p \left[\frac{1}{(\omega_p - \omega)} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_p \cdot \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{X}_p \cdot \mathbf{Y}_p^\dagger \\ \mathbf{Y}_p \cdot \mathbf{X}_p^\dagger & \mathbf{Y}_p \cdot \mathbf{Y}_p^\dagger \end{pmatrix} + \frac{1}{(\omega_p + \omega)} \begin{pmatrix} \mathbf{Y}_p^* \cdot \mathbf{Y}_p^T & \mathbf{Y}_p^* \cdot \mathbf{X}_p^T \\ \mathbf{X}_p^* \cdot \mathbf{Y}_p^T & \mathbf{X}_p^* \cdot \mathbf{X}_p^T \end{pmatrix} \right]. \quad (\text{IV.175})$$

Введя произвольные линейные функции $f(\hat{q}_v^\dagger)$, $g(\hat{q}_v^\dagger)$ и $f(\hat{q}_v)$, $g(\hat{q}_v)$ от операторов \hat{q}_v^\dagger и \hat{q}_v , соответственно, а также $\mathbf{f}(\hat{q}^\dagger)$, $\mathbf{g}(\hat{q}^\dagger)$ и $\mathbf{f}(\hat{q})$, $\mathbf{g}(\hat{q})$ как соответствующие векторы-столбцы, преобразуем их с помощью матрицы отклика в билинейные выражения от этих функций, где аргументы \hat{q}_v^\dagger и \hat{q}_v заменяются на \hat{O}_p^\dagger и \hat{O}_q :

$$\begin{aligned} \left(\mathbf{f}(\hat{q}^\dagger)^T \quad \mathbf{f}(\hat{q})^T \right) \cdot \mathbf{\Pi}(\omega) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{g}(\hat{q}) \\ \mathbf{g}(\hat{q}^\dagger) \end{pmatrix} &= \sum_{p(>0)} \left\{ \frac{f(\hat{O}_p^\dagger) \cdot g(\hat{O}_p)}{(\omega_p - \omega)} + \frac{f(\hat{O}_p) \cdot g(\hat{O}_p^\dagger)}{(\omega_p + \omega)} \right\} = \\ &= \sum_{\pm p} \text{sgn}(p) \cdot \frac{f(\hat{O}_p^\dagger) \cdot g(\hat{O}_p)}{(\omega_p - \omega)} = \sum_{\pm p} \text{sgn}(p) \cdot \frac{f(\hat{O}_p) \cdot g(\hat{O}_p^\dagger)}{(\omega_p + \omega)}, \end{aligned} \quad (\text{IV.176})$$

где

$$\omega_{-p} = -\omega_p, \quad \hat{O}_{\pm p}^\dagger = \hat{O}_{\mp p}, \quad (\text{IV.177})$$

$$\text{sgn}(p) = \begin{cases} 1 (p > 0) \\ -1 (p < 0) \end{cases}.$$

Из уравнений (IV.138) и (IV.176) получим

$$\begin{aligned} \sum_{\pm v} f(\hat{q}_v^\dagger) \cdot K_v^B(\omega_1) &= \left(\mathbf{f}(\hat{q}^\dagger)^T \quad \mathbf{f}(\hat{q})^T \right) \cdot \mathbf{\Pi}(\omega_1) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{m}^B \\ -(\mathbf{m}^B)^* \end{pmatrix} = \\ &= - \sum_{\pm p} \text{sgn}(p) \cdot \frac{f(\hat{O}_p^\dagger) \cdot {}^s \mu_{-p}^{B[1]}}{(\omega_p - \omega_1)}, \end{aligned} \quad (\text{IV.178})$$

где

$${}^s \mu_{-p}^{B[1]} = \langle 0 | [\hat{M}_B, \hat{O}_p] | 0 \rangle. \quad (\text{IV.179})$$

Преобразуем к виду (IV.178) выражение линейной поляризуемости. Для этого вернёмся к материалу раздела IV.7. Поляризуемости, гиперполяризуемости и т.д. появляются в разложении $\mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)$ как пределы при $\vec{\mathcal{E}} \rightarrow \vec{0}$ производных $\mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)$ по \mathcal{E} . Выражение (IV.107)

для $\mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)$, полученное с помощью теоремы Гельмана – Фейнмана, было справедливым для любой частоты ω , входившей в спектр падавшего на молекулу излучения. Эту величину выбирают так, чтобы упростить выражения функций отклика.

Выражение линейной поляризуемости в рассматриваемом подходе имеет вид

$$\alpha_{AB}(-\omega_\sigma, \omega_1) = \left. \frac{\partial \mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)}{\partial \mathcal{E}_B(\omega_1)} \right|_{\mathcal{E}=0} \cdot \exp(i \cdot \omega_\sigma \cdot t) = - \exp(i \cdot (\omega_1 + \omega_\sigma) \cdot t) \cdot$$

$$\left\{ \frac{\partial^2 \tilde{W}(t)}{\partial \mathcal{E}_B(\omega_1) \partial \mathcal{E}_A(\omega_\sigma)} + i \cdot \frac{\partial^2}{\partial \mathcal{E}_B(\omega_1) \partial t} \left\langle \tilde{\Phi}(t) \left| \frac{\partial \tilde{\Phi}(t)}{\partial \mathcal{E}_A(\omega_\sigma)} \right. \right\rangle \right\} \Big|_{\mathcal{E}=0}. \quad (\text{IV.180})$$

Здесь мы опираемся на зависимость функции $\tilde{\Phi}(t)$ от параметров внешнего поля и времени, соответствующую формуле (IV.109), и поэтому полагаем в (IV.180) $\omega_1 = \omega_\sigma$. При переходе ко второй производной $\mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)$ величина ω_σ будет равна сумме двух частот падающего излучения и т.д. Разложение $\mu_A(\vec{\mathcal{E}}, t)$ в ряд по степеням компонентов $\vec{\mathcal{E}}$ имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_A(\vec{\varepsilon}, t) = & \mu_A(0) + \sum_j \sum_a \alpha_{Aa}(-\omega_j; \omega_j) \cdot \varepsilon_a(\omega_j) \cdot \exp(i \cdot \omega_j \cdot t) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k,j} \sum_{a,b} \beta_{Aab}(-\omega_\sigma; \omega_k, \omega_j) \cdot \varepsilon_a(\omega_k) \cdot \varepsilon_b(\omega_j) \cdot \exp(i \cdot (\omega_k + \omega_j) \cdot t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{IV.181})$$

IV.62. Можно показать, что при выборе в выражениях производных $\mu_A(\vec{\varepsilon}, t)$ по компонентам $\vec{\varepsilon}$ параметра ω , равным $-\omega_\sigma$, вторые слагаемые в фигурных скобках выражений типа (IV.180) обращаются в ноль. Если выбрать ω именно так, то выражения всех указанных производных будут содержать лишь производные квазиэнергии по компонентам $\vec{\varepsilon}$, что существенно упростит рабочий аппарат.

В частности, для дипольного момента и поляризуемости получаем выражения

$$\begin{aligned} \mu_A(0) = & - \left. \frac{\partial \tilde{W}(t)}{\partial \varepsilon_A(0)} \right|_{\vec{\varepsilon}=0}; \\ \alpha_{AB}(-\omega_1, \omega_1) = & - \left. \frac{\partial^2 \tilde{W}(t)}{\partial \varepsilon_B(\omega_1) \partial \varepsilon_A(-\omega_1)} \right|_{\vec{\varepsilon}=0}. \end{aligned} \quad (\text{IV.182})$$

Такой выбор рекомендован в работе [2]. Но при этом надо помнить, что параметр ω в выражениях (IV.107), (IV.180) и т.д. равен одной из частот падающего излучения. Авторы данной работы пишут, что наряду с частотами, явно фигурирующими в (IV.103) и (IV.106), в спектре падающего излучения при близких к нулю амплитудах этого излучения присутствуют компоненты с «неявными» частотами, равными суммам и разностям «явных» частот. Этот тезис трудно обосновать.

С другой стороны, если в разложении $\cos \gamma$ в ряд по степеням аргумента пренебречь слагаемыми четвёртой и более высоких степеней, то можно записать

$$\cos \gamma_1 + \cos \gamma_2 \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot [\cos(\gamma_1 + \gamma_2) + \cos(\gamma_1 - \gamma_2)] = 1 + \cos \gamma_1 \cdot \cos \gamma_2. \quad (\text{IV.183})$$

Или,

$$1 + \cos \gamma_1 \cdot \cos \gamma_2 - \cos \gamma_1 - \cos \gamma_2 = 4 \cdot \sin^2 \frac{\gamma_1}{2} \cdot \sin^2 \frac{\gamma_2}{2} \sim O(\gamma_1^2 \cdot \gamma_2^2). \quad (\text{IV.184})$$

Таким образом, для малых аргументов $\omega \cdot t$ тезис о наличии в спектре «неявных частот», а потому и выбор параметра ω , описанный выше, получают обоснование.

IV.63. Утверждение о малости аргументов ωt аргументируется в рамках длинноволнового приближения, принятого нами выше (см. IV.36). В самом деле, из $\lambda = c \cdot T = 2 \cdot \pi \cdot c / \omega \gg a_0 = c \cdot \tau$ следует $\omega \tau \ll 1$. Здесь c — скорость света, а τ — время прохождения светом расстояния, имеющего размер молекулы.

IV.64. Исходя из (IV.182), можно получить следующие выражения для дипольного момента и поляризуемости

$$\mu_A(0) = \langle 0 | \hat{M}_A | 0 \rangle - \sum_{\pm \nu} E_\nu^A(0); \quad (\text{IV.185})$$

$$\begin{aligned} \alpha_{AB}(-\omega_1; \omega_1) = & \\ = \frac{1}{2} \cdot \mathcal{P} [A(-\omega_1), B(\omega_1)] \left\{ \sum_{\pm \nu} [2 \cdot \mu_\nu^{A;B}(\omega_1) - E_\nu^{[AB]}(-\omega_1; \omega_1)] - \sum_{\pm \mu, \pm \nu} E_{\mu\nu}^{AB}(-\omega_1; \omega_1) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{IV.186})$$

Здесь \mathcal{P} — оператор суммы перестановок (см. (IV.120), переставляющий операторы (или их индексы) вместе со связанными с ними частотами,

$$\mu_v^{A;B}(\omega_1) = \mu_v^A \cdot K_v^B(\omega_1), E_{v_1}^{[A_1 A_2]}(\omega_1; \omega_2) = [E_{v_1}^{[1]} - S_{v_1}^{[1]}(\omega_1 + \omega_2)] \cdot K_{v_1}^{A_1 A_2}(\omega_1; \omega_2), \quad (\text{IV.187})$$

$$E_{v_1 v_2}^{A_1 A_2}(\omega_1; \omega_2) = \left[E_{v_1 v_2}^{[2]} - \frac{1}{2} \cdot \mathcal{P}(1,2) \left(S_{v_1 v_2}^{[2]} \omega_1 \right) \right] K_{v_1}^{A_1}(\omega_1) \cdot K_{v_2}^{A_2}(\omega_2). \quad (\text{IV.188})$$

Выражения для $\mu_A(0)$ и $\alpha_{AB}(-\omega_1; \omega_1)$ ((IV.185) и (IV.186)), как и выражения более старших производных $\mu_A(\vec{\varepsilon}, t)$, значительно упрощаются, если учесть связи между входящими в них матричными элементами, которые устанавливаются уравнениями теории отклика в соответствующих порядках TB .

IV.65. А именно, если в выражениях (IV.185) и (IV.186) учесть уравнения (IV.133), (IV.134) и (IV.145), они приобретут следующий вид

$$\mu_A(0) = \langle 0 | \hat{M}_A | 0 \rangle; \quad (\text{IV.189})$$

$$\alpha_{AB}(-\omega_1, \omega_1) = \frac{1}{2} \mathcal{P} \left[A(-\omega_1), B(\omega_1) \right] \sum_{\pm p} \mu_v^{A;B}(\omega_1) = - \sum_{\pm p} \text{sgn}(p) \cdot \frac{{}^s \mu_p^{A[1]} \cdot {}^s \mu_{-p}^{B[1]}}{(\omega_p - \omega_1)}. \quad (\text{IV.190})$$

Его мы и будем использовать в конкретных версиях приближения, основанного на одноэкспонентном преобразовании исходной функции.

Полюса спектрального представления свойств отклика соответствуют энергиям переходов, а на основе выражений вычетов можно получить моменты переходов. Мы рассмотрим проблему адекватности этого соответствия в разделе, посвящённом функциям Грина.

IV.10. Свойства отклика в рамках метода полного конфигурационного взаимодействия

Пусть размерность пространства $\mathcal{H}(N)$ с базисом КФС в методе полного KB равна D . Будем считать, что ПСЗ в этом методе решена и получены векторы основного состояния $|0\rangle$ и $D - 1$ возбуждённых состояний $\{|p\rangle\}_1^{D-1}$. Выберем в качестве исходного гамильтониана \hat{H}_0 гамильтониан полного KB , получаемый умножением гамильтониана электронного уравнения слева и справа на проекционный оператор, проецирующий на рассматриваемое пространство $\mathcal{H}(N)$. Тогда справедливы следующие равенства:

$$\hat{H}_0 |0\rangle = E_0^{(0)} |0\rangle, \quad \hat{H}_0 |p\rangle = E_p^{(0)} |p\rangle \quad (p = 1, \dots, D-1). \quad (\text{IV.191})$$

IV.66. Если определить операторы

$$\hat{O}_p^\dagger = |p\rangle \langle 0|, \quad \hat{O}_p = |0\rangle \langle p|, \quad p \neq 0, \quad (\text{IV.192})$$

то можно показать, что для этих операторов выполняются уравнения (IV.169), (IV.170), (IV.172), (IV.174) с $\omega_p = E_p^{(0)} - E_0^{(0)}$. На этой основе могут быть получены выражения для свойств отклика:

$$\text{IV.67. } \mu_A(0) = M_{00}^A, \quad \alpha_{AB}(-\omega_1, \omega_1) = \sum_{\substack{p \\ (\neq 0)}} \left(\frac{M_{0p}^A \cdot M_{p0}^B}{(\omega_p - \omega_1)} + \frac{M_{0p}^B \cdot M_{p0}^A}{(\omega_p + \omega_1)} \right), \quad (\text{IV.193})$$

где $M_{pq}^A = \langle p | \hat{M}_A | q \rangle$.

Вектор $|0\rangle$ в рассматриваемой версии теории отклика представляет собой самую точную аппроксимацию вектора основного электронного состояния в пространстве $\mathcal{H}(N)$. Поэтому решения ПСЗ (IV.151), получаемые в этой версии теории отклика, можно рассматривать как максимально точные оценки величин энергий возбуждения, а решения ПСЗ (IV.151), получаемые при выборе вектора $|0\rangle$ как аппроксимации вектора основного состояния, генерируемого методом полного KB , можно интерпретировать как аппроксимации энергий возбуждения. С этой целью на базе версий теории отклика построены прямые методы оценки энергий возбуждения, получаемых как решения соответствующих ПСЗ (IV.151). Аббревиатуры этих методов начинаются с букв TD, что указывает на их происхождение из версий теории отклика. Первый из этих методов представлен в следующем разделе.

IV.11. Приближение $TDHF$

Сокращение в заголовке этого раздела расшифровывается как time-dependent Hartree-Fock approximation. На русском языке этому названию соответствовало бы что-то вроде «приближения Хартри-Фока, в котором варьируемые МСО зависят от времени». Такому названию трудно дать короткое, легко воспринимаемое сокращение, поэтому мы будем пользоваться для этого метода англоязычным сокращением, приведенным в заголовке.

Исходная ВФ в приближении $TDHF$ задаётся в виде хартри-фоковского ДС или соответствующей ему КФС. В этом приближении временную эволюцию задают введением временной зависимости в МСО в рамках описанного выше формализма TB .

Апеллируя к форме задания варьируемой ВФ в методе Хартри-Фока в формализме вторичного квантования, мы задаём «операторы возбуждения и девозбуждения» $\{\hat{q}_v^\dagger, \hat{q}_v\}$ в форме, привычной для приближения Хартри-Фока:

$$\hat{q}_v^\dagger = \hat{q}_{rs}^\dagger = \hat{a}_r^\dagger \cdot \hat{a}_s; \quad \hat{q}_v = \hat{q}_{rs} = \hat{a}_s^\dagger \cdot \hat{a}_r, \quad r > s, \quad (IV.194)$$

где индекс v нумерует пары МСО ($|\lambda_r\rangle, |\lambda_s\rangle$), а операторы \hat{a}_r^\dagger и \hat{a}_s — операторы рождения и уничтожения МСО, с помощью которых строится формализм вторичного квантования. В этом формализме индексы $\{r, s, t\}$ используются для нумерации произвольных МСО, индексы $\{i, j, k\}$ — для нумерации МСО, занятых в исходном хартри-фоковском ДС $|0\rangle$, а индексы $\{a, b, c\}$ — для нумерации виртуальных МСО.

Будем предполагать, что ДС $|0\rangle$ или соответствующая ему КФС представляет собой собственную функцию полного электронного спина, как это имеет место, например, для электронной конфигурации, в которой все оболочки заполнены. Тогда для сохранения этого свойства при вариации функции мы будем заменять операторы (IV.194) на оператор $\{\hat{Q}_{rs}^\dagger, \hat{Q}_{rs}\}$:

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{rs}^\dagger &= \hat{q}_{r_\alpha s_\alpha}^\dagger + \hat{q}_{r_\beta s_\beta}^\dagger = \hat{a}_{r_\alpha}^\dagger \hat{a}_{s_\alpha} + \hat{a}_{r_\beta}^\dagger \hat{a}_{s_\beta}; \quad \hat{Q}_{rs} = \\ &= q_{r_\alpha s_\alpha} + \hat{q}_{r_\beta s_\beta} = \hat{a}_{s_\alpha}^\dagger \hat{a}_{r_\alpha} + \hat{a}_{s_\beta}^\dagger \hat{a}_{r_\beta} \end{aligned}, \quad (IV.195)$$

где индексы r и s нумеруют уже пространственные орбитали, а индексы α и β указывают на вид спиновой функции, на которую умножается данная пространственная орбиталь.

Возвращаясь к исходным операторам $\{\hat{q}_v^\dagger, \hat{q}_v\}$, чтобы не усложнять аппарат рабочих формул приближения $TDHF$, отметим, что ВФ в этом приближении в формализме вторичного квантования может быть представлена в виде

$$\text{IV.68. } \exp[\hat{K}(t)]|0\rangle = \prod_i \left[\exp[\hat{K}(t)] \right] \hat{a}_i^\dagger \left[\exp[-\hat{K}(t)] \right] |vac\rangle = \prod_i \hat{a}_i^\dagger |vac\rangle, \quad (\text{IV.196})$$

где $|vac\rangle$ — состояние математического вакуума,

$$\hat{a}_i^\dagger = \left[\exp[\hat{K}(t)] \right] \hat{a}_i^\dagger \left[\exp[-\hat{K}(t)] \right] = \tilde{a}^\dagger \left[\exp(\Lambda(t)) \right]_{\bullet i}, \quad (\text{IV.197})$$

$$\left[\Lambda(t) \right]_{rs} = \left[\mathbf{K} - \mathbf{K}^\dagger \right]_{rs}. \quad (\text{IV.198})$$

Получим явные выражения для матричных элементов обобщённого уравнения приближения случайных фаз (IV.151). Здесь нам удобно использовать супероператорный формализм. Бинарное произведение $(\hat{A}|\hat{B})$ (IV.171) для пары операторов \hat{A} , \hat{B} было введено выше. Сопоставим теперь оператору \hat{A} супероператор \hat{A}^S , определяемый равенством

$$\hat{A}^S \hat{B} = \left[\hat{A}, \hat{B} \right] \equiv \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A}. \quad (\text{IV.199})$$

Матричные элементы $(\mathbf{A}^S)_{\mu\nu} = (\hat{C}_\mu | \hat{A}^S | \hat{C}_\nu)$ супероператора \hat{A}^S в базисе операторов $\{\hat{C}_\nu\}$, определяются как бинарные произведения операторов \hat{C}_μ и $\hat{A}^S \hat{C}_\nu$.

В рамках этого аппарата матричные элементы из уравнения (IV.151) в приближении *TDHF* могут быть записаны в следующем виде:

$$\text{IV.69. } \mathbf{A}_{\nu\mu} = -\langle 0 | \left[\hat{H}_0; \hat{q}_\nu, \hat{q}_\mu^\dagger \right] | 0 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left\{ (\hat{q}_\mu | \hat{H}^S | \hat{q}_\nu) + (\hat{q}_\nu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\mu^\dagger) \right\}. \quad (\text{IV.200})$$

Используя свойство матричных элементов супероператора \hat{H}^S (см. ниже (IV.2.2))

$$(\hat{C} | \hat{H}^S | \hat{D}) = (\hat{C}^\dagger | \hat{H}^S | \hat{D}^\dagger)^* \quad (\text{IV.201})$$

и предполагая, что используются вещественные орбитали, формулу (IV.200) можно переписать в более простом виде

$$\mathbf{A}_{\nu\mu} = (\hat{q}_\nu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\mu^\dagger). \quad (\text{IV.202})$$

Аналогично

$$\mathbf{B}_{\nu\mu} = -\langle 0 | \left[\hat{H}_0; \hat{q}_\nu, \hat{q}_\mu \right] | 0 \rangle = \frac{1}{2} \cdot \left\{ (\hat{q}_\mu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\nu) + (\hat{q}_\nu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\mu) \right\}. \quad (\text{IV.203})$$

Используя ту же аргументацию, что и для матричных элементов $\mathbf{A}_{\nu\mu}$, получим

$$\mathbf{B}_{\nu\mu} = (\hat{q}_\mu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\nu). \quad (\text{IV.204})$$

Для матричных элементов второй матрицы уравнения (IV.151) получим следующие выражения

$$\mathbf{S}_{\nu\mu} = -\langle 0 | \left[q_\nu, q_\mu^\dagger \right] | 0 \rangle = (\hat{q}_\nu^\dagger | \hat{q}_\mu^\dagger); \quad \mathbf{\Lambda}_{\nu\mu} = -\langle 0 | \left[\hat{q}_\nu, \hat{q}_\mu \right] | 0 \rangle = 0. \quad (\text{IV.205})$$

Ниже мы увидим, что система уравнений (ПСЗ) (IV.151) метода *TDHF* совпадает с ПСЗ приближения случайных фаз пропагаторного формализма, где мы сможем дать более обоснованную характеристику уровня точности рассматриваемого приближения.

IV.12. Свойства отклика для волновой функции, полученной двухэкспонентным преобразованием (ДЭП)

Стартовая ВФ $|0\rangle$ в этом приближении задаётся как линейная комбинация ДС или КФС. Если её МСО и коэффициенты перед ДС или КФС вариационно оптимизированы, мы имеем дело с функцией метода *МКССП*. Если оптимизированы только коэффициенты перед ДС или КФС, мы имеем дело с функцией, полученной ограниченным вариантом метода *КВ*.

Рассмотрим схему метода для первого из двух перечисленных вариантов. Этот метод обозначается как *МСТДФ*. ВФ в нём задаётся в следующем виде

$$|\tilde{\Phi}(t)\rangle = \exp[{}^1\hat{K}(t)] \cdot \exp[{}^2\hat{K}(t)]|0\rangle, \quad (\text{IV.206})$$

где $|0\rangle$ — ВФ метода *МКСП*. Оба оператора, ${}^1\hat{K}(t)$ и ${}^2\hat{K}(t)$, антиэрмитовы:

$${}^1\hat{K}(t)^\dagger = -{}^1\hat{K}(t); \quad {}^2\hat{K}(t)^\dagger = -{}^2\hat{K}(t). \quad (\text{IV.207})$$

Их, как и при одноэкспонентном преобразовании, задают как линейные комбинации операторов рождения и уничтожения

$${}^1\hat{K}(t) = \sum_{\nu} \{ {}^1K_{\nu}(t) \cdot {}^1\hat{q}_{\nu}^{\dagger} - {}^1K_{\nu}^*(t) \cdot {}^1\hat{q}_{\nu} \} = \sum_{\pm\nu} {}^1K_{\nu}(t) \cdot {}^1\hat{q}_{\nu}^{\dagger}, \quad (\text{IV.208a})$$

$${}^2\hat{K}(t) = \sum_{\nu'} \{ {}^2K_{\nu'}(t) \cdot {}^2\hat{q}_{\nu'}^{\dagger} - {}^2K_{\nu'}^*(t) \cdot {}^2\hat{q}_{\nu'} \} = \sum_{\pm\nu'} {}^2K_{\nu'}(t) \cdot {}^2\hat{q}_{\nu'}^{\dagger}. \quad (\text{IV.208b})$$

Будем и ниже использовать нештрихованные нижние индексы для компонентов ${}^1\hat{K}(t)$ и штрихованные — для компонентов ${}^2\hat{K}(t)$.

Оператор ${}^1\hat{K}(t)$, называемый внутренним оператором, как и в методе *TDHF*, преобразует МСО и имеет ту же структуру, что и оператор $\hat{K}(t)$ в методе *TDHF*, а оператор ${}^2\hat{K}(t)$, называемый внешним оператором, играет в (IV.206) ту же роль и имеет ту же структуру, что и оператор $\hat{K}(t)$, действующий на ВФ метода *KB*. Операторы ${}^1\hat{K}(t)$ и ${}^2\hat{K}(t)$, вообще говоря, не коммутируют. Выбор порядка их действия, представленный формулой (IV.206), более удобен, чем тот, где они переставлены, и мы будем следовать именно ему.

Используя те же приёмы, что и в предыдущих разделах, мы можем получить следующее разложение в ряд выражения квазиэнергии

$$\begin{aligned} \text{IV.70. } \tilde{W}(t) &= \langle 0 | \exp[-{}^2\hat{K}(t)] \cdot \exp[-{}^1\hat{K}(t)] \cdot \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \cdot \exp[{}^1\hat{K}(t)] \cdot \exp[{}^2\hat{K}(t)] | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \left\{ \hat{H} + [\hat{H}, {}^1\hat{K}] + [\hat{H}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{2} [\hat{H}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}] + [[\hat{H}, {}^1\hat{K}], {}^2\hat{K}] + \frac{1}{2} [\hat{H}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \right. \\ &+ \frac{1}{3!} [\hat{H}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}], {}^2\hat{K}] + \frac{1}{2} [[\hat{H}, {}^1\hat{K}]; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{3!} [\hat{H}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \\ &+ \frac{1}{4!} [\hat{H}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}] + \frac{1}{3!} [[\hat{H}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}], {}^2\hat{K}] + \frac{1}{4} [[\hat{H}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}]; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \\ &+ \left. \frac{1}{3!} [[\hat{H}; {}^1\hat{K}, \cdot]; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{4!} [\hat{H}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \dots \right\} | 0 \rangle - i \cdot \langle 0 | \left\{ \dot{{}^1\hat{K}} + \dot{{}^2\hat{K}} + \right. \\ &+ \frac{1}{2} [\dot{{}^1\hat{K}}, {}^1\hat{K}] + [\dot{{}^1\hat{K}}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{2} [\dot{{}^2\hat{K}}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{3!} [\dot{{}^1\hat{K}}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}] + \frac{1}{2} \cdot [[\dot{{}^1\hat{K}}, {}^1\hat{K}], {}^2\hat{K}] + \\ &+ \frac{1}{2} [\dot{{}^1\hat{K}}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{3!} [\dot{{}^2\hat{K}}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{4!} [\dot{{}^1\hat{K}}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}] + \frac{1}{3!} \cdot [[\dot{{}^1\hat{K}}; {}^1\hat{K}, {}^1\hat{K}], {}^2\hat{K}] + \\ &+ \left. \frac{1}{4} \cdot [[\dot{{}^1\hat{K}}, {}^1\hat{K}]; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{3!} [\dot{{}^1\hat{K}}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] + \frac{1}{4!} [\dot{{}^2\hat{K}}; {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}, {}^2\hat{K}] \right\} | 0 \rangle. \quad (\text{IV.209}) \end{aligned}$$

Расширим набор обозначений матричных элементов в дополнение к обозначениям (IV.131), (IV.187), (IV.188):

$$\begin{aligned}
E_{\nu_1 \dots \nu_m \nu'_1 \dots \nu'_n}^{[m+n]} &= \langle 0 | \left[\left[\hat{H}_0; {}^1\hat{q}_{\nu_1}^\dagger, \dots, {}^1\hat{q}_{\nu_m}^\dagger \right]; {}^2\hat{q}_{\nu'_1}^\dagger, \dots, {}^2\hat{q}_{\nu'_n}^\dagger \right] | 0 \rangle, \\
S_{\nu_1; \nu_2 \dots \nu_m \nu'_1 \dots \nu'_n}^{[m+n]} &= \langle 0 | \left[\left[{}^1\hat{q}_{\nu_1}^\dagger; {}^1\hat{q}_{\nu_2}^\dagger, \dots, {}^1\hat{q}_{\nu_m}^\dagger \right]; {}^2\hat{q}_{\nu'_1}^\dagger, \dots, {}^2\hat{q}_{\nu'_n}^\dagger \right] | 0 \rangle, \\
\mu_{\nu_1 \dots \nu_m \nu'_1 \dots \nu'_n}^{A[m+n]} &= \langle 0 | \left[\left[\hat{M}_A; {}^1\hat{q}_{\nu_1}^\dagger, \dots, {}^1\hat{q}_{\nu_m}^\dagger \right]; {}^2\hat{q}_{\nu'_1}^\dagger, \dots, {}^2\hat{q}_{\nu'_n}^\dagger \right] | 0 \rangle, \\
E_{\nu_1 \nu'_2}^{A_1 A_2}(\omega_1; \omega'_2) &= \left[E_{\nu_1 \nu'_2}^{[2]} - (S_{\nu_1 \nu'_2}^{[2]} \cdot \omega_1) \right] \cdot K_{\nu_1}^{A_1}(\omega_1) \cdot K_{\nu'_2}^{A_2}(\omega'_2). \tag{IV.210}
\end{aligned}$$

IV.71. Введя выражение (IV.209) в формулы дипольного момента, поляризуемости и т.д. (IV.185), получим следующие формулы для этих свойств отклика в рассматриваемом приближении

$$\mu_A(0) = \langle 0 | \hat{M}_A | 0 \rangle - \sum_{\pm \nu} E_\nu^A(0) - \sum_{\pm \nu'} E_{\nu'}^A(0), \tag{IV.211}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_{AB}(-\omega_1; \omega_1) &= \frac{1}{2} \cdot \mathcal{P} \left[A(-\omega_1), B(\omega_1) \right] \left\{ \sum_{\pm \nu} \left[2 \cdot \mu_\nu^{A:B}(\omega_1) - E_\nu^{[AB]}(-\omega_1; \omega_1) \right] + \right. \\
&+ \sum_{\pm \nu'} \left[2 \cdot \mu_{\nu'}^{A:B}(\omega_1) - E_{\nu'}^{[AB]}(-\omega_1; \omega_1) \right] - \sum_{\pm \mu, \pm \nu} E_{\mu\nu}^{AB}(-\omega_1; \omega_1) - 2 \cdot \sum_{\pm \mu, \pm \nu'} E_{\mu\nu'}^{AB}(-\omega_1; \omega_1) - \\
&\left. - \sum_{\pm \mu', \pm \nu'} E_{\mu'\nu'}^{AB}(-\omega_1; \omega_1) \right\}. \tag{IV.212}
\end{aligned}$$

Перейдём к выводу уравнений отклика, исходя из уравнения (IV.44), как и в разделе IV.8. Но теперь будем брать производные по параметрам обоих операторов, ${}^1\hat{K}(t)$ и ${}^2\hat{K}(t)$, поэтому получим две связанные подсистемы уравнений:

$$\begin{aligned}
{}^1F_{\pm \nu}(\vec{\varepsilon}, t) &= \frac{\partial \tilde{W}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial {}^1K_{\pm \nu}(t)} + \\
&+ i \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle 0 | \exp[-{}^2\hat{K}(t)] \cdot \exp[-{}^1\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial \exp[{}^1\hat{K}(t)]}{\partial {}^1K_{\pm \nu}(t)} \cdot \exp[{}^2\hat{K}(t)] | 0 \rangle = 0, \tag{IV.213}
\end{aligned}$$

$${}^2F_{\pm \nu'}(\vec{\varepsilon}, t) = \frac{\partial \tilde{W}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial {}^2K_{\pm \nu'}(t)} + i \cdot \frac{\partial}{\partial t} \langle 0 | \exp[-{}^2\hat{K}(t)] \cdot \frac{\partial \exp[{}^2\hat{K}(t)]}{\partial {}^2K_{\pm \nu'}(t)} | 0 \rangle = 0. \tag{IV.214}$$

Логика получения явного вида выражений (IV.213) и (IV.214) та же, что и в разделе IV.8 (см. (IV.128)). Мы не будем выводить эти громоздкие выражения, а сразу приведём явный вид компонентов этих систем уравнений, соответствующих низшим порядкам TB .

IV.72. В нулевом порядке будем иметь

$${}^1F_{\pm \nu}^{(0)} = {}^1F_{\pm \nu}(\vec{\varepsilon}, t) \Big|_{\vec{\varepsilon}=0} = E_{\pm \nu}^{[1]} = 0; \quad {}^2F_{\pm \nu'}^{(0)} = {}^2F_{\pm \nu'}(\vec{\varepsilon}, t) \Big|_{\vec{\varepsilon}=0} = E_{\pm \nu'}^{[1]} = 0. \tag{IV.215}$$

IV.73. В первом порядке

$$\begin{aligned}
\frac{\partial {}^1F_{\pm \nu}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial \varepsilon_B(\omega_1)} \Big|_{\vec{\varepsilon}=0} \cdot \exp(i \cdot \omega_1 \cdot t) &= -\mu_{\pm \nu}^{B[1]} + \sum_{\pm \eta} \left(E_{\eta, \pm \nu}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\eta, \pm \nu}^{[2]} \right) \cdot {}^1K_\eta^B(\omega_1) + \\
&+ \sum_{\pm \eta'} \left(E_{\pm \nu \eta'}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\pm \nu, \eta'}^{[2]} \right) \cdot {}^2K_{\eta'}^B(\omega_1) = 0, \tag{IV.216a}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial {}^2F_{\pm \nu'}(\vec{\varepsilon}, t)}{\partial \varepsilon_B(\omega_1)} \Big|_{\vec{\varepsilon}=0} \cdot \exp(i \cdot \omega_1 \cdot t) &= -\mu_{\pm \nu'}^{B[1]} + \sum_{\pm \eta} \left(E_{\eta, \pm \nu'}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\eta, \pm \nu'}^{[2]} \right) \cdot {}^1K_\eta^B(\omega_1) + \\
&+ \sum_{\pm \eta'} \left(E_{\eta', \pm \nu'}^{[2]} - \omega_1 \cdot S_{\eta', \pm \nu'}^{[2]} \right) \cdot {}^2K_{\eta'}^B(\omega_1) = 0. \tag{IV.216b}
\end{aligned}$$

Так же, как и при одноэкспонентном преобразовании стартовой ВФ, системы уравнений (IV.216a) и (IV.216b) могут быть переписаны в матричной форме (IV.138), но с другой расшифровкой содержания матричных блоков:

$$\text{IV.74. } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} {}^{11}\mathbf{A} & {}^{12}\mathbf{A} \\ {}^{12}\mathbf{A}^\dagger & {}^{22}\mathbf{A} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.217a})$$

где

$${}^{11}\mathbf{A}_{v\mu} = -E_{-v\mu}^{[2]}; {}^{12}\mathbf{A}_{v\mu'} = -E_{-v\mu'}^{[2]}; {}^{22}\mathbf{A}_{v'\mu'} = -E_{-v'\mu'}^{[2]}, \quad (\text{IV.217b})$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} {}^{11}\mathbf{B} & {}^{12}\mathbf{B} \\ {}^{12}\mathbf{B}^T & {}^{22}\mathbf{B} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.218a})$$

где

$${}^{11}\mathbf{B}_{v\mu} = -E_{-v,-\mu}^{[2]}; {}^{12}\mathbf{B}_{v\mu'} = -E_{-v,-\mu'}^{[2]}; {}^{22}\mathbf{B}_{v'\mu'} = -E_{-v',-\mu'}^{[2]}, \quad (\text{IV.218b})$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} {}^{11}\mathbf{S} & {}^{12}\mathbf{S} \\ {}^{12}\mathbf{S}^\dagger & {}^{22}\mathbf{S} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.219a})$$

где

$${}^{11}\mathbf{S}_{v\mu} = S_{-v;\mu}^{[2]}; {}^{12}\mathbf{S}_{v\mu'} = S_{-v;\mu'}^{[2]}; {}^{22}\mathbf{S}_{v'\mu'} = S_{-v';\mu'}^{[2]}, \quad (\text{IV.219b})$$

$$\mathbf{\Delta} = \begin{pmatrix} {}^{11}\mathbf{\Delta} & {}^{12}\mathbf{\Delta} \\ -{}^{12}\mathbf{\Delta}^T & {}^{22}\mathbf{\Delta} \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.220a})$$

где

$${}^{11}\mathbf{\Delta}_{v\mu} = -S_{-v;-\mu}^{[2]}; {}^{12}\mathbf{\Delta}_{v\mu'} = -S_{-v;-\mu'}^{[2]}; {}^{22}\mathbf{\Delta}_{v'\mu'} = -S_{-v';-\mu'}^{[2]}, \quad (\text{IV.220b})$$

$$\mathbf{m}^B = \begin{pmatrix} {}^1\mathbf{m}^B \\ {}^2\mathbf{m}^B \end{pmatrix}, \quad (\text{IV.221a})$$

где

$${}^1\mathbf{m}_v^B = -\mu_{-v}^{B[1]}; {}^2\mathbf{m}_{v'}^B = -\mu_{-v'}^{B[1]}, \quad (\text{IV.221b})$$

$$\mathbf{K}^B(\omega_1) = \begin{pmatrix} {}^1\mathbf{K}^B(\omega_1) \\ {}^2\mathbf{K}^B(\omega_1) \end{pmatrix}. \quad (\text{IV.222})$$

Аналогично приближению одноэкспонентного преобразования стартовой ВФ (см. (IV.145)) могут быть получены две подсистемы уравнений отклика второго порядка TB . Трансформация матричной структуры уравнений отклика первого порядка TB в структуру уравнений второго порядка TB в данном приближении совпадает с описанным выше преобразованием матричной структуры уравнений отклика при одноэкспонентном преобразовании стартовой ВФ.

Опять-таки, так же, как при одноэкспонентном преобразовании стартовой ВФ, выражения свойств отклика в данном приближении (IV.211), (IV.212) и т.д. могут быть упрощены при учёте уравнений отклика. Они примут следующий вид

$$\text{IV.75. } \mu_A(0) = \langle 0 | \hat{M}_A | 0 \rangle; \quad (\text{IV.223})$$

$$\alpha_{AB}(-\omega_1; \omega_1) = \frac{1}{2} \cdot \mathcal{P} [A(-\omega_1), B(\omega_1)] \left\{ \sum_{\pm v} \mu_v^{A:B}(\omega_1) + \sum_{\pm v'} \mu_{v'}^{A:B}(\omega_1) \right\}. \quad (\text{IV.224})$$

Методы $TDHF$ и $MCTDHF$ активно применяются для моделирования динамики процессов в электронных оболочках молекул во внешних полях и для аппроксимации характеристик электронных переходов. Результаты этих расчётов демонстрируют эффективность применения методов $TDHF$ и $MCTDHF$ для указанных целей. Они демонстрируют значительно более высокую точность описания динамики этих процессов и оценок энер-

гий переходов в методе *MCTDHF* по сравнению с результатами метода *TDHF*, а также, при аппроксимации энергий переходов, более высокую точность их оценок методом *MCTDHF* в сравнении с результатами метода *MKССП* в том же орбитальном базисе. Последний эффект отображает преимущества прямых методов аппроксимации энергий электронных переходов в сравнении с методом их расчёта на основании аппроксимации решений электронного уравнения Шрёдингера. Мы вернёмся к обсуждению возможностей методов теории отклика для аппроксимации характеристик электронных переходов в разделе, посвящённом методам функций Грина, или пропагаторным методам.

IV.13. Приложение IV.1. Проблема собственных значений для приближения *TDHF*

Рассмотрим структуру и свойства ПСЗ (IV.151) при выборе канонических вещественных хартри-фоковских МСО в качестве базиса стартовой ВФ в данном приближении. При этом будем опираться на материал главы II спецкурса СКІ. Отправляясь от формулы (IV.194) данного спецкурса, будем записывать операторы \hat{q}_v^\dagger в виде

$$\hat{q}_v^\dagger = \hat{q}_{ai}^\dagger = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i, \quad (\text{П.IV.1.1})$$

то есть как произведение операторов рождения квазичастиц. Для нумерации МСО, занятых в харти-фоковском ДС (дырочных состояний), используются индексы i, j, k, l ; для нумерации виртуальных МСО (состояний частиц) используются индексы a, b, c, d . Для «сквозной» нумерации всех спин-орбиталей используются индексы r, s, t, u .

Получим прежде всего явные выражения для матричных элементов в рассматриваемой ПСЗ. Начнём с правой части (IV.151).

II IV.1.1. Исходя из формулы (IV.205), показать, что

$$\mathbf{S}_{v\mu} = (\hat{q}_v^\dagger | \hat{q}_\mu^\dagger) = \delta_{v\mu}. \quad (\text{П.IV.1.2})$$

Рассмотрим матричные элементы $\mathbf{A}_{v\mu} = (\hat{q}_v^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\mu^\dagger)$ (IV.202). Будем исходить из выражения оператора Гамильтона в нормально-упорядоченной форме формализма вторичного квантования:

$$\hat{H} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{r,s} f_{rs} \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s\} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u\} = E_0 + \hat{f}_N + \hat{V}_N. \quad (\text{П.IV.1.3})$$

II IV.1.2. Вклад первого слагаемого в матричные элементы $\mathbf{A}_{v\mu}$ равен нулю.

$$\mathbf{A}_{v\mu} = (\hat{q}_v^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_\mu^\dagger) = \mathbf{A}_{ai,bj} = \delta_{ij} \cdot \delta_{ab} \cdot (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle a j | i b \rangle_A, \quad (\text{П.IV.1.4})$$

где ε_i и ε_a — собственные значения фокиана для занятой и виртуальной спин-орбитали, соответственно, а второе слагаемое в (П.IV.1.4) — антисимметризованный двухэлектронный интеграл:

$$\langle a j | i b \rangle_A = \langle a j | i b \rangle - \langle a j | b i \rangle, \quad (\text{П.IV.1.5})$$

$$\langle a j | i b \rangle = \int d\xi_1 d\xi_2 g_a(\xi_1) \cdot g_j(\xi_2) \cdot \frac{1}{r_{12}} g_i(\xi_1) \cdot g_b(\xi_2), \quad (\text{П.IV.1.6})$$

$g_r(\xi_s)$ — обозначение базисной МСО.

$$\mathbf{B}_{v\mu} = (\hat{q}_\mu^\dagger | \hat{H}^S | \hat{q}_v) = \langle a b | i j \rangle_A. \quad (\text{П.IV.1.7})$$

Для того, чтобы более явно была видна связь ПСЗ метода *TDHF* с ПСЗ метода *KB*, перепишем выражения (П.IV.1.4) и (П.IV.1.7) следующим образом

$$\begin{aligned} \text{II IV.1.3. } \mathbf{A}_{ai,bj} &= (\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i | \hat{H}^S | \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j) = \langle 0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{H}_N \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{H} \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | 0 \rangle - \delta_{ij} \cdot \delta_{ab} \cdot \langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{П.IV.1.8})$$

$$\mathbf{V}_{ai,bj} = - \langle 0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \hat{H}_N | 0 \rangle . \quad (\text{П.IV.1.9})$$

Матрица \mathbf{A} представляет собою матрицу гамильтониана метода KV для однократно замещённых ДС (метод Тамма-Данкова), из которой вычитается диагональная матрица, умноженная на энергию основного состояния, а матрица \mathbf{B} содержит матричные элементы взаимодействия между ВФ исходного состояния и двукратно замещёнными ДС. Если «занулить» матрицу \mathbf{B} или вектор \mathbf{Y} , получим метод Тамма –Данкова.

IV.14. Литература

1. Frenkel J., *Wave Mechanics-Advanced General Theory* (Oxford University, Oxford, 1934).
2. Sasagane K., Aiga F., Itoh R. *J. Chem. Phys.* 99, 3738-3778 (1993).
3. Langhoff P. W., Epstein S.T., Karplus M. *Rev. Mod. Phys.* 44, 602-644 (1972).
4. Sauer S. P.A. *Molecular Electromagnetism. A Computational Chemistry Approach*. Oxford University Press Inc., New York, 2011.
5. Roman P. *Advanced Quantum Theory*, Addison-Wesley Publishing Company, 1965.

V. Методы функций Грина

Наряду с представленным выше вариационным подходом к описанию эффектов отклика молекулярных систем на воздействие внешнего поля с зависящим от времени потенциалом, в литературе и в расчётной практике представлены подходы, в которых более определённо устанавливается связь приближённых методов описания указанных эффектов со свойствами, соответствующими точным решениям временного и стационарного уравнений Шрёдингера.

Существует и развиваются подходы, в которых описание эволюции рассматриваемых свойств, например, среднего значения какой-то наблюдаемой, выстраивают на основе теоремы Эренфеста [1] или уравнения динамики для оператора плотности рассматриваемого состояния (этот подход и будет рассмотрен ниже) с применением TB для формирования лестницы уровней приближения. В аппарате этих двух подходов важную роль играют функции Грина[2÷6]. На самом деле, мы формировали функции Грина в уже упрощённой форме в аппарате теории отклика под именем матриц отклика. В пропагаторных же подходах, к рассмотрению которых мы переходим, решение исходной задачи теории отклика, а также проблемы аппроксимации радиационных характеристик молекулярных систем (энергий и моментов переходов между их электронными состояниями) сводится к аппроксимации полюсов и вычетов функций Грина.

В рамках этих подходов мы получим описанные выше приближения $TDHF$ и $TDMCSCF$ как аппроксимации точного решения ПСЗ для функций Грина, эквивалентной ПСЗ оператора внешней проекции электронного гамильтониана.

V.1. Функции Грина в рамках приближения линейного отклика

Рассмотрим задачу описания эволюции во времени средних значений физических величин, вызванной воздействием внешнего поля, которому соответствует оператор $\hat{V}(t)$.

Работая в атомной системе единиц, будем принимать всюду равенство $\hbar = 1$, и, выписывая обозначение E , подразумеваем, что имеем в виду $E/\hbar = \omega$, а выписывая обозначение \hat{H}_0 , имеем в виду \hat{H}_0/\hbar .

Введём оператор плотности рассматриваемого состояния в представлении взаимодействия

$$\hat{\rho}_I(t) = |\Psi_I\rangle\langle\Psi_I| = \exp(i \cdot \hat{H}_0 \cdot t) |\Psi_S\rangle\langle\Psi_S| \exp(-i \cdot \hat{H}_0 \cdot t). \quad (\text{V.1})$$

V.1. Эволюция во времени оператора $\hat{\rho}_I(t)$ описывается в соответствии с уравнением (IV.1) и используя уравнение (IV.10), следующим образом

$$i \cdot \frac{\partial \hat{\rho}_I}{\partial t} = [\hat{V}_I(t), \hat{\rho}_I(t)]. \quad (\text{V.2})$$

Будем, как и раньше, считать, что в пределе $t \rightarrow -\infty$, когда $\hat{V}(t) = 0$, мы имеем стационарное состояние, которому соответствует собственная функция невозмущённого гамильтониана

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} |\Psi_s(t)\rangle = |0\rangle, \quad \hat{H}_0 |0\rangle = E_0 |0\rangle.$$

В этом пределе $|\Psi_s\rangle$ и $\hat{\rho}_I$ не зависят от времени:

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{\rho}_I = \exp(i \cdot \hat{H}_0 \cdot t) |0\rangle \langle 0| \exp(-i \cdot \hat{H}_0 \cdot t) = \hat{\rho}_0. \quad (\text{V.3})$$

Интегрируя (V.2), получим

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_0 - i \cdot \int_{-\infty}^t [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_I(t')] dt'. \quad (\text{V.4})$$

Это уравнение аналогично уравнению (IV.13) для оператора эволюции. Решаем его также итерациями. Если ограничимся в этом процессе первым шагом (первым слагаемым в ряду), то есть, будем работать *в приближении линейного отклика*, получим следующее выражение для $\hat{\rho}_I(t)$

$$\hat{\rho}_I(t) = \hat{\rho}_0 - i \cdot \int_{-\infty}^t [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_0] dt' \equiv \hat{\rho}_0 - i \cdot \int_{-\infty}^t [\hat{V}_I(t'), \hat{\rho}_0] dt'. \quad (\text{V.5})$$

В (V.5) мы ввели обозначение $V_I(t')$ для того, чтобы подчеркнуть, что этот оператор зависит от переменной t' как благодаря зависимости оператора $\hat{V}(t)$ от времени в шрёдингеровском представлении (информацию об этом передаёт нижний индекс), так и из-за зависимости от t' экспонент, окружающих $\hat{V}(t)$ в представлении взаимодействия (эта зависимость отображается аргументом t' в скобках). Тот же смысл будет придаваться двум уровням временного аргумента в обозначениях, вводимых ниже. Имея в виду принятое осмысление индексирования временной зависимости, будем ниже записывать оператор возмущения в шрёдингеровском представлении как $\hat{V}_I(\vec{r})$.

Следующие итерации, когда мы оставляем второе, третье и т.д. слагаемые в этом ряду, ведут к приближениям *квадратичного*, *кубического* и т.д., соответственно, отклика. Слагаемые в этом ряду, как и для оператора эволюции, записываются с помощью хронологически упорядоченных произведений операторов.

V.2. Умножив (V.5) слева на оператор $\exp(-i \cdot \hat{H}_0 \cdot t)$ и справа — на оператор $\exp(i \cdot \hat{H}_0 \cdot t)$, получим выражение $\hat{\rho}(t)$ в шрёдингеровском представлении:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 - i \cdot \int_{-\infty}^t [\hat{V}_I(t'-t), \hat{\rho}_0] dt', \quad (\text{V.6})$$

где

$$\hat{V}_I(t'-t) = \exp(i \cdot \hat{H}_0 (t'-t)) \hat{V}_I \exp(-i \cdot \hat{H}_0 (t'-t)) \quad . \quad (\text{V.7})$$

Перейдём к описанию эволюции во времени среднего значения оператора \hat{F} при включении внешнего поля, зависящего от времени.

V.3. Введя ортонормированный базис $\{|\phi_\nu\rangle\}$ векторов состояния в пространстве $\mathcal{H}(N)$, запишем среднее значение оператора в шрёдингеровском представлении как

$$\langle \hat{F}_S \rangle = \langle \Psi_S | \hat{F}_S | \Psi_S \rangle = \sum_\nu \langle \phi_\nu | \hat{\rho} \hat{F}_S | \phi_\nu \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{F}_S) . \quad (\text{V.8})$$

V.4. Введя в (V.8) выражение $\hat{\rho}(t)$ из (V.6), получим

$$\begin{aligned} \Theta(\tau) \langle \hat{F}_S \rangle &= \text{Tr}(\hat{\rho}_0 \hat{F}_S) - i \cdot \int_{-\infty}^t \text{Tr}[\hat{V}_t'(t-t) \hat{\rho}_0 \hat{F}_S - \hat{\rho}_0 \hat{V}_t'(t-t) \hat{F}_S] dt' = \langle 0 | \hat{F}_S | 0 \rangle + \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} (-i \cdot \Theta(t-t')) \cdot \langle 0 | [\hat{F}_S, \hat{V}_t'(t-t)] | 0 \rangle dt' = \langle 0 | \hat{F}_S | 0 \rangle + \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \langle \hat{F}_S; \hat{V}_t'(t-t) \rangle \rangle^r dt' , \quad (\text{V.9}) \end{aligned}$$

где — функция Хевисайда, а

$$\langle \langle \hat{F}_S; \hat{Q}(\tau) \rangle \rangle^r = -i \cdot \Theta(-\tau) \cdot \langle 0 | [\hat{F}_S, \hat{Q}(\tau)] | 0 \rangle \quad — \quad (\text{V.10})$$

запаздывающая функция Грина, или *пропагатор*. Последнее название связано с ролью функции Грина в описании распространения возмущения.

Если мы хотим, чтобы зависимость пропагатора от времени определялась только экспоненциальными операторами (см. (V.7)), можно ввести в (V.9) выражение $\hat{V}_t'(\vec{r})$ через интеграл Фурье:

$$\hat{V}_t'(r) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \hat{V}_\omega(r) \cdot \exp[(i \cdot \omega + \varepsilon) \cdot t] . \quad (\text{V.11})$$

Здесь ε — бесконечно малая положительная величина, обеспечивающая, что $V_{-\infty}(\vec{r}) = 0$.

Тогда (V.9) можно будет переписать следующим образом

$$\langle \hat{F}_S \rangle = \langle 0 | \hat{F}_S | 0 \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \langle \hat{F}_S; \hat{V}_\omega(t-t') \rangle \rangle^r \cdot \exp[(i \cdot \omega + \varepsilon) \cdot t'] , \quad (\text{V.12})$$

где

$$\hat{V}_\omega(t-t') = \exp(i \cdot \hat{H}_0 \cdot (t-t')) \cdot \hat{V}_\omega \cdot \exp(-i \cdot \hat{H}_0 \cdot (t-t')) . \quad (\text{V.13})$$

Выражение (V.12) известно как выражение Кубо для линейного отклика.

Сопоставим данное выше определение запаздывающей функции Грина с определением, введённым Д.Н. Зубаревым в 1960 г.[7]. Для фермионов это определение выглядит так. Если $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t)$ — два оператора, которые образованы как суммы произведений чётного или нечётного числа электронных полевых операторов в представлении Гайзенберга, то *причинная* функция Грина определяется как

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle &= -i \cdot \langle 0 | T[\hat{A}(t) \cdot \hat{B}(t')] | 0 \rangle = \\ &= -i \cdot \left(\Theta(t-t') \langle 0 | \hat{A}(t) \cdot \hat{B}(t') | 0 \rangle + \text{sgn}(P) \cdot \Theta(t'-t) \cdot \langle 0 | \hat{B}(t') \cdot \hat{A}(t) | 0 \rangle \right) . \quad (\text{V.14}) \end{aligned}$$

Здесь $T[\hat{A}(t) \cdot \hat{B}(t')]$ — упорядоченное по времени произведение операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$.

Это понятие было введено в главе IV при интегрировании дифференциального уравнения для оператора эволюции $\hat{U}(t, t_0)$ для операторов, сохраняющих число частиц. Выражение (V.14) использует определение такого произведения, обобщённое на фоковское пространство, где фигурируют и операторы, изменяющие число частиц. В формализме вторичного квантования, где все операторы формируются из полевых операторов $\hat{\psi}, \hat{\psi}^\dagger$ или операторов уничтожения и рождения \hat{a}, \hat{a}^\dagger , которые в представлении Гайзенберга также становятся зависящими от времени, упорядоченное по времени произведение всех операторов строится на основе определения такого произведения для полевых операторов или операторов рожде-

ния и уничтожения. Для них перестановка операторов, выполняемая с целью разместить операторы в порядке убывания временного аргумента слева направо, сопровождается введением множителя (-1) . Таково происхождение множителя $\text{sgn}(P)$ в (V.14).

Первое слагаемое в правой части (V.14) называется запаздывающей (retarded) функцией Грина, второе — опережающей (advanced) функцией Грина. Если в (V.14) $\hat{A}(t) = \hat{\psi}(t)$ (или $\hat{A}(t) = \hat{a}(t)$), а $\hat{B}(t') = \hat{\psi}^\dagger(t')$ (или $\hat{B}(t') = \hat{a}^\dagger(t')$), то двухвременную функцию Грина называют *одночастичной* (пропагатор называют *электронным*). Если $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$ — одноэлектронные операторы, не меняющие число частиц, то функцию Грина называют *двухчастичной* (пропагатор — *поляризационным*).

В рассматриваемом приближении линейного отклика запаздывающая функция Грина определяется несколько иначе: если $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$ — одноэлектронные операторы, не меняющие число частиц, то формула (V.10) определяет поляризационный пропагатор, а если $\hat{A}^\dagger(t)$ и $\hat{B}(t')$ — операторы, «добавляющие» в систему один электрон, то электронный пропагатор определяется формулой

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(\tau) \rangle\rangle^r = -i \cdot \Theta(-\tau) \cdot \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}(\tau)]_+ | 0 \rangle, \quad (\text{V.15})$$

где $[\hat{A}, \hat{B}(\tau)]_+$ — антикоммутатор операторов \hat{A} и $\hat{B}(\tau)$, $[\hat{A}, \hat{B}(\tau)]_+ = \hat{A} \cdot \hat{B}(\tau) + \hat{B}(\tau) \cdot \hat{A}$.

Покажем, что функция Грина (V.14) зависит только от разности временных аргументов операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$. В этом смысле формулы (V.10) и (V.15) отражают ту же временную зависимость функции Грина, что и (V.14).

V.5. Пусть $\hat{O}_i^H(t_i)$ и $\hat{O}_j^H(t_j)$ два оператора в представлении Гайзенберга. Тогда среднее значение от их упорядоченного по времени произведения на векторе состояния $|\Psi_{0H}\rangle$, заданном, разумеется, в том же представлении, можно записать следующим образом

$$\begin{aligned} & \langle T [\hat{O}_i^H(t_i) \cdot \hat{O}_j^H(t_j)] \rangle = \\ & = \Theta(t_i - t_j) \cdot \sum_\nu \langle \Psi_{0H} | \hat{O}_i | \Psi_{\nu H} \rangle \cdot \langle \Psi_{\nu H} | \hat{O}_j | \Psi_{0H} \rangle \cdot \exp \left[\frac{i}{\hbar} \cdot (E_0 - E_\nu) \cdot (t_i - t_j) \right] + \\ & + \text{sgn}(P) \cdot \Theta(t_j - t_i) \cdot \sum_\mu \langle \Psi_{0H} | \hat{O}_j | \Psi_{\mu H} \rangle \cdot \langle \Psi_{\mu H} | \hat{O}_i | \Psi_{0H} \rangle \cdot \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \cdot (E_0 - E_\mu) \cdot (t_i - t_j) \right], \end{aligned} \quad (\text{V.16})$$

где $\Psi_{\mu H}$ — собственные функции гамильтониана \hat{H} , $\hat{H} |\Psi_{\mu H}\rangle = E_\mu |\Psi_{\mu H}\rangle$.

Фурье-преобразование выражения $\langle T [\hat{O}_i^H(t_i) \cdot \hat{O}_j^H(t_j)] \rangle$ в соответствии с (V.16) определяется как

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle T [\hat{O}_i^H(t_i) \cdot \hat{O}_j^H(t_j)] \rangle \cdot \exp[-i \cdot \omega \cdot (t_i - t_j)] d(t_i - t_j). \quad (\text{V.17})$$

Наличие функции Хевисайда в двух слагаемых выражения (V.16) приводит к тому, что

для первого слагаемого $\int_{-\infty}^{+\infty}$ сводится к $\int_0^{+\infty}$, а для второго слагаемого — к $\int_{-\infty}^0$.

В Приложении V.1 показано, как можно представить фурье-образ каждого из слагаемых в (V.16). Там же дано определение используемого ниже в (V.19) распределения *PP* (principal part), которое определяется как *главное значение Коши* интеграла при интегрировании с «хорошей» функцией, обеспечивающей сходимость рассматриваемого инте-

грала. Получим явное выражение интеграла (V.17), используя распределения (ПV.1.12) и (ПV.1.11), представленные в Приложении V.1.

$$\begin{aligned}
\mathbf{V.6.} \quad & \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle T \left[\hat{O}_i^H(t_i) \cdot \hat{O}_j^H(t_j) \right] \right\rangle \cdot \exp \left[-i \cdot \omega \cdot (t_i - t_j) \right] d(t_i - t_j) = \\
& = - \left(i \cdot \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{\nu} \frac{\langle \Psi_{0H} | \hat{O}_i | \Psi_{\nu H} \rangle \cdot \langle \Psi_{\nu H} | \hat{O}_j | \Psi_{0H} \rangle}{(\omega + (E_{\nu} - E_0) - i \cdot \eta)} \right. \\
& \left. - i \cdot \text{sgn}(P) \cdot \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{\mu} \frac{\langle \Psi_{0H} | \hat{O}_j | \Psi_{\mu H} \rangle \cdot \langle \Psi_{\mu H} | \hat{O}_i | \Psi_{0H} \rangle}{(\omega - (E_{\nu} - E_0) + i \cdot \eta)} \right). \tag{V.18}
\end{aligned}$$

Вернёмся к запаздывающей функции Грина для операторов \hat{A} и $\hat{B}(t)$ в той форме, которая определена в выражении (V.10).

V.7. Вставив единичный проектор

$$\hat{1} = \sum_{\nu} |\nu\rangle \langle \nu|, \tag{V.19}$$

где $\hat{H}_0 |\nu\rangle = E_{\nu} |\nu\rangle$, в выражение запаздывающей функции Грина $\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle^r$, как и в V.5, получим

$$\begin{aligned}
\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle^r &= -i \cdot \Theta(-t) \cdot \left\{ \sum_{\nu} \langle 0 | \hat{A} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{B} | 0 \rangle \cdot \exp \left[i \cdot (E_{\nu} - E_0) \cdot t \right] - \right. \\
& \left. - \sum_{\mu} \langle 0 | \hat{B} | \mu \rangle \cdot \langle \mu | \hat{A} | 0 \rangle \cdot \exp \left[-i \cdot (E_{\mu} - E_0) t \right] \right\} \tag{V.20}
\end{aligned}$$

Выполним преобразование Фурье (ПV.1.1) для этой функции Грина, выражая её фурье-образ через распределение (ПV.1.11), представленное в Приложении V.1:

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^r = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle \cdot \exp(-i \cdot E \cdot t) dt. \tag{V.21}$$

V.8. Подставив в (V.21) выражение (V.20) для функции Грина, получим

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^r = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{\nu} \left(\frac{\langle 0 | \hat{A} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{B} | 0 \rangle}{E - (E_{\nu} - E_0) + i \cdot \varepsilon} - \frac{\langle 0 | \hat{B} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{A} | 0 \rangle}{E + (E_{\nu} - E_0) + i \cdot \varepsilon} \right). \tag{V.22}$$

V.2. Уравнение движения для функции Грина

Ниже мы будем иметь в виду именно запаздывающую функцию Грина $\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle^r$, определённую выражением (V.10) и, чтобы упростить запись, не будем писать верхний индекс в её обозначении. Из тех же соображений мы не будем явно указывать при записи выражения фурье-образа функции Грина, что определяем её как предельный переход при стремлении к нулю бесконечно малой добавки ε . Но эти свойства и операции имеются в виду по умолчанию. Следуя подходу, представленному в работе [8], приведём выражение фурье-образа для всех рассмотренных версий функции Грина к единому виду.

Рассмотрим уравнение движения для $\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle$.

V.9. Учтя, что

$$i \cdot \frac{d\hat{B}(t)}{dt} = \left[\hat{B}(t), \hat{H}_0 \right], \tag{V.23}$$

получим, используя равенство $\frac{d}{dt} \Theta(t) = \delta(t)$,

$$i \cdot \frac{d}{dt} \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle = -\delta(t) \cdot \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}(t)] | 0 \rangle + \langle\langle \hat{A}; [\hat{B}(t), \hat{H}_0] \rangle\rangle. \quad (\text{V.24})$$

V.10. Подставив выражения

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E \cdot \exp(i \cdot \omega \cdot t) d\omega \quad (\text{IV.1.2}) \text{ и}$$

$$\delta(t) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i \cdot \omega \cdot t) d\omega \text{ в (V.24), получим равенство для интегралов, справедливое}$$

для любых операторов \hat{A} и \hat{B} . По этой причине справедливо следующее равенство для подынтегральных выражений

$$-E \cdot \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E = -\langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}] | 0 \rangle - \langle\langle \hat{A}; [\hat{H}_0, \hat{B}(t)] \rangle\rangle_E. \quad (\text{V.25})$$

V.11. Поделив (V.25) на $(-E)$, записав для $\langle\langle \hat{A}; [\hat{H}_0, \hat{B}(t)] \rangle\rangle_E$ такое же выражение, как полученное для $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E$, и продолжив выписывание аналогичных выражений для фурье-образов коммутаторов более высокой кратности, получим следующее разложение в ряд для $\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E$

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E &= E^{-1} \cdot \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}] | 0 \rangle + E^{-2} \cdot \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{H}_0, \hat{B}]] | 0 \rangle + \\ &+ E^{-3} \cdot \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{H}_0, [\hat{H}_0, \hat{B}]]] | 0 \rangle + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.26})$$

Переходя к описанному выше супероператорному формализму, то есть определяя бинарное произведение $(\hat{A} | \hat{B})$ для операторов \hat{A} и \hat{B} : $(\hat{A} | \hat{B}) = \langle 0 | [\hat{A}^\dagger, \hat{B}] | 0 \rangle$; — действие супероператора \hat{A}^s на оператор \hat{B} : $\hat{A}^s \hat{B} = [\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$; — матричные элементы супероператора \hat{A}^s в базисе операторов $\{\hat{C}_\nu\}$, $(\mathbf{A}^s)_{\mu\nu} = (\hat{C}_\mu | \hat{A}^s | \hat{C}_\nu)$, как бинарные произведения операторов \hat{C}_μ и $\hat{A}^s \hat{C}_\nu$, а также определив супероператор \hat{I}^s , соответствующий единичному оператору \hat{I} , равенством $\hat{I}^s \hat{A} = \hat{A}$, получим уравнение движения для фурье-образа функции Грина в энергетическом представлении.

V.12. Уравнение (V.26) примет в супероператорном формализме следующий вид

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E = E^{-1} \cdot (\hat{A}^\dagger | \hat{B}) + E^{-2} \cdot (\hat{A}^\dagger | \hat{H}_0^s | \hat{B}) + E^{-3} \cdot (\hat{A}^\dagger | (\hat{H}_0^s)^2 | \hat{B}) + \dots \quad (\text{V.27})$$

Будем предполагать, что этот ряд сходится. В этом предположении перепишем уравнение (V.27). Оно примет следующий вид:

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E = (\hat{A}^\dagger | \frac{1}{E} \cdot \left(\hat{I}^s + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{E} \cdot \hat{H}^s \right)^n \right) | \hat{B}). \quad (\text{V.28})$$

В (V.28) и ниже мы не выписываем нижний индекс у гамильтониана, то есть заменяем обозначение \hat{H}_0 на \hat{H} .

Используем следующее тождество для оператора, обратного разности операторов:

$$(\hat{C} - \hat{D})^{-1} = \hat{C}^{-1} + \hat{C}^{-1} \cdot \hat{D} \cdot (\hat{C} - \hat{D})^{-1} = \hat{C}^{-1} + \hat{C}^{-1} \cdot \hat{D} \cdot \hat{C}^{-1} + (\hat{C}^{-1} \cdot \hat{D})^2 \cdot (\hat{C} - \hat{D})^{-1}. \quad (\text{V.29})$$

Продолжая итерационно выписывать равенство (V.29), получим ряд

$$(\hat{C} - \hat{D})^{-1} = \hat{C}^{-1} + \hat{C}^{-1} \cdot \hat{D} \cdot \hat{C}^{-1} + (\hat{C}^{-1} \cdot \hat{D})^2 \cdot \hat{C}^{-1} + \dots \quad (\text{V.30})$$

Будем предполагать, что этот ряд сходится. Возвращаясь к уравнению (V.28), видим, что супероператор в нём имеет вид правой части равенства (V.30) при $\hat{C} = \hat{I}^s$ и $\hat{D} = \frac{1}{E} \cdot \hat{H}^s$.

Заменяя этот ряд соответствующим ему выражением из левой части (V.30), получим

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E = (\hat{A}^\dagger | (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s)^{-1} | \hat{B}). \quad (\text{V.31})$$

V.13. К этому же выражению можно прийти, исходя из (V.22). Умножив обе части равенства (V.22) на E и используя равенства

$$E \cdot (E - a)^{-1} = 1 + a \cdot (E - a)^{-1} \quad (\text{V.32})$$

и

$$\langle 0 | \hat{A} | \nu \rangle \cdot (E_\nu - E_0) = \langle 0 | [\hat{A}, \hat{H}_0] | \nu \rangle, \quad \langle \nu | \hat{A} | 0 \rangle \cdot (E_0 - E_\nu) = \langle \nu | [\hat{A}, \hat{H}_0] | 0 \rangle, \quad (\text{V.33})$$

мы получим

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle A(t); B(t') \right\rangle \right\rangle_E \cdot E &= \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_\nu \left(\langle 0 | A | \nu \rangle \cdot \langle \nu | B | 0 \rangle + \frac{\langle 0 | A | \nu \rangle \cdot \langle \nu | B | 0 \rangle}{E - (E_\nu - E_0) + i\varepsilon} \cdot (E_\nu - E_0 - i\varepsilon) - \right. \\ &\quad \left. - \langle 0 | B | \nu \rangle \cdot \langle \nu | A | 0 \rangle - \frac{\langle 0 | B | \nu \rangle \cdot \langle \nu | A | 0 \rangle}{E + (E_\nu - E_0) + i\varepsilon} \cdot (E_\nu - E_0 - i\varepsilon) \right) = \langle 0 | [A, B] | 0 \rangle + \\ &\quad + \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_\nu \left(\frac{\langle 0 | A | \nu \rangle \cdot \langle \nu | [H_0, B] | 0 \rangle}{E - E_\nu + E_0 + i\varepsilon} - \frac{\langle 0 | [H_0, B] | \nu \rangle \cdot \langle \nu | A | 0 \rangle}{E + E_\nu - E_0 + i\varepsilon} \right) = \langle 0 | [A, B] | 0 \rangle + \\ &\quad + \left\langle \left\langle A; [H_0, B(t)] \right\rangle \right\rangle_E^r. \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

Как видим, мы воспроизвели равенство (V.25), а потому и (V.31).

Покажем, что уравнения движения всех перечисленных выше форм пропагаторов могут быть записаны в виде (V.31). Начнём с выражения поляризационного пропагатора, получаемого из определения (V.14).

V.14. Как следует из (V.18), фурье-образ этого пропагатора имеет следующий вид

$$\left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_E = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_\nu \left(\frac{\langle 0 | \hat{B} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{A} | 0 \rangle}{E - (E_\nu + E_0) + i\varepsilon} - \frac{\langle 0 | \hat{A} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{B} | 0 \rangle}{E + (E_\nu - E_0) - i\varepsilon} \right). \quad (\text{V.35})$$

Как видим, правая часть (V.35) отличается от правой части (V.22) заменой операторов $\hat{A} \rightleftharpoons \hat{B}$ (традиционно в выражении поляризационного пропагатора $\hat{A} = \hat{B}$) и путём (способом) стремления к пределу второй суммы.

V.15. Умножив равенство (V.35) (с заменой операторов $\hat{A} \rightleftharpoons \hat{B}$) на E и используя равенство (V.32), а также равенства

$$\langle \nu | \hat{B} | 0 \rangle \cdot (E_\nu - E_0) = \langle \nu | [\hat{H}_0, \hat{B}] | 0 \rangle, \quad \langle 0 | \hat{B} | \nu \rangle \cdot (E_0 - E_\nu) = \langle 0 | [\hat{H}_0, \hat{B}] | \nu \rangle, \quad (\text{V.36})$$

получим, следуя логике **V.13**,

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_E \cdot E &= \\ &= \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}] | 0 \rangle + \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_\nu \left(\frac{\langle 0 | \hat{A} | \nu \rangle \cdot \langle \nu | [\hat{H}_0, \hat{B}] | 0 \rangle}{E - (E_\nu - E_0) + i\varepsilon} - \frac{\langle 0 | [\hat{H}_0, \hat{B}] | \nu \rangle \cdot \langle \nu | \hat{A} | 0 \rangle}{E + (E_\nu - E_0) - i\varepsilon} \right) = \end{aligned}$$

$$= \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}] | 0 \rangle + \left\langle \left\langle \hat{A}(t); [\hat{H}_0, \hat{B}(t')] \right\rangle \right\rangle_E. \quad (\text{V.37})$$

Мы воспроизвели рекуррентную формулу (V.25) и, стало быть, придём на этой основе к равенству (V.31).

V.16. Фурье-образ для *электронного* пропагатора, определяемого формулой (V.15), записывается следующим образом

$$\left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_E = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{\nu} \left(\frac{\langle 0 | \hat{A} | \nu^{(-)} \rangle \cdot \langle \nu^{(-)} | \hat{B} | 0 \rangle}{E - (E_{\nu}^{(-)} - E_0) + i \cdot \varepsilon} + \frac{\langle 0 | \hat{B} | \nu^{(+)} \rangle \cdot \langle \nu^{(+)} | \hat{A} | 0 \rangle}{E + (E_{\nu}^{(+)} - E_0) + i \cdot \varepsilon} \right), \quad (\text{V.38})$$

где $|\nu^{(+)}\rangle$ и $|\nu^{(-)}\rangle$ — собственные векторы гамильтониана в отсутствие внешних полей для системы, получаемой из исходной при изъятии одного электрона, и для системы, получаемой из исходной добавлением одного электрона, соответственно, а $E_{\nu}^{(+)}$ и $E_{\nu}^{(-)}$ — энергии соответствующих состояний.

V.17. Умножив (V.38) на E и используя равенства (V.32), а также равенства $\langle 0 | \hat{A} | \nu^{(-)} \rangle \cdot (E_{\nu}^{(-)} - E_0) = \langle 0 | [\hat{A}, \hat{H}_0] | \nu^{(-)} \rangle$, $\langle \nu^{(+)} | \hat{A} | 0 \rangle \cdot (E_0 - E_{\nu}^{(+)}) = \langle \nu^{(+)} | [\hat{A}, \hat{H}_0] | 0 \rangle$, (V.39) получим, следуя опять-таки логике **V.13** и **V.14**,

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \right\rangle \right\rangle_E \cdot E &= \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}]_+ | 0 \rangle + \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{\nu} \left(\frac{\langle 0 | \hat{A} | \nu^{(-)} \rangle \cdot \langle \nu^{(-)} | [\hat{H}_0, \hat{B}] | 0 \rangle}{E - (E_{\nu}^{(-)} - E_0) + i \cdot \varepsilon} + \right. \\ &+ \left. \frac{\langle 0 | [\hat{H}_0, \hat{B}] | \nu^{(+)} \rangle \cdot \langle \nu^{(+)} | \hat{A} | 0 \rangle}{E + (E_{\nu}^{(+)} - E_0) + i \cdot \varepsilon} \right) = \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}]_+ | 0 \rangle + \left\langle \left\langle \hat{A}(t); [\hat{H}_0, \hat{B}(t')] \right\rangle \right\rangle_E, \end{aligned} \quad (\text{V.40})$$

где $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ — антикоммутатор операторов \hat{A} и \hat{B} , определённый выше (см. (V.15)). Правая часть (V.40) совпадает с правой частью (V.37) с точностью до замены коммутатора операторов \hat{A} и \hat{B} на их антикоммутатор.

V.18. Если ввести бинарное произведение

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{B}) = \langle 0 | [\hat{A}, \hat{B}]_+ | 0 \rangle \quad (\text{V.41})$$

для операторов, изменяющих число частиц в системе так, что оператор \hat{A} уменьшает, а оператор \hat{B} увеличивает их число на 1, и определить правила действия супероператоров на такие операторы так же, как это было принято для операторов, не изменяющих число частиц в системе, то уравнение (V.40) снова может быть преобразовано к форме (V.31).

Мы показали, что к форме (V.31) можно привести все представленные выше выражения фурье-образов пропагаторов. Возвращаясь теперь к исходным выражениям (V.18), (V.22), (V.38) этих фурье-образов, мы видим, что, найдя их полюса и вычеты, мы получим информацию о радиационных характеристиках изучаемой системы. Ниже мы перейдём к построениям *аппроксимаций* фурье-образов пропагаторов. Однако форма (V.31) не удобна для этих целей, ибо мы будем аппроксимировать выражение (V.31), выбирая какие-то *подсистемы* полюсов и вычетов фурье-образов пропагаторов (полную их систему нам, как правило, будет не по силам аппроксимировать), и будем работать на *подпространствах* векторов состояний и операторов, порождающих возбуждения исходного состояния системы в подсистемы состояний, которые можно построить в выбранном орбитальном базисе, а как построить супероператор $(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s)^{-1}$ на таких подпространствах, мы, как правило, не знаем.

Следующий раздел будет поэтому посвящён трансформации выражения (V.31) к такой форме, для которой можно будет строить подходы и методы аппроксимации.

V.3. Приложение V.1. Преобразования Фурье

Работа с каждой из рассмотренных в спецкурсе функций Грина, ориентированная на представление в них и аппроксимацию с их помощью характеристик электронных спектров молекул, связана с использованием частотного (или энергетического) представления функций Грина. Мы увидим, что фурье-образы функций Грина имеют полюса при значениях их аргумента, совпадающих с энергиями электронных переходов. В методах функций Грина выполняются аппроксимации этих значений аргумента их фурье-образов. Отображение зависимости фурье-образа функции Грина от его аргумента в окрестности полюсов выполняется с использованием интегральных операторов, или распределений. Ниже представлены основы аппарата этого отображения.

Мы будем использовать определение фурье-образа $F(\omega)$ функции $f(t)$

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i \cdot \omega \cdot t) \cdot f(t) dt \quad (\text{ПV.1.1})$$

вместе с образом обратного отображения

$$f(t) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i \cdot \omega \cdot t) \cdot F(\omega) d\omega . \quad (\text{ПV.1.2})$$

Будем предполагать, что эти интегралы сходятся.

Подставим (ПV.1.1) в (ПV.1.2):

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t') \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i \cdot \omega \cdot (t-t')] d\omega \right) dt'. \quad (\text{ПV.1.3})$$

Как видим, интегральный оператор $\frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i \cdot \omega \cdot (t-t')] d\omega$ действует как δ -функция

Дирака от $(t-t')$. Для представления фурье-образа функции Грина нам потребуются два стандартных несобственных интеграла, которые функционируют как распределения, когда они интегрируются с «хорошей» функцией:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt = 2 \cdot \pi \cdot \delta(\omega - a) \quad (\text{ПV.1.4})$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] \cdot \text{sgn}(t) dt = 2 \cdot i \cdot PP \frac{1}{\omega - a}, \quad (\text{ПV.1.5})$$

где $\text{sgn}(t) = \begin{cases} 1, & t \geq 0 \\ -1, & t < 0 \end{cases}$.

Интеграл в левой части (ПV.1.5) выражен через распределение $PP \frac{1}{\omega - a}$, которое называется *главным значением (Principal Part) Коши* для интеграла, подынтегральная функция которого содержит «хорошую» функцию $f(\omega)$, обеспечивающую достижимость предела, входящего в его определение:

$$PP \frac{1}{\omega - a} \equiv PP \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\omega - a} \cdot f(\omega) d\omega = \lim_{\eta \downarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{a-\eta} \frac{1}{\omega - a} \cdot f(\omega) d\omega + \int_{a+\eta}^{+\infty} \frac{1}{\omega - a} \cdot f(\omega) d\omega \right]. \quad (\text{ПV.1.6})$$

Ниже мы выведем формулу (ПV.1.5).

Введя ступенчатую функцию Хевисайда $\Theta(-t)$ в подынтегральное выражение (ПВ.1.4), получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(-t) \cdot \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt = \int_{-\infty}^0 \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt, \quad (\text{П V.1.7})$$

и если выразим в левой части (ПВ.1.7) функцию Хевисайда через знаковую функцию $\Theta(-t) = \frac{1}{2} \cdot (1 - \text{sgn}(t))$, получим следующее выражение для правой части (ПВ.1.7):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] \cdot \frac{1}{2} \cdot (1 - \text{sgn}(t)) dt = \\ &= \pi \cdot \delta(\omega - a) - i \cdot PP \frac{1}{\omega - a}. \end{aligned} \quad (\text{ПВ.1.8})$$

Аналогично, введя ступенчатую функцию Хевисайда $\Theta(t)$ в подынтегральное выражение (ПВ.1.4), получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(t) \cdot \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt = \int_0^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt, \quad (\text{ПВ.1.9})$$

и если выразим в левой части (ПВ.1.9) функцию Хевисайда $\Theta(t)$ через знаковую функцию, $\Theta(t) = \frac{1}{2} \cdot (1 + \text{sgn}(t))$, получим следующее выражение для правой части (ПВ.1.9):

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] \cdot \frac{1}{2} \cdot (1 + \text{sgn}(t)) dt = \\ &= \pi \cdot \delta(\omega - a) + i \cdot PP \frac{1}{\omega - a}. \end{aligned} \quad (\text{ПВ.1.10})$$

Равенства (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10) используются для определения математического смысла фурье-образов, продуцируемых при подстановке выражения (V.16) в интеграл (V.17).

Интегралы, представленные в левых частях равенств (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10), расходятся, потому что подынтегральная функция в них осциллирует, не убывая по модулю, в бесконечной области интегрирования, и её значение не определено в пределах $\pm \infty$. Но, как видно из их представления в формулах (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10), им соответствуют распределения, которые могут быть использованы в интегралах с «хорошими» функциями. Равенства (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10) строго отображают характер зависимости этих интегралов от параметра ω .

Но мы хотим задать другой способ отображения этой зависимости, который более удобен для работы с фурье-образами функций Грина. Мы выполним на этом пути действия, допустимость которых не очевидна, но докажем, что новые выражения распределений могут служить альтернативной формой математического определения этих интегралов, потому что для них, соответственно, выполнены равенства (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10).

Введём бесконечно малые добавки в подынтегральных функциях в левых частях равенств (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10), чтобы обеспечить сходимость интегралов от них, а затем, получив результаты интегрирования, устремим к нулю величины введённых добавок. Приступим:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt &\rightarrow \lim_{\eta \downarrow 0} \int_{-\infty}^0 \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a - i \cdot \eta)] dt = \lim_{\eta \downarrow 0} \frac{[1 - 0]}{i \cdot (\omega - a - i \cdot \eta)} = \\ &= \lim_{\eta \downarrow 0} \frac{-i}{(\omega - a - i \cdot \eta)}; \end{aligned} \quad (\text{ПВ.1.11})$$

$$\int_0^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a)] dt \rightarrow \lim_{\eta \downarrow 0} \int_0^{+\infty} \exp[i \cdot t \cdot (\omega - a + i\eta)] dt = \lim_{\eta \downarrow 0} \frac{[0-1]}{i \cdot (\omega - a + i \cdot \eta)} =$$

$$= \lim_{\eta \downarrow 0} \frac{i}{(\omega - a + i \cdot \eta)}. \quad (\text{ПВ.1.12})$$

Выражения в правых частях равенств (ПВ.1.11) и (ПВ.1.12) по-прежнему следует рассматривать как распределения. Мы покажем, что свойство распределения (ПВ.1.11) при интегрировании на конечном отрезке (a, b) с «хорошей функцией» определено равенством (ПВ.1.13),

$$\int_a^b \frac{f(x)}{x - x_0 - i\varepsilon} dx = PP \int_a^b \frac{f(x)}{x - x_0} dx + i \cdot \pi \cdot \int_a^b f(x) \cdot \delta(x - x_0) dx, \quad (\text{ПВ.1.13})$$

где $a \leq x_0 \leq b$, а затем, убедившись, что это равенство справедливо на отрезке любой величины, раздвинем этот отрезок на полуось $(-\infty, 0)$.

Получим равенство (ПВ.1.13), выполнив интегрирование в комплексной плоскости по замкнутым контурам с подынтегральной функцией $\frac{f(z)}{z - x_0}$. Функция $f(z)$ при этом должна быть аналитической в узкой полосе комплексной плоскости по обе стороны от вещественной оси x . Рассмотрим два контурных интеграла в комплексной плоскости:

$$I = \oint_C dz \frac{f(z)}{z - x_0}, \quad I' = \oint_{C'} dz \frac{f(z)}{z - x_0}. \quad (\text{ПВ.1.14,15})$$

Эти контуры представлены на рисунках ПВ.1.1 и ПВ.1.2.

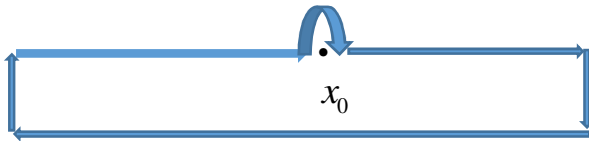


Рис. ПВ.1.1. Контур C .

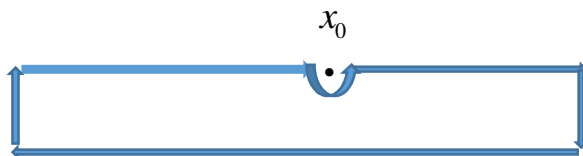


Рис. ПВ.1.2. Контур C' .

Движение по контурам C и C' выполняется здесь по часовой стрелке в следующей последовательности прохождения фрагментов траектории: (1) от точки $(a, 0)$ на вещественной оси x вправо до точки $(x_0 - \varepsilon, 0)$; (2) по полуокружности бесконечно малого радиуса ε до точки $(x_0 + \varepsilon, 0)$; (3) по вещественной оси от точки $(x_0 + \varepsilon, 0)$ до точки $(b, 0)$; (4) «вертикально вниз» вдоль оси y до точки $(b, -\varepsilon')$; (5) влево, параллельно оси x до точки $(a, -\varepsilon')$; (6) «вертикально вверх» вдоль оси y до точки $(a, 0)$.

В силу теоремы Коши, интеграл I' равен нулю, ибо точка x_0 лежит вне контура C' , и функция $\frac{f(z)}{z - x_0}$ — аналитическая во всех точках внутри контура C' ; а интеграл I равен

$-2 \cdot \pi \cdot i \cdot f(x_0)$, ибо точка x_0 лежит внутри контура C . Знак «минус» возникает здесь из-за направления обхода.

Распишем интегралы I и I' как суммы интегралов по перечисленным фрагментам траектории, используя теорему Коши [8]:

$$I = \oint_C dz \frac{f(z)}{z-x_0} = \underbrace{\int_a^{x_0-\varepsilon} dx \frac{f(x)}{x-x_0}}_{T_1} + \underbrace{\int_\varepsilon dz \frac{f(z)}{z-x_0}}_{T_2} + \underbrace{\int_{x_0+\varepsilon}^b dx \frac{f(x)}{x-x_0}}_{T_3} + \underbrace{\int_0^{-\varepsilon'} dy \frac{f(b+i \cdot y)}{b+i \cdot y-x_0}}_{T_4} + \underbrace{\int_b^a dx \frac{f(x-i \cdot \varepsilon')}{x-i \cdot \varepsilon'-x_0}}_{T_5} + \underbrace{\int_{-\varepsilon'}^0 dy \frac{f(a+i \cdot y)}{a+i \cdot y-x_0}}_{T_6} = -2 \cdot \pi \cdot i \cdot f(x_0). \quad (\text{П V.1.16})$$

$$I' = \oint_{C'} dz \frac{f(z)}{z-x_0} = \underbrace{\int_a^{x_0-\varepsilon} dx \frac{f(x)}{x-x_0}}_{T'_1} + \underbrace{\int_\varepsilon dz \frac{f(z)}{z-x_0}}_{T'_2} + \underbrace{\int_{x_0+\varepsilon}^b dx \frac{f(x)}{x-x_0}}_{T'_3} + \underbrace{\int_0^{-\varepsilon'} dy \frac{f(b+i \cdot y)}{b+i \cdot y-x_0}}_{T'_4} + \underbrace{\int_b^a dx \frac{f(x-i \cdot \varepsilon')}{x-i \cdot \varepsilon'-x_0}}_{T'_5} + \underbrace{\int_{-\varepsilon'}^0 dy \frac{f(a+i \cdot y)}{a+i \cdot y-x_0}}_{T'_6} = 0. \quad (\text{П V.1.17})$$

Интегралы T_2 и T'_2 могут быть явно вычислены. Рассмотрим T_2 . Определим переменную ξ , центрированную в точке с координатой $(x_0, 0)$: $\xi = z - x_0 = \varepsilon \cdot e^{i\theta}$; $dz = d\xi$.

$$T_2 = i \cdot \int_\pi^0 d\theta \frac{\varepsilon \cdot e^{i\theta}}{\varepsilon \cdot e^{i\theta}} \cdot f(x_0) = -i \cdot \pi \cdot f(x_0). \quad (\text{П V.1.18})$$

Аналогично

$$T'_2 = i \cdot \int_\pi^{2\pi} d\theta \frac{\varepsilon \cdot e^{i\theta}}{\varepsilon \cdot e^{i\theta}} \cdot f(x_0) = i \cdot \pi \cdot f(x_0). \quad (\text{П V.1.19})$$

Рассмотрим теперь процессы $\varepsilon \rightarrow 0$, $\varepsilon' \rightarrow 0$. В этом пределе получим $T_4 = T_6 = T'_4 = T'_6 = 0$.

Сравнивая суммы $T'_1 + T'_3$ и $T_1 + T_3$ с $PP \int_a^b \frac{f(x)}{x-x_0} dx$, видим, что

$$T_1 + T_3 = T'_1 + T'_3 = PP \int_a^b dx \frac{f(x)}{x-x_0}. \quad (\text{П V.1.20})$$

В интегралах T_5 и T'_5 при $\varepsilon' \rightarrow 0$ выполнено равенство $f(x-i \cdot \varepsilon') = f(x)$.

Сложим интегралы I и I' . Будем рассматривать их сумму при $\varepsilon \rightarrow 0$, $\varepsilon' \rightarrow 0$.

$$I + I' = 2 \cdot PP \int_a^b dx \frac{f(x)}{x-x_0} - 2 \cdot \int_a^b dx \frac{f(x)}{x-x_0-i \cdot \varepsilon'} - i \cdot \pi \cdot f(x_0) + i \cdot \pi \cdot f(x_0) = -2 \cdot \pi \cdot i \cdot f(x_0). \quad (\text{П V.1.21})$$

Правую часть равенства (П V.1.21) перепишем:

$$2 \cdot \pi \cdot i \cdot f(x_0) = 2 \cdot \pi \cdot i \cdot \int_a^b dx f(x) \cdot \delta(x-x_0). \quad (\text{П V.1.22})$$

Поделив равенство (П V.1.21) на два, получим

$$\int_a^b dx \frac{f(x)}{x-x_0-i \cdot \varepsilon'} = PP \int_a^b dx \frac{f(x)}{x-x_0} + \pi \cdot i \cdot \int_a^b dx f(x) \cdot \delta(x-x_0). \quad (\text{П V.1.23})$$

Таким образом, мы доказали справедливость равенства (ПВ.1.13). А теперь, убедившись в его «справедливости» на любом отрезке (a, b) , раздвинем его на полуось $(-\infty, 0)$. Будем трактовать и использовать равенство (ПВ.1.23) как равенство для распределений:

$$\frac{1}{x-x_0-i\cdot\varepsilon'} = PP \frac{1}{x-x_0} + i\cdot\pi\cdot\delta(x-x_0). \quad (\text{ПВ.1.24})$$

Умножив обе части равенства (ПВ.1.24) на $(-i)$, увидим, что левая часть полученного равенства совпадает с правой частью равенства (ПВ.1.11), а его правая часть совпадает с правой частью равенства (ПВ.1.8). Таким образом, мы доказали возможность использования распределения (ПВ.1.11) для представления интеграла $\int_{-\infty}^0 \exp[i\cdot t\cdot(\omega-a)] dt$. Взяв

комплексно сопряжённое от (ПВ.1.24), получим

$$\frac{1}{x-x_0+i\varepsilon'} = PP \frac{1}{x-x_0} - i\cdot\pi\cdot\delta(x-x_0). \quad (\text{ПВ.1.25})$$

Умножив это равенство на i , увидим, что его левая часть совпадает с правой частью равенства (ПВ.1.12), а правая часть совпадает с правой частью равенства (ПВ.1.10). Таким образом, мы доказали возможность использования распределения (ПВ.1.12) для представления интеграла $\int_0^{+\infty} \exp[i\cdot t\cdot(\omega-a)] dt$. Доказав справедливость равенств (ПВ.1.8) и (ПВ.1.10), получим равенство (ПВ.1.5) как разность этих равенств.

V.4. Приведение выражения пропагатора к форме, удобной для аппроксимации

Имея в виду цели, сформулированные в завершении предыдущего раздела, представим преобразование выражения (V.31) фурье-образа пропагатора к форме, предложенной Э. Далгаардом [9], на основе которой построены аппроксимации полюсов и вычетов пропагаторов. Это преобразование выполнено при введении между операторами, входящими в выражение (V.31), оператора \hat{I}' , который не меняет величину бинарного произведения между «перемножаемыми» операторами. Приступим к построению оператора \hat{I}' для поляризационного пропагатора.

Сформировав в выбранном базисе МСО пространство $\mathcal{H}(N)$, растягиваемое всеми ДС порядка N , которые можно составить из M базисных МСО, выберем в этом пространстве базис ортонормированных функций как объединение вектора $|0\rangle$ и системы ортонормированных векторов $\{|\Lambda_\nu\rangle\}$. Определим для этих векторов состояний набор операторов $\{\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\}$ и набор эрмитово-сопряжённых им операторов $\{\hat{Q}_{\Lambda_\nu}\}$, которые удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger |0\rangle = |\Lambda_\nu\rangle, \langle \Lambda_\nu | 0\rangle = 0. \quad (\text{V.42})$$

Первому требованию в (V.42) удовлетворяют операторы

$$\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger = |\Lambda_\nu\rangle \cdot \langle 0|. \quad (\text{V.43})$$

А второе требование обеспечивается при выполнении операторами \hat{Q}_{Λ_ν} , эрмитово-сопряжёнными операторам $\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger$ (V.43), условия

$$\hat{Q}_{\Lambda_\nu} |0\rangle = 0, \quad (\text{V.44})$$

которое в рассматриваемом формализме называют «условием убийцы». При выполнении условия (V.44) набор операторов $\{\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\}$ становится ортонормированным относительно введённого в операторном пространстве \mathfrak{S} бинарного произведения операторов (IV.171), определённого для вектора $|0\rangle$. Мы будем строить набор операторов $\{\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\}$ в \mathfrak{S} , удовлетворяющих требованиям (V.43) и (V.44), чтобы построить на их основе оператор \hat{I}' .

V.19. Вставив в выражении бинарного произведения $(\hat{A}|\hat{B})$ между операторами \hat{A} и \hat{B} единичный проектор $|0\rangle\langle 0| + \sum_\nu |\Lambda_\nu\rangle\langle \Lambda_\nu|$, сформировав бинарные произведения операторов \hat{A} и \hat{B} с операторами $\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger$ и \hat{Q}_{Λ_ν} и используя условие (V.44), получим

$$\begin{aligned} (\hat{A}|\hat{B}) &= \sum_\nu \left[(\hat{A}|\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger) \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger|\hat{B}) - (\hat{A}|\hat{Q}_{\Lambda_\nu}) \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}|\hat{B}) \right] = \\ &= (\hat{A}|\sum_\nu [|\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger| - |\hat{Q}_{\Lambda_\nu}\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}|)]|\hat{B}). \end{aligned} \quad (\text{V.45})$$

Мы видим, что введение оператора

$$\hat{I}' = \sum_\nu [|\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger| - |\hat{Q}_{\Lambda_\nu}\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_\nu}|)] \quad (\text{V.46})$$

в бинарное произведение между «перемножаемыми» операторами не изменяет величину этого произведения. Этот приём мы будем ниже использовать.

Покажем, что \hat{I}' — не единичный оператор.

$$\text{V.20. } (\hat{I}'\hat{B} - \hat{B})|0\rangle = -\langle 0|\hat{B}|0\rangle \cdot |0\rangle. \quad (\text{V.47})$$

То, что изменение оператора \hat{B} действием на него оператора \hat{I}' не влияет на величину бинарного произведения \hat{B} с любым оператором, не должно удивлять: ведь оператор \hat{B} преобразуется действием \hat{I}' в оператор $\hat{B} + \beta \cdot \hat{I}$, где β — число, а \hat{I} — единичный оператор, бинарное произведение которого с любым оператором равно нулю.

Выполним аналогичные построения для *электронного* пропагатора. Как видно из (V.38), фурье-образ электронного пропагатора имеет полюса при значениях энергии, равных энергиям переходов из исходного состояния молекулы в состояния аниона $\{|K_\nu^{(-)}\rangle\}$ и катиона $\{|\Lambda_\nu^{(+)}\rangle\}$. Там же находятся и полюса пропагатора (V.15).

Введём операторы преобразования вектора $|0\rangle$ в *ортонормированные векторы состояний аниона и катиона*. Не будем требовать, как и для поляризационного пропагатора, чтобы эти векторы были собственными векторами гамильтониана. Запишем уравнения, определяющие оператор $\hat{Q}_{K_\nu^{(-)}}^\dagger$ и сопряжённый ему $\hat{Q}_{K_\nu^{(-)}}$:

$$\hat{Q}_{K_\nu^{(-)}}^\dagger |0\rangle = |K_\nu^{(-)}\rangle, \quad \hat{Q}_{K_\nu^{(-)}} |0\rangle = 0. \quad (\text{V.48})$$

V.21. Второе уравнение (V.48), как и для поляризационного пропагатора, объясняется видом решения первого уравнения

$$\hat{Q}_{K_\nu^{(-)}}^\dagger = |K_\nu^{(-)}\rangle \cdot \langle 0|. \quad (\text{V.49})$$

Запишем аналогичные уравнения для операторов $\hat{Q}_{\Lambda_\nu^{(+)}}$ и $\hat{Q}_{\Lambda_\nu^{(+)}}^\dagger$:

$$\hat{Q}_{\Lambda_\nu^{(+)}} |0\rangle = |\Lambda_\nu^{(+)}\rangle, \quad \hat{Q}_{\Lambda_\nu^{(+)}}^\dagger |0\rangle = 0. \quad (\text{V.50})$$

V.22. Как и в V.21, второе уравнение (V.50) следует из вида решения первого уравнения:

$$\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}} = |\Lambda_v^{(+)}\rangle \cdot \langle 0|. \quad (\text{V.51})$$

Пусть оператор \hat{A} уменьшает, а оператор \hat{B} увеличивает число частиц в системе на 1. Записав выражение (V.41) бинарного произведения для операторов \hat{A}^\dagger и \hat{B} , вставим в нём единичный проектор между операторами \hat{A} и \hat{B} . В отличие от задачи V.18, этот проектор имеет разную структуру для произведений $\hat{A} \cdot \hat{B}$ и $\hat{B} \cdot \hat{A}$. В первом случае это — единичный проектор $\hat{I}^{(-)} = \sum_v |K_v^{(-)}\rangle \cdot \langle K_v^{(-)}|$ в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$, а во втором — единичный проектор $\hat{I}^{(+)} = \sum_v |\Lambda_v^{(+)}\rangle \cdot \langle \Lambda_v^{(+)}|$ в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$. Разумеется, мы предполагаем, что системы векторов $\{|K_v^{(-)}\rangle\}$ и $\{|\Lambda_v^{(+)}\rangle\}$ полны в своих пространствах.

V.23. Выполнив указанную операцию в выражении (V.41) бинарного произведения $(\hat{A}^\dagger | \hat{B})$, получим

$$\begin{aligned} (\hat{A}^\dagger | \hat{B}) &= \sum_v (\hat{A}^\dagger | \hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger) \cdot (\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger | B) + \sum_\mu (\hat{A}^\dagger | \hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger) \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger | \hat{B}) = \\ &= (\hat{A}^\dagger | \left[\sum_v |\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger | + \sum_\mu |\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger | \right] | \hat{B}). \end{aligned} \quad (\text{V.52})$$

Из (V.52) следует, что для электронного пропагатора введение оператора

$$\hat{I}' = \sum_v |\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger | + \sum_\mu |\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger\rangle \cdot (\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger | \quad (\text{V.53})$$

в бинарное произведение между «перемножаемыми» операторами не изменяет величину этого произведения. Замечание об отличии оператора \hat{I}' от единичного оператора \hat{I} , высказанное выше для ПП, справедливо и здесь.

Рассмотрим теперь методы построения и структуру систем операторов

$\{\{\hat{Q}_{\Lambda_v}^\dagger\} \cup \{\hat{Q}_{\Lambda_v}\}\}$ для ПП и $\{\{\hat{Q}_{K_v^{(-)}}^\dagger\} \cup \{\hat{Q}_{K_v^{(-)}}\} \cup \{\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}^\dagger\} \cup \{\hat{Q}_{\Lambda_v^{(+)}}\}\}$ для электронного

пропагатора. Конкретика выбора вида этих операторов и построений их систем зависит здесь от того, на каком модельном пространстве мы формируем ВФ нулевого приближения для исходного состояния и как в соответствии с этим выбором конструируем для неё приближения более высокого уровня.

Как и при представленном выше рассмотрении других квантово-химических методов, начнём формировать аппарат аппроксимации базовых выражений поляризационного и электронного пропагаторов и соответствующих им ПСЗ в рамках SR-стратегии, в которой этот аппарат строится с использованием одномерного модельного пространства, которое растягивается лучшей по энергии однодетерминантной ВФ $|\Phi_0\rangle$. То есть, стартуем с хартри-фоковского приближения. Выполним, как и раньше, запланированные построения сначала для поляризационного, затем для электронного пропагатора. Для определения структуры введённых выше операторов и их систем нам пока не потребуется, чтобы $|\Phi_0\rangle$ был именно хартри-фоковским ДС. Достаточно пока потребовать лишь ортономированности базисных МСО.

Первым этапом в наших построениях для ПП будет формирование базисного набора $S(N)$ векторов состояний в $\mathcal{H}(N)$, исходя из $|\Phi_0\rangle$. Для этой цели введём уже знакомую нам систему операторов $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$, элементы которой определены как произведения одинако-

вых по количеству операторов рождения \hat{a}_p^\dagger виртуальных и уничтожения \hat{a}_h занятых в $|\Phi_0\rangle$ МСО:

$$\hat{q}_\mu^\dagger = \hat{a}_p^\dagger \dots \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{h'} \dots \hat{a}_h, \quad |\Phi_\mu\rangle = \hat{q}_\mu^\dagger |\Phi_0\rangle. \quad (\text{V.54})$$

Сформируем $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$ так, чтобы в неё входили *все* операторы, которые можно построить в выбранном базисе МСО. Отметим, что для операторов \hat{q}_μ при их действии на $|\Phi_0\rangle$ выполнено «условие убийцы»: $\hat{q}_\mu |\Phi_0\rangle = 0$.

V.24. Базисную систему $S_0(N)$ векторов состояний в $\mathcal{H}(N)$ можно построить как $\{|\Phi_0\rangle \cup \{|\Phi_\mu\rangle\}\}$.

Этот способ построения базисного набора традиционен. А теперь, отправляясь от него, выполним аналогичные построения, стартуя от произвольного вектора $|0\rangle$ в $\mathcal{H}(N)$, и установим следующее важное свойство полученной системы векторов.

V.25. Система векторов

$$S(N) = \{|0\rangle \cup \{\hat{q}_\mu^\dagger |0\rangle\}\} \quad (\text{V.55})$$

(при условии, что $\langle \Phi_0 | 0 \rangle \neq 0$) также образует базис в $\mathcal{H}(N)$.

Вернёмся к задаче построения базисной системы $S(N) = \{|0\rangle \cup \{|\Lambda_\nu\rangle\}\}$, составленной из ортонормированных векторов состояний, о которой шла речь в начале раздела. Мы, разумеется, могли бы сформировать её, стартуя от вектора $|0\rangle$ и, используя результат **V.25**, ортонормировать описанную в ней систему векторов. Тогда оператор $\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger$ можно будет представить как линейную комбинацию операторов \hat{q}_μ^\dagger . Но при таком способе получения $\{|\Lambda_\nu\rangle\}$ условие (V.44), вообще говоря, не будет выполнено. Как было показано выше, оно используется для построения оператора \hat{I}' (V.46), введение которого в бинарное произведение между «перемножаемыми» операторами не изменяет величину этого бинарного произведения. Вывод «рабочих» выражений поляризованного и электронного пропагаторов в супероператорном формализме будет выполнен с помощью оператора \hat{I}' . Поэтому мы потребуем выполнения условия (V.44) при определении структуры операторов $\{\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger\}$. Для выполнения этого условия нужно будет ввести «дополнительные степени свободы».

Рассмотрим процедуру построения оператора \hat{Q}_Λ^\dagger , удовлетворяющего уравнениям (V.42) и (V.44), по заданным векторам $|0\rangle$ и $|\Lambda\rangle$ (уберём пока нижний индекс в обозначении $|\Lambda_\nu\rangle$) с помощью системы операторов $\{\{\hat{q}_\mu^\dagger\} \cup \{\hat{q}_\mu\}\}$. На языке векторов состояний, мы хотим выполнить разложение вектора $|\Lambda\rangle$ по системе векторов

$$\{|0\rangle \cup \{\hat{q}_\mu^\dagger |0\rangle\} \cup \{\hat{q}_\mu |0\rangle\}\},$$

$$|\Lambda\rangle = \sum_{\mu=1}^{\kappa} (\hat{q}_\mu^\dagger \cdot Z_\mu + \hat{q}_\mu \cdot Y_\mu) |0\rangle + C_0 |0\rangle, \quad (\text{V.56})$$

которая полна, но линейно зависима.

V.26. Единственность разложения (V.56) будет обеспечена $2 \cdot \kappa + 1$ независимыми условиями, наложенными на $2 \cdot \kappa + 1$ коэффициентов в правой части (V.56). Первое условие —

ортогональность векторов $|\Lambda\rangle$ и $|0\rangle$. Введя его, мы перепишем (V.56) как разложение $|\Lambda\rangle$ по системе κ векторов состояния $\{q_\mu^\dagger|0\rangle\}$, определив выражением (V.57) систему операторов $\{q_\mu^\dagger\}$ и систему эрмитово-сопряжённых им операторов $\{q_\mu\}$:

$$q_\mu^\dagger|0\rangle = (\hat{q}_\mu^\dagger - \langle 0|\hat{q}_\mu^\dagger|0\rangle)|0\rangle. \quad (\text{V.57})$$

Векторы $\{q_\mu^\dagger|0\rangle\}$ ортогональны вектору $|0\rangle$.

Переопределим базисную систему (V.55) с учётом преобразования (V.57):

$$S'(N) = \{|0\rangle \cup \{q_\mu^\dagger|0\rangle\}. \quad (\text{V.58})$$

В разложении известного вектора $|\Lambda\rangle$ по набору векторов $S'(N)$ нам известны κ вообще говоря отличных от нуля коэффициентов при векторах $q_\mu^\dagger|0\rangle$. Умножив скалярно равенство (V.56) на каждый из векторов $q_\mu^\dagger|0\rangle$, мы получим систему κ линейных неоднородных уравнений, в левой части каждого из которых представлен соответствующий коэффициент разложения $|\Lambda\rangle$ по $\{q_\mu^\dagger|0\rangle\}$.

И последние κ из общего набора $2 \cdot \kappa + 1$ условий отражают требование (V.44): оно реализуется как требование равенства нулю всех коэффициентов разложения нулевого вектора $\hat{Q}_\Lambda|0\rangle$ по набору κ векторов состояния $\{q_\mu^\dagger|0\rangle\}$. (Равенство нулю коэффициента при векторе $|0\rangle$ в этом разложении объясняется тем, что матричный элемент $\langle 0|\hat{Q}_\Lambda|0\rangle$ равен нулю из-за того, что $\langle \Lambda|0\rangle = 0$.)

V.27. Решив эту систему уравнений, получим следующие выражения для вектор-столбцов \vec{Z} и \vec{Y} из (V.56):

$$\vec{Z} = \langle [q, q^\dagger] \rangle^{-1} \cdot \langle 0|\vec{q}|\Lambda\rangle^T, \quad \vec{Y} = \langle [q^\dagger, q] \rangle^{-1} \cdot \langle 0|\vec{q}^\dagger|\Lambda\rangle^T. \quad (\text{V.59})$$

Здесь $\langle [q, q^\dagger] \rangle$ — матрица:

$$\langle [q, q^\dagger] \rangle_{\mu\nu} = \langle 0|[q_\mu, q_\nu^\dagger]|0\rangle. \quad (\text{V.60})$$

Аналогично определяется матрица $\langle [q^\dagger, q] \rangle$. Вектор-строки \vec{q} и \vec{q}^\dagger составлены из операторов q_μ и q_ν^\dagger , соответственно.

Вопрос о том, когда матрицы $\langle [q, q^\dagger] \rangle$ и $\langle [q^\dagger, q] \rangle$ невырождены, обсудим при рассмотрении конкретных аппроксимаций выражения III.

Проведём теперь соответствующие построения для *электронного пропагатора* (ЭП).

Здесь нам потребуется построить базисные наборы векторов состояний в пространствах $\mathcal{H}(N+1)$ и $\mathcal{H}(N-1)$. Составим для этого в пространстве операторов \mathfrak{S} два набора операторов, $\{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}$ и $\{\hat{\alpha}_\mu\}$:

$$\{\hat{\alpha}_\mu\} = \{\hat{a}_i; \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{p'}^\dagger \hat{a}_i; \dots; \hat{a}_{p_{M-N}}^\dagger \dots \hat{a}_{p_{M-2N+2}}^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2 \dots \hat{a}_N\} \quad (\text{V.61})$$

и

$$\{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\} = \{\hat{a}_p^\dagger; \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{p'}^\dagger \hat{a}_i; \dots; \hat{a}_{p_{M-N}}^\dagger \dots \hat{a}_{p_{M-2N}}^\dagger \hat{a}_1 \hat{a}_2 \dots \hat{a}_N\}. \quad (\text{V.62})$$

V.28. Системы векторов состояний

$$S(N-1) = \{\hat{\alpha}_\mu | 0\rangle\} \quad (\text{V.63})$$

и

$$S(N+1) = \{\hat{\beta}_\gamma^\dagger | 0\rangle\} \quad (\text{V.64})$$

базисные в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, если $\langle \Phi_0 | 0\rangle \neq 0$.

Рассмотрим теперь структуру векторов $|\Lambda_\nu^{(+)}\rangle$ в $\mathcal{H}(N-1)$. Не будем пока, как и для ПП, писать нижний индекс при таком векторе. Вектор $|\Lambda^{(+)}\rangle$ будет записан тогда как

$$|\Lambda^{(+)}\rangle = \sum_\mu \hat{\alpha}_\mu | 0\rangle \cdot Z_\mu + \sum_\gamma \hat{\beta}_\gamma | 0\rangle \cdot Y_\gamma = \hat{Q}_{\Lambda^{(+)}} | 0\rangle. \quad (\text{V.65})$$

Составим систему уравнений для определения векторов-столбцов \vec{Z} и \vec{Y} в (V.65). Первую их подсистему получим, скалярно умножая вектор $|\Lambda^{(+)}\rangle$ на базисные векторы $\hat{\alpha}_\mu | 0\rangle$ системы (V.63). Коль скоро вектор $|\Lambda^{(+)}\rangle$ задан, величины $\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^\dagger | \Lambda^{(+)}\rangle$ нам известны.

Вектор $\hat{Q}_{\Lambda^{(+)}}^\dagger | 0\rangle$ лежит в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$. Вторую подсистему уравнений получим, скалярно умножая этот вектор, равный нулю, на базисные векторы $\hat{\beta}_\gamma^\dagger | 0\rangle$ системы (V.64).

V.29. Решения этой системы уравнений имеют следующий вид

$$\vec{Z} = \left\langle [\hat{\alpha}^\dagger, \hat{\alpha}]_+ \right\rangle^{-1} \cdot \langle 0 | \hat{\alpha}^\dagger | \Lambda^{(+)}\rangle^T, \quad \vec{Y} = \left\langle [\hat{\beta}^\dagger, \hat{\beta}]_+ \right\rangle^{-1} \cdot \langle 0 | \hat{\beta}^\dagger | \Lambda^{(+)}\rangle^T. \quad (\text{V.66})$$

Вектор состояния аниона, $|K^{(-)}\rangle$, запишем как

$$|K^{(-)}\rangle = \sum_\mu \hat{\alpha}_\mu^\dagger | 0\rangle \cdot Y_\mu + \sum_\gamma \hat{\beta}_\gamma^\dagger | 0\rangle \cdot Z_\gamma = \hat{Q}_{K^{(-)}}^\dagger | 0\rangle. \quad (\text{V.67})$$

V.30. Составив систему уравнений, определяющих векторы \vec{Z} и \vec{Y} для вектора $|K^{(-)}\rangle$ в (V.67), и решив её по схеме, аналогичной той, которая была применена выше для $|\Lambda^{(+)}\rangle$, получим следующие выражения для решений этой системы уравнений

$$\vec{Z} = \left\langle [\hat{\beta}, \hat{\beta}^\dagger]_+ \right\rangle^{-1} \cdot \langle 0 | \hat{\beta} | K^{(-)}\rangle^T, \quad \vec{Y} = \left\langle [\hat{\alpha}, \hat{\alpha}^\dagger]_+ \right\rangle^{-1} \cdot \langle 0 | \hat{\alpha} | K^{(-)}\rangle^T. \quad (\text{V.68})$$

Получим теперь явные выражения для оператора \hat{I}' применительно к ПП и ЭП.

Выражение (V.46) можно переписать как

$$\hat{I}' = \left| \begin{array}{c} \vec{\hat{Q}}^\dagger, \vec{\hat{Q}} \end{array} \right| \cdot \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{array} \right\| \cdot \left(\begin{array}{c} \vec{\hat{Q}}^{\dagger T} \\ \vec{\hat{Q}}^T \end{array} \right), \quad (\text{V.69})$$

где вектор-строки $\vec{\hat{Q}}^\dagger$ и $\vec{\hat{Q}}$ составлены из операторов $\hat{Q}_{\Lambda_\nu}^\dagger$ и \hat{Q}_{Λ_ν} , соответственно.

Из (V.56), V.26 и (V.59) видим, что эти вектор-строки можно записать как

$$\vec{\hat{Q}}^\dagger = |\vec{q}^\dagger, \vec{q}\rangle \cdot \left\| \begin{array}{c} \mathbf{C} \\ \mathbf{D} \end{array} \right\|, \quad \vec{\hat{Q}} = |\vec{q}^\dagger, \vec{q}\rangle \cdot \left\| \begin{array}{c} \mathbf{D}^* \\ \mathbf{C}^* \end{array} \right\|, \quad \left(\vec{\hat{Q}}^\dagger, \vec{\hat{Q}} \right) = |\vec{q}^\dagger, \vec{q}\rangle \cdot \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{C} & \mathbf{D}^* \\ \mathbf{D} & \mathbf{C}^* \end{array} \right\|. \quad (\text{V.70})$$

Используя форму записи $\left(\vec{\hat{Q}}^\dagger, \vec{\hat{Q}} \right)$ из (V.70) в выражении (V.69), перепишем (V.69) как

$$\hat{I}' = \left| \bar{q}^\dagger, \bar{q} \right\rangle \cdot \mathbf{F} \cdot \left(\begin{array}{c} \bar{q}^{\dagger T} \\ \bar{q}^T \end{array} \right) \equiv \left| \bar{S} \right\rangle \cdot \mathbf{F} \cdot \left(\bar{S}^T \right) . \quad (\text{V.71})$$

Чтобы найти явный вид матрицы \mathbf{F} , умножим бинарно (V.71) слева на $\left(\bar{S}^T \right)$ и справа — на $\left| \bar{S} \right\rangle$.

V.31. С учётом свойства \hat{I}' и в предположении о невырожденности матрицы $\left(\bar{S}^T \mid \bar{S} \right)$ получим следующее выражение для матрицы \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = \left(\bar{S}^T \mid \bar{S} \right)^{-1} . \quad (\text{V.72})$$

Рассмотрим структуру \mathbf{F}^{-1} .

V.32. Из (V.71) и (V.72)

$$\left(\bar{S}^T \mid \bar{S} \right) = \left\| \begin{array}{cc} \left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q}^\dagger \right) & \left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q} \right) \\ \left(\bar{q}^T \mid \bar{q}^\dagger \right) & \left(\bar{q}^T \mid \bar{q} \right) \end{array} \right\| . \quad (\text{V.73})$$

Получим явные выражения для матричных элементов четырёх блоков матрицы (V.73).

$$\left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q} \right)_{\mu\nu} = \langle 0 \mid [q_\mu, q_\nu] \mid 0 \rangle = 0, \quad (\text{V.74})$$

$$\left(\bar{q}^T \mid \bar{q}^\dagger \right)_{\mu\nu} = \langle 0 \mid [\hat{q}_\mu^\dagger, \hat{q}_\nu^\dagger] \mid 0 \rangle = 0, \quad (\text{V.75})$$

$$\left(\bar{q}^T \mid \bar{q} \right)_{\mu\nu} = \langle 0 \mid [q_\mu^\dagger, q_\nu] \mid 0 \rangle = -\langle 0 \mid [\hat{q}_\nu, \hat{q}_\mu^\dagger] \mid 0 \rangle = -\left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q}^\dagger \right)_{\nu\mu} = -\left(\left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q}^\dagger \right) \right)_{\mu\nu}^T . \quad (\text{V.76})$$

V.33. Показать, что матрица $\left(\bar{q}^{\dagger T} \mid \bar{q}^\dagger \right)$ эрмитова.

Суммируя результаты анализа структуры матрицы (V.73), запишем её как

$$\left(\bar{S}^T \mid \bar{S} \right) = \left\| \begin{array}{cc} \langle [q, q^\dagger] \rangle & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\langle [q, q^\dagger] \rangle^T \end{array} \right\| , \quad (\text{V.77})$$

где для ненулевых матричных блоков использовано обозначение (V.60).

Выполним аналогичные построения для ЭП. Обозначим вектор-строку из операторов $\hat{Q}_{K^{(-)}}^\dagger$ как \bar{Q}_A^\dagger , а вектор-строку из операторов $\hat{Q}_{\Lambda^{(+)}}^\dagger$ — как \bar{Q}_I .

Тогда оператор \hat{I}' в соответствии с (V.53) можно записать как

$$\hat{I}' = \left| \bar{Q}_A^\dagger, \bar{Q}_I \right\rangle \cdot \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{array} \right\| \cdot \left(\begin{array}{c} \bar{Q}_A^{\dagger T} \\ \bar{Q}_I^T \end{array} \right) . \quad (\text{V.78})$$

Из (V.67) и (V.68) видим, что

$$\bar{Q}_A^\dagger = \left| \bar{\alpha}^\dagger, \bar{\beta}^\dagger \right\rangle \cdot \left\| \begin{array}{c} \mathbf{R} \\ \mathbf{T} \end{array} \right\| , \quad \bar{Q}_I = \left| \bar{\alpha}^\dagger, \bar{\beta}^\dagger \right\rangle \cdot \left\| \begin{array}{c} \mathbf{U} \\ \mathbf{V} \end{array} \right\| , \quad \left| \bar{Q}_A^\dagger, \bar{Q}_I \right\rangle = \left| \bar{\alpha}^\dagger, \bar{\beta}^\dagger \right\rangle \cdot \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{R} & \mathbf{U} \\ \mathbf{T} & \mathbf{V} \end{array} \right\| . \quad (\text{V.79})$$

V.34. Воспроизводя логику вывода явного вида оператора \hat{I}' для ПП, получим здесь следующее выражение этого оператора

$$I' = \left| \bar{\hat{\alpha}}^\dagger, \bar{\hat{\beta}}^\dagger \right\rangle \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \left(\begin{array}{c} \bar{\hat{\alpha}}^{\dagger T} \\ \bar{\hat{\beta}}^{\dagger T} \end{array} \middle| \bar{\hat{\Delta}} \right) \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \left(\bar{\hat{\Delta}}^T \middle| \right), \quad (\text{V.80})$$

где

$$\mathbf{G} = \left(\begin{array}{c} \bar{\hat{\Delta}}^T \\ \bar{\hat{\Delta}} \end{array} \middle| \bar{\hat{\Delta}} \right). \quad (\text{V.81})$$

Рассмотрим структуру матрицы \mathbf{G} .

V.35. Ввиду того, что операторы $\hat{\alpha}_\mu$ и $\hat{\beta}_\gamma^\dagger$ содержат только коммутирующие операторы рождения дырок и частиц, получим

$$\left(\bar{\hat{\alpha}}^{\dagger T} \middle| \bar{\hat{\beta}}^\dagger \right)_{\mu\gamma} = \langle 0 | \left[\hat{\alpha}_\mu, \hat{\beta}_\gamma^\dagger \right]_+ | 0 \rangle = 0. \quad (\text{V.82})$$

Аналогично, операторы уничтожения частиц и дырок коммутируют, поэтому

$$\left(\bar{\hat{\beta}}^{\dagger T} \middle| \bar{\hat{\alpha}}^\dagger \right)_{\gamma\mu} = \langle 0 | \left[\hat{\beta}_\gamma, \hat{\alpha}_\mu^\dagger \right]_+ | 0 \rangle = 0. \quad (\text{V.83})$$

Суммируя, приходим к выводу, что матрицу \mathbf{G} можно записать как

$$\left(\begin{array}{c} \bar{\hat{\Delta}}^T \\ \bar{\hat{\Delta}} \end{array} \middle| \bar{\hat{\Delta}} \right) = \left\| \begin{array}{cc} \left(\bar{\hat{\alpha}}^{\dagger T} \middle| \bar{\hat{\alpha}}^\dagger \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \left(\bar{\hat{\beta}}^{\dagger T} \middle| \bar{\hat{\beta}}^\dagger \right) \end{array} \right\|. \quad (\text{V.84})$$

Подведём итоги. Мы получили для фурье-образов ПП и ЭП одинаковое по форме выражение (V.31). Оператор \hat{I}' , введение которого в бинарное произведение между «перемножаемыми» операторами не меняет величину этого произведения, имеет общий вид, который мы временно запишем как

$$\hat{I}' = \left| \bar{\vec{S}} \right\rangle \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \bar{\vec{S}} \right)^{-1} \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \right), \quad (\text{V.85})$$

для бинарных произведений операторов как сохраняющих, так и изменяющих на 1 число частиц в системе. Используем эту форму \hat{I}' для того, чтобы преобразовать выражение (V.31) к виду, удобному для его аппроксимации.

Введём \hat{I}' в (V.31) слева и справа от обратного супероператора:

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E &= \left(\hat{A}^\dagger \middle| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right)^{-1} \middle| \hat{B} \right) = \\ &= \left(\hat{A}^\dagger \middle| \bar{\vec{S}} \right) \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \bar{\vec{S}} \right)^{-1} \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right)^{-1} \middle| \bar{\vec{S}} \right) \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \bar{\vec{S}} \right)^{-1} \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| B \right). \end{aligned} \quad (\text{V.86})$$

V.36. Используя тождество

$$\left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \bar{\vec{S}} \right) = \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \middle| \bar{\vec{S}} \right) \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \bar{\vec{S}} \right)^{-1} \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right)^{-1} \middle| \bar{\vec{S}} \right), \quad (\text{V.87})$$

получим из (V.86) следующее выражение фурье-образа пропагатора

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E = \left(\hat{A}^\dagger \middle| \bar{\vec{S}} \right) \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \middle| \bar{\vec{S}} \right)^{-1} \cdot \left(\bar{\vec{S}}^T \middle| \hat{B} \right). \quad (\text{V.88})$$

На основе полученного выражения построены известные методы аппроксимации полюсов и вычетов пропагаторов, связанные с выбором формы вектора исходного состояния $|0\rangle$ и подсистемы операторов возбуждения и девозбуждения $\{\hat{S}_\mu\}$.

Получим спектральное разложение фурье-образа пропагатора на основе (V.88). Из (V.88) следует (имея в виду явное выражение обратной матрицы через детерминант и алгебраические дополнения исходной матрицы), что фурье-образ пропагатора имеет полюса

при тех значениях E , при которых равен нулю $\det \left(\vec{S}^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \right| \vec{S} \right)$. При этом условии имеет нетривиальные решения система линейных однородных уравнений

$$\left(\vec{S}^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \right| \vec{S} \right) \cdot \mathbf{U}_{\bullet k} = \mathbf{0}, \quad (\text{V.89})$$

которую можно записать также в виде

$$\left(\vec{S}^T \left| \hat{H}^S \right| \vec{S} \right) \cdot \mathbf{U}_{\bullet k} = E_k \cdot \left(\vec{S}^T \left| \vec{S} \right. \right) \cdot \mathbf{U}_{\bullet k}. \quad (\text{V.90})$$

Обобщая эту запись на всю систему уравнений, запишем её как

$$\mathbf{H}^S \cdot \mathbf{U} = \left(\vec{S}^T \left| \vec{S} \right. \right) \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{E}. \quad (\text{V.91})$$

V.37. В предположении о невырожденности \mathbf{U} выразим \mathbf{H}^S как

$$\mathbf{H}^S = \left(\vec{S}^T \left| \vec{S} \right. \right) \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{U}^{-1} \quad (\text{V.92})$$

и $\left(\vec{S}^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \right| \vec{S} \right)^{-1}$ как

$$\left(\vec{S}^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S \right) \right| \vec{S} \right)^{-1} = \mathbf{U} \cdot (E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{E})^{-1} \cdot \mathbf{U}^{-1} \left(\vec{S}^T \left| \vec{S} \right. \right)^{-1}, \quad (\text{V.93})$$

и выражение (V.88) примет следующий вид

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{S} \right. \right) \cdot \mathbf{U} \cdot (E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{E})^{-1} \cdot \mathbf{U}^{-1} \cdot \left(\vec{S}^T \left| \vec{S} \right. \right)^{-1} \cdot \left(\vec{S}^T \left| \hat{B} \right. \right). \quad (\text{V.94})$$

Возвращаясь к задаче построения методов аппроксимации полюсов и вычетов пропагатора, отметим важность *согласованного* выбора уровня приближения для вектора $|0\rangle$ и подсистемы операторов возбуждения и девозбуждения $\{\hat{S}_\mu\}$.

V.5. Приложение V.2. Свойства бинарного произведения и матричных элементов супероператора

$$\begin{aligned} (\hat{A} \left| \hat{B} \right.) &= \langle 0 | (\hat{A}^\dagger \hat{B} - \hat{B} \hat{A}^\dagger) | 0 \rangle = -\langle 0 | (\hat{B} \hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger \hat{B}) | 0 \rangle = -(\hat{B}^\dagger \left| \hat{A}^\dagger \right.) = \\ &= \langle 0 | (\hat{B}^\dagger \hat{A} - \hat{A} \hat{B}^\dagger) | 0 \rangle^* = (\hat{B} \left| \hat{A} \right.)^*. \end{aligned} \quad (\text{PIV.2.1})$$

$$\begin{aligned} (\hat{A} \left| \hat{H}^S \right| \hat{B} \right.) &= \langle 0 | (\hat{A}^\dagger (\hat{H} \hat{B} - \hat{B} \hat{H}) - (\hat{H} \hat{B} - \hat{B} \hat{H}) \hat{A}^\dagger) | 0 \rangle = \\ &= \langle 0 | ((\hat{B}^\dagger \hat{H} - \hat{H} \hat{B}^\dagger) \hat{A} - \hat{A} (\hat{B}^\dagger \hat{H} - \hat{H} \hat{B}^\dagger)) | 0 \rangle^* = \langle 0 | (\hat{A} (\hat{H} \hat{B}^\dagger - \hat{B}^\dagger \hat{H}) - (\hat{H} \hat{B}^\dagger - \hat{B}^\dagger \hat{H}) \hat{A}) | 0 \rangle^* = \\ &= \langle 0 | [\hat{A}, [\hat{H}, \hat{B}^\dagger]] | 0 \rangle^* = (\hat{A}^\dagger \left| \hat{H}^S \right| \hat{B}^\dagger \right.)^* = \end{aligned} \quad (\text{PIV.2.2})$$

$$\begin{aligned} &= \langle 0 | ((\hat{B}^\dagger \hat{H} \hat{A} - \hat{B}^\dagger \hat{A} \hat{H}) - (\hat{H} \hat{A} \hat{B}^\dagger - \hat{A} \hat{H} \hat{B}^\dagger)) | 0 \rangle^* + \langle 0 | ((\hat{H} \hat{A} \hat{B}^\dagger - \hat{H} \hat{B}^\dagger \hat{A}) - (\hat{A} \hat{B}^\dagger \hat{H} - \hat{B}^\dagger \hat{A} \hat{H})) | 0 \rangle^* = \\ &= (\hat{B} \left| \hat{H}^S \right| \hat{A} \right.)^* + (\hat{H} \left| \hat{A}^S \right| \hat{B}^\dagger \right.)^*. \end{aligned} \quad (\text{PIV.2.3})$$

V.6. Аппроксимация полюсов и вычетов пропагаторов методами теории возмущений

В рамках TB критерием согласованности выбора двух указанных компонентов аппроксимации служит их формирование в одном и том же порядке TB . Оно выполнено на основе SR-стратегии в предположении о *невыврожденности* уровня энергии исходного состояния в рамках первого порядка TB (метод RPA) и в рамках второго порядка TB (метод $SOPPA$). Указанные методы описаны ниже, следуя их представлению в работе [10].

Построение аппроксимации пропагатора в n -ном порядке TB на основе (V.88) мы будем осуществлять, начав с аппроксимации в этом порядке каждого из сомножителей в (V.88). Построение аппроксимации вектора $|0\rangle$ мы выполним в рамках аппарата многочастичной TB , представленного в подразделе IV.1 спецкурса СКІ. Аппроксимация же трёх сомножителей в (V.88) в n -ном порядке TB приведёт к выделению в данном порядке подсистемы полюсов, называемых *главными* (*principal*). Ограничение этой подсистемой в существующих методах проводится в рамках первого порядка TB , а в рамках второго порядка получают более точные оценки полюсов и вычетов для той же их подсистемы. *Пропагатор*, имеющий только главную подсистему полюсов также называют *главным*.

Рассмотрим реализацию описанной схемы сначала для ПП. В качестве \hat{H}_0 выбран оператор Фока \hat{F} ; используемый базис МСО составлен из вещественных канонических хартри-фоковских МСО.

V.6.1. Полюса и вычеты поляризационного пропагатора (ПП) в нулевом порядке TB для невырожденного уровня энергии ($TBHU$) исходного состояния

Структура вектора $\vec{\hat{S}}$ операторов возбуждения и девозбуждения была определена выше, в разделе V.3, как раз для решения рассматриваемой задачи. Отметим, что всюду, где в (V.88) появляются операторы q_μ^\dagger и q_μ , они входят в выражения коммутаторов как их компоненты. Поэтому мы можем для упрощения расчётных формул снова «надеть на них шляпы» (см. V.26 и (V.57)), не опасаясь изменения из-за этого выражений, куда они входят. Будем размещать операторы \hat{q}_μ^\dagger и \hat{q}_μ в $\vec{\hat{S}}$ в порядке роста числа m операторов рождения и уничтожения в их составе. В соответствии с такой структуризацией вектора $\vec{\hat{S}}$ введём двухуровневые нижние индексы для этих операторов: будем обозначать их как $\hat{q}_{m_\mu}^\dagger$ и \hat{q}_{m_μ} . Операторы \hat{q}_{m_μ} в $\vec{\hat{S}}$ будут размещены сразу за операторами $\hat{q}_{m_\mu}^\dagger$.

Выражение (V.88) в нулевом порядке TB запишем как

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0)} &= \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}} \right. \right)^{(0)} \cdot \left(\left(\vec{\hat{S}}^T \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \right| \vec{\hat{S}} \right)^{-1} \right)^{(0)} \cdot \left(\vec{\hat{S}}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0)} \equiv \\ &\equiv \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}} \right. \right)^{(0)} \cdot (\mathbf{W}^{-1})^{(0)} \cdot \left(\vec{\hat{S}}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0)}. \end{aligned} \quad (V.95)$$

Вектор исходного состояния в нулевом порядке TB , $|0\rangle^{(0)}$, определён как фоковский ДС $|\Phi_0\rangle$, гамильтониан редуцируется к фокиану \hat{F} .

V.38. Для одночастичных операторов \hat{A} и \hat{B} , только для которых мы и будем рассматривать аппроксимации ПП, в вектор-строке $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}} \right. \right)^{(0)}$ и в векторе-столбце $\left(\vec{\hat{S}}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0)}$ от нуля отличны только бинарные произведения этих операторов с компонентами $\hat{q}_{2_\mu}^\dagger$ и \hat{q}_{2_μ} , равные матричным элементам этих операторов в заданном базисе МСО:

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu}^\dagger \right.\right)^{(0)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{a}_p^\dagger \cdot \hat{a}_h \right.\right)^{(0)} = \langle h | \hat{A} | p \rangle = A_{hp} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu} \right.\right)^{(0)}, \quad (\text{V.96})$$

$$\left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| \hat{B} \right.\right)^{(0)} = \left(\hat{a}_p^\dagger \cdot \hat{a}_h \left| \hat{B} \right.\right)^{(0)} = \langle p | \hat{B} | h \rangle = B_{ph} = - \left(\hat{q}_{2_\mu} \left| \hat{B} \right.\right)^{(0)}. \quad (\text{V.97})$$

Поэтому в матрице $(\mathbf{W}^{-1})^{(0)}$ можно ограничиться рассмотрением лишь левого верхнего диагонального блока $\left((\mathbf{W}^{-1})^{(0)}\right)_{22}$.

V.39. Матрица $\mathbf{W}^{(0)}$ диагональна. Её матричные элементы имеют следующий вид

$$\left(\mathbf{W}_{22}^{(0)}(E)\right)_{\mu\nu} = \left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{F}^S) \right| \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right) = \delta_{\mu\nu} \cdot \left[E - (\varepsilon_p - \varepsilon_h) \right]. \quad (\text{V.98})$$

На основании (IV.2.2) устанавливаем равенство

$$\left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{F}^S) \right| \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right) = \left(\hat{q}_{2_\mu} \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{F}^S) \right| \hat{q}_{2_\nu} \right). \quad (\text{V.99})$$

Суммируя, запишем аппроксимацию выражения ПП в нулевом порядке TB как

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}}_2 \right.\right)^{(0)} \cdot \left(\mathbf{W}_{22}^{-1}(E)\right)^{(0)} \cdot \left(\vec{\hat{S}}_2^T \left| \hat{B} \right.\right)^{(0)}. \quad (\text{V.100})$$

Как видим, аппроксимация выражения ПП в нулевом порядке TB порождает редукцию системы его полюсов к подсистеме, называемой *главными* полюсами. Эти полюса в нулевом порядке TB располагаются при значениях энергии, равных разностям энергий всех пар виртуальных и занятых МСО. Вычеты, соответствующие главным полюсам, в этом приближении равны произведениям матричных элементов операторов \hat{A} и \hat{B} между виртуальными и занятыми МСО.

V.6.2. Полюса и вычеты ПП в рамках первого порядка $TBNU$

В данном приближении нормированный вектор исходного состояния имеет вид

$$|0\rangle^{(0+1)} = C \cdot \left(|0\rangle^{(0)} + |0\rangle^{(1)} \right), \quad (\text{V.101})$$

где C — нормировочная постоянная, вектор $|0\rangle^{(1)}$, продукт действия волнового оператора в первом порядке TB , $\hat{\Omega}^{(1)}$, на вектор $|0\rangle^{(0)} = |\Phi_0\rangle$, представляет собой линейную комбинацию $|\Phi_0\rangle$ и ДС, получаемых двукратными замещениями в $|\Phi_0\rangle$ занятых МСО на виртуальные (см. подраздел IV.1 спецкурса СКД).

V.40. В данном приближении нормировочная постоянная C равна 1.

В соответствии с планом построения аппроксимации ПП в пределах первого порядка TB , очерченным выше, определим на первом этапе состав вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}} \right.\right)$, вектора-столбца $\left(\vec{\hat{S}}^T \left| \hat{B} \right.\right)$ и матрицы \mathbf{W} в этом приближении, затем получим в этом же порядке матрицу \mathbf{W}^{-1} и, перемножив три компонента выражения ПП, оставим в окончательном выражении только слагаемые выбранных порядков TB .

V.41. В рассматриваемом приближении в составе вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}} \right.\right)^{(0+1)}$, вектора-столбца $\left(\vec{\hat{S}}^T \left| \hat{B} \right.\right)^{(0+1)}$ отличны от нуля лишь сегменты, связанные с первыми тремя составными частями вектора $\vec{\hat{S}} : \vec{\hat{S}}_2, \vec{\hat{S}}_4, \vec{\hat{S}}_6$. При этом матричные элементы $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu}^\dagger \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu} \right.\right)$

имеют в своём составе компоненты, начиная с нулевого порядка TB , а матричные элементы $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{4,\mu}^\dagger)$, $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{4,\mu})$, $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^\dagger)$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu})$ — компоненты, начиная с первого порядка. Та же ситуация имеет место для сегментов $(\tilde{S}^T | \hat{B})^{(0+1)}$.

По этой причине в матрице \mathbf{W}^{-1} нам нужно знать вид лишь квадратного блока \mathbf{K}_{11} «в левом верхнем углу», который соответствует указанным трём составным частям вектора \tilde{S} . Записав рассматриваемую блочную структуризацию матрицы \mathbf{W} как

$$\mathbf{W} = \begin{vmatrix} \mathbf{J}_{11} & \mathbf{J}_{12} \\ \mathbf{J}_{21} & \mathbf{J}_{22} \end{vmatrix} \quad (\text{V.102})$$

и соответствующую структуризацию матрицы \mathbf{W}^{-1} как

$$\mathbf{W}^{-1} = \begin{vmatrix} \mathbf{K}_{11} & \mathbf{K}_{12} \\ \mathbf{K}_{21} & \mathbf{K}_{22} \end{vmatrix}, \quad (\text{V.103})$$

получим аппроксимацию искомого блока \mathbf{K}_{11} через блоки матрицы \mathbf{W} в пределах первого порядка TB . Для этой аппроксимации нам нужно воспользоваться тем обстоятельством, что в \mathbf{W} лишь диагональные блоки содержат матричные элементы нулевого порядка TB . (Ниже мы покажем, что внедиагональные блоки \mathbf{W} содержат матричные элементы первого и более высоких порядков TB .)

V.42. Записав равенство $\mathbf{W} \cdot \mathbf{W}^{-1} = \mathbf{I}$ как результат поблочного перемножения матриц (V.102) и (V.103) и используя затем матричное тождество

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1}, \quad (\text{V.104})$$

получим следующее выражение для блока \mathbf{K}_{11}

$$\mathbf{K}_{11} = (\mathbf{J}_{11} - \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{J}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{21})^{-1} = \mathbf{J}_{11}^{-1} + \mathbf{J}_{11}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{J}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{21} \cdot \mathbf{J}_{11}^{-1} + \dots \quad (\text{V.105})$$

В правой части (V.105) только первая матрица имеет матричные элементы, содержащие компоненты нулевого и первого порядка TB . Таким образом, в рассматриваемом приближении приемлема аппроксимация

$$\mathbf{K}_{11} = \mathbf{J}_{11}^{-1}. \quad (\text{V.106})$$

Выделим теперь в матрице \mathbf{J}_{11} квадратный блок $\mathbf{W}_{22}(E)$ «в её левом верхнем углу». Представим блочную структуру \mathbf{J}_{11} при таком делении как

$$\mathbf{J}_{11} = \begin{vmatrix} \mathbf{W}_{22}(E) & \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z}(E) \end{vmatrix} \quad (\text{V.107})$$

и соответствующую структуру \mathbf{K}_{11} как

$$\mathbf{K}_{11} = \begin{vmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{C} \\ \mathbf{D} & \mathbf{R} \end{vmatrix}. \quad (\text{V.108})$$

Выведем выражения для матричных блоков \mathbf{K}_{11} в пределах первого порядка TB , используя те же приёмы, что и в V.41.

$$\mathbf{V.43.} \quad \mathbf{Q} = \mathbf{W}_{22}^{-1}(E), \quad \mathbf{D} = \mathbf{Z}^{-1}(E) \cdot \mathbf{Y} \cdot \mathbf{W}_{22}^{-1}(E), \quad \mathbf{C} = \mathbf{W}_{22}^{-1}(E) \cdot \mathbf{X} \cdot \mathbf{Z}^{-1}(E),$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{Z}^{-1}(E). \quad (\text{V.109})$$

В матрицах \mathbf{J}_{11} и \mathbf{K}_{11} только в диагональных блоках матричные элементы имеют компоненты нулевого порядка TB . Это обстоятельство будет использовано при выводе

окончательной формулы, отображающей аппроксимацию ПП в пределах первого порядка TB ,

$$\left\langle\left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle\right\rangle_E^{(0+1)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}}_2; \vec{\hat{S}}_4, \vec{\hat{S}}_6 \right. \right)^{(0+1)} \cdot \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{Q} & \mathbf{C} \\ \mathbf{D} & \mathbf{R} \end{array} \right\| \cdot \left(\begin{array}{c} \left(\vec{\hat{S}}_2^T | B \right) \\ \left(\vec{\hat{S}}_4^T, \vec{\hat{S}}_6^T | B \right) \end{array} \right)^{(0+1)}. \quad (\text{V.110})$$

Перемножив блочно строку, матрицу и столбец в (V.110), учтя информацию о том, какой порядок TB имеют слагаемые в полученном выражении, и оставив в нём лишь ту его часть, которая имеет порядок TB не выше первого, получим рабочее выражение ПП в рассматриваемой аппроксимации

$$\left\langle\left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle\right\rangle_E^{(0+1)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}}_2 \right. \right)^{(0)} \cdot (\mathbf{W}_{22}^{-1}(E))^{(0+1)} \cdot \left(\vec{\hat{S}}_2^T | \hat{B} \right)^{(0)}. \quad (\text{V.111})$$

Как видим, переход от аппроксимации выражения ПП в нулевом порядке TB к его аппроксимации в пределах первого порядка TB не приводит к расширению подсистемы полюсов. При этом переходе происходит уточнение положения главных полюсов и соответствующих вычетов.

Метод расчёта спектральных характеристик молекулярных систем, основанный на аппроксимации (V.111) выражения ПП, называется приближением случайных фаз (random phase approximation (*RPA*)).

V.45. Учтя свойства бинарного произведения, матричных элементов супероператора и использовав оговоренную выше вещественность базисных МСО, выражение (V.111) можно переписать в виде

$$\left\langle\left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle\right\rangle_E^{(0+1)} = (\bar{\mathbf{A}}_2, -\bar{\mathbf{A}}_2) \cdot \begin{pmatrix} E \cdot \mathbf{1} - \mathbf{C} & -\mathbf{D} \\ -\mathbf{D} & -E \cdot \mathbf{1} - \mathbf{C} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{B}}_2^T \\ -\bar{\mathbf{B}}_2^T \end{pmatrix}, \quad (\text{V.112})$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{\mu\nu} &= \left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| \hat{H}^S \right| \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right) \equiv \mathbf{C}_{ai,bj} = \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{F}_N \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | \Phi_0 \rangle + \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{V}_N \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | \Phi_0 \rangle = \\ &= \delta_{ij} \cdot \delta_{ab} \cdot (\varepsilon_a - \varepsilon_i) + \langle a j | i b \rangle_A, \end{aligned} \quad (\text{V.113})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}_{\mu\nu} &= \left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| \hat{H}^S \right| \hat{q}_{2_\nu} \right) \equiv \mathbf{D}_{ai,bj} = \langle \Phi_0 | \left[\hat{q}_{2_\mu}, \left[\hat{V}_N, \hat{q}_{2_\nu} \right] \right] | \Phi_0 \rangle = \\ &= -\langle \Phi_0 | \left\{ \hat{q}_{2_\mu}^{\bullet\bullet} \left\{ \hat{q}_{2_\nu} \hat{V}_N \right\}^{\bullet\bullet} \right\} | \Phi_0 \rangle = -\langle ab | ij \rangle_A, \end{aligned} \quad (\text{V.114})$$

$$(\bar{\mathbf{A}}_2)_\mu = \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu}^\dagger \right. \right), (\bar{\mathbf{B}}_2)_\mu = \left(\hat{B}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\mu}^\dagger \right. \right). \quad (\text{V.115})$$

Полюса ПП в приближении *RPA* определяют при решении обобщённой ПСЗ (V.91)

$$\begin{pmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{D} \\ \mathbf{D} & \mathbf{C} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_\lambda \\ \mathbf{Y}_\lambda \end{pmatrix} = \omega_\lambda \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}_\lambda \\ \mathbf{Y}_\lambda \end{pmatrix}, \quad (\text{V.116})$$

которая совпадает с обобщённой ПСЗ приближения *TDHF* (см. подразделы IV.9, IV.11).

Поэтому материал Приложения IV.1 к главе IV связан с ПСЗ (V.116). Матрица $\mathbf{W}_{22}^{-1}(E)$ в (V.111) равна $-\mathbf{\Pi}(\omega)$, где $\mathbf{\Pi}(\omega)$ — матрица отклика (IV.168). Таким образом, приближение *RPA* легитимизирует приближение *TDHF*, определив уровень точности заданной в последнем формы аппроксимации ВФ.

V.46. Используя выражение (IV.167) для матрицы отклика, перепишем (V.111) в форме

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E^{(0+1)} &= \left((\hat{A}^\dagger | \vec{q}_2^\dagger), (\hat{A}^\dagger | \vec{q}_2) \right) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E \cdot \mathbf{1} - \boldsymbol{\omega} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & E \cdot \mathbf{1} + \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix}^{-1} \cdot \\ &\cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ -\mathbf{Y}^T & -\mathbf{X}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (\vec{q}_2^{\dagger T} | \hat{B}) \\ (\vec{q}_2^T | \hat{B}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{V.117})$$

Введём операторы возбуждения \hat{Q}_λ^\dagger и девозбуждения \hat{Q}_λ :

$$\hat{Q}_\lambda^\dagger = \vec{q}_2^\dagger \cdot \vec{\mathbf{X}}_\lambda + \vec{q}_2 \cdot \vec{\mathbf{Y}}_\lambda, \quad \hat{Q}_\lambda = \vec{q}_2^\dagger \cdot \vec{\mathbf{Y}}_\lambda^* + \vec{q}_2 \cdot \vec{\mathbf{X}}_\lambda^*. \quad (\text{V.118})$$

Тогда

$$\left((\hat{A}^\dagger | \vec{q}_2^\dagger), (\hat{A}^\dagger | \vec{q}_2) \right) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X} & \mathbf{Y}^* \\ \mathbf{Y} & \mathbf{X}^* \end{pmatrix} = \left((\hat{A}^\dagger | \vec{\mathbf{Q}}^\dagger), (\hat{A}^\dagger | \vec{\mathbf{Q}}) \right), \quad (\text{V.119})$$

где вектор $\vec{\mathbf{Q}}^\dagger$ состоит из операторов \hat{Q}_λ^\dagger , а вектор $\vec{\mathbf{Q}}$ — из операторов \hat{Q}_λ . Аналогично,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \mathbf{X}^\dagger & \mathbf{Y}^\dagger \\ -\mathbf{Y}^T & -\mathbf{X}^T \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (\vec{q}_2^{\dagger T} | \hat{B}) \\ (\vec{q}_2^T | \hat{B}) \end{pmatrix} &= \left[\left((\hat{B} | \vec{q}_2^\dagger)^*, (\hat{B} | \vec{q}_2)^* \right) \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{X}^* & -\mathbf{Y} \\ \mathbf{Y}^* & -\mathbf{X} \end{pmatrix} \right]^T = \\ &= \left[(\hat{B} | \vec{\mathbf{Q}}^\dagger)^*, -(\hat{B} | \vec{\mathbf{Q}})^* \right]^T = \begin{pmatrix} (\vec{\mathbf{Q}}^{\dagger T} | \hat{B}) \\ -(\vec{\mathbf{Q}}^T | \hat{B}) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (\text{V.120})$$

V.47. Подставив (V.119) и (V.120) в (V.117), получим

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E^{(0+1)} = \sum_\lambda \left(\frac{(\hat{A}^\dagger | \hat{Q}_\lambda^\dagger) \cdot (\hat{Q}_\lambda^\dagger | \hat{B})}{E - \omega_\lambda} - \frac{(\hat{A}^\dagger | \hat{Q}_\lambda) \cdot (\hat{Q}_\lambda | \hat{B})}{E + \omega_\lambda} \right). \quad (\text{V.121})$$

Сравнивая (V.121) со спектральным разложением ПП (V.35), видим, что собственные значения ω_λ обобщённой ПСЗ (V.116) аппроксимируют энергии переходов $E_\lambda - E_0$. Из (V.118) видим, что в ВФ возбуждённых электронных состояний, переходы в которые учитываются в рассматриваемом приближении, доминируют ДС, получаемые из хартри-фокковского ДС Φ_0 замещением в нём одной занятой МСО на виртуальную.

Сопоставим аппроксимации характеристик электронных переходов в рассматриваемом приближении с соответствующими характеристиками в вариационных методах.

Выражения матричных элементов (V.113) и (V.114) можно записать как

$$\mathbf{C}_{\mu\nu} = \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{H}_N \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{H} \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j | \Phi_0 \rangle - \delta_{ij} \cdot \delta_{ab} \cdot \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{V.122})$$

$$\mathbf{D}_{\mu\nu} = -\langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_b \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{V.123})$$

Матрица \mathbf{C} представляет собой матрицу гамильтониана метода *KV* для системы однократно замещённых (по отношению к Φ_0) ДС (минус энергия основного состояния) (этот метод называют методом *SECI*), а матрица \mathbf{D} отображает взаимодействие между Φ_0 и ДС, получаемыми из Φ_0 двукратными замещениями занятых МСО на виртуальные. Если в ПСЗ (V.116) приравнять нулю матричные элементы блока \mathbf{D} , рассматриваемая аппроксимация редуцируется к методу *SECI*. При этом матрица \mathbf{Y} будет равна нулю. Таким образом, приближение *RPA* можно рассматривать как способ улучшить приближение *SECI* путём час-

точного учёта вкладов в базисную систему ДС, получаемых из Φ_0 двукратными замещениями занятых в нём МСО на виртуальные.

Перейдём к построению аппроксимации выражения ПП в пределах второго порядка TB для невырожденного уровня.

V.6.3. Полюса и вычеты главного ПП в рамках второго порядка TB

Постановка задачи в этом разделе такая же, как в предыдущем, но усложнение задачи, связанное с учётом компонентов второго порядка TB , заставляет нас здесь изначально ограничить рассмотрение системы полюсов и вычетов только той их подсистемой, которая была выделена при аппроксимации ПП в нулевом и первом порядках TB (то есть, главными полюсами).

ВФ исходного состояния в рассматриваемом приближении задана в виде

$$|0\rangle^{(0+1+2)} = C \cdot (|0\rangle^{(0)} + |0\rangle^{(1)} + |0\rangle^{(2)}). \quad (\text{V.124})$$

В подразделе IV.1 спецкурса СКІ (задача IV.6) показано, что вектор $|0\rangle^{(2)}$ представляет собой линейную комбинацию ДС, получаемых из $|\Phi_0\rangle$ замещением одной, двух, трёх и четырёх занятых МСО на виртуальные.

V.48. Нормировочная постоянная C в (V.124) равна $(1 + {}^{(1)}\langle 0|0\rangle^{(1)})^{-\frac{1}{2}}$.

Следуя вышеочерченному плану, определим, в каких сегментах строки, матрицы и столбца выражения (V.88) содержатся слагаемые порядков 0, 1 и 2 TB для невырожденного уровня.

V.49. В векторе-строке $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}})$ и в векторе-столбце $(\vec{\hat{S}}^T | \hat{B})$ сегменты $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_2)$ и $(\vec{\hat{S}}_2^T | \hat{B})$ содержат в составе матричных элементов компоненты, начиная с нулевого порядка TB ; сегменты $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_4)$, $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_6)$ и $(\vec{\hat{S}}_4^T | \hat{B})$, $(\vec{\hat{S}}_6^T | \hat{B})$ — компоненты, начиная с первого порядка TB ; сегменты $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_8)$, $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_{10})$ и $(\vec{\hat{S}}_8^T | \hat{B})$, $(\vec{\hat{S}}_{10}^T | \hat{B})$ — компоненты, начиная со второго порядка TB . Остальные сегменты $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}})$ и $(\vec{\hat{S}}^T | \hat{B})$ содержат матричные элементы лишь третьего и более высоких порядков TB . Поэтому в матрице \mathbf{W}^{-1} мы ограничиваемся рассмотрением лишь квадратного блока \mathbf{K}_{11} , соответствующего сегментам $\vec{\hat{S}}_2 \div \vec{\hat{S}}_{10}$ вектора $\vec{\hat{S}}$.

Аппроксимируем блок \mathbf{K}_{11} матрицы \mathbf{W}^{-1} в рамках второго порядка TB как функцию блоков \mathbf{W} . Воспроизведя построения, аналогичные приведенным в задачах V.41 и V.42 предыдущего раздела (и повторяя введённые там обозначения), получаем формулу (V.105).

V.50. Теперь мы должны сохранить два слагаемых в правой части этой формулы:

$$\mathbf{K}_{11} = \mathbf{J}_{11}^{-1} + \mathbf{J}_{11}^{-1} \mathbf{J}_{12} \mathbf{J}_{22}^{-1} \mathbf{J}_{21} \mathbf{J}_{11}^{-1} \equiv {}^1\mathbf{K}_{11} + {}^2\mathbf{K}_{11}. \quad (\text{V.125})$$

Фурье-образ ПП в рассматриваемом приближении имеет вид

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E^{(0+1+2)} = (\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_{2\div 10}) \cdot {}^1\mathbf{K}_{11} \cdot (\vec{\hat{S}}_{2\div 10}^T | \hat{B}) + (\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}}_{2\div 10}) \cdot {}^2\mathbf{K}_{11} \cdot (\vec{\hat{S}}_{2\div 10}^T | \hat{B}). \quad (\text{V.126})$$

Рассмотрим второе слагаемое в (V.126).

V.51. Здесь в векторе-строке и в векторе-столбце достаточно учесть лишь вклад от сегмента \vec{S}_2 . Вклад первых трёх матричных сомножителей в составе ${}^2\mathbf{K}_{11}$ (V.125) во втором слагаемом в (V.126) в рассматриваемом приближении имеет вид $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{S}_2 \right.\right) \cdot \mathbf{W}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{2,12}$. Это произведение матриц имеет порядок TB больше второго. Выполнив аналогичное построение с последними тремя матричными сомножителями во втором слагаемом в (V.126), увидим, что вторым слагаемым в (V.126) можно пренебречь в рассматриваемом приближении.

Постараемся упростить структуру первого слагаемого в (V.126). Проведём классификацию по порядкам TB для невырожденного уровня матричных элементов блока матрицы \mathbf{W} , $\mathbf{W}_{2\div 10}$, соответствующего сегментам $\vec{S}_2 \div \vec{S}_{10}$ вектора \vec{S} , то есть определим, вклады какого наименьшего порядка TB содержатся в этих матричных элементах. Разобьём $\mathbf{W}_{2\div 10}$ на блоки, соответствующие парам сегментов \vec{S} .

V.52. Все диагональные блоки матрицы $\mathbf{W}_{2\div 10}$ содержат матричные элементы нулевого порядка TB , блоки, соседние с диагональными, содержат матричные элементы первого порядка TB , в блоке \mathbf{W}_{26} также содержатся матричные элементы первого порядка TB , а в блоках \mathbf{W}_{28} и $\mathbf{W}_{2,10}$ содержатся матричные элементы не ниже второго порядка TB .

Ставя перед собой задачу устранить из выражения фурье-образа ПП компоненты третьего и более высоких порядков TB , постараемся выяснить, какое происхождение имеют вклады *первого* порядка TB в матричных элементах блоков \mathbf{W}_{24} и \mathbf{W}_{26} : обусловлено ли их присутствие неустранимой спецификой подсистем векторов $\{\hat{q}_{4_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ и $\{\hat{q}_{6_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ в базисе $S(N)$ (V.55) пространства $\mathcal{H}(N)$ (соответственно — спецификой операторов возбуждения \hat{q}_4^\dagger и \hat{q}_6^\dagger в операторном пространстве \mathfrak{S}) или, в связи с неортогональностью базисных векторов в $S(N)$, оно привнесено векторами $\{\hat{q}_{m_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ (операторами $\hat{q}_{m_\mu}^\dagger$, соответствующими меньшей кратности $m/2$ замещений занятых МСО на виртуальные в $|\Phi_0\rangle$).

Для этого выполним операцию ортогонализации этих векторов (операторов) к «младшим» подсистемам и определим порядки TB трансформированных матричных элементов. Забегая вперёд, сообщим, что для векторов $\{\hat{q}_{4_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ операция ортогонализации не приведёт к изменению порядка TB у матричных элементов, а для векторов $\{\hat{q}_{6_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ она вызовет повышение порядка TB их величин до второго. Это обстоятельство позволит существенно упростить рабочее выражение для фурье-образа ПП в рассматриваемом приближении. (Актуальность этой задачи станет очевидной на финальном этапе построения.) Поэтому рассмотрим подробнее очерченную схему именно для векторов $\{\hat{q}_{6_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ и операторов $\{\hat{q}_{6_\mu}^\dagger\}$. Ортогонализуем векторы $\{\hat{q}_{6_\mu}^\dagger | 0\rangle\}$ к подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$, растягиваемому подсистемой $S(N)$ состава

$$\Gamma_{2,4} = \left\{ \left\{ \hat{q}_{2_\mu}^\dagger | 0 \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4_\nu}^\dagger | 0 \right\} \right\}. \quad (\text{V.127})$$

Ортогонализировывать к вектору $|0\rangle$ нет необходимости: в выражении фурье-образа ПП стоят операторы \hat{q}_μ^\dagger и \hat{q}_μ , обеспечивающие ортогональность по отношению к $|0\rangle$.

Будем использовать схему ортогонализации Грама-Шмидта. Построим проектор $\hat{P}_{2,4}$ на подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$. Этот проектор можно записать в виде

$$\hat{P}_{2,4} = \left(\vec{q}_2^\dagger |0\rangle, \vec{q}_4^\dagger |0\rangle \right) (\Delta_{2,4})^{-1} \begin{pmatrix} \langle 0 | \vec{q}_2^T \\ \langle 0 | \vec{q}_4^T \end{pmatrix}, \quad (\text{V.128})$$

где $\Delta_{2,4}$ — метрическая матрица для системы векторов $\Gamma_{2,4}$ (V.127).

V.53. Используя (V.127), мы можем записать векторы $\{\hat{q}_{6,\mu}^\dagger |0\rangle\}$, ортогонализированные к подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$ как

$$\hat{q}_{6,\mu}^\dagger |0\rangle = \hat{q}_{6,\mu}^\dagger |0\rangle - \left(\vec{q}_2^\dagger |0\rangle, \vec{q}_4^\dagger |0\rangle \right) \cdot (\Delta_{2,4})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle 0 | \vec{q}_2^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger |0\rangle \\ \langle 0 | \vec{q}_4^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger |0\rangle \end{pmatrix},$$

а трансформированный сегмент вектора \vec{S}, \vec{S}'_6 , соответственно, как

$$\begin{aligned} |\vec{S}'_6\rangle &= |\vec{q}'_6, \vec{q}'_6\rangle = |\vec{q}_6^\dagger, \vec{q}_6\rangle - \\ &- |\vec{q}_2^\dagger, \vec{q}_4^\dagger, \vec{q}_2, \vec{q}_4\rangle \left(\begin{array}{cc} \Delta_{2,4} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Delta_{2,4}^* \end{array} \right)^{-1} \begin{pmatrix} \left(\begin{array}{c} \langle 0 | \vec{q}_2^T \vec{q}_6^\dagger |0\rangle \\ \langle 0 | \vec{q}_4^T \vec{q}_6^\dagger |0\rangle \end{array} \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \left(\begin{array}{c} \langle 0 | \vec{q}_2^T \vec{q}_6^\dagger |0\rangle \\ \langle 0 | \vec{q}_4^T \vec{q}_6^\dagger |0\rangle \end{array} \right)^* \end{pmatrix} \equiv \\ &\equiv |\vec{q}_6^\dagger, \vec{q}_6\rangle - |\vec{S}_{2\div 4}\rangle \cdot (\Delta'_{2,4})^{-1} \cdot \Delta'_{2,4;6}. \end{aligned} \quad (\text{V.129})$$

Из (V.129) видим, как преобразуются сегменты векторов $\left(\hat{A}^\dagger | \vec{S}_6 \right), \left(\vec{S}_6^T | \hat{B} \right)$ и матричные элементы блока \mathbf{W}_{26} в выражении фурье-образа ПП.

Выполним теперь аналогичное преобразование \vec{S}_6 в пространстве \mathfrak{S} . Наша исходная задача могла быть сформулирована как задача поиска такого невырожденного линейного преобразования \vec{S}_6 внутри первого слагаемого (V.126), которое привело бы к повышению порядка ТВ матричных элементов в перечисленных сегментах вектора-строки, вектора-столбца и матричного блока, или, иначе говоря, к сокращению в этих выражениях числа и типов слагаемых, имеющих первый порядок TV .

(Отметим, что замена вектора-строки операторов \vec{S} в выражении (V.88) ПП на вектор-строку $\vec{S} \cdot \mathbf{U}$, где \mathbf{U} — невырожденная матрица, не приводит к изменению величин его полюсов.)

Коль скоро слагаемые, вводимые в выражение ПП при указанном преобразовании, имеют вид бинарных произведений и матричных элементов супероператора, матрицу искомого линейного преобразования также естественно было бы формировать из бинарных, а не из скалярных произведений. Но при этом хотелось бы сохранить математическое

сходство преобразования, вводимого в пространстве \mathfrak{S} , с описанной процедурой ортогонализации.

Определим в \mathfrak{S} , по аналогии с проектором $\hat{P}_{2,4}$ в $\mathcal{H}(N)$, оператор $\hat{I}'_{2,4}$, сохраняющий бинарное произведение в подпространстве $\mathfrak{S}_{2,4}$, растягиваемом системой операторов

$$\hat{\Gamma}_{2,4} = \left\{ \left\{ \hat{q}_{2_\mu}^\dagger \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4_\mu}^\dagger \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{2_\mu} \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4_\mu} \right\} \right\}. \quad (\text{V.130})$$

Структура оператора $\hat{I}'_{2,4}$ определена выше выражениями (V.71) и (V.72):

$$I'_{2,4} = \left| \bar{S}_{2\div 4} \right\rangle (\mathbf{G}_{2,4})^{-1} \left(\bar{S}_{2\div 4}^T \left| \right. \right). \quad (\text{V.131})$$

Введём теперь в соответствии с обрисованным планом вектор операторов

$$\left| \bar{S}_6'' \right\rangle = \left| \bar{q}_6''^\dagger, \bar{q}_6'' \right\rangle = \left| \bar{q}_6^\dagger, \bar{q}_6 \right\rangle - I'_{2,4} \left| \bar{q}_6^\dagger, \bar{q}_6 \right\rangle = \left| \bar{q}_6^\dagger, \bar{q}_6 \right\rangle - \left| \bar{S}_{2\div 4} \right\rangle (\mathbf{G}_{2,4})^{-1} \left(\bar{S}_{2\div 4}^T \left| \bar{S}_6 \right\rangle \right). \quad (\text{V.132})$$

V.54. Перепишем определение (V.132) с учётом структуры входящих в него векторов и матриц

$$\left| \bar{S}_6'' \right\rangle = \left| \bar{q}_6''^\dagger, \bar{q}_6'' \right\rangle = \left| \bar{q}_6^\dagger, \bar{q}_6 \right\rangle - \left| \bar{q}_2^\dagger, \bar{q}_4^\dagger, \bar{q}_2, \bar{q}_4 \right\rangle \left(\begin{array}{cc} \left(\left(\bar{q}_{2\div 4}^{\dagger T} \left| \bar{q}_{2\div 4}^\dagger \right\rangle \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & - \left(\bar{q}_{2\div 4}^{\dagger T} \left| \bar{q}_{2\div 4}^\dagger \right\rangle \right)^* \end{array} \right)^{-1} \left(\begin{array}{cc} \left(\left(\bar{q}_2^{\dagger T} \left| \bar{q}_6^\dagger \right\rangle \right) & \mathbf{0} \\ \left(\bar{q}_4^{\dagger T} \left| \bar{q}_6^\dagger \right\rangle \right) & \mathbf{0} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{cc} \left(\left(\bar{q}_2^{\dagger T} \left| \bar{q}_6^\dagger \right\rangle \right) & \mathbf{0} \\ \left(\bar{q}_4^{\dagger T} \left| \bar{q}_6^\dagger \right\rangle \right) & \mathbf{0} \end{array} \right)^* \right). \quad (\text{V.133})$$

Сопоставим теперь выражения (V.129) и (V.133) для $\left| \bar{S}_6' \right\rangle$ и $\left| \bar{S}_6'' \right\rangle$, соответственно.

Как видим, $\left| \bar{S}_6'' \right\rangle$ переходит в $\left| \bar{S}_6' \right\rangle$ при отбрасывании второго слагаемого в каждом выражении бинарного произведения в матрицах $\mathbf{G}_{2,4}$ и $\left(\bar{S}_{2\div 4}^T \left| \bar{S}_6 \right\rangle \right)$.

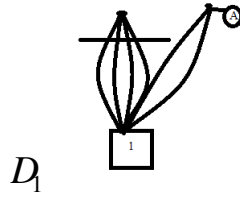
V.55. Разности между соответствующими матричными элементами в матрицах, входящих в выражения (V.129) и (V.133), имеют порядок TB , не меньший второго. Например, в матричном элементе $\left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| \hat{q}_{6_\nu}^\dagger \right\rangle \right) = \langle 0 | \hat{q}_{2_\mu} \hat{q}_{6_\nu}^\dagger | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{q}_{6_\nu} \hat{q}_{2_\mu} | 0 \rangle$ у $\langle 0 | \hat{q}_{2_\mu} \hat{q}_{6_\nu}^\dagger | 0 \rangle$ порядок TB — не менее, чем первый, а у $\langle 0 | \hat{q}_{6_\nu} \hat{q}_{2_\mu} | 0 \rangle$ — не менее, чем третий. В матричном элементе $\left(\hat{q}_{2_\mu}^\dagger \left| \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right\rangle \right) = \langle 0 | \hat{q}_{2_\mu} \hat{q}_{2_\nu}^\dagger | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{q}_{2_\nu} \hat{q}_{2_\mu} | 0 \rangle$ величина $\langle 0 | \hat{q}_{2_\mu} \hat{q}_{2_\nu}^\dagger | 0 \rangle$ может иметь порядок TB , начиная с нулевого, а $\langle 0 | \hat{q}_{2_\nu} \hat{q}_{2_\mu} | 0 \rangle$ — начиная со второго. Имея в виду, что матричные элементы в $\left(\bar{S}_{2\div 4}^T \left| \bar{S}_6 \right\rangle \right)$ имеют порядок TB не ниже первого, приходим к выводу, что в рамках второго порядка TB векторы $\left| \bar{S}_6' \right\rangle$ и $\left| \bar{S}_6'' \right\rangle$ совпадают.

Проверим теперь, изменяется ли порядок TB рассматриваемых компонентов вектора-строки, вектора-столбца и матрицы \mathbf{W}_{26} при замене $\left| \bar{S}_6' \right\rangle$ на $\left| \bar{S}_6'' \right\rangle$.

V.56. В бинарном произведении $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ слагаемые первого порядка TB сокращаются, и в итоге это бинарное произведение имеет второй порядок TB . То же справедливо и для остальных перечисленных выше бинарных произведений и матричных элементов \mathbf{W}_{26} . Проиллюстрируем первое утверждение. Мы показали выше (см. **V.55**), что в рамках второго порядка TB векторы $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ совпадают. Поэтому заменим $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ на $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$. Распишем выражение $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$:

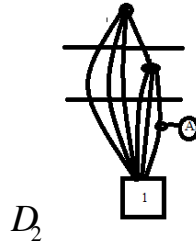
$$(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger}) = \langle 0^{(1)} | [\hat{A}, \hat{q}_{6,\mu}^\dagger] | \Phi_0 \rangle + \langle 0^{(2)} | [\hat{A}, \hat{q}_{6,\mu}^\dagger] | \Phi_0 \rangle.$$

Первое слагаемое имеет первый порядок TB . Ему соответствует диаграмма D_1 :



D_1 . Её можно перерисовать как пару несвязанных поддиаграмм.

Второе слагаемое имеет второй порядок TB . Ему соответствуют диаграммы типа D_2 :



Разность матричных элементов $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\dagger})$ равна

$$- \left((\hat{A}^\dagger | \hat{q}_2^\dagger), (\hat{A}^\dagger | \hat{q}_4^\dagger) \right) \cdot (\Delta_{2,4})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle 0 | \hat{q}_2^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger | 0 \rangle \\ \langle 0 | \hat{q}_4^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger | 0 \rangle \end{pmatrix}. \text{ Выделим компонент первого порядка } TB \text{ в}$$

этом выражении. Мы оставим в строке и в матрице только вклад нулевого порядка TB , потому что в столбце матричные элементы имеют порядок TB не меньше первого. Получим следующий результат:

$$- \left((\hat{A}^\dagger | \hat{q}_2^\dagger), (\hat{A}^\dagger | \hat{q}_4^\dagger) \right) \cdot (\Delta_{2,4})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle 0 | \hat{q}_2^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger | 0 \rangle \\ \langle 0 | \hat{q}_4^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger | 0 \rangle \end{pmatrix}^{(1)} = - (\hat{A}^\dagger | \hat{q}_2^\dagger)^{(0)} \cdot \langle 0^{(1)} | \hat{q}_2^T \hat{q}_{6,\mu}^\dagger | \Phi_0 \rangle.$$

Этому произведению матричных элементов соответствует пара поддиаграмм D_1 . Таким образом, показано, что в матричном элементе $(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_{6,\mu}^{\prime\dagger})$ уничтожен компонент первого порядка TB .

Получив нужный нам результат и выполнив замену (\hat{S}_6) на $(\hat{S}_6^{\prime\prime})$ в выражении фурье-образа ПП, постараемся выделить в матрице $(\mathbf{W}_{2+10})^{-1}$ блок минимального размера, обеспечивающий выполнение искомой аппроксимации. Для этого разобьем матрицу \mathbf{W}_{2+10}

в первом слагаемом (V.126) на блоки по схеме, аналогичной принятой выше в приближении *RPA*:

$$\mathbf{W}_{2\div 10} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{U}_{11} & \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{21} & \mathbf{U}_{22} \end{array} \right\|, \quad (\text{V.134})$$

где блок \mathbf{U}_{11} содержит матричные элементы между операторами подсистемы $\hat{\Gamma}_{2,4}$ (V.130).

Проведём соответствующее разбиение для матрицы $(\mathbf{W}_{2\div 10})^{-1}$:

$$(\mathbf{W}_{2\div 10})^{-1} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{Q} & \mathbf{C} \\ \mathbf{D} & \mathbf{R} \end{array} \right\|. \quad (\text{V.135})$$

V.57. Выражение фурье-образа ПП в рассматриваемом приближении можно теперь записать как

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1+2)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}}_{2\div 4} \right. \right) \cdot \mathbf{Q} \cdot \left(\vec{\hat{S}}_{2\div 4}^T \left| \hat{B} \right. \right). \quad (\text{V.136})$$

V.58. Выполнив преобразования, аналогичные представленным в V.42, получим следующую аппроксимацию для матрицы \mathbf{Q} в пределах второго порядка *TB*

$$\mathbf{Q}^{(0+1+2)} = \left(\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{U}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{21} \right)^{-1} = \mathbf{U}_{11}^{-1} + \mathbf{U}_{11}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{U}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{21} \cdot \mathbf{U}_{11}^{-1}. \quad (\text{V.137})$$

V.59. Подставив (V.137) в (V.136) и отбросив слагаемые, имеющие порядок *TB*, больший второго, получим

$$\left\langle \left\langle A; B(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1+2)} = \left(A^\dagger \left| \vec{S}_{2\div 4} \right. \right) \mathbf{U}_{11}^{-1} \left(\vec{S}_{2\div 4}^T \left| B \right. \right). \quad (\text{V.138})$$

Проведём разбиение матриц \mathbf{U}_{11} и \mathbf{U}_{11}^{-1} на блоки, соответствующее разбиению вектора $\left| \vec{S}_{2\div 4} \right.$ на сегменты $\left| \vec{S}_2 \right.$ и $\left| \vec{S}_4 \right.$:

$$\mathbf{U}_{11} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{W}_{22} & \mathbf{W}_{24} \\ \mathbf{W}_{42} & \mathbf{W}_{44} \end{array} \right\|, \quad \mathbf{U}_{11}^{-1} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{K}_{22} & \mathbf{K}_{24} \\ \mathbf{K}_{42} & \mathbf{K}_{44} \end{array} \right\|. \quad (\text{V.139})$$

V.60. Запишем систему четырёх уравнений, соответствующую поблочному перемножению матриц \mathbf{U}_{11} и \mathbf{U}_{11}^{-1} , где блоки матрицы \mathbf{U}_{11}^{-1} рассматриваются как неизвестные. Решения этой системы имеют следующий вид

$$\mathbf{K}_{22} = \left(\mathbf{W}_{22} - \mathbf{W}_{24} \cdot \mathbf{W}_{44}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{42} \right)^{-1} = \mathbf{P}^{-1}, \quad (\text{V.140})$$

$$\mathbf{K}_{42} = -\mathbf{W}_{44}^{-1} \mathbf{W}_{42} \mathbf{P}^{-1}, \quad \mathbf{K}_{24} = -\mathbf{P}^{-1} \mathbf{W}_{24} \mathbf{W}_{44}^{-1}, \quad (\text{V.141})$$

$$\mathbf{K}_{44} = \mathbf{W}_{44}^{-1} + \mathbf{W}_{44}^{-1} \mathbf{W}_{42} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{W}_{24} \mathbf{W}_{44}^{-1}. \quad (\text{V.142})$$

Подставим (V.140) ÷ (V.142) в выражение (V.138).

V.61. Учитывая свойства блоков матрицы \mathbf{U}_{11}

$$\mathbf{W}_{42}^T = \mathbf{W}_{24}, \quad \mathbf{W}_{44}^T = \mathbf{W}_{44} \quad (\text{V.143})$$

и введя следующие обозначения для преобразованных вектора-строки и вектора-столбца аппроксимации выражения фурье-образа ПП в рамках второго порядка *TB*

$$L(\hat{A}, E) = \left(\hat{A} \left| \vec{\hat{S}}_2 \right. \right) - \left(\hat{A} \left| \vec{\hat{S}}_4 \right. \right) \cdot \mathbf{W}_{44}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{42}, \quad (\text{V.144})$$

$$L(\hat{B}, E)^T = \left(\hat{B} \left| \vec{\hat{S}}_2 \right. \right)^T - \mathbf{W}_{42}^T \cdot (\mathbf{W}_{44}^{-1})^T \cdot \left(\hat{B} \left| \vec{\hat{S}}_4 \right. \right)^T, \quad (\text{V.145})$$

приведём выражение этой аппроксимации к виду

$$\begin{aligned} \langle\langle A; B(t) \rangle\rangle_E^{(0+1+2)} &= L(\hat{A}^\dagger, E) \cdot \mathbf{P}^{-1} \cdot L(\hat{B}, E)^T + \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\hat{S}}_4 \right. \right) \cdot \mathbf{W}_{44}^{-1} \cdot \left(\hat{B} \left| \vec{\hat{S}}_4 \right. \right)^T \\ &= M(2) + M(4) \end{aligned} \quad (\text{V.146})$$

В (V.146) доминирует первое слагаемое, $M(2)$, содержащее компоненты с нулевого по второй порядок TB . Второе слагаемое, $M(4)$, имеет второй порядок TB . Полюса $M(2)$ совпадают со значениями E , обращающими в ноль детерминант матрицы $\mathbf{P}(E)$, а вектор-строка $L(\hat{A}^\dagger, E)$ и вектор-столбец $L(\hat{B}, E)^T$ определяют моменты переходов в выбранном приближении. Выражение $M(2)$ даёт возможность получить более точные оценки полюсов и вычетов, чем (V.110), сохраняя их основной смысл. Используя терминологию, введённую в начале раздела V.4, отметим, что $M(2)$ представляет собой аппроксимацию *главного* пропагатора. Выражение $M(4)$, также имеющее структуру фурье-образа ПП, имеет полюса, соответствующие энергиям перехода в состояния, в ВФ которых доминируют ДС (или КФС), получаемые из $|\Phi_0\rangle$ двукратными замещениями занятых МСО на виртуальные.

Если энергии таких переходов заметно отличаются от величин *главных* полюсов, мы можем в рамках решения задачи аппроксимации полюсов и вычетов *главного* пропагатора ограничиться рассмотрением лишь $M(2)$. Именно это предположение положено в основу метода *SOPPA* (second order polarization propagator approximation), реализованного в пакете программ, входящих в комплексе компьютерных программ DALTON. Но на пути к формулировке алгоритма расчёта полюсов и вычетов $M(2)$ нам необходимо рассмотреть более детально структуру матрицы $\mathbf{P}(E)$.

В соответствии с (V.140) для формирования $\mathbf{P}(E)$ мы должны ввести поправки второго порядка в \mathbf{W}_{22} и затем вычесть из этой матрицы матрицу $\mathbf{W}_{24} \cdot (\mathbf{W}_{44}(E))^{-1} \cdot \mathbf{W}_{42}$.

V.62. Поправки, вводимые в \mathbf{W}_{22} , включают матрицу $\mathbf{C}^{(2)}$, поправку к матрице \mathbf{C} , (V.113),

$$\mathbf{C}_{\mu\nu}^{(2)} = \langle 0^{(1)} | \left[\hat{q}_{2_\mu}, \left[\hat{F}, \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right] \right] | 0^{(1)} \rangle, \quad (\text{V.147})$$

поправку к матрице бинарных произведений

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}^{(2)} = \langle 0^{(1)} | \left[\hat{q}_{2_\mu}, \hat{q}_{2_\nu}^\dagger \right] | 0^{(1)} \rangle \quad (\text{V.148})$$

и поправку $\mathbf{D}^{(2)}$ к матрице \mathbf{D}

$$\mathbf{D}_{\mu\nu}^{(2)} = \langle \Phi_0 | \left[\hat{q}_{2_\mu}, \left[\hat{V}, \hat{q}_{2_\nu} \right] \right] | 0^{(1)} \rangle. \quad (\text{V.149})$$

На языке метода *KB* поправки (V.147) и (V.148) можно интерпретировать как отражающие взаимодействие конфигураций, однократно возбуждённых (замещённых) по отношению к ВФ исходного состояния, а поправку (V.149) — как отражающую взаимодействие двукратно возбуждённых конфигураций с ВФ исходного состояния.

V.63. В произведении $\mathbf{W}_{24} \cdot (\mathbf{W}_{44}(E))^{-1} \cdot \mathbf{W}_{42}$ матрицы \mathbf{W}_{24} и \mathbf{W}_{42} имеют первый порядок TB ,

$$(\mathbf{W}_{24})_{\mu\nu} = \langle \Phi_0 | \left[\hat{q}_{2\mu}, \left[\hat{V}, \hat{q}_{4\nu}^\dagger \right] \right] | \Phi_0 \rangle, \quad (\text{V.150})$$

поэтому в $(\mathbf{W}_{44}(E))^{-1}$ мы можем ограничиться лишь вкладом нулевого порядка TB . Матричные элементы $\mathbf{W}_{44}(E)$ в этом приближении имеют вид

$$(\mathbf{W}_{44}(E))_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \left[E - (\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j) \right], \quad (\text{V.151})$$

где предполагается, что $\hat{q}_{4\nu}^\dagger = \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j$. Учёт вклада $\mathbf{W}_{24} \cdot (\mathbf{W}_{44}(E))^{-1} \cdot \mathbf{W}_{42}$ приводит к снижению оценок энергий возбуждения.

ПСЗ в приближении *SOPPA* решается итерационно. Вначале она решается в приближении *RPA*. Затем каждое полученное собственное значение ω_λ из ПСЗ (V.116) подставляется в матрицу $\mathbf{W}_{44}(E)$ вместо E ; ПСЗ становится линейной, и выполняется её решение. Как правило, для достижения точности 10^{-6} а.е. энергии требуется выполнить 3-6 итераций для каждого собственного значения.

Приближение *SOPPA* существенно повышает уровень точности оценок радиационных характеристик электронных спектров молекул и стало наиболее часто применимым для этой цели пропагаторным методом. Вместе с тем, необходимо отметить, что уровень точности оценок здесь, как и в методе *RPA*, заметно варьируется с изменением параметров ядерной геометрии молекулы, что связано с изменением при этом уровня точности хартри-фоковского приближения.

Для повышения точности оценок указанных характеристик создана вариация метода *SOPPA*, в которой ВФ исходного состояния получают методом связанных кластеров (опять-таки на одномерном модельном пространстве), а систему операторов возбуждения заимствуют из метода *SOPPA*. При этом, с одной стороны, не устраняется указанный выше недостаток приближений, использующих одномерное модельное пространство для построения ВФ исходного состояния, а с другой стороны, утрачивается согласованность уровней точности аппроксимации этой ВФ и системы операторов возбуждения-девозбуждения.

Для устранения указанных недостатков необходимо перейти к аппроксимациям ВФ исходного состояния с использованием многомерных модельных пространств и к выбору соответствующей ей по уровню точности подсистемы операторов возбуждения-девозбуждения.

V.7. Переход от SR- к MR-стратегии при аппроксимации полюсов и вычетов пропагаторов

Этот переход в пропагаторных подходах воплощён в методах, основные уравнения которых заимствованы из теории отклика, но не получили обоснования внутри самого подхода, подобного обоснованию приближения *TDHF* в рамках приближения *RPA*.

Для аппроксимации полюсов и вычетов ПП применяется многоконфигурационное приближение случайных фаз (*MCRPA*) [8], представляющее собой переименованное приближение *MSTDHF*, созданное ранее в теории отклика. Его схема описана в подразделе IV.12 этого спецкурса. Основное уравнение этого метода базируется на том приближении в рамках теории отклика, где варьируемую ВФ получают как результат двухэкспонентного преобразования исходной ВФ. В соответствии с логикой указанного приближения в методе *MCRPA* ВФ исходного состояния генерируют методом *MKCCP*, систему операторов возбуждения строят как объединение операторов $\{\hat{q}_\nu^{\dagger 1}\}$ и $\{\hat{q}_\nu^{\dagger 2}\}$, матрицу \mathbf{W}^{-1} , как и в при-

ближении RPA , принимают равной $-\Pi(\omega)$, где $\Pi(\omega)$ — матрица отклика из соответствующего приближения теории отклика.

В рамках метода $MCRPA$ удаётся получать более адекватные оценки радиационных характеристик переходов между электронными состояниями молекул, но возможности его применения ограничены ввиду внутренней несогласованности его формализма на языке пропагаторного подхода.

Хотя метод «вселения» приближения $MCTDHF$, созданного в теории отклика, в систему пропагаторных методов под именем $MCRPA$, совпадает с методом «вселения» туда приближения $TDHF$ под именем RPA , обосновать «вселение» приближения $MCTDHF$ в систему пропагаторных методов авторы не смогли. Более того, они отмечают, что методу $MCRPA$ не соответствует какое-либо приближение фурье-образа ПП в рамках TB . Ниже будет показано, что выражение фурье-образа ПП, получаемое в рамках первого порядка TB для многомерного модельного подпространства ($TBMMI$), отличается от применяемого в методе $MCRPA$: на языке данного приближения система операторов возбуждения в методе $MCRPA$ содержит лишь часть необходимых операторов возбуждения и девозбуждения. Кроме того, в выражении пропагатора и в соответствующей ПСЗ в методе $MCRPA$ отсутствуют компоненты, содержащие поправку первого порядка TB к ВФ исходного состояния.

V.7.1. Аппроксимация полюсов и вычетов поляризованного пропагатора на базе $TBMMI$

Переходим к изложению концепции, аппарата и результатов применения MR-стратегии в рамках пропагаторного подхода, ориентированных на достижение сформулированной во Введении к спецкурсу цели СТА результатов метода полного KV в составах ВФ и свойствах представительных подсистем связанных низколежащих электронных состояний малых молекул. MR-стратегия указанного направления использует ресурсы трёх типов. *Первый* из них — формирование системы МО и их стратификация в методе $MKCCP$. *Второй* — построение внутренне согласованной схемы аппроксимации выражения и ПСЗ пропагаторов в формализме $TBMMI$ в рамках заданного порядка этой теории. Важную роль в построении адекватной пропагаторной аппроксимации решений ПСЗ метода полного KV играет тип операторов, для которых определена функция Грина. Мы увидим, что операторы одночастичных наблюдаемых, для которых определена двухчастичная функция Грина, или ПП, обеспечивают оптимальный отбор операторов возбуждения и девозбуждения для аппроксимации точного выражения пропагатора и системы его главных полюсов, что создаёт предпосылки достижения указанной выше цели. Тогда как полевые операторы, используемые для определения одночастичной функции Грина, или электронного пропагатора, позволяют совершить оптимальный выбор операторов возбуждения и девозбуждения для аппроксимации величин сродства к электрону, но ограничивают возможности такого выбора для аппроксимации величин потенциалов ионизации. *Третий* ресурс связан с математикой пропагаторного подхода, в котором решениями ПСЗ являются характеристики переходов, что позволяет настраивать расчётную схему пропагаторного метода на оптимизацию оценок тех характеристик, которые отражают результаты экспериментальных исследований строения и свойств молекул. Преимущество прямых пропагаторных методов состоит в том, что с их помощью отображаются особенности структуры тех составных частей электронных оболочек, которые изменяются при электронных переходах. При этом необходимо отметить, что пропагаторные методы представляют собой *прямые* методы для оценок *энергий* переходов, но не их моментов.

В описываемом подходе ставится цель создания инструментальных предпосылок получения оценок характеристик переходов, которые сбалансированы по точности в двух аспектах. Во-первых, для переходов в системы низколежащих электронных состояний

разной симметрии в достаточно широком энергетическом интервале при фиксированной геометрии ядерного каркаса молекулы и, во-вторых, для каждого перехода при вариации параметров этой геометрии. Используя оценки характеристик электронных переходов, обладающие такими свойствами, можно аппроксимировать со сбалансированной точностью гиперповерхности энергий представительных подсистем электронных состояний молекул в широких интервалах параметров их ядерной геометрии, что, в свою очередь, создаёт предпосылки получения оценок энергий колебательных состояний со сбалансированной точностью для каждого из связанных электронных состояний, включённых в выражение пропагатора. То есть, при реализации указанных целей может быть решена задача сбалансированного отображения структуры обширных фрагментов электронно-колебательных спектров молекул.

Отметим, что ориентация MR-стратегии в нашем подходе на достижение цели СТА ВФ и свойств представительных подсистем связанных низколежащих электронных состояний малых молекул рассматривается как альтернатива цели размерной согласованности аппроксимации, которая декларируется как важная цель и ценный результат в методах, построенных на основе метода связанных кластеров для низшего по энергии состояния. Концепция и результаты применения этих методов приводят к выводу, что достижение цели размерной согласованности не обеспечивает достижение цели СТА, связанной с аппроксимацией результатов метода полного KB и, при адекватном выборе состава исходного базиса АО, с приемлемым по точности моделированием широких фрагментов электронно-колебательных спектров молекул.

В соответствии с представленными соображениями, построен аппарат аппроксимации выражения и полюсов фурье-образа ПП, связанный с использованием многомерного модельного подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ для построения в нулевом порядке $TBMMPI$ ВФ кластера квазивырожденных низколежащих электронных состояний, включающего исходное состояние, для рассматриваемой системы переходов, и для формирования на основе выбора $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ состава подсистемы операторов возбуждения-девозбуждения в рамках заданного порядка $TBMMPI$.

Начнём описание схемы подхода с выбора исходного базиса атомных орбиталей (АО). Его состав должен обеспечить построение с помощью метода $MKCCPI$ системы молекулярных спин-орбиталей (МСО),

$$\Upsilon = \{\phi_r\}_1^M, \quad (V.152)$$

использование которых в аппарате пропагаторного метода создаёт предпосылки для адекватного отображения специфики структур тех электронных оболочек рассматриваемых состояний, которые изменяются при рассматриваемых переходах. Вместе с тем, имея в виду цель построения фрагментов гиперповерхностей энергии электронных состояний молекул на основе оценок энергий переходов, полученных пропагаторным методом, способ усреднения по состояниям в методе $MKCCPI$ ориентирован на оптимизацию точности аппроксимации ВФ и энергии исходного (как правило, низшего по энергии) состояния. Приведенные соображения мотивируют как выбор состава базиса АО, так и настройку расчётной схемы метода $MKCCPI$, связанную с оптимальным выбором в ней состава подсистемы валентных МСО, что создаёт предпосылки для адекватного отображения эффектов статической и динамической электронной корреляции в ВФ и энергиях рассматриваемых состояний. Эта настройка продуцирует способ разбиения пространства $\mathcal{H}(N)$, представляющего собой линейную оболочку всех ДС $\{\Phi_r\}$ порядка N , построенных в базисе Υ (V.152), в прямую сумму модельного подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и его ортогонального дополнения,

$$\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N):$$

$$\mathcal{H}(N) = \mathcal{H}_{\text{mod}}(N) + \mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N). \quad (\text{V.153})$$

Будем называть МСО $\{\phi_r\}$ *остовными* (или *дырочными*) (индексируя их как $\{\phi_h\}$), если они заняты во всех Φ_j , входящих в базисную систему

$$\Gamma_{\text{mod}} = \{\Phi_j\}_0^{d-1} \quad (\text{V.154})$$

подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$; *валентными* (индексируя их как $\{\phi_v\}$), если они заняты лишь в некоторых ДС из системы Γ_{mod} ; и *виртуальными*, или *состояниями частиц* (индексируя их как $\{\phi_p\}$), если они не заняты ни в одном из ДС этой системы. Указанная стратификация МСО совпадает с их стратификацией в методе *МКССП*, если пропагаторный метод строится с использованием версии *CASSCF* метода *МКССП* и полного подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$.

В рамках *ТВММП* выполняется разбиение электронного гамильтониана \hat{H} для рассматриваемой молекулярной системы

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}. \quad (\text{V.155})$$

Оператор \hat{H}_0 формируется при этом как диагональная часть одноэлектронного компонента оператора \hat{H} в базисе Υ (V.152):

$$\hat{H}_0 = \sum_r \epsilon_r \cdot \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r. \quad (\text{V.156})$$

Амплитуды ϵ_r в (V.156) определяются с учётом результатов расчёта МСО методом *МКССП*. Для этого может быть использован выбор амплитуд \hat{H}_0 , принятый в методе *MCQDPT* Накано (см. (I.51) и (I.52) в подразделе I.3 этого спецкурса). Базисные ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ удовлетворяют уравнениям

$$\hat{H}_0 |\Phi_j\rangle = E_j^{(0)} |\Phi_j\rangle. \quad (\text{V.157})$$

Будем полагать, что различия между собственными значениями $E_j^{(0)}$ в рассматриваемом интервале параметров ядерной геометрии молекулы достаточно малы, чтобы можно было выделить кластер квазивырожденных низколежащих электронных состояний (что и служит основанием для включения ДС Φ_j в базис Γ_{mod} (V.154) подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$).

С помощью оператора сдвига уровней \hat{V}_s ,

$$\hat{V}_s = \sum_{j=0}^{d-1} |\Phi_j\rangle \cdot (E_p - E_j^{(0)}) \cdot \langle \Phi_j|, \quad (\text{V.158})$$

выполняется модификация разбиения гамильтониана \hat{H} :

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \hat{V}', \quad (\text{V.159})$$

где

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_s, \quad \hat{V}' = \hat{V} - \hat{V}_s. \quad (\text{V.160})$$

При таком разбиении гамильтониана \hat{H} всем векторам состояний в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ соответствует один и тот же d -кратно вырожденный уровень энергии E_p гамильтониана \hat{H}'_0 :

$$\hat{H}'_0 \cdot \hat{P}_{\text{mod}} = E_p \cdot \hat{P}_{\text{mod}}. \quad (\text{V.161})$$

Оператор \hat{P}_{mod} в (V.161) — проектор на $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. ВФ нулевого порядка $TBMMPI$, $\{|i\rangle^{(0)}\}_0^{d-1}$,

$$|i\rangle^{(0)} = |\bar{\Phi}\rangle \cdot \bar{\xi}_i^{(0)}, \quad (\text{V.162})$$

и поправки к энергии первого порядка $\{\delta E_i^{(1)}\}_0^{d-1}$ в $TBMMPI$ должны быть получены при последующей диагонализации оператора \hat{V} в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$.

Будем считать для определённости, что нормированный вектор исходного состояния, $|0\rangle$, строится на основе уравнения Блоха (I.16) для многомерного модельного подпространства в рамках многочастичной TB и имеет вид

$$|0\rangle = C \cdot (\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}) \Psi_{\text{mod}}^0, \quad (\text{V.163})$$

где C — нормировочная константа, $|\Psi_{\text{mod}}^0\rangle$ — собственный вектор эффективного гамильтониана \hat{H}^{eff} в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$,

$$|\Psi_{\text{mod}}^0\rangle = |\bar{\Phi}\rangle \cdot \bar{\xi}_0, \quad (\text{V.164})$$

соответствующий исходному состоянию. Оператор \hat{X} в (V.163) — корреляционный оператор, входящий в выражение волнового оператора $\hat{\Omega}$ в блоховском эффективном гамильтониане $\hat{H}^{\text{eff}} = \hat{P}_{\text{mod}} \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_{\text{mod}}$,

$$\hat{\Omega} = \hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}. \quad (\text{V.165})$$

Выберем в базисном наборе Γ_{mod} (V.154) ДС $|\Phi_0\rangle$, который имеет значительный, но не обязательно наибольший, вес в векторе исходного состояния $|0\rangle$ во всём рассматриваемой области значений параметров ядерной геометрии молекулы. Введём операторы возбуждения $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$, произведения операторов рождения квазичастиц в классификации, установленной для $|\Phi_0\rangle$, переводящие $|\Phi_0\rangle$ во все остальные базисные ДС пространства $\mathcal{H}(N)$, построенные в выбранном базисе МСО Υ (V.152). Система ДС

$$\Gamma_{\text{in}} = \{ \Phi_0 \cup \{ \hat{q}_\mu^\dagger \Phi_0 \} \} \quad (\text{V.166})$$

образует базис в $\mathcal{H}(N)$. Базисной в $\mathcal{H}(N)$ будет и система

$$\Gamma' = \{ |0\rangle \cup \{ \hat{q}_\mu^\dagger |0\rangle \} \} \quad (\text{V.167})$$

(при условии, что $\langle \Phi_0 | 0 \rangle \neq 0$) (см. V.25).

Выделим из системы $\{\hat{q}_\mu^\dagger\}$ подсистемы операторов валентных и внешних возбуждений, $\{\hat{q}_{v_j}^\dagger\}$ и $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$, соответственно:

$$\hat{q}_{v_j}^\dagger |\Phi_0\rangle = |\Phi_j\rangle, \quad \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} |\Phi_0\rangle = |\Phi_\mu\rangle, \quad |\Phi_\mu\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N). \quad (\text{V.168})$$

Введя требование промежуточной нормировки для волнового оператора $\hat{\Omega}$ (I.14),

$$\hat{P}_{\text{mod}} \hat{\Omega} \hat{P}_{\text{mod}} = \hat{P}_{\text{mod}}, \quad (\text{V.169})$$

мы можем записать выражение для вектора исходного состояния как

$$|0\rangle = C \cdot \left(1 + \sum_\mu \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \eta_\mu \right) \left(|0\rangle^{(0)} + \sum_{i=1}^{d-1} |i\rangle^{(0)} \cdot \zeta_i \right). \quad (\text{V.170})$$

Построим теперь новую полную систему операторов возбуждения как

$$\{\hat{T}_r^\dagger\} \equiv \{\{\hat{R}_j^\dagger\} \cup \{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}\}, \quad (\text{V.171})$$

где

$$\hat{R}_j^\dagger = |j\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0|. \quad (\text{V.172})$$

(Здесь и ниже индексы i, j, k изменяются от 1 до $d-1$.) Выстраиваемая система операторов возбуждения (V.171) должна обладать двумя наиболее важными для нас свойствами.

Во-первых, при дополнении её набором операторов девозбуждения $\{\hat{T}_r\}$, эрмитово сопряжённых к компонентам системы (V.171), полученная система операторов

$$\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\} = \{\{\hat{T}_r^\dagger\} \cup \{\hat{T}_r\}\} \quad (\text{V.173})$$

должна обеспечить возможность построения рабочего выражения (V.88) фурье-образа пропагатора в силу того, что на её основе можно построить выражение оператора \hat{I}' структуры (V.71)-(V.72), сохраняющего бинарное произведение операторов.

И, во-вторых, состав этой системы операторов должен быть так согласован с составом системы операторов, генерирующих поправки к ВФ и энергии в рамках *ТВММП*, чтобы аппроксимация пропагатора в низших порядках *ТВММП* могла быть выполнена с участием лишь небольшой их доли, что, как мы видели в предыдущих разделах, выполнимо, если вектор-строка, вектор-столбец и матрица в выражении (V.88), структурированные по составу системы $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$, структурируются одновременно по порядкам *ТВММП*. То есть, если в векторе-строке и векторе-столбце (V.88) порядок *ТВММП*, не превышающий пороговый, имеют лишь те их компоненты, которые соответствуют компонентам $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$ определённого состава (определённой кратности возбуждений-девозбуждений), а в матрице \mathbf{W} (V.95) элементы, имеющие нулевой порядок *ТВММП*, расположены лишь в диагональных блоках.

Первое из двух указанных свойств системы $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$ реализуется при условии, что система векторов состояния

$$\Gamma = \{|0\rangle \cup \{\hat{T}_r^\dagger|0\rangle\}\} \quad (\text{V.174})$$

образует базис в пространстве $\mathcal{H}(N)$, что не выполняется при произвольной структуре подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Сформулируем достаточные условия для того, чтобы это условие было выполнено [11].

V.64. Система векторов Γ (V.174) образует базис в $\mathcal{H}(N)$, если её подсистема $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}|0\rangle\}$ растягивает подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$.

Это условие порождает следующие два требования к структуре подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ или к составу его базиса. А именно:

$\forall \mu, \nu :$

$$\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}|\Phi_i\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \vee \hat{q}_\mu^{\perp\dagger}|\Phi_i\rangle = 0; \quad (\text{V.175})$$

$$\hat{q}_\nu^{\perp\dagger}|\Phi_0\rangle = \{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{q}_{\nu_k}^{\perp\dagger}\}|\Phi_0\rangle \neq 0 = |\Phi_k\rangle = \hat{q}_{\nu_k}^{\perp\dagger}|\Phi_0\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \vee \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_\nu^{\perp\dagger}|\Phi_0\rangle = 0. \quad (\text{V.176})$$

Требование (V.175) для $|\Phi_0\rangle$ происходит из определения операторов $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ (V.168).

Если требование (V.175) не выполнено для $|\Phi_i\rangle$, $i \neq 0$, то есть,

$\exists k :$

$$\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} |\Phi_i\rangle = \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle = |\Phi_k\rangle = \hat{q}_{v_k}^\dagger |\Phi_0\rangle, \quad (V.177)$$

то при условии, что $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle \neq 0$, подействовав на обе стороны равенства (V.177) слева оператором \hat{q}_{v_i} , придём к уравнениям

$$\begin{aligned} \hat{q}_{v_i} \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle &= \hat{q}_{v_i} \hat{q}_{v_i}^\dagger \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} |\Phi_0\rangle = \\ \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} |\Phi_0\rangle &= \hat{q}_{v_i} \hat{q}_{v_k}^\dagger |\Phi_0\rangle = \left(\{ \hat{q}_{v_i} \hat{q}_{v_k}^\dagger \} + \{ \hat{q}_{v_i}^* \hat{q}_{v_k}^{\dagger*} \} \right) |\Phi_0\rangle. \end{aligned} \quad (V.178)$$

Единственное отличное от нуля слагаемое в правой части (V.178) продуцировано слагаемым в $\{ \hat{q}_{v_i}^* \hat{q}_{v_k}^{\dagger*} \}$, в котором все операторы уничтожения квазичастиц из оператора \hat{q}_{v_i} свёрнуты с операторами рождения квазичастиц из $\hat{q}_{v_k}^\dagger$. То есть, оператор $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ равен какой-то подсистеме операторов рождения квазичастиц из оператора $\hat{q}_{v_k}^\dagger$. Требование (V.175) будет выполнено, если любая такая подсистема операторов является компонентом системы операторов $\{ \hat{q}_{v_i}^\dagger \}$, порождающих базисные ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$: $\hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle = |\Phi_i\rangle$. И поэтому уравнение (V.177) не имеет решения.

Аналогично, если требование (V.176) не выполнено, то есть,
 $\exists k$:

$$\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle = |\Phi_k\rangle = \hat{q}_{v_k}^\dagger |\Phi_0\rangle, \quad (V.179)$$

тогда, при условии, что $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle \neq 0$, получим следующее уравнение

$$\hat{q}_{v_i}^\dagger |\Phi_0\rangle = \{ \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \hat{q}_{v_k}^{\dagger*} \} |\Phi_0\rangle. \quad (V.180)$$

Это равенство означает, что оператор $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ имеет состав, совпадающий с подсистемой операторов рождения квазичастиц в каком-то из операторов $\hat{q}_{v_k}^\dagger$, входящем в систему операторов $\{ \hat{q}_{v_i}^\dagger \}$. Требование (V.176) будет выполнено, если любая такая подсистема операторов является компонентом системы операторов $\{ \hat{q}_{v_i}^\dagger \}$. И поэтому уравнение (V.179) не имеет решения.

Подводим итог.

V.65. Подсистема $\{ \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} |0\rangle \}$ системы векторов Γ (V.174) обладает свойством, указанным в V.64, если система операторов валентных возбуждений $\{ \hat{q}_{v_j}^\dagger \}$ (см. (V.168)) устроена следующим образом. Если набор операторов рождения и уничтожения, из которых состоит элемент $\hat{q}_{v_j}^\dagger$ системы $\{ \hat{q}_{v_j}^\dagger \}$, содержит более одной пары операторов рождения и уничтожения, тогда в систему операторов валентных возбуждений $\{ \hat{q}_{v_j}^\dagger \}$ входят все операторы $\hat{q}_{v_k}^\dagger$, составленные из всех возможных поднаборов операторов рождения и уничтожения, входящих в состав набора этих операторов у элемента $\hat{q}_{v_j}^\dagger$, при условии, что число операторов рождения в них равно числу операторов уничтожения.

Будем считать, что система векторов Γ (V.174), удовлетворяющая требованию V.64, и соответствующая ей система операторов $\{\hat{\mathfrak{X}}_\mu\}$ (V.173) построены, то есть, таким образом определены компоненты структуры поляризованного пропагатора, позволяющие построить для него рабочее выражение

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E = (\hat{A}^\dagger | \vec{\mathfrak{X}}) \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}^T \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S) \right| \vec{\mathfrak{X}} \right)^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}^T | \hat{B} \right). \quad (\text{V.181})$$

Перейдём теперь к выполнению аппроксимаций (V.181) в низших порядках ТВММП. Для структурирования (V.181) в соответствии с составом операторов, входящих в систему $\{\hat{\mathfrak{X}}_\mu\}$, введём внутреннюю классификацию в систему операторов внешних возбуждений $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$, соответствующую их устройству. Для описания этого устройства определим нижний индекс μ этих операторов как композицию трёх пар индексов:

$$\mu = \left\{ (k_h, k_p), (s_h, s_p), (v_a, v_b) \right\}. \quad (\text{V.182})$$

Компоненты пары (k_h, k_p) в определении (V.182) равны количествам операторов рождения квазичастиц *основных* и *виртуальных* МСО, k_h и k_p , соответственно, в составе $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$. При данных в паре (k_h, k_p) количествах этих операторов компоненты пары (s_h, s_p) указывают на конкретный состав наборов этих операторов. (Например, это могут быть номера в списках соответствующих наборов операторов для каждого значения k_h и k_p , соответственно.) При заданных парах (k_h, k_p) и (s_h, s_p) компоненты пары (v_a, v_b) указывают составы наборов операторов уничтожения, v_a , и рождения, v_b , *валентных* МСО в составе $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$. (Эти числа, опять-таки, могут быть номерами наборов МСО в соответствующих списках.) Описанная классификация соответствующим образом воспроизводится для операторов внешних деовозбуждений \hat{q}_μ^\perp .

Все предстоящие построения выглядят наиболее просто, если $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ определено как *полное* модельное подпространство, то есть, валентные МСО занимают *всеми возможными способами* позиции, остающиеся вакантными в базисных ДС Φ_j из системы Γ_{mod} (V.154) после того, как основные МСО заняли в них свои места. Будем считать далее, что $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ — *полное* модельное подпространство.

V.7.1.1. Аппроксимация в нулевом порядке ТВММП

В нулевом порядке ТВММП компоненты вектора-строки $(\hat{A}^\dagger | \vec{\mathfrak{X}})$ имеют следующий вид

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^\dagger)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{A} | j \rangle^{(0)}, \quad (\text{V.183})$$

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{q}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{A} \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.184})$$

Если \hat{A} — одноэлектронный оператор, то бинарное произведение (V.184) отлично от нуля только для тех $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, у которых параметры k_h и k_p удовлетворяют неравенствам

$$k_h + k_p \geq 1, k_h < 2, k_p < 2. \quad (\text{V.185})$$

Аналогичные формулы и утверждения справедливы для вектора-столбца $\left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}^T | \hat{B} \right)$.

В матрице $\mathbf{W}^{(0)}$ только диагональные блоки имеют отличные от нуля матричные элементы

$$\left(\hat{R}_i^\dagger | \hat{R}_j^\dagger \right)^{(0)} = \delta_{ij}, \quad (\text{V.186})$$

$$\left(\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{q}_\nu^{\perp\dagger} \right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{q}_\mu^\perp \hat{q}_\nu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \quad (\text{V.187})$$

$$\left(\hat{R}_i^\dagger | (\hat{H}'_0)^S | \hat{R}_j^\dagger \right) = 0, \quad (\text{V.188})$$

$$\left(\hat{q}_\mu^{\perp\dagger} | (\hat{H}'_0)^S | \hat{q}_\nu^{\perp\dagger} \right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{q}_\mu^\perp (\hat{H}_0 - E_p) \hat{q}_\nu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.189})$$

Матричные элементы (V.187) и (V.189) отличны от нуля только для пар $\left(\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{q}_\nu^{\perp\dagger} \right)$, компоненты которых имеют одни и те же значения пар (k_h, k_p) и (s_h, s_p) по классификации (V.182).

V.66. Система полюсов, расположенных, как это свойственно полюсам поляризационного пропагатора, симметрично относительно начала отсчёта, имеет следующее размещение на вещественной оси. $d-1$ -кратно вырожденный полюс расположен в начале отсчёта из-за d -кратной вырожденности уровня исходного состояния у гамильтониана \hat{H}'_0 . Все остальные полюса на положительной полуоси, аппроксимирующие другие энергии возбуждения, получаются как решения ПСЗ оператора $\hat{H}_0 - E_p$ по отдельности для каждой подсистемы векторов состояний $\left\{ \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \right\}^{(0)}$, связанных с поднабором операторов $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, характеризующихся определённым значением пар (k_h, k_p) и (s_h, s_p) .

V.67. Сопоставить аппроксимации полюсов и вычетов поляризационного пропагатора в нулевом порядке TB для невырожденного и вырожденного уровней энергии исходного состояния.

V.7.1.2. Аппроксимация в рамках первого порядка $TBMM\Pi$

В рамках данного приближения матрица \mathbf{W} имеет ненулевые внедиагональные блоки, поэтому выделение подсистемы полюсов ПП осуществляется выбором типа операторов \hat{A} и \hat{B} в выражении (V.181). Как и при аппроксимации полюсов и вычетов ПП в рамках аппарата $TBHV$, будем считать, что \hat{A} и \hat{B} — операторы одноэлектронных наблюдаемых. Для классификации матричных элементов в выражении (V.181) по порядкам $TBMP\Pi$ нам не-обходимо знать структуру корреляционного оператора \hat{X} в выражении (V.165).

V.68. На основе формулы (Ш.69) подраздела Ш.2 спецкурса СКІ и учитывая модификацию разбиения гамильтониана по $TBMM\Pi$ (V.158)-(V.159), получим следующее выражение для корреляционного оператора в первом порядке $TBMM\Pi$

$$\hat{X}^{(1)} = \hat{Q} \left(E_p - \hat{H}'_0 \right)^{-1} \hat{V}' \hat{P}_{\text{mod}} = \sum_{\mu} \left(E_p - E_{\mu}^{(0)} \right)^{-1} | \Phi_{\mu} \rangle \langle \Phi_{\mu} | \hat{V} \sum_{j=0}^{d-1} | \Phi_j \rangle \langle \Phi_j |, \quad (\text{V.190})$$

где \hat{Q} — проектор на $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Из (V.190) следует, что в $\hat{X}^{(1)}$ ненулевые амплитуды связаны с векторами состояний $| \Phi_{\mu} \rangle$ (V.168), которые получены при действии на $| \Phi_0 \rangle$ опе-

раторов $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, параметры k_h и k_p в индексе μ которых удовлетворяют следующим неравенствам:

$$4 \geq k_h + k_p \geq 1, k_h \leq 2, k_p \leq 2. \quad (\text{V.191})$$

Волновой оператор $\Omega^{(0+1)} = \Omega^{(0+1)} P_{\text{mod}}$, в соответствии с (V.165), записывается как

$\hat{\Omega}^{(0+1)} = \hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}^{(1)}$. Вектор исходного состояния $|0\rangle^{(0+1)}$ в рамках первого порядка *ТВММП* вычисляется по формуле

$$|0\rangle^{(0+1)} = \hat{\Omega}^{(0+1)} \Psi_{\text{mod}}^{0(0+1)}, \quad (\text{V.192})$$

где $\Psi_{\text{mod}}^{0(0+1)}$ — собственный вектор оператора $\hat{H}^{\text{eff}(0+1)}$.

Распишем оператор \hat{H}^{eff} по порядкам *ТВММП*:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{eff}} = \hat{P}_{\text{mod}} (\hat{H}'_0 + \hat{V}') (\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}) \hat{P}_{\text{mod}} = \hat{P}_{\text{mod}} \hat{H}'_0 \hat{P}_{\text{mod}} + \hat{P}_{\text{mod}} \hat{V}' \hat{P}_{\text{mod}} + \hat{P}_{\text{mod}} \hat{V}' \hat{X} \hat{P}_{\text{mod}} = E_p \cdot \hat{P}_{\text{mod}} + \\ + \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot |j\rangle^{(0)} \cdot \langle j| + \sum_{j,k} |\Phi_j\rangle \cdot \langle \Phi_j| \hat{V} \hat{X} |\Phi_k\rangle \cdot \langle \Phi_k|. \end{aligned} \quad (\text{V.193})$$

Первое слагаемое в правой части (V.193) представляет собой компонент нулевого порядка \hat{H}^{eff} , $\hat{H}^{\text{eff}(0)}$, второе — компонент первого порядка, $\hat{H}^{\text{eff}(1)}$, а третье — сумму компонент, начиная со второго порядка *ТВММП*.

Из (V.192) видим, что для получения вектора исходного состояния в рамках первого порядка *ТВММП*, $|0\rangle^{(0+1)}$, необходимо сначала получить вектор $|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)}$, собственный вектор оператора \hat{H}^{eff} в рамках первого порядка *ТВММП*, $\hat{H}^{\text{eff}(0+1)}$, а затем подействовать на него волновым оператором $\hat{\Omega}$, аппроксимируемым с той же точностью:

$$|0\rangle^{(0+1)} = \hat{\Omega}^{(0+1)} |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = (\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}^{(1)}) |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)}. \quad (\text{V.194})$$

Из (V.193) следует, что

$$\hat{H}^{\text{eff}(0+1)} |0\rangle^{(0)} = (E_p + \delta E_0^{(1)}) \cdot |0\rangle^{(0)}, \quad (\text{V.195})$$

то есть,

$$|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = |0\rangle^{(0)}. \quad (\text{V.196})$$

Отсюда следует, что

$$|0\rangle^{(0+1)} = (\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}^{(1)}) |0\rangle^{(0)} = |0\rangle^{(0)} + \sum_{\mu} (E_p - E_{\mu}^{(0)})^{-1} \cdot \hat{q}_{\mu}^{\perp\dagger} |\Phi_0\rangle \langle \Phi_0 | \hat{q}_{\mu}^{\perp} \hat{V} |0\rangle^{(0)}. \quad (\text{V.197})$$

V.69. В сегменте вектора-строки $(\hat{A}^{\dagger} \left| \vec{\mathfrak{Z}} \right\rangle)^{(0+1)}$ в (V.181), содержащем бинарные произведения $(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{q}_{\mu}^{\perp\dagger} \right\rangle)^{(0+1)}$ и $(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{q}_{\mu}^{\perp} \right\rangle)^{(0+1)}$, отличны от нуля только те бинарные произведения с операторами $\hat{q}_{\mu}^{\perp\dagger}$ и \hat{q}_{μ}^{\perp} , параметры k_h и k_p которых удовлетворяют неравенствам

$$6 \geq k_h + k_p \geq 1, k_h \leq 3, k_p \leq 3. \quad (\text{V.198})$$

Аналогичное утверждение справедливо для вектора-столбца $(\vec{\mathfrak{Z}}^T \left| \hat{B} \right\rangle)^{(0+1)}$.

Запишем компоненты $\hat{\mathfrak{Z}}_{\mu}$ в векторе-строке $(\hat{A}^{\dagger} \left| \vec{\mathfrak{Z}} \right\rangle)^{(0+1)}$ в том порядке, который обеспечивает расположение ненулевых бинарных произведений в начале вектора-строки:

$$\left(A^\dagger \left| \vec{\hat{\mathfrak{X}}} \right. \right)^{(0+1)} = \left(\left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1)} \right)^T, \left(\vec{\bar{A}}_2^{(0+1)} \right)^T \right) = \left(\left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1)} \right)^T, \vec{\bar{\mathbf{0}}}^T \right). \quad (\text{V.199})$$

Компоненты численного вектора-столбца $\vec{\bar{\mathbf{0}}}$ — нули. Аналогичную процедуру выполним в векторе-столбце $\left(\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^T \left| \hat{B} \right. \right)$. Данное размещение компонентов $\vec{\hat{\mathfrak{X}}}_u$ в векторе-строке и векторе-столбце порождает следующее разбиение матрицы $\mathbf{W}^{(0+1)}$:

$$\mathbf{W}^{(0+1)} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{W}_{11}^{(0+1)} & \mathbf{W}_{12}^{(0+1)} \\ \mathbf{W}_{21}^{(0+1)} & \mathbf{W}_{22}^{(0+1)} \end{array} \right\|. \quad (\text{V.200})$$

В соответствии с (V.199) и (V.200) выражение (V.181) в рамках первого порядка *ТВММП* редуцируется к виду

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1)} \right)^T \cdot \left[\left(\mathbf{W}^{(0+1)} \right)^{-1} \right]_{\text{II}} \cdot \vec{\bar{B}}_1^{(0+1)}. \quad (\text{V.201})$$

Как установлено в предыдущем разделе, матрица $\mathbf{W}^{(0+1)}$ содержит элементы нулевого порядка *ТВММП* только в блоках $\mathbf{W}_{11}^{(0+1)}$ и $\mathbf{W}_{22}^{(0+1)}$.

V.70. Записав выражение матрицы $\left[\left(\mathbf{W}^{(0+1)} \right)^{-1} \right]_{\text{II}}$ через блоки матрицы $\mathbf{W}^{(0+1)}$ в рамках первого порядка *ТВМПП*, получим, как и в методе *RPA* (формулы (V.101)-(V.105)),

$$\left[\left(\mathbf{W}^{(0+1)} \right)^{-1} \right]_{\text{II}} = \left(\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)} \right)^{-1}, \quad (\text{V.202})$$

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1)} \right)^T \cdot \left(\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)} \right)^{-1} \cdot \vec{\bar{B}}_1^{(0+1)}. \quad (\text{V.203})$$

Выделим в наборе операторов $\left\{ \vec{\hat{\mathfrak{X}}}_u^{(0+1)} \right\}$, входящих в состав бинарных произведений вектора-строки $\left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1)} \right)^T$ и вектора-столбца $\vec{\bar{B}}_1^{(0+1)}$, поднабор операторов $\left\{ \vec{\hat{\mathfrak{X}}}_u^{(0)} \right\}$, бинарные произведения с участием которых содержат компоненты нулевого порядка *ТВММП*, и разместим эти операторы в начале вектора $\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(0+1)}$:

$$\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(0+1)} = \left(\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(0)}, \vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(1)} \right). \quad (\text{V.204})$$

В поднабор $\left\{ \vec{\hat{\mathfrak{X}}}_u^{(0)} \right\}$ входят операторы $\left\{ \left\{ \hat{R}_j^\dagger \right\} \cup \left\{ \hat{R}_j \right\} \right\}$ и $\left\{ \left\{ \hat{q}_S^{\perp\dagger} \right\} \cup \left\{ \hat{q}_S^\perp \right\} \right\}$ (см.(V.185)).

Переобозначим (V.204) как

$$\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(0+1)} = \left(\vec{\hat{\mathfrak{X}}}_{RS}, \vec{\hat{\mathfrak{X}}}_{DT} \right), \quad (\text{V.205})$$

явно указывая в этих обозначениях подсистемы операторов, входящих в $\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(0)}$ и $\vec{\hat{\mathfrak{X}}}^{(1)}$, и введём такие же индексы для соответствующих блоков матрицы $\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)}$:

$$\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{W}_{RS,RS}^{(0+1)}(E) & \mathbf{W}_{RS,DT}^{(0+1)} \\ \mathbf{W}_{DT,RS}^{(0+1)} & \mathbf{W}_{DT,DT}^{(0+1)}(E) \end{array} \right\|. \quad (\text{V.206})$$

V.71. Записав выражения блоков матрицы $\left(\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)} \right)^{-1}$ через блоки матрицы $\mathbf{W}_{\text{II}}^{(0+1)}$, как это было выполнено в **V.43** для невырожденного уровня, перемножив вектор-строку, обратную матрицу и вектор-столбец (см. (V.109)), при их структурировании (V.204) и (V.205) и отбросив затем в полученном выражении слагаемые порядков *ТВММП* выше

первого, так же, как это было сделано в **V.44** для невырожденного уровня, получим окончательное выражение для ПП в рамках первого порядка *ТВММП*

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} &= \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \right. \right)^{(0+1)} \cdot \left(\mathbf{W}_{RS,RS}^{(0+1)}(E) \right)^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{RS}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0+1)} = \\ &= \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \right. \right)^{(0+1)} \cdot \left(\left(\vec{\mathfrak{X}}_{RS}^T \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S) \right| \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \right)^{(0+1)} \right)^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{RS}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0+1)} \equiv \\ &\equiv \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \right. \right)^{(0+1)} \cdot \left(\mathbf{W}^{(0+1)} \right)^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{RS}^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0+1)}, \end{aligned} \quad (\text{V.207})$$

где

$$\mathbf{W} = E \cdot \mathbf{G} - \mathbf{H}^S. \quad (\text{V.208})$$

ПСЗ для полученной аппроксимации ПП может быть записана как

$$\mathbf{H}^S \cdot \mathbf{\Xi} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{\Xi} \cdot \mathbf{\Omega}, \quad (\text{V.209})$$

где $\mathbf{\Xi}$ — матрица собственных векторов, а $\mathbf{\Omega}$ — диагональная матрица собственных значений.

Полюса ПП (V.207), выражение которого получено аппроксимацией точного выражения в рамках первого порядка *ТВММП*, будем называть *главными* (как и полюса, получаемые в приближении *RPA*). Систему этих полюсов, расположенных попарно симметрично относительно начала отсчёта энергетической оси, можно разделить на две подсистемы.

Пары полюсов первой подсистемы соответствуют тем собственным векторам ПСЗ рассматриваемого метода, в которых доминируют операторы $\{\hat{R}_j^\dagger\}$, либо $\{\hat{R}_j\}$. Они отображают переходы внутри кластера квазивырожденных уровней, которые будем называть переходами *валентной* подсистемы. Пары полюсов второй подсистемы образуют кластеры, каждый из которых соответствует переходам в подсистему состояний, в ВФ которых доминируют ДС, содержащие подсистему квазичастиц для одних и тех же невалентных МСО. В связи с тем, что мы рассматриваем версию метода, в которой подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ — полное, в описании разбиения системы Υ МСО и в классификации переходов мы заменим МСО на МО.

Отметим, что матрица $\mathbf{H}^{s(0+1)}$ в составе $\mathbf{W}^{(0+1)}$ (V.208) неэрмитова, что может порождать нарушение симметрии полюсов относительно нуля отсчёта, так и появление комплексных полюсов.

Приведём выражение (V.207) к форме спектрального разложения ПП, переписав матрицу \mathbf{W}^{-1} на основе решений системы уравнений (V.209):

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \bar{\mathbf{A}}^T \cdot \mathbf{\Xi} \cdot (E \cdot \mathbf{I} - \mathbf{\Omega})^{-1} \cdot \mathbf{\Xi}^{-1} \cdot \mathbf{G}^{-1} \cdot \bar{\mathbf{B}} \equiv \bar{\mathbf{P}}^T \cdot \Delta^{-1} \cdot \bar{\mathbf{R}} = \sum_u \frac{P_u \cdot R_u}{E - \omega_u}. \quad (\text{V.210})$$

Произведения $P_u \cdot R_u$ в (V.210), где

$$P_u = \bar{\mathbf{A}}^T \cdot \mathbf{\Xi}_{\bullet, u}, \quad R_u = \left[(\mathbf{G} \cdot \mathbf{\Xi})^{-1} \right]_{u \bullet} \cdot \bar{\mathbf{B}}, \quad (\text{V.211})$$

имеют смысл вычетов. Указанный способ получения спектрального разложения ПП и расчёта вычетов не использует особенностей структуры матриц \mathbf{G} и \mathbf{H}^s и применим при любой нормировке собственных векторов $\mathbf{\Xi}_{\bullet, s}$. Но данная схема неприменима для серийных расчётов ввиду того, что не позволяет отдельно получать какую-то подсистему собственных векторов и собственных значений.

В тестовых расчётах было установлено, что симметризация матрицы $\mathbf{H}^{s(0+1)}$ по схеме

$$\mathbf{H}^{s(0+1)} \Rightarrow \tilde{\mathbf{H}}^{s(0+1)} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{H}^{s(0+1)} + \left(\mathbf{H}^{s(0+1)} \right)^T \right) \quad (\text{V.212})$$

порождает отклонения в оценках полюсов и вычетов, соответствующих переходам *валентной* подсистемы, на несколько порядков меньшие, чем отклонения этих оценок от результатов, полученных на основе расчётов методом полного *KB*. Поэтому, при рассмотрении характеристик переходов этой подсистемы, преобразование (V.212) оправдано.

Тогда, используя приёмы, представленные в подразделе IV.9, можно привести ПСЗ (V.209) к виду (IV.155):

$$\begin{vmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{D} \\ \mathbf{D} & \mathbf{C} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \mathbf{S} & \mathbf{\Lambda} \\ -\mathbf{\Lambda} & -\mathbf{S} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \mathbf{Z} & \mathbf{Y} \\ \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \boldsymbol{\omega} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\boldsymbol{\omega} \end{vmatrix}, \quad (\text{V.213})$$

а спектральное разложение ПП примет вид

$$\left\langle \left\langle \hat{\mathbf{A}}; \hat{\mathbf{B}}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \sum_{\lambda} \frac{\left(\hat{\mathbf{A}}^{\dagger} | \hat{\mathbf{Q}}_{\lambda}^{\dagger} \right) \cdot \left(\hat{\mathbf{Q}}_{\lambda}^{\dagger} | \hat{\mathbf{B}} \right)}{E - \omega_{\lambda}} - \frac{\left(\hat{\mathbf{A}}^{\dagger} | \hat{\mathbf{Q}}_{\lambda} \right) \cdot \left(\hat{\mathbf{Q}}_{\lambda} | \hat{\mathbf{B}} \right)}{E + \omega_{\lambda}}, \quad (\text{V.214})$$

где

$$\hat{\mathbf{Q}}_{\lambda}^{\dagger} = \tilde{\Sigma}_{RS}^{\dagger} \cdot \mathbf{Z}_{\cdot\lambda} + \tilde{\Sigma}_{RS} \cdot \mathbf{Y}_{\cdot\lambda}; \quad \hat{\mathbf{Q}}_{\lambda} = \tilde{\Sigma}_{RS}^{\dagger} \cdot \mathbf{Y}_{\cdot\lambda} + \tilde{\Sigma}_{RS} \cdot \mathbf{Z}_{\cdot\lambda}, \quad (\text{V.215})$$

так что, в отличие от (V.210), вычет для каждого перехода вычисляется на основе одного собственного вектора. Вектор-строки операторов $\tilde{\Sigma}_{RS}^{\dagger}$ и $\tilde{\Sigma}_{RS}$, эрмитово сопряженных друг другу, представляют собой две подсистемы вектор-строки операторов $\tilde{\Sigma}_{RS}$.

Завершив описание аппарата метода аппроксимации полюсов и вычетов ПП в рамках первого порядка *ТВММП*, отметим, что инструменты учёта электронной корреляции, введённые в него, сами по себе не гарантируют, но создают предпосылки для обеспечения поставленной цели сбалансированной аппроксимации характеристик электронных переходов в молекулах. Выделим *два аспекта* указанной цели. *Первый* из них связан с аппроксимацией «точных» значений этих характеристик, которыми при заданном базисе АО являются результаты метода полного *KB* в выбранном базисе МО. *Второй* связан с обеспечением достаточного в рамках поставленной задачи уровня адекватности результатов метода полного *KB* для описания характеристик переходов между исследуемыми электронными состояниями. Достижимость этой цели, проверяемая при сопоставлении результатов метода полного *KB* с экспериментальными данными и результатами квантово-химических расчётов высокого уровня точности, определяется составом исходного базиса АО.

Рассмотрим более подробно содержание и способы продвижения к достижению указанной цели. Дадим более конкретные формулировки *критериев*, на основании которых будем судить о сбалансированности результатов расчётов *в первом аспекте*. Будем говорить, что оценки характеристик переходов сбалансированы, если, *во-первых*, их отклонения от результатов метода полного *KB* в выбранном базисе МО ограничены *общими рамками* для электронных переходов во *все* рассматриваемые электронные состояния во *всей области* значений параметров ядерной геометрии, где выполняется расчёт, и, *во-вторых*, эти рамки имеют приемлемый размер. В соответствии с концепцией метода, размеры рамок должны уменьшаться при переходе от более низких к более высоким порядкам *ТВММП* (в рассматриваемом случае от нулевого к первому, а затем — при переходе от первого ко второму порядку *ТВММП*).

Сформулируем условия достижения сбалансированности результатов расчётов. Имея в виду цели, связанные с *обоими аспектами* сбалансированности полученных оценок, будем предполагать, что для исследуемой молекулярной системы согласованно вы-

полнены, *во-первых*, выбор подсистемы электронных состояний, характеристики переходов между которыми мы собираемся аппроксимировать, и, *во-вторых*, – выбор состава исходного базисного набора АО.

Определим для ВФ каждого из рассматриваемых электронных состояний, *во-первых*, *ядро* её разложения по ДС в выбранном базисе МСО как подсистему ДС с доминирующими весами в этом разложении и, *во-вторых*, МСО *первого типа* как МСО, оптимизируемые при каждом значении параметров ядерной геометрии с целью построения наиболее компактного по своему составу *ядра* разложения по ДС, в которых эти МСО заняты. Коль скоро мы используем полные модельные подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, можно перейти от МСО к МО первого типа. Мы используем подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ *неизменной структуры* при всех рассматриваемых значениях параметров ядерной геометрии, чтобы избежать резкого изменения точности аппроксимации, вызванного изменением этой структуры при изменениях значений указанных параметров. В базисный набор ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ должны быть введены все те ДС, которые входят в состав ядра ВФ каждого из исследуемых электронных состояний хотя бы в каком-то подинтервале рассматриваемых значений параметров ядерной геометрии.

Вернёмся к задаче согласования выбора исследуемой подсистемы электронных состояний и выбора состава исходного базисного набора АО. Это согласование, *опять-таки, в обоих его аспектах*, обеспечивается возможностью построения в выбранном базисе АО системы МО, в которой подсистемы МО *первого типа* для всех исследуемых электронных состояний по своему составу и месту в энергетическом спектре внутри системы МО соответствуют «эталонным» МО *первого типа*. Указанные свойства «эталонных» МО устанавливаются, *в первом аспекте* сбалансированности, адекватным разбиением системы МО на подсистемы остовных, валентных и виртуальных МО, а *во втором аспекте* – с помощью молекулярных и орбитальных корреляционных диаграмм и известных результатов квантово-химических расчётов высокого уровня точности.

Формирование МО первого типа в выбранном базисе АО происходит, *во-первых*, на этапе генерации МО в методе *МКССП* и, *во-вторых*, может быть выполнено для *каждого возбуждённого электронного состояния* переформированием записи решений ПСЗ метода, когда подсистема ДС, входящих в ядро одного из её собственных векторов, а именно, тех из ДС, которые отличаются видом только одной МО, «собирается» в один ДС. Таким образом, в рамках данного метода, на основе его результатов, может быть дополнительно генерирована какая-то одна МО *первого типа* для каждого финального электронного состояния.

Отметим, что стратификация МО на три подсистемы, вводимая при их генерации методом *МКССП*, порождающая разбиение (V.154) пространства $\mathcal{H}(N)$, должна обеспечить построение ядер ВФ исследуемых электронных состояний, имеющих тот же состав, что и ядра ВФ этих состояний, получаемые методом полного *КВ*. Для того, чтобы обеспечить это соответствие (при недоступности результатов метода полного *КВ*), необходимо учесть две роли базисных МО в структуре ВФ. *Первая роль* — аппроксимация эффективных одноэлектронных состояний. Адекватный выбор подсистемы *валентных* МО, играющих эту роль и отображающих эффекты *статической* электронной корреляции, осуществляется с помощью молекулярных и орбитальных корреляционных диаграмм и с использованием результатов расчётов, выполненных недорогими квантово-химическими методами. *Вторая роль* — частичное отображение при расчётах в выбранном базисе МО эффектов *динамической* электронной корреляции, то есть эффектов межэлектронного взаимодействия. В подсистему валентных МО должны быть включены те МО, которые вносят заметный вклад в отображение этих эффектов. Для того, чтобы установить оптимальный состав подсистемы валентных МО, необходимо выполнить расчёты методом *МКССП* с разным выбором состава этой подсистемы МО и установить влияние выбранной стратификации МО на состав подсистемы МО, низших

по энергии, и на полученные оценки энергий исследуемых электронных состояний в этом методе. Можно, кроме того, провести более точные тестовые расчёты (например, ограниченным методом *KB*) с разным выбором состава подсистемы валентных МО.

Введём разбиение подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ в прямую сумму подпространства первого типа и подпространства второго типа. Базисные ДС подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ *первого* типа получаются при действии на вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ операторов $\hat{q}_{\mu}^{\perp\dagger}$, компоненты нижнего индекса которых удовлетворяют неравенствам (V.185), а базисные ДС подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ *второго* типа этим неравенствам не удовлетворяют.

А теперь введём *классификацию электронных переходов*, определяемую составом ядер ВФ электронных состояний, переходы в которые рассматриваются данным методом. Назовём тип перехода в рассматриваемое электронное состояние *валентным*, если при всех рассматриваемых значениях параметров ядерной геометрии в ядро ВФ финального электронного состояния входят только ДС из подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Назовём тип перехода *невалентным первой категории*, если при некоторых значениях параметров ядерной геометрии в ядро ВФ финального электронного состояния наряду с ДС из подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ входят со значимыми весами ДС из подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ *первого* типа. Назовём тип перехода *невалентным второй категории*, если при некоторых значениях параметров ядерной геометрии в ядро ВФ финального электронного состояния входят со значимыми весами ДС из подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ *второго* типа.

V.72. Используя введённую терминологию, приходим к выводу, что рассматриваемая пропагаторная аппроксимация энергий переходов в рамках первого порядка *ТВММП* создаёт необходимые условия для сбалансированной аппроксимации энергий валентных переходов и невалентных переходов первой категории. Но для того, чтобы установить достижимость цели сбалансированной аппроксимации характеристик электронных переходов, необходимо получить результаты применения данного метода на выразительных примерах.

Отметим, что рассматриваемый метод содержит инструменты настройки на сбалансированную аппроксимацию *именно энергий переходов, то есть, — полюсов* ПП. Применительно к этой цели он представляет собой прямой метод оценки энергий переходов и позволяет реализовывать методические преимущества прямых методов. Метод получил название *MRFOPPA*.

V.73. Что касается *моментов* переходов, *то есть, — вычетов* ПП, рассматриваемый пропагаторный метод, как и остальные известные квантово-химические методы, не является прямым методом. Выражения моментов переходов содержат матричные элементы операторов декартовых координат (в координатном представлении) или их производных (в импульсном представлении), соответствующие собственным векторам ПСЗ метода (см. (V.208), (V.209)). Коль скоро эти операторы не представляют собой функции ни от гамильтониана нулевого приближения, ни от оператора возмущения, указанные матричные элементы не могут быть разбиты на компоненты, соответствующие заданным порядкам *ТВММП*. Поэтому точность их аппроксимации не может быть ни определена, ни отрегулирована средствами аппарата *ТВММП*.

Отсюда, впрочем, не следует, что пропагаторные методы непригодны для получения оценок вероятностей переходов, сравнимых по точности с результатами других методов и подходов. Но для получения их сбалансированных в описанном смысле оценок требуется либо развитие пропагаторного подхода, либо создание на основе пропагаторного подхода комплексной аппроксимации, использующей ресурсы разных квантово-химических методов.

Выразительным примером, позволяющим составить представление о достижимости целей сбалансированной аппроксимации характеристик электронных переходов рассматриваемым методом, можно считать молекулярный ион CH^+ . При расчётах характеристик подсистемы переходов из его основного электронного состояния в 23 возбуждённые состояния в интервале межъядерного расстояния от 0.5 до 10 а.е. была продемонстрирована достижимость сбалансированной аппроксимации полюсов и вычетов ПП в рамках первого порядка *ТВММП* и на этой основе — достижимость сбалансированной аппроксимации формы и относительного расположения потенциальных кривых этих электронных состояний, а также — сбалансированной аппроксимации значительного числа уровней колебательной энергии для каждого из связанных электронных состояний [12 ÷ 14]. Вместе с тем, сбалансированная аппроксимация *моментов* переходов в указанные состояния не была достигнута. Причины этого негативного результата описаны выше.

Сопоставим полученную аппроксимацию ПП с выражением, используемым в методе *MCRPA* (см. раздел IV.12). Как видим, система операторов возбуждения ${}^2\hat{q}_\nu^\dagger$ (IV.208b) в методе *MCRPA* представляет собой лишь *подсистему* операторов возбуждения $\{\hat{q}_\mu^{\dagger\pm}\}$, используемую при аппроксимации полюсов и вычетов ПП в рамках первого порядка *ТВММП*. Выбор операторов возбуждения (и соответствующих операторов девозбуждения), принятый в методе *MCRPA*, воспроизводит выбор этих операторов в теории отклика, который, в свою очередь, заимствован из метода *МКССП*. Но ограничение подсистемы операторов возбуждения-девозбуждения операторами этой структуры (операторами только одночастичных замещений) в пропагаторном подходе не имеет обоснования.

V.74. Максимальное сходство между выражениями ПП в методе *MCRPA* и в рассматриваемом методе достигается, если принять, что вектор $|0\rangle^{(0)}$, используемый при аппроксимации ПП в формализме *ТВММП*, совпадает с экстремалью метода *МКССП*. Но тогда придётся констатировать, что в методе *MCRPA* в выражениях бинарных произведений вектора-строки не учитываются также слагаемые первого порядка *ТВММП* вида ${}^{(1)}\langle 0 | [\hat{A}, \hat{q}_s^{\dagger\pm}] | 0 \rangle^{(0)}$ и им комплексно сопряжённые. В матричных элементах $\mathbf{W}_{RS,RS}^{(0+1)}(E)$ в методе *MCRPA* также не учитываются поправки первого порядка *ТВММП* $|0\rangle^{(1)}$ к вектору исходного состояния.

Таким образом, оценки и полюсов, и вычетов ПП, получаемые в методе *MCRPA*, искажены по сравнению с оценками, соответствующими приближению ПП в рамках первого порядка *ТВММП*.

V.7.1.3. Аппроксимация в рамках второго порядка *ТВММП*

Структура корреляционного оператора и вектора исходного состояния

Для получения вектора исходного состояния в рамках второго порядка *ТВММП*, $|0\rangle^{(0+1+2)}$, необходимо сначала получить вектор $|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)}$, собственный вектор оператора \hat{H}^{eff} в рамках второго порядка *ТВММП*, $\hat{H}^{\text{eff}(0+1+2)}$, а затем подействовать на него волновым оператором $\hat{\Omega}$, аппроксимируемым с той же точностью:

$$|0\rangle^{(0+1+2)} = \hat{\Omega}^{(0+1+2)} |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)} = \left(\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}^{(1)} + \hat{X}^{(2)} \right) |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)}. \quad (\text{V.216})$$

Выражение оператора $\hat{H}^{\text{eff}(0+1+2)}$ получим на основе формулы (V.193):

$$\hat{H}^{\text{eff}(0+1+2)} = E_P \cdot \hat{P}_{\text{mod}} + \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot |j\rangle^{(0)} \cdot \langle j| + \sum_{j,k} |\Phi_j\rangle \cdot \langle \Phi_j | \hat{V} \hat{X}^{(1)} | \Phi_k \rangle \cdot \langle \Phi_k | = E_P \cdot \hat{P}_{\text{mod}} +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot |j\rangle^{(0)} \cdot \langle j| + \sum_{\mu, j, k} (E_p - E_\mu)^{-1} \cdot |\Phi_j\rangle \cdot \langle \Phi_j | \hat{V} \hat{q}_\mu^{\perp \dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \langle \Phi_0 | \hat{q}_\mu^\perp \hat{V} \hat{q}_{v_k}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \langle \Phi_0 | \hat{q}_{v_k} = \\
& = E_p \cdot \hat{P}_{\text{mod}} + \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot |j\rangle^{(0)} \cdot \langle j| + \sum_{j, k} \hat{q}_{v_j}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \left(\sum_\mu V_{j\mu} \cdot (E_p - E_\mu)^{-1} \cdot V_{\mu k} \right) \cdot \langle \Phi_0 | \hat{q}_{v_k} = \\
& = E_p \cdot \hat{P}_{\text{mod}} + \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot |j\rangle^{(0)} \cdot \langle j| + \sum_{j, k} \hat{q}_{v_j}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \mathbf{H}_{jk}^{\text{eff}(2)} \cdot \langle \Phi_0 | \hat{q}_{v_k}. \quad (\text{V.217})
\end{aligned}$$

V.75. Отметим, что в суммировании по индексу μ участвуют такие индексы, в составе которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам $4 \geq k_p + k_h > 0$, $0 \leq k_p \leq 2$, $0 \leq k_h \leq 2$.

В соответствии с описанной схемой, нам следует решить ПСЗ неэрмитова оператора в модельном подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Имея в виду дальнейшие действия и структуру (V.217) оператора $\hat{H}^{\text{eff}(0+1+2)}$, целесообразно использовать для решения этой задачи базис $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, составленный из ортонормированных векторов $\{|i\rangle^{(0)}\}_0^{d-1}$.

В этом базисе матричные элементы оператора $\hat{H}^{\text{eff}(0+1+2)}$ для пары векторов

$$|i\rangle^{(0)} = \sum_{r=1}^d \xi_{ir}^{(0)} \cdot \hat{q}_{v_r}^\dagger | \Phi_0 \rangle, \quad |j\rangle^{(0)} = \sum_{s=1}^d \xi_{js}^{(0)} \cdot \hat{q}_{v_s}^\dagger | \Phi_0 \rangle \quad (\text{V.218})$$

имеют вид

$$\mathbf{H}_{ij}^{\text{eff}(0+1+2)} = (E_p + \delta E_j^{(1)}) \cdot \delta_{ij} + \sum_{r, s=1}^d \xi_{ir}^{(0)*} \mathbf{H}_{rs}^{\text{eff}(2)} \cdot \xi_{js}^{(0)}. \quad (\text{V.219})$$

Матрицу $\mathbf{H}^{\text{eff}(0+1+2)}$ в данном базисе удобно записать как

$$\mathbf{H}^{\text{eff}(0+1+2)} = \mathbf{H}^{\text{eff}(0)} + \mathbf{H}^{\text{eff}(1+2)}, \quad (\text{V.220})$$

где

$$\mathbf{H}^{\text{eff}(0)} = E_p \cdot \mathbf{I} \quad (\text{V.221})$$

(\mathbf{I} — единичная матрица), а матричные элементы $\mathbf{H}_{ij}^{\text{eff}(1+2)}$ имеют вид

$$\mathbf{H}_{ij}^{\text{eff}(1+2)} = \delta E_j^{(1)} \cdot \delta_{ij} + \sum_{r, s=1}^d \xi_{ir}^{(0)*} \mathbf{H}_{rs}^{\text{eff}(2)} \cdot \xi_{js}^{(0)}. \quad (\text{V.222})$$

ПСЗ для матрицы $\mathbf{H}^{\text{eff}(1+2)}$ имеет вид

$$\mathbf{H}^{\text{eff}(1+2)} \cdot \mathbf{Z} = \mathbf{Z} \cdot \delta \mathbf{E}^{(1+2)}. \quad (\text{V.223})$$

Имея в виду аппроксимацию характеристик переходов из *основного* электронного состояния, мы выбираем в матрице \mathbf{Z} k -тый вектор-столбец $\mathbf{Z}_{\bullet k}$ с компонентами $\{\zeta_{jk}^{(1+2)}\}$, которому соответствует алгебраически минимальное собственное значение $\delta E_0^{(1+2)}$ и в составе которого доминирует вектор $|0\rangle^{(0)}$, собственный вектор оператора $\hat{H}^{\text{eff}(0+1)}$ с минимальным собственным значением $\delta E_0^{(1)}$. Эти условия совместимы при адекватном разбиении гамильтониана (V.155) и пространства $\mathcal{H}(N)$ (V.153). Нормируем вектор $|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)}$ временно так, чтобы коэффициент перед вектором $|0\rangle^{(0)}$ в нём был равен 1.

Будем считать таким образом, что способ получения вектора $|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)}$,

$$|\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)} = |0\rangle^{(0)} + \sum_{j=1}^{d-1} \zeta_{jk}^{(2)} \cdot |j\rangle^{(0)} \quad (\text{V.224})$$

нами описан. Далее нам следует получить вектор $|0\rangle^{(0+1+2)}$ на основе равенств (V.216) и (V.224):

$$\begin{aligned} \text{V.76.} \quad |0\rangle^{(0+1+2)} &= \hat{\Omega}^{(0+1+2)} |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)} = \left(\hat{P}_{\text{mod}} + \hat{X}^{(1)} + \hat{X}^{(2)} \right) |\Psi\rangle_{\text{mod}}^{(0+1+2)} = \\ &= |0\rangle^{(0)} + |0\rangle^{(1)} + \sum_{i=1}^{d-1} \zeta_{ik}^{(2)} \cdot |i\rangle^{(0)} + \hat{X}^{(2)} |0\rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.225})$$

Вектор $|0\rangle^{(1)}$ в выражении (V.225) получен ранее в процедуре аппроксимации полюсов ПП в рамках первого порядка *ТВММП* (см. формулу (V.191)). А для расчёта последнего слагаемого правой части (V.225) выпишем сначала выражение оператора $\hat{X}^{(2)}$ (III.70) в подразделе III.2 спецкурса СКІ:

$$\begin{aligned} \text{V.77.} \quad \hat{X}^{(2)} &= \hat{Q} \left(E_P - \hat{H}_0 \right)^{-1} \left[\hat{V} X^{(1)} - X^{(1)} \hat{P}_{\text{mod}} V' \right] \hat{P}_{\text{mod}} = \\ &= \sum_{\mu, k} |\Phi_\mu\rangle \cdot \left(E_P - E_\mu \right)^{-1} \cdot \left(\sum_{\nu} \left(E_P - E_\nu \right)^{-1} \cdot V_{\mu\nu} \cdot V_{\nu k} \right) \cdot \langle \Phi_k | - \\ &\quad - \sum_{\mu} |\Phi_\mu\rangle \cdot \left(E_P - E_\mu \right)^{-2} \cdot \sum_{j=0}^{d-1} \delta E_j^{(1)} \cdot \langle \Phi_\mu | \hat{V} | j \rangle^{(0)} \cdot \langle j |. \end{aligned} \quad (\text{V.226})$$

V.78. В суммировании по индексу ν в первой сумме и по индексу μ во второй сумме выражения (V.226) участвуют такие индексы, в составе которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам $4 \geq k_p + k_h > 0$, $0 \leq k_p \leq 2$, $0 \leq k_h \leq 2$. А в суммировании по индексу μ в первой сумме рассматриваемого выражения участвуют такие индексы, в составе которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам $8 \geq k_p + k_h > 0$, $0 \leq k_p \leq 4$, $0 \leq k_h \leq 4$.

V.79. Используя формулу (V.162) для записи вектора $|0\rangle^{(0)}$, получим следующее выражение для вектора $\hat{X}^{(2)} |0\rangle^{(0)}$:

$$\begin{aligned} \hat{X}^{(2)} |0\rangle^{(0)} &= \sum_{\mu} \hat{q}_{\mu}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \left(E_P - E_\mu \right)^{-1} \cdot \sum_{\nu, k} \left(E_P - E_\nu \right)^{-1} \cdot V_{\mu\nu} \cdot V_{\nu k} \cdot \xi_{0k}^{(0)} - \\ &- \sum_{\rho} \hat{q}_{\rho}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \left(E_P - E_\rho \right)^{-2} \cdot \delta E_0^{(1)} \cdot \sum_k V_{\rho k} \cdot \xi_{0k}^{(0)} \equiv \sum_{\mu} \hat{q}_{\mu}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \eta_{1\mu}'^{(2)} + \sum_{\rho} \hat{q}_{\rho}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \eta_{2\rho}'^{(2)}. \end{aligned} \quad (\text{V.227})$$

Отметим снова, что в суммировании по индексу μ в первой сумме (V.226) участвуют такие индексы, в составе которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам $8 \geq k_p + k_h > 0$, $0 \leq k_p \leq 4$, $0 \leq k_h \leq 4$, а в суммировании по индексу ρ во второй сумме (V.227) участвуют такие индексы, в составе которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам $4 \geq k_p + k_h > 0$, $0 \leq k_p \leq 2$, $0 \leq k_h \leq 2$.

Возвращаясь к (V.225) и используя (V.227), выпишем следующее выражение для вектора $|0\rangle^{(0+1+2)}$:

$$|0\rangle^{(0+1+2)} = |0\rangle^{(0)} + |0\rangle^{(1)} + \left[\sum_{i=1}^{d-1} \zeta_{0i}^{(2)} \cdot |i\rangle^{(0)} + \sum_{\mu} \hat{q}_{\mu}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \eta_{1\mu}'^{(2)} + \sum_{\rho} \hat{q}_{\rho}^{\perp\perp} |\Phi_0\rangle \cdot \eta_{2\rho}'^{(2)} \right]. \quad (\text{V.228})$$

В этом выражении веса всех слагаемых определены. Нам осталось найти нормировочный коэффициент для вектора $|0\rangle^{(0+1+2)}$: в рабочих выражениях используемого приближения вектор исходного состояния должен быть нормирован.

Из формулы (V.228) следует, что в рамках второго порядка *ТВММП* квадрат длины вектора $|0\rangle^{(0+1+2)}$ имеет следующий вид:

$${}^{(0+1+2)}\langle 0|0\rangle^{(0+1+2)} = 1 + {}^{(1)}\langle 0|0\rangle^{(1)}. \quad (\text{V.229})$$

Значит, для того, чтобы нормировать вектор $|0\rangle^{(0+1+2)}$, выражение (V.221) нужно умножить на коэффициент C ,

$$\mathbf{V.80.} \quad C = 1 - \frac{1}{2} {}^{(1)}\langle 0|0\rangle^{(1)}. \quad (\text{V.230})$$

Структура выражения III при его аппроксимации в рамках второго порядка *ТВММП*

Для построения указанного в заголовке выражения необходимо сначала построить аппроксимации сомножителей, фигурирующих в выражении (V.181), в рамках второго порядка *ТВММП*.

Начнём с вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{Z}} \right.\right)$. Как указано в подразделе **V.5.1.2**, в ней компоненты нулевого порядка *ТВММП* содержатся только в двух сегментах: в сегменте $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{Z}}_R \right.\right)$, содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j^\dagger \right.\right)$, $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j \right.\right)$, и в сегменте $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{Z}}_S \right.\right)$, содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^\perp \right.\right)$ для тех $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ и \hat{q}_μ^\perp , у которых параметры k_h и k_p удовлетворяют неравенствам $k_h + k_p \geq 1$, $k_h < 2$, $k_p < 2$. Компоненты первого порядка *ТВММП* содержатся только в сегменте вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{Z}}_{RSDT} \right.\right)$ в (V.181), содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j^\dagger \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j \right.\right)$, и в сегменте, содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^\perp \right.\right)$ с операторами $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ и \hat{q}_μ^\perp , параметры k_h и k_p которых удовлетворяют неравенствам $6 \geq k_h + k_p \geq 1$, $k_h \leq 3$, $k_p \leq 3$.

V.81. Компоненты второго порядка *ТВММП* содержатся только в сегменте вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{Z}}_{RSDTQP} \right.\right)$ в (V.181), содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j^\dagger \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_j \right.\right)$, и в сегменте, содержащем бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^{\perp\dagger} \right.\right)$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{q}_\mu^\perp \right.\right)$ с операторами $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ и \hat{q}_μ^\perp , параметры k_h и k_p которых удовлетворяют неравенствам $10 \geq k_h + k_p \geq 1$, $k_h \leq 5$, $k_p \leq 5$.

Такое же разбиение по сегментам имеет место для вектора-столбца $\left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}^T \mid \hat{B} \right)$.

Приравняем нулю сегменты $\left(\hat{A}^\dagger \mid \vec{\hat{\mathfrak{Z}}} \right)$ и $\left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}^T \mid \hat{B} \right)$, бинарные произведения которых не содержат компонентов, имеющих порядки *ТВММП* с нулевого по второй. Запишем компоненты $\hat{\mathfrak{Z}}_\mu$ в векторе-строке $\left(\hat{A}^\dagger \mid \vec{\hat{\mathfrak{Z}}} \right)^{(0+1+2)}$ в том порядке, который обеспечивает расположение ненулевых бинарных произведений в начале вектора-строки:

$$\left(\hat{A}^\dagger \mid \vec{\hat{\mathfrak{Z}}} \right)^{(0+1+2)} = \left(\left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1+2)} \right)^T, \left(\vec{\bar{A}}_2^{(0+1+2)} \right)^T \right) = \left(\left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1+2)} \right)^T, \vec{0}^T \right). \quad (\text{V.231})$$

Компоненты численного вектора-столбца $\vec{0}$ — нули. Аналогичную процедуру выполним в векторе-столбце $\left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}^T \mid \hat{B} \right)^{(0+1+2)}$.

Данное размещение компонентов $\left\{ \hat{\mathfrak{Z}}_\mu \right\}$ в векторе-строке и векторе-столбце порождает следующее разбиение матрицы $\mathbf{W}^{(0+1+2)}$

$$\mathbf{W}^{(0+1+2)} = \begin{vmatrix} \mathbf{W}_{11}^{(0+1+2)} & \mathbf{W}_{12}^{(0+1+2)} \\ \mathbf{W}_{21}^{(0+1+2)} & \mathbf{W}_{22}^{(0+1+2)} \end{vmatrix}. \quad (\text{V.232})$$

В соответствии с (V.231) и (V.232) выражение (V.181) в рамках второго порядка *ТВММП* редуцируется к виду

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1+2)} = \left(\vec{\bar{A}}_1^{(0+1+2)} \right)^T \cdot \left[\left(\mathbf{W}^{(0+1+2)} \right)^{-1} \right]_{11}^{(0+1+2)} \cdot \vec{\bar{B}}_1^{(0+1+2)}. \quad (\text{V.233})$$

Как установлено выше, матрица $\mathbf{W}^{(0+1+2)}$ содержит элементы нулевого порядка *ТВММП* только в блоках $\mathbf{W}_{11}^{(0+1+2)} \equiv \mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)}$ и $\mathbf{W}_{22}^{(0+1+2)}$.

Схема построения аппроксимации выражения ПП в рамках второго порядка *ТВММП* на следующих её этапах аналогична схеме построения выражения ПП в методе *SOPPA* (подраздел V.4.3).

Введя обозначения блоков матрицы $\mathbf{W}^{(0+1+2)}$ и $\left(\mathbf{W}^{(0+1+2)} \right)^{-1}$, фигурирующие в формулах (V.102) и (V.103), (при рассмотрении приближения *RPA*) и используя способ получения аппроксимации $\left[\left(\mathbf{W}^{(0+1+2)} \right)^{-1} \right]_{11}^{(0+1+2)} \equiv \mathbf{K}_{11}^{(0+1+2)}$, описанный в подразделе V.4.3, и выражение (V.125) для $\mathbf{K}_{11}^{(0+1+2)}$, получим выражение

$$\begin{aligned} & \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1+2)} = \\ & = \left(\hat{A}^\dagger \mid \vec{\hat{\mathfrak{Z}}}_{RSDTQP} \right) \cdot {}^1 \mathbf{K}_{11} \cdot \left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}_{RSDTQP}^T \mid \hat{B} \right) + \left(\hat{A}^\dagger \mid \vec{\hat{\mathfrak{Z}}}_{RSDTQP} \right) \cdot {}^2 \mathbf{K}_{11} \cdot \left(\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}_{RSDTQP}^T \mid \hat{B} \right). \quad (\text{V.234}) \end{aligned}$$

для аппроксимации ПП в рамках второго порядка *ТВММП*.

Утверждение **V.51** справедливо и в рассматриваемом приближении. Переходим к задаче упрощения структуры первого слагаемого в (V.234).

Проведём классификацию по порядкам *ТВММП* для матричных элементов блока матрицы \mathbf{W} , \mathbf{W}_{RSDTQP} , соответствующего сегменту $\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}_{RSDTQP}$ вектора $\vec{\hat{\mathfrak{Z}}}$, то есть опреде-

лим, вклады какого наимизшего порядка $TBMMPI$ содержатся в этих матричных элементах. Разобьём \mathbf{W}_{rsDTQP} на блоки, соответствующие парам сегментов $\vec{\mathfrak{Z}}$.

V.82. Все диагональные блоки матрицы \mathbf{W}_{rsDTQP} содержат матричные элементы нулевого порядка $TBMMPI$, блоки, соседние с диагональными, содержат матричные элементы первого порядка $TBMMPI$, в блоке $\mathbf{W}_{26} \equiv \mathbf{W}_{s,T}$ также содержатся матричные элементы первого порядка $TBMMPI$, а в блоках $\mathbf{W}_{28} \equiv \mathbf{W}_{s,Q}$ и $\mathbf{W}_{2,10} \equiv \mathbf{W}_{s,P}$ содержатся матричные элементы не ниже второго порядка $TBMMPI$.

Как и в приближении $SOPPA$, ставя перед собой задачу представить в наиболее компактной форме аппроксимацию выражения ПП в рамках второго порядка $TBMMPI$, постараемся выяснить, какое происхождение имеют вклады *первого* порядка $TBMMPI$ в матричных элементах блоков $\mathbf{W}_{s,D}$ и $\mathbf{W}_{s,T}$: обусловлено ли их присутствие неустранимой спецификой подсистем векторов $\{\hat{q}_{4_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ и $\{\hat{q}_{6_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ в базисе Γ (V.174) пространства $\mathcal{H}(N)$ (соответственно — спецификой операторов возбуждения $\hat{q}_4^{\perp\ddagger}$ и $\hat{q}_6^{\perp\ddagger}$ в операторном пространстве \mathfrak{S}) или, из-за неортогональности базисных векторов в Γ (V.174), оно принесено векторами $\{\hat{q}_{m_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ (операторами $\hat{q}_{m_\mu}^{\perp\ddagger}$, генерирующими менее, чем $m/2$ невалентных квазичастиц, при их действии на $|\Phi_0\rangle$).

Для этого выполним операцию ортогонализации указанных векторов (операторов) к «младшим» подсистемам и определим порядки трансформированных матричных элементов. Забегая вперёд, сообщим, что, как и в приближении $SOPPA$, для векторов $\{\hat{q}_{4_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ операция ортогонализации не приведёт к изменению порядка $TBMMPI$ у матричных элементов, а для векторов $\{\hat{q}_{6_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ она вызовет повышение порядка их величин до второго. Это обстоятельство позволит существенно упростить рабочее выражение для фурье-образа ПП в рассматриваемом приближении.

Ортогонализуем векторы $\{\hat{q}_{6_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$ к подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$, растягиваемому подсистемой Γ (V.174) состава

$$\Gamma_{2,4}^\perp = \left\{ \left\{ \hat{q}_{2_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle \right\} \right\} . \quad (\text{V.235})$$

Будем использовать схему ортогонализации Грама-Шмидта. Построим проектор $\hat{P}_{2,4}^\perp$ на подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$. Этот проектор можно записать в виде

$$\hat{P}_{2,4}^\perp = \left(\vec{q}_2^{\perp\ddagger}|0\rangle, \vec{q}_4^{\perp\ddagger}|0\rangle \right) \cdot (\Delta_{2,4}^\perp)^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \langle 0|\vec{q}_2^{\perp\ddagger T} \\ \langle 0|\vec{q}_4^{\perp\ddagger T} \end{pmatrix} ,$$

(V.236)

где $\Delta_{2,4}^\perp$ — метрическая матрица для системы векторов состояний $\Gamma_{2,4}^\perp$ (V.235).

V.83. Используя (V.236), мы можем записать векторы $\{\hat{q}'_{6_\mu}{}^{\perp\ddagger}|0\rangle\}$, ортогонализованные к подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)_{2,4}$ как

$$\hat{q}'_{6_\mu}{}^{\perp\ddagger}|0\rangle = \hat{q}_{6_\mu}^{\perp\ddagger}|0\rangle - \left(\vec{q}_2^{\perp\ddagger}|0\rangle, \vec{q}_4^{\perp\ddagger}|0\rangle \right) (\Delta_{2,4}^\perp)^{-1} \begin{pmatrix} \langle 0|\vec{q}_2^{\perp\ddagger T} \\ \langle 0|\vec{q}_4^{\perp\ddagger T} \end{pmatrix} ,$$

а трансформированный сегмент вектора операторов $\vec{\mathfrak{Z}}, \vec{\mathfrak{Z}}'_6$, соответственно, как

$$\begin{aligned}
\hat{\mathfrak{Z}}_6 &= \left| \vec{q}'_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}'_6{}^{\perp} \right\rangle = \left| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6{}^{\perp} \right\rangle - \left| \vec{q}_2{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_4{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_2{}^{\perp}, \vec{q}_4{}^{\perp} \right\rangle. \\
&= \begin{pmatrix} \left(\vec{q}_{2\div 4}{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_{2\div 4}{}^{\perp\ddagger} \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & - \left(\vec{q}_{2\div 4}{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_{2\div 4}{}^{\perp\ddagger} \right)^* \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \left(\vec{q}_2{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \right) & \mathbf{0} \\ \left(\vec{q}_4{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & - \left(\vec{q}_2{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \right)^* \\ & - \left(\vec{q}_4{}^{\perp\ddagger T} \middle| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \right)^* \end{pmatrix} = \\
&= \left| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6{}^{\perp} \right\rangle - \left| \vec{q}_2{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_4{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_2{}^{\perp}, \vec{q}_4{}^{\perp} \right\rangle \cdot \begin{pmatrix} \Delta_{24}^{\perp} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & (\Delta_{24}^{\perp})^* \end{pmatrix}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \left(\langle 0 \middle| \vec{q}_2{}^{\perp\ddagger T} \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \middle| 0 \rangle \right) & \mathbf{0} \\ \left(\langle 0 \middle| \vec{q}_4{}^{\perp\ddagger T} \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \middle| 0 \rangle \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & - \left(\langle 0 \middle| \vec{q}_2{}^{\perp\ddagger T} \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \middle| 0 \rangle \right)^* \\ & - \left(\langle 0 \middle| \vec{q}_4{}^{\perp\ddagger T} \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger} \middle| 0 \rangle \right)^* \end{pmatrix} \equiv \\
&\equiv \left| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6{}^{\perp} \right\rangle - \left| \hat{\mathfrak{Z}}_{2\div 4} \right\rangle \cdot (\Delta_{24}^{\perp})^{-1} \cdot \Delta_{24;6}^{\perp}. \tag{V.237}
\end{aligned}$$

Из (V.237) видим, как преобразуются сегменты векторов $\left(\hat{A}^\dagger \middle| \hat{\mathfrak{Z}}_6 \right)$, $\left(\vec{\mathfrak{Z}}_6 \middle| \hat{B} \right)$ и матричные элементы блока \mathbf{W}_{26} в выражении фурье-образа ПП.

Выполним аналогичное преобразование сегмента $\vec{\mathfrak{Z}}_6 \equiv \vec{\mathfrak{Z}}_T$ в пространстве \mathfrak{S} . Наша исходная задача могла быть сформулирована как задача поиска такого невырожденного линейного преобразования $\vec{\mathfrak{Z}}_6$ внутри первого слагаемого (V.234), которое привело бы к повышению порядка *ТВММП* матричных элементов в перечисленных сегментах вектора-строки, вектора-столбца и матричного блока, или, иначе говоря, к сокращению в этих выражениях числа слагаемых, имеющих первый порядок *ТВММП*. Коль скоро эти слагаемые имеют вид бинарных произведений и матричных элементов супероператора, матрицу искомого линейного преобразования также естественно было бы формировать из бинарных, а не из скалярных произведений. Но при этом хотелось бы сохранить математическое сходство преобразования, вводимого в \mathfrak{S} , с описанной процедурой ортогонализации.

Определим в \mathfrak{S} , по аналогии с проектором $\hat{P}_{2,4}^{\perp}$ в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$, оператор $\hat{I}_{2,4}^{\perp}$, сохраняющий бинарное произведение в подпространстве $\mathfrak{S}_{2,4}^{\perp}$, растягиваемом системой операторов

$$\hat{\Gamma}_{2,4}^{\perp} = \left\{ \left\{ \hat{q}_{2\mu}{}^{\perp\ddagger} \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4\mu}{}^{\perp\ddagger} \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{2\mu}{}^{\perp} \right\} \cup \left\{ \hat{q}_{4\mu}{}^{\perp} \right\} \right\}. \tag{V.238}$$

Структура оператора $\hat{I}_{2,4}^{\perp}$ определена выражениями (V.71) и (V.72):

$$\hat{I}_{2,4}^{\perp} = \left| \vec{\mathfrak{Z}}_{2\div 4} \right\rangle \cdot (\mathbf{G}_{2,4}^{\perp})^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{Z}}_{2\div 4}^T \middle| \right). \tag{V.239}$$

Введём теперь в соответствии с обрисованным планом вектор операторов

$$\left| \vec{\mathfrak{Z}}_6'' \right\rangle = \left| \vec{q}_6''{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6''{}^{\perp} \right\rangle = \left| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6{}^{\perp} \right\rangle - \hat{I}_{2,4}^{\perp} \cdot \left| \vec{q}_6{}^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6{}^{\perp} \right\rangle =$$

$$= \left| \vec{q}_6^{\perp\ddagger}, \vec{q}_6^{\perp} \right) - \left| \vec{\mathfrak{X}}_{2\div 4} \right) \cdot (\mathbf{G}_{2,4}^{\perp})^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{2\div 4}^T \left| \vec{\mathfrak{X}}_6 \right) \right). \quad (\text{V.240})$$

V.84. Переписав определение (V.239) с учётом структуры входящих в него векторов и матриц, получим для сегмента $\vec{\mathfrak{X}}''$, как и в методе *SOPPA*, выражение

$$\left| \vec{\mathfrak{X}}_6'' \right) = \left| \vec{q}_6''^{\ddagger}, \vec{q}_6'' \right) = \left| \vec{q}_6^{\ddagger}, \vec{q}_6 \right) - \left| \vec{q}_2^{\ddagger}, \vec{q}_4^{\ddagger}, \vec{q}_2, \vec{q}_4 \right). \quad (\text{V.241})$$

$$\cdot \left(\begin{array}{cc} \left(\vec{q}_{2\div 4}^{\ddagger T} \left| \vec{q}_{2\div 4}^{\ddagger} \right) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & - \left(\vec{q}_{2\div 4}^{\ddagger T} \left| \vec{q}_{2\div 4}^{\ddagger} \right) \right)^* \end{array} \right)^{-1} \cdot \left(\begin{array}{cc} \left(\left(\vec{q}_2^{\ddagger T} \left| \vec{q}_6^{\ddagger} \right) \right) & \mathbf{0} \\ \left(\vec{q}_4^{\ddagger T} \left| \vec{q}_6^{\ddagger} \right) \right) & \mathbf{0} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{cc} \mathbf{0} & \left(\vec{q}_2^{\ddagger T} \left| \vec{q}_6^{\ddagger} \right) \right)^* \\ \mathbf{0} & - \left(\vec{q}_4^{\ddagger T} \left| \vec{q}_6^{\ddagger} \right) \right)^* \end{array} \right).$$

Процедуры и результаты преобразований векторов состояний $\{\hat{q}_{6,\mu}^{\perp\ddagger} | 0\rangle\}$ и сегмента $\vec{\mathfrak{X}}_6$ в рассматриваемом приближении полностью репродуцируют соответствующие процедуры и результаты из метода *SOPPA*, потому что они не связаны с формализмом *TB*.

А теперь сопоставим выражения (V.237) и (V.241) для $\vec{\mathfrak{X}}_6'$ и $\vec{\mathfrak{X}}_6''$, соответственно. Как и методе *SOPPA*, $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6'' \right)$ переходит в $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6' \right)$ при отбрасывании второго слагаемого в каждом выражении бинарного произведения в матрицах $\mathbf{G}_{2,4}^{\perp}$ и $\left(\vec{\mathfrak{X}}_{2\div 4}^T \left| \vec{\mathfrak{X}}_6 \right) \right).$

V.85. Сравним выражения (V.237) и (V.241), учитывая специфику формализма *TBММП*. Видим, что, как и в методе *SOPPA*, бинарные произведения в матрице, стоящей справа в (V.241), отличаются от соответствующих скалярных произведений из выражения (V.237) наличием дополнительных слагаемых второго порядка *TBММП*. Имея в виду, что компоненты вектора-строки, вектора-столбца и матрицы \mathbf{W} из первого слагаемого выражения (V.228), связанные с рассматриваемым сегментом системы операторов возбуждения и де-возбуждения, имеют величину первого порядка *TBММП*, приходим к выводу, что в рамках второго порядка *TBММП* векторы $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6' \right)$ и $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6'' \right)$ совпадают.

Проверим теперь, изменяется ли порядок рассматриваемых компонентов вектора-строки, вектора-столбца и матрицы \mathbf{W}_{26} при замене $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6 \right)$ на $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6'' \right)$.

V.86. Как и в методе *SOPPA*, в бинарном произведении $(\hat{A}^{\ddagger} | \hat{q}_{6,\mu}''^{\ddagger})$ слагаемые первого порядка *TBММП* сокращаются, и в итоге это бинарное произведение имеет второй порядок *TBММП*. То же справедливо и для остальных перечисленных выше бинарных произведений и матричных элементов \mathbf{W}_{26} . Это утверждение доказывается так же, как утверждение в задаче **V.56**.

Выполнив замену $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6 \right)$ на $\left| \vec{\mathfrak{X}}_6'' \right)$ в рассматриваемой аппроксимации фурье-образа

ПП, то есть, в первом слагаемом выражения (V.234), постараемся выделить в матрице ${}^1\mathbf{K}_{11} \equiv \left(\mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)}\right)^{-1}$ блок минимального размера, обеспечивающий выполнение искомой аппроксимации. Для этого разобьём матрицу $\mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)}$ в первом слагаемом (V.234) на блоки по схеме, аналогичной принятой в приближении RPA,

$$\mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)} = \begin{vmatrix} \mathbf{U}_{11} & \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{21} & \mathbf{U}_{22} \end{vmatrix}, \quad (\text{V.242})$$

где блок \mathbf{U}_{11} содержит матричные элементы между операторами подсистемы

$$\left\{\hat{\mathfrak{X}}_u^{(0+1)}\right\} = \left\{\left\{\hat{R}_j^\dagger\right\} \cup \left\{\hat{R}_j\right\} \cup \left\{\hat{q}_{2,\mu}^\dagger\right\} \cup \left\{\hat{q}_{4,\mu}^\dagger\right\} \cup \left\{\hat{q}_{2,\mu}\right\} \cup \left\{\hat{q}_{4,\mu}\right\}\right\} \equiv \left\{\left(\vec{\mathfrak{X}}_{RSD}\right)_u\right\}. \quad (\text{V.243})$$

Проведём соответствующее разбиение для матрицы $\left(\mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)}\right)^{-1}$:

$$\left(\mathbf{W}_{RSDTQP}^{(0+1+2)}\right)^{-1} = \begin{vmatrix} \mathbf{Q} & \mathbf{C} \\ \mathbf{D} & \mathbf{R} \end{vmatrix}. \quad (\text{V.244})$$

V.87. Учитывая при формировании выражения ПП после перемножения строки, матрицы и столбца первого слагаемого выражения (V.240), что в матрице (V.244) компоненты нулевого порядка *ТВММП* содержатся только в диагональных блоках, получим следующий результат:

$$\left\langle\left\langle\hat{A}; \hat{B}(t)\right\rangle\right\rangle_E^{(0+1+2)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RSD} \right.\right) \cdot \mathbf{Q} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{RSD}^T \left| \hat{B} \right.\right). \quad (\text{V.245})$$

V.88. Выполнив преобразования, аналогичные представленным в V.42, получим аппроксимацию для матрицы \mathbf{Q} в пределах второго порядка *ТВММП*

$$\mathbf{Q}^{(0+1+2)} = \left(\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{U}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{21}\right)^{-1} = \mathbf{U}_{11}^{-1} + \mathbf{U}_{11}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{12} \cdot \mathbf{U}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{U}_{21} \cdot \mathbf{U}_{11}^{-1}. \quad (\text{V.246})$$

V.89. Подставив (V.246) в (V.245) и отбросив слагаемые, имеющие порядок *ТВММП*, больший второго, редуцируем выражение (V.245) к виду

$$\left\langle\left\langle\hat{A}; \hat{B}(t)\right\rangle\right\rangle_E^{(0+1+2)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RSD} \right.\right) \cdot \mathbf{U}_{11}^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{X}}_{RSD}^T \left| \hat{B} \right.\right). \quad (\text{V.247})$$

А теперь выполним разбиение сегмента $\left| \vec{\mathfrak{X}}_{RSD} \right.$ вектора $\left| \vec{\mathfrak{X}} \right.$

$$\left| \vec{\mathfrak{X}}_{RSD} \right. = \left| \vec{\mathfrak{X}}_{RS}, \vec{\mathfrak{X}}_D \right. \quad (\text{V.248})$$

и соответствующее разбиение матриц \mathbf{U}_{11} и \mathbf{U}_{11}^{-1} на блоки

$$\mathbf{U}_{11} = \begin{vmatrix} \mathbf{W}_{RS,RS} & \mathbf{W}_{RS,D} \\ \mathbf{W}_{D,RS} & \mathbf{W}_{D,D} \end{vmatrix}, \quad \mathbf{U}_{11}^{-1} = \begin{vmatrix} \mathbf{K}_{RS,RS} & \mathbf{K}_{RS,D} \\ \mathbf{K}_{D,RS} & \mathbf{K}_{D,D} \end{vmatrix}. \quad (\text{V.249})$$

V.90. Запишем систему четырёх уравнений, соответствующую поблочному умножению матриц \mathbf{U}_{11} и \mathbf{U}_{11}^{-1} , в которой блоки матрицы \mathbf{U}_{11} рассматриваются как неизвестные. Решения этой системы имеют следующий вид

$$\mathbf{K}_{RS,RS} = \left(\mathbf{W}_{RS,RS} - \mathbf{W}_{RS,D} \cdot \mathbf{W}_{D,D}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{D,RS}\right)^{-1} = \mathbf{P}^{-1}, \quad (\text{V.250})$$

$$\mathbf{K}_{D,RS} = -\mathbf{W}_{D,D}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{D,RS} \cdot \mathbf{P}^{-1}, \quad \mathbf{K}_{RS,D} = -\mathbf{P}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{RS,D} \cdot \mathbf{W}_{D,D}^{-1}, \quad (\text{V.251})$$

$$\mathbf{K}_{D,D} = \mathbf{W}_{D,D}^{-1} + \mathbf{W}_{D,D}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{D,RS} \cdot \mathbf{P}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{RS,D} \cdot \mathbf{W}_{D,D}^{-1}. \quad (\text{V.252})$$

Подставим (V.250) ÷ (V.252) в выражение (V.247).

V.91. Учитывая свойства блоков матрицы \mathbf{U}_{11}

$$\mathbf{W}_{D,RS}^T = \mathbf{W}_{RS,D}, \mathbf{W}_{D,D}^T = \mathbf{W}_{D,D} \quad (\text{V.253})$$

и введя следующие обозначения для преобразованных вектора-строки и вектора-столбца

$$L(\hat{A}, E) = \left(\hat{A} \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right) - \left(\hat{A} \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right) \cdot \mathbf{W}_{D,D}^{-1} \cdot \mathbf{W}_{D,RS}, \quad (\text{V.254})$$

$$L(\hat{B}, E)^T = \left(\hat{B} \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right)^T - \mathbf{W}_{D,RS}^T \cdot (\mathbf{W}_{D,D}^{-1})^T \cdot \left(\hat{B} \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right)^T, \quad (\text{V.255})$$

приведём выражение фурье-образа ПП к виду

$$\begin{aligned} \left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1+2)} &= L(\hat{A}^\dagger, E) \cdot \mathbf{P}^{-1} \cdot L(\hat{B}, E)^T + \left(\hat{A}^\dagger \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right) \cdot \mathbf{W}_{D,D}^{-1} \cdot \left(\hat{B} \left| \begin{array}{c} \vec{\mathfrak{X}}_{RS} \\ \vec{\mathfrak{X}}_D \end{array} \right. \right)^T = \\ &= M(2) + M(4). \end{aligned} \quad (\text{V.256})$$

В (V.256) доминирует первое слагаемое, $M(2)$, содержащее компоненты с нулевого по второй порядок *ТВММП*. Второе слагаемое, $M(4)$, содержит компоненты, имеющие порядок *ТВММП* не ниже второго. Полюса $M(2)$ совпадают со значениями E , обращающими в ноль детерминант матрицы $\mathbf{P}(E)$, а вектор-строка $L(\hat{A}^\dagger, E)$ и вектор-столбец $L(\hat{B}, E)^T$ определяют соответствующие моменты переходов. Выражение $M(2)$ даёт возможность получить более точные оценки тех полюсов и вычетов, которые аппроксимирует в рамках первого порядка *ТВММП* выражение (V.207). Используя терминологию, введённую в начале раздела **V.4**, отметим, что $M(2)$ представляет собой более точную аппроксимацию полюсов и вычетов *главного* пропагатора. Выражение $M(4)$, также имеющее структуру фурье-образа ПП, имеет полюса, соответствующие энергиям перехода в состоянии, в ВФ которых доминируют ДС (или КФС), получаемые из $|\Phi_0\rangle$ двукратными замещениями занятых МСО на невалентные квазичастицы. Если энергии таких переходов заметно отличаются от положений *главных* полюсов, мы можем в рамках решения задачи аппроксимации полюсов и вычетов *главного* пропагатора ограничиться рассмотрением лишь $M(2)$. На основе этого предположения строится аппроксимация полюсов и вычетов ПП в рамках второго порядка *ТВММП*.

Решения проблемы собственных значений, соответствующей аппроксимации выражения поляризационного пропагатора в рамках второго порядка *ТВММП*

Отметим, что при формировании матрицы $\mathbf{P}^{(0+1+2)}$ (V.250) матричные элементы в блоках $\mathbf{W}_{RS,D}$ и $\mathbf{W}_{D,RS}$ следует вычислять в рамках первого порядка *ТВММП*, а матричные элементы блока $\mathbf{W}_{D,D}$ – в рамках нулевого порядка *ТВММП*. В этом приближении матрица $\mathbf{W}_{D,D}$ блочно-диагональна. Каждый её блок характеризуется спецификой генерации двух невалентных квазичастиц в структуре операторов $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ и \hat{q}_μ^\perp (V.168) в соответствии с составом их нижнего индекса μ (V.181). В матрице бинарных произведений блок $\mathbf{G}_{RS,D}^{(1)}$ содержит ненулевые элементы, поэтому (в отличие от соответствующих блоков ПСЗ метода *SOPPA*) матричные элементы блоков $\mathbf{W}_{RS,D}$ и $\mathbf{W}_{D,RS}$ зависят от переменной E . От этой пе-

ременной зависят, разумеется, и матричные элементы блока $\mathbf{W}_{D,D}$, поэтому для вычисления полюсов $M(2)$ приходится решать нелинейную ПСЗ

$$\mathbf{P}(E) \cdot \mathbf{U} = \mathbf{0}. \quad (\text{V.257})$$

Метод решения этой ПСЗ – итерационный, по отдельности для каждого полюса. На первом шаге итераций в блоки $\mathbf{W}_{RS,D}$, $\mathbf{W}_{D,RS}$ и $\mathbf{W}_{D,D}$ вместо переменной E вставляется значение искомого полюса, а именно, выбранное собственное значение, полученное при решении той ПСЗ, которая соответствует аппроксимации выражения ПП в рамках первого порядка *ТВММП*.

Матрица $\mathbf{W}_{D,D}(E)$ недиагональна, и для её обращения на каждом итерационном шагу разумно решить в каждом блоке $\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}$ ПСЗ

$$\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}(E) \cdot \mathbf{U}_{D_\tau} = \mathbf{G}_{D_\tau,D_\tau} \cdot \mathbf{U}_{D_\tau} \cdot \boldsymbol{\omega}_{D_\tau} - \mathbf{H}_{D_\tau,D_\tau} \cdot \mathbf{U}_{D_\tau} = \mathbf{0}, \quad (\text{V.258})$$

записать матрицу $\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}(E)$ в виде

$$\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}(E) = \mathbf{G}_{D_\tau,D_\tau} \cdot \mathbf{U}_{D_\tau} \cdot (E \cdot \mathbf{I} - \boldsymbol{\omega}_{D_\tau}) \cdot (\mathbf{U}_{D_\tau})^{-1}, \quad (\text{V.259})$$

удобном для обращения:

$$(\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}(E))^{-1} = \mathbf{U}_{D_\tau} \cdot (E \cdot \mathbf{I} - \boldsymbol{\omega}_{D_\tau})^{-1} \cdot (\mathbf{G}_{D_\tau,D_\tau} \cdot \mathbf{U}_{D_\tau})^{-1}. \quad (\text{V.260})$$

Тогда задача обращения матрицы $\mathbf{W}_{D_\tau,D_\tau}(E)$ будет заменена на задачу перемножения трёх готовых матриц, одна из которых диагональна.

V.7.2. Явный учёт симметрии электронных состояний

В предыдущих разделах были рассмотрены методы аппроксимации полюсов и вычетов ПП, в которых спиновая и пространственная симметрия возбуждённых состояний определялись при решении ПСЗ метода. ВФ этих состояний оказывались, как правило, «симметрично чистыми», потому что модельное подпространство и подпространство ортогонального дополнения к нему были полными, то есть содержали все базисные функции, необходимые для построения «симметрично чистых» решений ПСЗ в рамках нулевого, первого и второго порядков *ТВММП*.

Такой способ генерации «симметрично чистых» решений наиболее прост для алгоритмизации, но имеет два существенных недостатка. Первый связан с тем, что при каждой из перечисленных аппроксимаций мы генерируем одновременно полюса и вычеты для переходов в состояния всех видов спиновой и пространственной симметрии, ВФ которых могут быть построены в выбранном базисе при описанных ограничениях расчётной схемы. Совместное рассмотрение всех таких переходов порождает матрицы больших размеров в ПСЗ, что при увеличении числа электронов в молекуле и размерности орбитального базиса достаточно быстро приводит к достижению предела возможностей работы на доступном компьютере.

Второй недостаток связан с тем, что при достаточной энергетической близости возбуждённых электронных состояний решения ПСЗ оказываются «симметрично грязными». Такая ситуация систематически возникает при значениях параметров ядерной геометрии молекулы, соответствующих окрестностям диссоциационных пределов. Дополнительный фактор, обостряющий опасность получения «симметрично грязных» ВФ связан с тем, что в ПСЗ рассматриваемых аппроксимаций полюсов и вычетов поляризационного пропагатора мы имеем дело с неэрмитовыми матрицами.

Рассмотрим способ решения перечисленных проблем, связанный с построением базисных ВФ, имеющих спиновую и пространственную симметрию исследуемых электронных состояний. Начнём с явного учёта спиновой симметрии.

V.7.2.1. Явный учёт спиновой симметрии электронных состояний в рамках первого порядка *TBMMPI* в методе *STMRFOPPA*

В описанной выше версии MR-подхода к аппроксимации полюсов и вычетов ПП, которую мы назвали методом *MRFOPPA*, базисный набор векторов состояний в $\mathcal{H}(N)$ имеет состав

$$\Gamma(N) = \left\{ |0\rangle \cup \left\{ \left\{ \hat{R}_j^\dagger |0\rangle \right\} \cup \left\{ \hat{q}_\mu^{\dagger\dagger} |0\rangle \right\} \right\} \right\}. \quad (\text{V.261})$$

Вектор исходного состояния (ВИС) $|0\rangle$ – собственный вектор для операторов квадрата полного электронного спина \hat{S}^2 и его проекции на ось z , \hat{S}_z , с собственными значениями $S' \cdot (S' + 1)$ и M , соответственно. В связи с тем, что энергии электронных состояний не зависят от величины M , мы выбираем во всех расчётах её стандартное, минимальное, значение M_0 . Для молекул с чётным N мы выбираем значение $M_0 = 0$, а для систем с нечётным N — $M_0 = 0.5$.

В рамках метода *MRFOPPA* мы выполняем аппроксимацию ВИС в нулевом порядке *TBMMPI*, $|0\rangle^{(0)}$, диагонализуя матрицу оператора \hat{V}' в полном модельном подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. При таком способе его генерации ВИС $|0\rangle^{(0)}$ представляет собой собственный вектор операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z , $|0\rangle^{(0)} = |0(S', M_0)\rangle^{(0)}$. Переход к методу *STMRFOPPA*, в котором в рамках первого порядка *TBMMPI* сепаратно определяются характеристики переходов в состояния заданной спиновой мультиплетности, связан с преобразованием системы векторов $\left\{ \hat{q}_\mu^{\dagger\dagger} |0\rangle \right\}$ из $\Gamma(N)$ (V.261) в систему собственных векторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z . Заголовок метода связан с использованием для указанной цели генеалогической схемы построения спиновых собственных функций с помощью спиновых тензорных операторов (СТО). Эта схема описана в подразделе П.9.2 спецкурса СКІ. Генерация КФС в методе *STMRFOPPA* выполняется с помощью модифицированной генеалогической схемы построения КФС. Эта модификация необходима в связи с тем, что КФС в генеалогической схеме строят, исходя из вектора $|cs\rangle_{\text{initial}}$, соответствующего составной части электронной оболочки молекулы, заселённой двукратно занятыми МО. КФС, собственных для операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z с собственными значениями $S \cdot (S + 1)$ и M_0 , $|\Psi^{(S, M_0)}\rangle$, генерируются с помощью СТО $\hat{O}^{(S, M_0)}(\vec{t}_\mu)$,

$$|\Psi^{(S, M_0)}(\vec{t}_\mu)\rangle = \hat{O}^{(S, M_0)}(\vec{t}_\mu) |cs\rangle_{\text{initial}}. \quad (\text{V.262})$$

Аргумент \vec{t}_μ в (V.262) идентифицирует «маршрут» генерации этой КФС в генеалогической схеме. А в рамках пропагаторного метода построения КФС совершаются на основе вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, представленного с заметным весом в ВИС $|0\rangle^{(0)}$. Вектору $|\Phi_0\rangle$, порождающему стратификацию МСО-й и соответствующих им элементарных операторов рождения и уничтожения, соответствует электронная конфигурация (ЭК), содержащая в общем случае незаполненные по спину оболочки. Для аккомодации техники СТО к аппарату пропагаторного метода в нём определён оператор \hat{O}_{ex} , который продуци-

рует $|\Phi_0\rangle$ из вектора $|cs\rangle_{initial}$, полученного удалением из $|\Phi_0\rangle$ всех МСО, связанных с однократно занятыми в нём МО:

$$|\Phi_0\rangle = \hat{O}_{ex} |cs\rangle_{initial}. \quad (V.263)$$

Между вектором $|cs\rangle_{initial}$ и СТО в (V.262) вводится единичный оператор $\hat{I}_{mod} = \hat{O}_{ex}^\dagger \cdot \hat{O}_{ex}$, и тогда способ генерации КФС переписывается следующим образом:

$$|\Psi^{(S,M_0)}(\vec{t}_\mu)\rangle = \hat{O}^{(S,M_0)}(\vec{t}_\mu) O_{ex}^\dagger O_{ex} |cs\rangle_{initial} = \tilde{\hat{O}}^{(S,M_0)}(\vec{t}_\mu) |\Phi_0\rangle. \quad (V.264)$$

В аппарате метода *STMRFOPPA* построение КФС $|\Psi^{(S,M_0)}\rangle$ выполняется с помощью операторов $\tilde{\hat{O}}^{(S,M_0)}$.

В методах *MRFOPPA* и *STMRFOPPA* мы редуцируем систему (V.261): речь идёт о формировании подсистемы векторов состояний и, соответственно – подсистемы операторов возбуждения $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые учитываются в пропагаторном подходе в рамках первого порядка *TBMMП*.

К формализму СТО в методе *STMRFOPPA* мы обращаемся на двух стадиях расчётной схемы. На первой стадии мы строим КФС для проведения расчётов в $\mathcal{H}_{mod}(N)$, генерируя собственные векторы оператора \hat{V}' , соответствующие заданному значению S . На второй стадии мы конструируем векторы состояний, собственные для \hat{S}^2 , которые получаются из указанной выше *многоконфигурационной* аппроксимации ВИС $|0\rangle^{(0)}$ при действии на него операторов возбуждения, построенных как линейные комбинации исходных операторов $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$. Мы не будем расписывать технику генерации базисных КФС в $\mathcal{H}_{mod}(N)$, отметив лишь её особенности по отношению к стандартной схеме использования СТО.

Построение системы «чистых по спине» операторов возбуждения

Пусть на основе результатов диагонализации оператора \hat{V}' (V.158) ÷ (V.160) в подпространстве $\mathcal{H}_{mod}(N)$ в базисе сформированных в нём КФС построены ВИС $|0\rangle^{(0)}$ и операторы переноса (V.172). На следующем этапе расчётной схемы метода *STMRFOPPA* для выполнения аппроксимаций в рамках первого порядка *TBMMП* мы, *во-первых*, формируем и учитываем в выражении пропагатора и в матричных элементах ПСЗ поправку первого порядка *TBMMП* к ВИС и, *во-вторых*, в подсистему операторов возбуждения дополнительно к операторам переноса вводим совокупность операторов $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$, каждый из которых содержит не более одного оператора уничтожения основной МСО и не более одного оператора рождения виртуальной МСО. Но, кроме этих операторов рождения невалентных квазичастиц, в состав каждого формируемого в методах *MRFOPPA* и *STMRFOPPA* оператора $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$ входят операторы замещения одних валентных МСО на другие: валентных МСО, которые заняты в векторе физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, на валентные МСО, которые в нём не заняты.

Число составленных таким образом операторов $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$ равно размерности подпространства $(\mathcal{H}_{mod}^\perp(N))^{(1)}$, которое используется в методе *MRFOPPA* для построения поправок первого порядка *TBMMП* к неявно формируемым векторам возбуждённых электронных состояний. То же самое подпространство мы должны иметь возможность построить в методе *STMRFOPPA* на основе какого-то базиса векторов состояний, который сформиро-

ван из КФС, собственных для \hat{S}^2 . В соответствии с логикой метода, все базисные векторы указанного подпространства должны быть получены действием соответствующих операторов возбуждения на многоконфигурационный ВИС $|0\rangle^{(0)}$.

Представим схему построения операторов возбуждения, соответствующую выбору вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, который содержит открытые по спине оболочки, и будем считать, что ВИС $|0(S', M_0)\rangle^{(0)}$, генерируемый в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, имеет собственные значения $S'(S'+1)$ и M_0 для операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z , соответственно.

В этом случае операторы переноса в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ приобретают вид

$$\hat{R}(S, M_0)_j^\dagger = |j(S, M_0)\rangle^{(0)} \cdot \langle 0(S', M_0)|, \quad (\text{V.265})$$

а ВИС $|0(S', M_0)\rangle^{(0)}$, генерируемый в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, имеет следующий состав:

$$|0(S', M_0)\rangle^{(0)} = \sum_j \xi_j \cdot |\Psi_0^{S', M_0}(\vec{t}_j)\rangle. \quad (\text{V.266})$$

В обозначении КФС $|\Psi_0^{S', M_0}(\vec{t}_j)\rangle$ в (V.266) нижний индекс указывает на принадлежность КФС подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$; верхние индексы идентифицируют спиновые характеристики КФС, а аргумент \vec{t}_j обозначает «маршрут» генерации этой КФС в генеалогической схеме с использованием модификации структуры СТО, описанной выше.

Введём модифицированные СТО $\tilde{\mathcal{O}}^{S', M_0}(\vec{t}_j)$, которые переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ в базисные КФС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$,

$$|\Psi_0^{S', M_0}(\vec{t}_j)\rangle = \tilde{\mathcal{O}}^{S', M_0}(\vec{t}_j)|\Phi_0\rangle, \quad (\text{V.267})$$

и модифицированные СТО $\tilde{\mathcal{O}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)$, которые переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ в КФС $|\Psi^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle$,

$$|\Psi^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle = \tilde{\mathcal{O}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle = \tilde{q}^{\perp\dagger} \cdot \tilde{\mathbf{O}}_{\mu}^{(S, M_0)\perp}|\Phi_0\rangle, \quad (\text{V.268})$$

образующие базис в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_S^{(1)} \subset (\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))^{(1)}$ векторов состояний с фиксированным значением S .

Необходимо определить структуру операторов $\tilde{\mathcal{O}}_{\text{VIS}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)$, при действии которых на ВИС $|0(S', M_0)\rangle^{(0)}$ генерируется система КФС $\left\{ |\Psi^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle \right\}$:

$$|\Psi^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle = \tilde{\mathcal{O}}_{\text{VIS}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|0(S', M_0)\rangle^{(0)}. \quad (\text{V.269})$$

При этом мы будем опираться на способ построения векторов состояний $|\Psi_0^{S', M_0}(\vec{t}_j)\rangle$ и $|\Psi^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle$, представленный формулами (V.267) и (V.268).

Рассмотрим вопрос о реализуемости поставленной задачи. Начнём с канонического подхода. Выбираем вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ как базисный вектор в $\mathcal{H}(N)$, которому соответствует ДС с открытыми по спине оболочками. Формируем систему операторов

ров возбуждения $\{\tilde{q}_r^\dagger\}$ (куда включаем и единичный оператор), представляющих собой произведения операторов рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$, и строим в $\mathcal{H}(N)$ канонический базисный набор $\tilde{\Gamma}_0(N) = \{\tilde{q}_r^\dagger |\Phi_0\rangle\}$. Мы используем здесь и ниже значок «тильда» для операторов возбуждения и систем векторов из них, чтобы указать, что эти операторы представляют собой произведения операторов рождения квазичастиц именно для $|\Phi_0\rangle$.

Используя схему Далгаарда, выбираем вектор состояния $|0\rangle$, представляющий собой линейную комбинацию векторов состояний системы $\tilde{\Gamma}_0(N)$, в которую с ненулевым весом входит вектор $|\Phi_0\rangle$, и строим в $\mathcal{H}(N)$ новый базис $\tilde{\Gamma}_D(N) = \{\tilde{q}_r^\dagger |0\rangle\}$. Выбор вектора $|0(S',0)\rangle^{(0)}$ в роли вектора $|0\rangle$ допустим в рамках схемы Далгаарда. Векторы системы $\tilde{\Gamma}_D(N)$ линейно независимы, но, вообще говоря, не ортогональны. Кроме того, при использовании полных модельных подпространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ мы формируем базисную систему $\tilde{\Gamma}_D^\perp(N)$ многоконфигурационных векторов состояний в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ как

$$\tilde{\Gamma}_D^\perp(N) = \{\tilde{q}_\mu^{\perp\dagger} |0\rangle\}. \quad (\text{V.270})$$

Разобьём $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ в прямую сумму подпространств $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_s$, в каждом из которых все векторы состояний представляют собой собственные векторы для \hat{S}^2 с одним и тем же его собственным значением. Указанное разбиение выполнимо, ибо в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ каждой ЭК соответствуют ДС со *всеми* возможными распределениями спиновых функций между однократно занятыми МО (при заданном значении M_0). В каждом из подпространств $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_s$ выберем базис $\Gamma_s^\perp(N)$ векторов состояний. Система векторов

$$\Gamma^\perp(N) = \left\{ \bigcup_s \Gamma_s^\perp(N) \right\} = \left\{ \bigcup_s \bigcup_{\vec{t}_\mu} |\tilde{\Psi}^{(S, M_0)^\perp}(\vec{t}_\mu)\rangle \right\} \equiv \left\{ \bigcup_\mu |\Psi_\mu^\perp\rangle \right\} \quad (\text{V.271})$$

представляет собой базисную систему в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$. Все базисные векторы этой системы принадлежат линейной оболочке векторов системы $\tilde{\Gamma}_D^\perp(N)$ (V.270). Поэтому существует невырожденная матрица \mathbf{U}^\perp , которая переводит базисную систему $\tilde{\Gamma}_D^\perp(N)$ (V.270) в $\Gamma^\perp(N)$ (V.271):

$$|\Psi_\mu^\perp\rangle = \tilde{q}^{\perp\dagger} |0\rangle \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^\perp. \quad (\text{V.272})$$

Таким образом, доказано существование невырожденной матрицы \mathbf{U}^\perp , переводящей систему $\tilde{\Gamma}_D^\perp(N)$ векторов состояний, полученных действием на вектор $|0\rangle$ операторов $\{\tilde{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$ невалентных возбуждений, представляющих собой произведения операторов рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$, в систему базисных векторов $\Gamma^\perp(N)$ (V.271). Имея в виду, что мы выбрали в качестве компонентов системы $\Gamma^\perp(N)$ векторы состояний (V.268), которые получены выше с использованием аппарата СТО, перепишем равенство (V.268) в форме

$$\begin{aligned} \left| \Psi^{(S, M_0)^\perp}(\vec{t}_\mu) \right\rangle &= \tilde{\mathcal{O}}^{(S, M_0)^\perp}(\vec{t}_\mu) \left| \Phi_0 \right\rangle = \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} \cdot \tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp} \left| \Phi_0 \right\rangle = \\ &= \tilde{\mathcal{O}}_{VIS}^{(S, M_0)^\perp}(\vec{t}_\mu) \left| 0(S', M_0) \right\rangle^{(0)} = \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp} \left| 0(S', M_0) \right\rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.273})$$

Матрицы $\tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp}$ и $\mathbf{U}^{(S, 0)^\perp}$ прямоугольны: число строк в них равно размерности подпространства $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \right)^{(1)}$, а число столбцов равно размерности подпространства $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \right)_S^{(1)}$.

Система векторов $\tilde{\Gamma}_D^\perp(N)$ (V.270) линейно независима. Умножим систему равенств (V.273) для всех значений μ скалярно на вектор-столбец ${}^{(0)}\langle 0(S', M_0) | \tilde{\hat{q}}^{\perp T} :$

$$\begin{aligned} {}^{(0)}\langle 0(S', M_0) | \tilde{\hat{q}}^{\perp T} \cdot \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp} &= {}^{(0)}\langle 0(S', M_0) | \tilde{\hat{q}}^{\perp T} \cdot \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} | 0(S', M_0) \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp} = \\ &= \mathbb{M} \cdot \mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp}. \end{aligned} \quad (\text{V.274})$$

Составив явные выражения всех компонентов равенства (V.274) и умножив его слева на матрицу, обратную метрической матрице $\mathbb{M} = {}^{(0)}\langle 0(S', M_0) | \tilde{\hat{q}}^{\perp T} \cdot \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} | 0(S', M_0) \rangle^{(0)}$, получим искомую матрицу $\mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp}$:

$$\mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp} = \mathbb{M}^{-1} \cdot {}^{(0)}\langle 0(S', M_0) | \tilde{\hat{q}}^{\perp T} \cdot \tilde{\hat{q}}^{\perp\dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp} = \mathbb{M}^{-1} \cdot \mathbb{D} \cdot \tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp} = \mathbf{T} \cdot \tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp}. \quad (\text{V.275})$$

Способ построения системы операторов $\left\{ \tilde{\hat{q}}_\mu^{\perp\dagger} \right\}$ нам известен: это те самые операторы невалентных возбуждений, которые входят в расчётную схему метода.

V.92. Отметим, что квадратные матрицы \mathbb{D} и \mathbb{M} , порядок которых равен размерности подпространства $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \right)^{(1)}$, и, используя их, матрицу $\mathbf{T} = \mathbb{M}^{-1} \cdot \mathbb{D}$ надо вычислить один раз для получения искомых матриц $\mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp}$ при всех возможных значениях S . Универсальная роль матрицы \mathbf{T} , обеспечивающей трансформацию матриц $\tilde{\mathbf{O}}^{(S, M_0)^\perp}$, построенных с использованием техники СТО, в матрицы $\mathbf{U}^{(S, M_0)^\perp}$ при всех возможных значениях S при заданном, но также произвольном значении S' не позволяет редуцировать систему операторов $\left\{ \tilde{\hat{q}}_\mu^{\perp\dagger} \right\}$ в матрице \mathbf{T} к какой-то её подсистеме.

Аппарат метода *STMRFOPPA*

Ниже рассмотрена схема расчёта полюсов и вычетов ПП, в которой элементарные операторы рождения и уничтожения квазичастиц для вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ заменены в выражении ПП на их линейные комбинации, что создаёт основу для построения аппроксимаций полюсов и вычетов ПП в рамках нулевого и в рамках первого порядков *TBMMPP* для переходов между электронными состояниями атомов и молекул заданной спиновой мультиплетности. Построение базисных функций в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и операторов возбуждения и девозбуждения, соответствующих выбранной аппроксимации полюсов и вычетов ПП, выполнено с использованием техники СТО. Не будем ниже указывать в обозначении спиновых собственных функций фиксированную величину M_0 .

Начнём с модификации формы записи точного выражения ПП в заданном базисе МСО. В методе *MRFOPPA* мы исходим из выражения ПП (V.181), где все бинарные произведения записаны с ВИС $|0\rangle$, полученным методом полного КВ в базисе МО, генерированных в указанном выше орбитальном базисе, а вектор-строка операторов $\vec{\hat{T}}$ в (V.181) построена в соответствии с разбиением пространства $\mathcal{H}(N)$ (V.153).

При описании метода *STMRFOPPA* модифицируем вначале обозначения ряда операторов и векторов состояний. В соответствии с намерением, сформулированным выше, обозначим ВИС как $|0(S')\rangle$, его аппроксимацию в нулевом порядке *TBMPII* – как $|0(S')\rangle^{(0)}$; все остальные базисные векторы в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ (кроме вектора $|0(S')\rangle^{(0)}$) обозначим как $\{|S, j\rangle^{(0)}\}$ (здесь индекс j автономно нумерует векторы состояний для каждого возможного в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ значения S); операторы переноса будем обозначать как $\hat{R}_{S_j}^\dagger$, $\hat{R}_{S_j}^\dagger = |(S, j)\rangle^{(0)} \cdot \langle 0(S')|$. По определению операторов $\hat{R}_{S_j}^\dagger$, $|S, j\rangle^{(0)} \neq |0(S')\rangle^{(0)}$.

Состав базисного набора $(\Gamma_{\text{mod}})_{\text{SpinTen}}$ векторов состояний подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в методе *STMRFOPPA* в новых обозначениях будет записан как

$$(\Gamma_{\text{mod}})_{\text{SpinTen}} = \left\{ |0(S')\rangle^{(0)} \cup \left\{ \bigcup_S \left\{ \hat{R}_{S_j}^\dagger |0(S')\rangle^{(0)} \right\} \right\} \right\}, \quad (\text{V.276})$$

а состав базисного набора $(\Gamma_{\text{mod}}^\perp)_{\text{SpinTen}}$ подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ запишем как

$$(\Gamma_{\text{mod}}^\perp)_{\text{SpinTen}} = \left\{ \bigcup_S \left((\Gamma_{\text{mod}_S}^\perp)_{\text{SpinTen}} \right) \right\} \equiv \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_{\lambda, \mu} \vec{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda, \mu}^{(S, M_0) \perp} |0(S')\rangle^{(0)} \right\} \right\}. \quad (\text{V.277})$$

Сохраним верхний значок (\sim) в обозначении операторов $\vec{\hat{q}}_{\mu}^{\perp \dagger}$, чтобы не забыть, что операторы эти введены как операторы рождения невалентных квазичастиц для вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, который может иметь незаполненные по спину оболочки.

Отметим, что компоненты $\left(\vec{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right)_{\eta}$ вектора $\vec{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger}$ в (V.277) соответствуют генерации КФС с одной ЭК и отличаются друг от друга распределением спиновых функций в элементарных операторах рождения квазичастиц. Изменение индекса λ связано с изменением ЭК в порождаемых КФС.

Модифицируем способ построения системы операторов $\{\hat{T}_r^\dagger\}$ (V.171). В соответствии с нововведённым разбиением, введём в (V.171) операторы возбуждения $\hat{T}_{S_r}^\dagger$ вместо \hat{T}_r^\dagger и разобьём систему операторов возбуждения $\{\hat{T}_{S_r}^\dagger\}$ на подсистемы:

$$\{\hat{T}_{S_r}^\dagger\} = \bigcup_S \left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger \right\}. \quad (\text{V.278})$$

Подсистема операторов возбуждения $\left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger \right\}$ в (V.278) имеет следующий состав

$$\left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger \right\} = \left\{ \left\{ \bigcup_j \hat{R}_{S_j}^\dagger \right\} \cup \left\{ \bigcup_{\lambda, \mu} \tilde{q}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda, \mu}^{(S, M_0) \perp} |0(S')\rangle^{(0)} \right\} \right\}. \quad (\text{V.279})$$

Система операторов (V.279), как и система (V.171), может быть использована для построения базисной системы векторов состояний в $\mathcal{H}(N)$: система векторов $\Gamma_{SpinTen}$,

$$\Gamma_{SpinTen} = \left\{ |0\rangle \cup \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger |0\rangle \right\} \right\} \right\}, \quad (\text{V.280})$$

может быть выбрана как базисная система в $\mathcal{H}(N)$. Правда, векторы $\left\{ \bigcup_{\lambda, \mu} \tilde{q}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda, \mu}^{(S, M_0) \perp} |0\rangle \right\}$

не представляют собой собственные векторы оператора \hat{S}^2 , но они отличаются от векторов $\left\{ \bigcup_{\lambda, \mu} \tilde{q}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda, \mu}^{(S, M_0) \perp} |0(S')\rangle^{(0)} \right\}$, собственных для оператора \hat{S}^2 , на векторы, которые соответствуют порядкам *TBMMII*, большим первого. Поэтому, строя аппроксимации полюсов и вычетов ПП в рамках первого порядка *TBMMPI*, мы можем считать, что базисные векторы системы (V.280) представляют собой собственные векторы оператора \hat{S}^2 .

Рассмотрим ниже модификацию метода *MRFOPPA* при указанной замене векторов состояний и операторов возбуждения и девозбуждения.

Постановку задачи можно переформулировать, стартуя от версии метода *MRFOPPA*. Будем рассматривать выражение (V.181) как аппроксимацию точного выражения ПП в методе *MRFOPPA*. Трансформируем вектор-строку операторов $\tilde{\mathfrak{Z}}$ (V.173), преобразуя её с помощью невырожденной матрицы \mathbf{U} :

$$\tilde{\mathfrak{Z}} = \tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U}. \quad (\text{V.281})$$

Построим выражение ПП, соответствующее замене вектора $\tilde{\mathfrak{Z}}$ на вектор $\tilde{\mathfrak{Z}}$ (V.281) в аппроксимации точного выражения ПП в методе *MRFOPPA*:

$$\overline{\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle}_E = \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right. \right) \cdot \left(\left(\tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right)^T \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \left| \tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right. \right)^{-1} \cdot \left(\left(\tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right)^T \left| \hat{B} \right. \right). \quad (\text{V.282})$$

V.93. Расписав выражения бинарных произведений и матричных элементов супероператоров в (V.282), мы увидим, что имеет место равенство

$$\overline{\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle}_E = \langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E. \quad (\text{V.283})$$

Мы строим метод *STMRFOPPA* на основе равенства (V.283). Выражение в правой части (V.283) представляет собой аппроксимацию точного выражения ПП в методе *MRFOPPA*, а выражение в его левой части расширяется определением (V.282). Распишем состав компонентов $\left\{ \tilde{\mathfrak{Z}}_\rho \right\}$ вектора-строки $\tilde{\mathfrak{Z}}$. Расположим компоненты $\tilde{\mathfrak{Z}}$ так, что в этом векторе

одна за другой следуют подсистемы операторов $\left\{ \tilde{\mathfrak{Z}}_\rho \right\}_S$,

$$\left\{ \tilde{\mathfrak{Z}}_\rho \right\}_S = \left\{ \left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger \right\} \cup \left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r} \right\} \right\}, \quad (\text{V.284})$$

где подсистема операторов $\left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^\dagger \right\}$ определена выражением (V.279). Первой, в порядке следования, разместим подсистему операторов, элементы которой связаны с собственным

значением $S'(S'+1)$ оператора \hat{S}^2 . Отметим, что в выбранной аппроксимации выражения и ПСЗ ПП в рамках первого порядка *ТВММП* подсистема операторов $\{\tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger}\}$, используемых

для построения операторов $\left\{ \bigcup_{\lambda,\mu} \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}^{(S,M_0)\perp} \right\}$ в (V.279), ограничена операторами, компо-

ненты составного нижнего индекса λ которых удовлетворяют системе неравенств

$$0 \leq k_p \leq 1, 0 \leq k_h \leq 1, 0 < k_p + k_h \leq 2. \quad (\text{V.285})$$

Разбиение ПСЗ, соответствующей выражению (V.282), для аппроксимации ПП в рамках первого порядка *ТВММП*, на совокупность независимых ПСЗ, соответствующих переходам из исходного состояния в состояния определённой спиновой мультиплетности, может быть строго обосновано доказательством возможности разбиения матрицы

$$\tilde{\mathbf{W}} = \left(\left(\tilde{\mathfrak{I}} \cdot \mathbf{u} \right)^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \tilde{\mathfrak{I}} \cdot \mathbf{u} \right. \right) \quad (\text{V.286})$$

в прямую сумму матриц, каждая из которых связана с подматрицей $\mathbf{u}^{(S)}$ матрицы \mathbf{u} , сформированной для описания переходов в состояния, связанные с собственным значением $S(S+1)$ оператора \hat{S}^2 . Отметим, что такая формулировка условия разбиения задачи описания характеристик переходов не представлена в существующих пропагаторных методах MR-типа (как для поляризационного, так и для электронного пропагаторов), используемых для аппроксимации характеристик переходов в состояния определённой спиновой мультиплетности. Это не удивительно: указанные методы построены не на базе какой-либо версии *TB*. Обоснованием рассматриваемого разбиения у авторов указанных методов служит спектральное разложение точного или приближённого выражения фурье-образа пропагатора.

Необходимо установить возможность указанного разбиения в формализме *ТВММП* в рамках первого порядка этой теории при построении матриц $\mathbf{u}^{(S)}$ с использованием техники СТО. Первая стадия на пути к решению этой задачи связана с рассмотрением возможности указанного разбиения матрицы $\tilde{\mathbf{W}}$ в нулевом порядке *ТВММП*. Ниже показано, что действительно в нулевом порядке *ТВММП* матрица

$$\tilde{\mathbf{W}}^{(0)} = \left(\left(\tilde{\mathfrak{I}} \cdot \mathbf{u} \right)^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \tilde{\mathfrak{I}} \cdot \mathbf{u} \right. \right)^{(0)} \quad (\text{V.287})$$

представляет собой прямую сумму подматриц $\tilde{\mathbf{W}}_S^{(0)}$, в каждой из которых система операторов $\{\tilde{\mathfrak{I}}_\rho\}$ содержит только операторы подсистемы $\left\{ \tilde{\mathfrak{I}}_\rho \right\}_S$ (V.284). Поэтому в самом деле ПСЗ ПП в нулевом порядке *ТВММП* представляет собой систему независимых ПСЗ для отдельных значений S . Но, как показано ниже, матрица $\tilde{\mathbf{W}}^{(0+1)}$, полученная аппроксимацией матрицы $\tilde{\mathbf{W}}$ (V.286) в рамках первого порядка *ТВММП*, не разбивается в прямую сумму подматриц $\tilde{\mathbf{W}}_S^{(0+1)}$, в каждой из которых система операторов $\left\{ \tilde{\mathfrak{I}}_\rho \right\}$ содержит только операторы подсистемы $\left\{ \tilde{\mathfrak{I}}_\rho \right\}_S$ (V.284). Ниже представлены аргументы, служащие обоснованием

расчётной схемы отдельной аппроксимации энергий переходов в состояния определённой спиновой мультиплетности. Изложим здесь главные из них в краткой предварительной формулировке.

Во-первых, метод *STMRFOPPA* предназначен для аппроксимации характеристик переходов только в те электронные состояния, векторы которых генерируются в пространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ в нулевом порядке *TBMMП*. Во-вторых, рассматривая в матрице $\tilde{W}^{(0+1)}$ блоки $(\hat{R}_{S_i}^\dagger, \hat{R}_{\tilde{S}_j}^\dagger)$ и $(\hat{R}_{S_i}, \hat{R}_{\tilde{S}_j})$; $(\hat{R}_{S_i}^\dagger, \tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})$, $(\hat{R}_{S_i}, \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot (\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})^*)$ и блоки, им сопряжённые, мы покажем, что ненулевые матричные элементы присутствуют только в тех блоках, между компонентами которых выполнено равенство $S = \tilde{S}$. Но среди блоков $(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0)^\perp}, \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau\nu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})$ и $(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M)^\perp}, \tilde{q}_{\tau}^{\perp} \cdot (\mathbf{U}_{\tau\nu}^{(\tilde{S}, M)^\perp})^*)$ есть блоки с ненулевыми матричными элементами, соответствующими парам операторов, между компонентами которых не выполнено равенство $S = \tilde{S}$. Значит, часть решений ПСЗ соответствует переходам в состояния, векторы которых «загрязнены» по спиновым свойствам. Но, возвращаясь к двум представленным выше тезисам и принимая во внимание, что как в нулевом, так и в «бесконечном» порядках *TBMMП* решения ПСЗ для ПП соответствуют переходам в «чистые по спине» состояния, мы можем полагать, что и в решениях ПСЗ, полученных в рамках первого порядка *TBMMП*, и соответствующих переходам в указанную подсистему состояний, эти «загрязнения» невелики. Это предположение было подтверждено в тестовых расчётах для иона CH^+ методом *STMRFOPPA* при сравнении его результатов с результатами расчётов методом *MRFOPPA*.

А сейчас рассмотрим предварительные соображения, связанные с проблемой указанной отдельной аппроксимации. Точное (в выбранном базисе МО) выражение (V.181) для ПП получено из исходного выражения ПП (V.31)

$$\langle\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E = \left(\hat{A}^\dagger \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s)^{-1} \right| \hat{B} \right)$$

несколькими его преобразованиями после введения в него оператора \hat{I}' , не меняющего величину бинарного произведения, слева и справа от супероператора $(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s)^{-1}$. Показано, что для ПП оператор \hat{I}' имеет вид

$$\hat{I}' = \sum_{\Lambda} \left(\left| \hat{Q}_{\Lambda}^\dagger \right\rangle \cdot \left(\hat{Q}_{\Lambda}^\dagger \left| - \left| \hat{Q}_{\Lambda} \right\rangle \right) \cdot \left(\hat{Q}_{\Lambda} \left| \right. \right), \quad (\text{V.288})$$

где $\hat{Q}_{\Lambda}^\dagger = |\Lambda\rangle\langle 0|$, а система векторов $\Gamma_{in} = \{|0\rangle \cup \{|\Lambda\rangle\}\}$ представляет собой какую-то ортонормированную базисную систему векторов состояний в пространстве $\mathcal{H}(N)$. Здесь нужно учесть требование, что ВИС $|0\rangle$ представляет собой собственный вектор метода полного КВ в пространстве $\mathcal{H}(N)$. Равенство $(\hat{C}^\dagger | \hat{D}) = (\hat{C}^\dagger | \hat{I}' \hat{D})$ справедливо для любой пары операторов (\hat{C}, \hat{D}) , оператора \hat{I}' указанного вида и любой ортонормированной базисной системы Γ_{in} .

Вывод формулы (V.288) начинается с записи равенства

$$(\hat{C}^\dagger | \hat{D}) = \sum_{\Lambda} \left(\langle 0 | \hat{C} | \Lambda \rangle \cdot \langle \Lambda | \hat{D} | 0 \rangle - \langle 0 | \hat{D} | \Lambda \rangle \cdot \langle \Lambda | \hat{C} | 0 \rangle \right). \quad (\text{V.289})$$

Если в качестве ВИС $|0\rangle$ мы выберем собственный вектор оператора \hat{S}^2 , а именно, вектор $|0(S')\rangle$, соответствующий его собственному значению $S'(S'+1)$, а система векторов $\{|\Lambda\rangle\}$ построена также из векторов $|\Lambda_S\rangle$, собственных векторов оператора \hat{S}^2 ,

$$\{|\Lambda\rangle\} = \bigcup_S \{|\Lambda_S\rangle\}, \quad (\text{V.290})$$

и операторы \hat{C} и \hat{D} не зависят от спиновых переменных, как это имеет место в методе *STMRFOPPA*, то равенство (V.289) редуцируется к виду

$$\left(\hat{C}^\dagger \middle| \hat{D}\right) = \sum_{\Lambda_{S'}} \left(\langle 0(S') | \hat{C} | \Lambda_{S'} \rangle \cdot \langle \Lambda_{S'} | \hat{D} | 0(S') \rangle - \langle 0(S') | \hat{D} | \Lambda_{S'} \rangle \cdot \langle \Lambda_{S'} | \hat{C} | 0(S') \rangle \right), \quad (\text{V.291})$$

где суммирование проводится только по подсистеме векторов состояний $\{|\Lambda_{S'}\rangle\}$ с фиксированным значением S' . Тогда формула (V.288) редуцируется к виду

$$\hat{I}' = \hat{I}'_{S'} = \sum_{\Lambda_{S'}} \left(\left| \hat{Q}_{\Lambda_{S'}}^\dagger \right\rangle \cdot \left\langle \hat{Q}_{\Lambda_{S'}}^\dagger \right| - \left| \hat{Q}_{\Lambda_{S'}} \right\rangle \cdot \left\langle \hat{Q}_{\Lambda_{S'}} \right| \right), \quad (\text{V.292})$$

а базовая формула (V.181) редуцируется к виду

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E = \left(\hat{A}^\dagger \middle| \vec{\mathfrak{Z}}_{\Lambda_{S'}} \right) \cdot \left(\vec{\mathfrak{Z}}_{\Lambda_{S'}}^T \middle| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \right) \left| \vec{\mathfrak{Z}}_{\Lambda_{S'}} \right\rangle^{-1} \cdot \left(\vec{\mathfrak{Z}}_{\Lambda_{S'}}^T \middle| \hat{B} \right). \quad (\text{V.293})$$

На основе такого выражения ПП, в спектральное разложение которого входят только слабые, связанные с переходами в состояния той же спиновой мультиплетности, что и ВИС, можно аппроксимировать характеристики соответствующих переходов. Строго говоря, это и есть выражение ПП, с которым мы должны работать.

Проблема раздельного рассмотрения переходов в состояния различной спиновой мультиплетности решается в этом случае легитимированной редукцией к рассмотрению переходов в состояния *той же спиновой мультиплетности, что и у ВИС*. Мы выписываем выражения всех матричных элементов в ПСЗ, порядок *ТВММП* которых не превышает первый, и получаем редуцированную версию метода *STMRFOPPA*.

Но возврат к исходной постановке задачи также правомерен. Компоненты системы векторов $\{|\Lambda\rangle\}$ можно заменить на базисные векторы, не собственные для оператора \hat{S}^2 , как это и было определено в базовой работе Далгаарда и в методе *MRFOPPA*. В настоящем подразделе и ниже вплоть до того места, где представлено решение о построении аппроксимаций характеристик переходов в состояния определённой спиновой мультиплетности, описан аппарат метода *STMRFOPPA*, соответствующий задаче формирования матриц для ПСЗ, продуцируемой из выражения ПП $\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E$ (V.282). Решения этой ПСЗ, как указано выше, должны совпадать с решениями ПСЗ метода *MRFOPPA*.

Переходим к описанию расчётной схемы метода *STMRFOPPA*. Будем считать, что выполнены три первых пункта расчётной схемы метода: I. выбран базис АО; II. сформирован базис МО на основе расчёта методом *МКССП* с усреднением МО по состояниям; III. выбраны модельное подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ гильбертова пространства $\mathcal{H}(N)$ и вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$; построен гамильтониан, нормально упорядоченный по отношению к $|\Phi_0\rangle$.

Аппроксимация выражения ПП и соответствующей ПСЗ в нулевом порядке *ТВММП*

Вносим изменения в четвёртый пункт расчётной схемы. Определяем ВИС $|0(S')\rangle$ как соответствующий собственному значению метода полного КВ с заданным номером снизу по энергии в той подсистеме состояний, которая соответствует собственному значению $S' \cdot (S' + 1)$ оператора \hat{S}^2 ; строим базисную систему КФС этой спиновой мульти-

плетности в подпространстве $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)\right)_{S'}$ размерности $d_{S'}$ внутри модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ размерности d , диагонализуем оператор \hat{V}' в подпространстве $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)\right)_{S'}$ и выбираем в этом подпространстве ВИС $|0(S')\rangle^{(0)}$, соответствующий собственному значению с номером n снизу в решениях указанной ПСЗ и структурно соответствующий выбранному ВИС $|0(S')\rangle$. Последнее соответствие обеспечивается адекватным разбиением пространства $\mathcal{H}(N)$ (V.153). Рассматриваем все возможные спиновые мультиплетности подсистем состояний, характеристики переходов в которые будем аппроксимировать, задавая значения S , соответствующие собственным значениям оператора \hat{S}^2 для этих состояний. Строим базисную систему КФС-й в каждом из подпространств $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)\right)_S$ модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, диагонализуем оператор \hat{V}' в подпространстве $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)\right)_S$, получаем в нём систему векторов $\{|S, j\rangle^{(0)}\}$ и формируем операторы переноса

$$\hat{R}_{S_j}^\dagger = |(S, j)\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0(S')|. \quad (\text{V.294})$$

Структура строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{\mathcal{Z}} \cdot \mathcal{U} \right. \right)^{(0)}$ из (V.282)

Все бинарные произведения, фигурирующие в аппроксимации выражения ПП (V.282) в нулевом порядке *ТВММП*, построены на основе аппроксимации $|0(S')\rangle^{(0)}$ ВИС $|0(S')\rangle$. Как видно из (V.279), бинарные произведения $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{T}_{S_r}^\dagger \right. \right)^{(0)}$ и $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{T}_{S_r} \right. \right)^{(0)}$ оператора \hat{A} , не зависящего от спиновых переменных, отличны от нуля при выполнении условия $S = S'$. Рассмотрим структуру именно этих, не равных нулю, выражений.

Из определения (V.294) операторов $\hat{R}_{S_j}^\dagger$ и \hat{R}_{S_j} следует:

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{S_j}^\dagger \right. \right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0(S') | \left[\hat{A}, \hat{R}_{S_j}^\dagger \right] | 0(S') \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0(S') | \hat{A} | S', j \rangle^{(0)}, \quad (\text{V.295})$$

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{S_j} \right. \right)^{(0)} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{S_j}^\dagger \right. \right)^{(0)*}. \quad (\text{V.296})$$

Выражения матричных элементов $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S', M_0)\perp} \right. \right)^{(0)}$ могут быть записаны следующим образом

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S', M_0)\perp} \right. \right)^{(0)} = \sum_{\nu=1}^{d^\perp(1)} \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_{\lambda_\nu}^{\perp\dagger} \right. \right)^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\nu\lambda_\mu}^{(S', M_0)\perp}. \quad (\text{V.297})$$

Из свойства бинарных произведений (см. подраздел V.5)

$$\left(\hat{C} \left| \hat{D} \right. \right) = \left(\hat{D} \left| \hat{C} \right. \right)^* = - \left(\hat{D}^\dagger \left| \hat{C}^\dagger \right. \right) \quad (\text{V.298})$$

следует способ генерации матричных элементов $\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\nu}^{(S', M_0)\perp}\right)^* \right. \right)^{(0)}$:

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\nu}^{(S', M_0)\perp}\right)^* \right. \right)^{(0)} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \vec{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S', M_0)\perp} \right. \right)^{(0)*}. \quad (\text{V.299})$$

Отметим ещё раз, что в рассматриваемые бинарные произведения ненулевой вклад вносят линейные комбинации только тех операторов $\hat{q}_{\lambda\nu}^{\perp\dagger}$, в составных нижних индексах которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам (V.285).

$$\text{Структура матрицы} \left(\left(\vec{\mathfrak{Z}} \cdot \mathcal{U} \right)^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \vec{\mathfrak{Z}} \cdot \mathcal{U} \right. \right)^{(0)} \text{ из (V.282)}$$

Электронный гамильтониан, нормально упорядоченный по отношению к вектору $|\Phi_0\rangle$, разбиваем по схеме

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \hat{V}', \quad \hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_s, \quad \hat{V}' = \hat{V} - \hat{V}_s, \quad (\text{V.300})$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_r \varepsilon_r \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r\} \equiv E_0^{(0)} + \hat{H}_{0_{NO}}, \quad (\text{V.301})$$

$$\hat{V}_s = \sum_{j=0}^{d-1} |\Phi_j\rangle \cdot (E_p - E_j^{(0)}) \cdot \langle \Phi_j| \equiv \sum_{j=0}^{d-1} |\Phi_j\rangle \cdot \Delta E_{pj}^{(0)} \cdot \langle \Phi_j|. \quad (\text{V.302})$$

Матричные элементы супероператоров \hat{I}^s и \hat{H}^s , не рассмотренные ниже явно, равны нулю.

Рассмотрим матричные элементы блоков $(\hat{R}_{s_i}^\dagger, \hat{R}_{\bar{s}_j}^\dagger)$ и $(\hat{R}_{s_i}, \hat{R}_{\bar{s}_j})$.

Исходя из определения (V.294) операторов $\hat{R}_{s_j}^\dagger$ и равенств (V.298), устанавливаем формулы бинарных произведений, фигурирующих в матрице супероператора \hat{I}^s :

$$\text{V.94.} \quad \left(\hat{R}_{s_i}^\dagger | \hat{R}_{\bar{s}_j}^\dagger \right)^{(0)} = \delta_{s\bar{s}} \cdot \delta_{ij}, \quad \left(\hat{R}_{s_i} | \hat{R}_{\bar{s}_j} \right)^{(0)} = -\delta_{s\bar{s}} \cdot \delta_{ij}. \quad (\text{V.303})$$

В матрице супероператора \hat{H}^s в блоках $(\hat{R}_{s_i}^\dagger, \hat{R}_{\bar{s}_j}^\dagger)$ и $(\hat{R}_{s_i}, \hat{R}_{\bar{s}_j})$ все элементы этих блоков равны нулю:

$$\left(\hat{R}_{s_i}^\dagger | \hat{H}^s | \hat{R}_{\bar{s}_j}^\dagger \right)^{(0)} = \left(\hat{R}_{s_i} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\bar{s}_j} \right)^{(0)} = 0. \quad (\text{V.304})$$

В блоках $\left(\vec{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda\mu}^{(s,M)\perp}, \vec{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau\nu}^{(\bar{s},M)\perp} \right)$ и $\left(\vec{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda\mu}^{(s,M)\perp} \right)^*, \vec{\hat{q}}_{\tau}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\tau\nu}^{(\bar{s},M)\perp} \right)^* \right)$ матриц супер-

операторов \hat{I}^s и \hat{H}^s в нулевом порядке *ТВММП* отличны от нуля матричные элементы тех блоков пар используемых линейных комбинаций операторов возбуждения, в которых операторы невалентных возбуждений левого и правого компонента пары содержат операторы рождения **одних и тех же невалентных МО**. То же справедливо для блоков соответствующих линейных комбинаций операторов девозбуждения.

Начнём с матричных элементов супероператора \hat{I}^s . Ввиду того, что в этих матричных элементах операторы рождения невалентных МО полностью сворачиваются с соответствующими операторами уничтожения, рассматриваемые матричные элементы не зависят от природы указанных невалентных МО, и потому расчёт рассматриваемых матричных элементов может быть выполнен один раз для подсистемы всех матричных элементов, переходящих друг в друга при замене одних невалентных МО на другие в составе используемых линейных комбинаций операторов возбуждения и, соответственно, девозбуждения.

Получим выражение такого матричного элемента.

$$\left(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \left| \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right. \right)^{(0)} = {}^{(0)} \langle 0(S') \left| \left[\tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^*, \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right] \right| 0(S') \rangle^{(0)} =$$

$${}^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^* \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right| 0(S') \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.305})$$

Вернёмся к способу построения (V.268) векторов состояния $\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} | 0(S') \rangle^{(0)}$. Это выражение представляет иной способ записи базисных КФС $|S, M_0; \lambda, \mu\rangle$ в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N))^{(1)}$. По способу построения эти КФС ортонормированы, поэтому равенство (V.305) можно переписать следующим образом

$$\left(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \left| \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right. \right)^{(0)} = \langle S, M_0; \lambda, \mu | \tilde{S}, M_0; \tau, \nu \rangle = \delta_{S\tilde{S}} \cdot \delta_{\lambda\tau} \cdot \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{V.306})$$

Из (V.306) видно, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля при выполнении условия $S = \tilde{S}$.

Рассмотрим матричные элементы $\left(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right. \right. \right)^{(0)}$.

$$\begin{aligned} \text{V.95.} \quad & \left(\tilde{q}_{\lambda}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right. \right. \right)^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S') \left| \left[\tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^*, \left[\hat{H}'_0, \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right] \right] \right| 0(S') \rangle^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^* \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right| 0(S') \rangle^{(0)} - \\ & - {}^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^* \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \hat{H}_{0_{NO}} \right| 0(S') \rangle^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\lambda_{\mu}}^{(S,M)\perp} \right)^* \left(\hat{H}_{0_{NO}} - \Delta E_{P0}^{(0)} \right) \tilde{q}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau_{\nu}}^{(\tilde{S},M)\perp} \right| 0(S') \rangle^{(0)} = \end{aligned} \quad (\text{V.307})$$

$$= \langle S, M_0; \lambda, \mu | \left(\hat{H}_{0_{NO}} - \Delta E_{P0}^{(0)} \right) | \tilde{S}, M_0; \tau, \nu \rangle = \delta_{S\tilde{S}} \cdot \delta_{\lambda\tau} \cdot \delta_{\mu\nu} \cdot \left(E_{\lambda}^{(0)} - E_P \right). \quad (\text{V.308})$$

Из (V.307) и (V.308) следует, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля только при выполнении условия $S = \tilde{S}$. Выражение (V.308) получено из (V.307), используя тот факт, что КФС $|S, M_0; \lambda, \mu\rangle$ соответствует ЭК $(EC)_{\lambda}$.

Как видим, ПСЗ для ПП в нулевом порядке *ТВММП* разбивается на систему ПСЗ, соответствующих переходам в состояния определённой спиновой мультиплетности.

Аппроксимация выражения ПП и соответствующей ПСЗ в рамках первого порядка *ТВММП*

Представим ниже модификации рабочих формул подраздела V.6.2, связанные с явным учётом спиновой симметрии электронных состояний.

V.92. Выражение для оператора \hat{H}^{eff} записывается теперь как

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{eff}} &= \hat{P}_0 \left(\hat{H}'_0 + \hat{V}' \right) \left(\hat{P}_0 + \hat{X} \right) \hat{P}_0 = \hat{P}_0 \hat{H}'_0 \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{V}' \hat{P}_0 + \hat{P}_0 \hat{V}' \hat{X} \hat{P}_0 = E_P \cdot \hat{P}_{\text{mod}} + \\ &+ \sum_S \sum_{j=1}^{d_S} \delta E_{Sj}^{(1)} \cdot |S, j\rangle^{(0)} \langle S, j| + \sum_S \sum_{j,k=1}^{d_S} |S, j\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle S, j | \hat{V}' \hat{X} | S, k \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle S, k|. \end{aligned} \quad (\text{V.309})$$

Проектор на подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ имеет вид

$$\hat{P}_{\text{mod}} = \sum_S \sum_{j=1}^{d_S} |S, j\rangle \langle S, j| \equiv \sum_S \hat{P}_{\text{mod}_S}. \quad (\text{V.310})$$

ВИС в рамках первого порядка *ТВММП*, $|0(S')\rangle^{(0+1)}$, имеет вид

$$|0(S')\rangle^{(0+1)} = \hat{\Omega}^{(0+1)} |\Psi(S')\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = (\hat{P}_0 + \hat{X}^{(1)}) |\Psi(S')\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)}. \quad (\text{V.311})$$

Из (V.309) следует, что

$$\hat{H}^{\text{eff}(0+1)} |0(S')\rangle^{(0)} = (E_p + \delta E_{S'_0}^{(1)}) |0(S')\rangle^{(0)}, \quad (\text{V.312})$$

то есть,

$$|\Psi(S')\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = |0(S')\rangle^{(0)}. \quad (\text{V.313})$$

Оператор $X^{(1)}$ имеет вид (V.190).

V.93. Запишем выражение $\hat{X}^{(1)} |0(S')\rangle^{(0)}$:

$$\begin{aligned} |0(S')\rangle^{(1)} &= \hat{X}^{(1)} |0(S')\rangle^{(0)} = \sum_{\mu} (E_p - E_{\mu}^{(0)})^{-1} \cdot |\Phi_{\mu}\rangle \cdot \langle \Phi_{\mu} | \hat{V} |0(S')\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{\mu} (E_p - E_{\mu}^{(0)})^{-1} \cdot (\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger})_{\mu} |\Phi_0\rangle \cdot \langle \Phi_0 | (\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp})_{\mu} \hat{V} \tilde{q}_v^{\dagger} |\Phi_0\rangle \cdot (\tilde{\mathcal{O}}^{(S, M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)})_{\bullet n}. \end{aligned} \quad (\text{V.314})$$

В (V.314) суммирование по μ означает суммирование по базисным векторам $|\Phi_{\mu}\rangle$ пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ и соответствующим операторам невалентных возбуждений и де-возбуждений. Структура матричных элементов $\langle \Phi_0 | (\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp})_{\mu} \cdot \hat{V} \cdot \tilde{q}_v^{\dagger} |\Phi_0\rangle$ в (V.314) определяет ограничения на состав линейной комбинации векторов состояний в (V.314), то есть – на состав подсистемы операторов $\{\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger}\}$, вносящих ненулевой вклад в поправку $|0(S')\rangle^{(1)}$: каждый оператор $(\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger})_{\mu}$ из этой подсистемы содержит не более, чем по 2 элементарных оператора рождения и уничтожения (ЭОРУ) невалентных МСО:

$$0 \leq k_p \leq 2, 0 \leq k_h \leq 2, 0 < k_p + k_h \leq 4. \quad (\text{V.315})$$

Система векторов $|\Phi_{\mu}\rangle$, порождаемая действием указанной подсистемы операторов $\{\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger}\}$ на вектор $|\Phi_0\rangle$, $|\Phi_{\mu}\rangle = (\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger})_{\mu} |\Phi_0\rangle$, образует базис в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N))_{\text{state}}^{(1)}$ размерности $d_{st}^{(1)}$.

Модифицируем выражение (V.314), выполнив в нём замену операторов $\{\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger}\}$ на их линейные комбинации, конструируемые с помощью техники СТО. Перейдём в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N))_{\text{state}}^{(1)}$ к базису **ортонормированных** спиновых собственных векторов $\{\tilde{\mathcal{O}}_{\text{State}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_{\mu}) |\Phi_0\rangle\}$, генерируемому с помощью техники СТО.

Сформулируем ограничения на состав системы векторов $\{\tilde{\mathcal{O}}_{\text{State}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_{\mu}) |\Phi_0\rangle\}$, точнее – на состав подсистемы операторов $\{\tilde{\mathcal{O}}_{\text{State}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_{\mu})\}$, соответствующие ограничениям (V.315) на состав подсистемы $\{\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp\dagger}\}$. Операторы $\tilde{\mathcal{O}}_{\text{State}}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_{\mu})$, входящие в рассматрива-

емую подсистему, содержат элементарные операторы рождения невалентных квазичастиц, число которых ограничено неравенствами (V.315). Эти ограничения могут быть переформулированы на языке **невалентных МО**. А именно, в подсистему элементарных операторов рождения невалентных квазичастиц в каждом произведении элементарных операторов рождения и уничтожения в операторе $\tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)$, представляющем собой линейную комбинацию этих произведений, могут входить, во-первых, не более двух операторов рождения невалентных МСО, в состав которых входят не более двух виртуальных МО, и, во-вторых, не более двух операторов уничтожения основных МСО, в состав которых входят не более двух основных МО. Задав указанные ограничения на число невалентных МО, фигурирующих в выражениях операторов $\tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)$, мы, в соответствии со структурой СТО, автоматически порождаем ограничения (V.315) на число операторов рождения невалентных квазичастиц в них.

Отметим, что при использованном нами выборе амплитуд ε_r оператора \hat{H}_0 , которые не зависят от спиновой функции в составе соответствующей МСО, собственное значение $E_\mu^{(0)}$ оператора \hat{H}'_0 , соответствующее вектору $|\Phi_\mu\rangle$, однозначно определяется совокупностью МО, занятых в $|\Phi_\mu\rangle$, и их весами в $|\Phi_\mu\rangle$, то есть составом соответствующей ЭК. Вектор $\tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle$, генерируемый с помощью СТО, представляет собой линейную комбинацию базисных векторов $\{|\Phi_\nu\rangle\}$ подпространства $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_{\text{state}}^{(1)}$, содержащих один и тот же набор МО с одними и теми же весами. Поэтому вектор $\tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle$ представляет собой собственный вектор оператора \hat{H}_0 с тем же собственным значением $E_\mu^{(0)}$, что и у любого слагаемого $|\Phi_\nu\rangle$ в составе $\tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle$:

$$\hat{H}_0 \tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle = E_\mu^{(0)} \cdot \tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle. \quad (\text{V.316})$$

V.94. Приведенные соображения служат основанием для приведения выражения (V.314) к следующему виду:

$$\begin{aligned} \hat{X}^{(1)}|0(S')\rangle^{(0)} &= \sum_S \sum_{\mu=1}^{d_S^{(1)}} (E_P - E_\mu^{(0)})^{-1} \cdot \tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp}(\vec{t}_\mu)|\Phi_0\rangle \cdot \\ &\cdot \langle \Phi_0 | \tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M)\perp}(\vec{t}_\mu) \hat{V} \tilde{\hat{q}}_v^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot (\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)})_{\bullet n}. \end{aligned} \quad (\text{V.317})$$

А теперь учтём, что матричные элементы $\langle \Phi_0 | \tilde{\hat{O}}_{State}^{(S, M)\perp}(\vec{t}_\mu) \hat{V} \tilde{\hat{q}}_v^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot (\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)})_{\bullet n}$, фигурирующие в (V.317), отличны от нуля только при выполнении условия $S = S'$. Поэтому равенство (V.317) редуцируется к виду

$$\begin{aligned} \hat{X}^{(1)}|0(S')\rangle^{(0)} &= \tilde{\hat{q}}_{State}^{\perp \dagger} |\Phi_0\rangle \cdot \\ &\cdot \sum_{\mu=1}^{(d_S^{(1)})_{S'}} \left((E_P - E_\mu^{(0)})^{-1} \cdot (\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S, M_0)\perp})_{\mu \bullet}^\dagger \cdot \langle \Phi_0 | (\tilde{\hat{q}}_{State}^\perp)^T \hat{V} \tilde{\hat{q}}_v^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot (\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)})_{\bullet n} \right) \cdot \\ &\cdot (\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S', M_0)\perp})_{\bullet \mu}^\dagger \equiv \tilde{\hat{q}}_{State}^{\perp \dagger} |\Phi_0\rangle. \end{aligned}$$

$$\cdot \left(\sum_{\mu=1}^{(d_{st}^{(1)})} \left((E_P - E_{\mu}^{(0)})^{-1} \cdot \left(\left(\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S',M)\perp} \right)^{\dagger} \cdot \mathbf{V}^{(\perp_{State} \nu)} \left(\tilde{\mathbf{O}}^{(S',M)} \cdot \Xi^{S'(0)} \right) \right)_{\mu n} \right) \cdot \left(\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S',M)\perp} \right)_{\bullet \mu} \right) \equiv \tilde{\hat{q}}_{State}^{\perp \dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \vec{\eta}^{(1)}(S'), \quad (\text{V.318})$$

где вектор-столбец коэффициентов $\vec{\eta}^{(1)}(S')$ имеет вид линейной комбинации столбцов

$$\text{матрицы } \tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S',M_0)\perp}: \vec{\eta}^{(1)}(S') = \sum_{\mu=1}^{(d_{st}^{(1)})} \left((E_P - E_{\mu}^{(0)})^{-1} \cdot \left(\left(\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S',M_0)\perp} \right)^{\dagger} \cdot \mathbf{V}^{(\perp \nu)} \cdot \left(\tilde{\mathbf{O}}^{(S',M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)} \right) \right)_{\mu n} \right) \cdot \left(\tilde{\mathbf{O}}_{State}^{(S',M_0)\perp} \right)_{\bullet \mu}. \quad (\text{V.319})$$

Структура строки $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\mathfrak{X}} \cdot \mathbf{U} \right. \right)^{(0+1)}$ из (V.280)

Матричные элементы $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(0+1)}$ получаем, формируя добавку $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(1)}$ к матричным элементам: $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(0+1)} = \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(0)} + \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(1)}$.

V.95. Поправка $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(1)}$ имеет вид $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(1)} = {}^{(1)}\langle 0(S') | \hat{A} | S, j \rangle^{(0)}$. Она отлична от нуля только при выполнении условия $S = S'$.

Матричные элементы $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j} \right. \right)^{(1)}$ записываем на основе свойства (V.298) бинарных произведений. С учётом эрмитовости оператора \hat{A} эти матричные элементы определены выражением

$$\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j} \right. \right)^{(1)} = - \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right. \right)^{(1)*}. \quad (\text{V.320})$$

Повторим, что в выражении ПП при его аппроксимации в рамках первого порядка *ТВММП* содержатся компоненты вектора-строки $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\hat{q}}^{\perp \dagger} \right. \right)$, в которых фигурируют только операторы $\tilde{\hat{q}}_{\mu}^{\perp \dagger}$, в составных нижних индексах которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам (V.285). Те же ограничения имеют место и для компонентов вектора-строки $\left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\hat{q}}^{\perp} \right. \right)$. При переходе к методу *STMRFOPPA* мы заменяем систему операторов

$\left\{ \tilde{\hat{q}}_{\mu}^{\perp \dagger} \right\}$ на их линейные комбинации $\left\{ \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right\}$. Определим поправку

$$\begin{aligned} & \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right. \right)^{(1)} \text{ к матричным элементам } \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right. \right)^{(0)} : \\ & \left(\hat{A}^{\dagger} \left| \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right. \right)^{(1)} = \\ & = {}^{(1)}\langle 0(S') | \left[\hat{A}, \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right] | 0(S') \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0(S') | \left[\hat{A}, \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right] | 0(S') \rangle^{(1)} = \\ & = \sum_{\tau=1}^{(d_{st}^{(1)})} \sum_{\nu=1}^d \sum_{i=0}^{d-1} \eta_{\tau}^{*}(S')^{(1)} \cdot \langle \Phi_0 | \left(\tilde{\hat{q}}_{State}^{\perp} \right)_{\tau} \hat{A} \tilde{\hat{q}}_{\lambda_{\nu}}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_i^{\dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \left(\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)} \right)_{i+1, n} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_{\nu} \lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{\tau=1}^{(d_{st}^{(1)})} \sum_{\nu=1}^{d^{(1)}} \sum_{i=0}^{d-1} \eta_{\tau}^* (S')^{(1)} \cdot \langle \Phi_0 | \left(\tilde{q}_{State}^{\perp} \right)_{\tau} \tilde{q}_{\lambda_{\nu}}^{\perp \dagger} \hat{A} \tilde{q}_i^{\dagger} | \Phi_0 \rangle \cdot \left(\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)} \right)_{i+1, n} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_{\nu} \lambda_{\mu}}^{(S, M_0) \perp} + \\
& + \sum_{\tau=1}^{(d_{st}^{(1)})} \sum_{\nu=1}^{d^{(1)}} \sum_{i=0}^{d-1} \left(\tilde{\mathbf{O}}^{(S', M_0)} \cdot \Xi^{S'(0)} \right)_{i+1, n}^* \cdot \langle \Phi_0 | \tilde{q}_i \hat{A} \tilde{q}_{\lambda_{\nu}}^{\perp \dagger} \left(\tilde{q}_{State}^{\perp} \right)_{\tau} | \Phi_0 \rangle \cdot \eta_{\tau} (S')^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_{\nu} \lambda_{\mu}}^{(S, M_0) \perp} . \quad (\text{V.321})
\end{aligned}$$

Рассмотрим выражения каждого из трёх слагаемых в правой части (V.321). Первое слагаемое представляет собой матричный элемент оператора \hat{A} , не зависящего от спиновых переменных, между двумя собственными векторами оператора \hat{S}^2 . Он отличен от нуля только при выполнении условия $S = S'$.

Второе и третье слагаемые отличны от нуля и в случае, когда $S \neq S'$. Но мы их будем рассматривать только при выполнении условия $S = S'$, имея в виду тезисы, представленные во Введении. А именно, если речь идёт о переходах в состояния той же спиновой мультиплетности, что и у ВИС, мы показали, что характеристики этих переходов можно аппроксимировать отдельно от переходов в состояния других спиновых мультиплетностей. Переходам в эти другие состояния соответствуют нулевые вычеты. Их мы вычислять не будем.

$$\text{Структура матрицы} \left(\left(\tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathcal{U} \right)^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathcal{U} \right. \right)^{(0+1)} \quad \text{из (V.280)}$$

$$\text{Матричные элементы блоков} \left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger}, \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right) \text{ и} \left(\hat{R}_{S_i}, \hat{R}_{\tilde{S}_j} \right)$$

Поправки $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(1)}$ и $\left(\hat{R}_{S_i} | \hat{R}_{\tilde{S}_j} \right)^{(1)}$ к соответствующим матричным элементам нулевого порядка *ТВММП*, равны нулю. Поэтому, используя равенства (V.303), запишем выражения этих бинарных произведений в рамках первого порядка *ТВММП*

$$\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0+1)} = \delta_{S \tilde{S}} \cdot \delta_{ij}, \quad \left(\hat{R}_{S_i} | \hat{R}_{\tilde{S}_j} \right)^{(0+1)} = -\delta_{S \tilde{S}} \cdot \delta_{ij}. \quad (\text{V.322})$$

Вспомним, что в нулевом порядке *ТВММП* все матричные элементы $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | H^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0)}$ равны нулю, поэтому $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0+1)} = \left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(1)}$.

V.96. Для матричных элементов $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0+1)}$ получим следующее выражение

$$\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0+1)} = \delta_{S \tilde{S}} \cdot \delta_{ij} \cdot \left(\delta E_{S_i}^{(1)} - \delta E_{S'_n}^{(1)} \right). \quad (\text{V.323})$$

Из (V.323) следует, во-первых, что матричные элементы $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)^{(0+1)}$ отличны от нуля только при выполнении условия $S = \tilde{S}$, и, во-вторых, что блоки, в которых это условие выполнено, диагональны.

Блоки $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger}, \hat{R}_{\tilde{S}_j}^{\dagger} \right)$ и $\left(\hat{R}_{S_i}, \hat{R}_{\tilde{S}_j} \right)$ в матрице \mathbf{H}^s остаются нулевыми в рамках первого порядка *ТВММП*.

$$\text{Матричные элементы блоков} \left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger}, \tilde{q}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_{\mu}}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right) \text{ и} \left(\hat{R}_{S_i}, \tilde{q}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_{\mu}}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^* \right)$$

V.97. Поправки $\left(\hat{R}_{S_i}^{\dagger} | \tilde{q}_{\lambda}^{\perp \dagger} \mathbf{U}_{\lambda_{\mu}}^{(\tilde{S}, M) \perp} \right)^{(1)}$ к соответствующим матричным элементам в нулевом порядке *ТВММП* равны нулю.

V.98. В матрице \mathbf{H}^s в рамках первого порядка *ТВММП* получим

$$\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^{(0+1)} = {}^{(0)}\langle S, i | \hat{V} \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} | 0(S') \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.324})$$

Из (V.324) следует, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля только при выполнении условия $S = \tilde{S}$.

Матрица \mathbf{H}^s в паре блоков $\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger, \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)$ и $\left(\tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp}, \hat{R}_{S_i}^\dagger \right)$ эрмитова,

поэтому

$$\left(\tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \left| \hat{H}^s \right| \hat{R}_{S_i}^\dagger \right)^{(0+1)} = \left[\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^{(0+1)} \right]^*. \quad (\text{V.325})$$

V.99. Выражение поправки $\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)}$ (и в целом матричного элемента $\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)}$) имеет вид

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)} &= {}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* | 0(S') \rangle^{(1)} = \\ &= \left({}^{(1)}\langle 0(S') | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} | S, i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^*. \end{aligned} \quad (\text{V.326})$$

Вектор состояния $\tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} | S, i \rangle^{(0)}$ в (V.326) не представляет собой собственный вектор оператора \hat{S}^2 и поэтому матричные элементы (V.326) отличны от нуля при $S \neq \tilde{S}$.

Рассмотрим матричные элементы

$$\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right)^{(0+1)} = \left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right)^{(1)}.$$

Для матричных элементов $\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right)^{(0+1)}$ получаем следующее

выражение:

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* \right)^{(0+1)} &= -{}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} (\hat{H}'_0 - E_P) | 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* - \\ &- {}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \hat{V} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^*. \end{aligned} \quad (\text{V.327})$$

Рассмотрим первое слагаемое в правой части (V.327).

$$\begin{aligned} &{}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} (\hat{H}'_0 - E_P) | 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* = \\ &= \sum_\nu (E_P - E_\nu^{(0)})^{-1} \cdot {}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} (E_P - \hat{H}'_0) | \Phi_\nu \rangle \cdot \langle \Phi_\nu | \hat{V} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* = \\ &= \sum_\nu {}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} | \Phi_\nu \rangle \cdot \langle \Phi_\nu | \hat{V} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^* = \\ &= {}^{(0)}\langle S, i | \tilde{q}_\lambda^{\perp\dagger} \hat{V} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp} \right)^*. \end{aligned} \quad (\text{V.328})$$

V.100. Из (V.328) следует, что

$$\left(\hat{R}_{S_i}^\dagger \hat{H}^s \left| \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^* \right)^{(0+1)} = 0. \quad (\text{V.329})$$

Матричные элементы блоков

$$\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M) \perp}, \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M) \perp} \right) \text{ и } \left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M) \perp}, \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M) \perp} \right)^* \right)$$

Поправки первого порядка $\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^{(1)}$ к соответствующим бинарным произведениям в нулевом порядке *ТВММП* могут быть записаны следующим образом

$$\begin{aligned} \left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^{(1)} &= \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} + \\ &+ \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(1)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp}. \end{aligned} \quad (\text{V.330})$$

Как видим, поправки первого порядка, во-первых, отличны от нуля и, во-вторых, содержат вклады от слагаемых с $S \neq \tilde{S}$. К такому же выводу мы придём ниже, расписывая выражения матричных элементов $\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^{(1)}$.

Поправка первого порядка *ТВММП* $\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^{(1)}$ к соответствующему матричному элементу \hat{H}^s в нулевом порядке *ТВММП* может быть записана как

$$\begin{aligned} \left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \right)^{(1)} &= \\ &= \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} - \\ &- \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \hat{H}_{0_{NO}} \right| 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} + \\ &+ \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(1)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} - \\ &- \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(1)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} \left(E_P - E_0^{(0)} \right) + \\ &+ \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \hat{V} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \right| 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp} - \\ &- \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M_0) \perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S') \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \hat{V} \right| 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M_0) \perp}. \end{aligned} \quad (\text{V.331})$$

V.101. Как видим, все слагаемые в (V.331), кроме пятого, не должны быть равны нулю, если не выполнено условие $S = \tilde{S}$.

Поправки $\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M) \perp} \right)^* \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M) \perp} \right)^{(1)}$ к соответствующим бинарным произведениям в нулевом порядке *ТВММП* и бинарные произведения $\left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp \dagger} \cdot \left(\mathbf{U}_{\lambda_\mu}^{(S, M) \perp} \right)^* \left| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\tau_\nu}^{(\tilde{S}, M) \perp} \right)^{(0+1)}$ в целом равны нулю.

$$\begin{aligned}
& \text{Рассмотрим выражения матричных элементов} \left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^* \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} \right)^{(1)}. \\
& \left(\tilde{\hat{q}}_{\lambda}^{\perp} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^* \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} \right)^{(1)} = \\
& = \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(0)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} | 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(0)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} \hat{H}_{0_{NO}} | 0(S') \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} + \\
& + \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(1)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(1)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} \cdot \Delta E_{P_0} + \\
& + \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(0)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \hat{V} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\lambda_{\mu}}^{(S, M_0)\perp} \right)^T \cdot {}^{(0)} \langle 0(S') | \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger T} \tilde{\hat{q}}_{\tau}^{\perp\dagger} \hat{V} | 0(S') \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau_{\nu}}^{(\tilde{S}, M_0)\perp}. \tag{V.332}
\end{aligned}$$

V.102. Все слагаемые в (V.332) не должны быть равны нулю, если не выполнено условие $S = \tilde{S}$.

Таким образом, строго говоря, в рамках первого порядка *ТВММП* матрица

$$\left(\left(\tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right)^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \right| \tilde{\mathfrak{Z}} \cdot \mathbf{U} \right)$$

не представляет собой прямую сумму диагональных матричных блоков, каждый из которых связан с определённым собственным значением оператора S^2 .

Но это обстоятельство не приводит к выводу о неправомерности замысла метода *STMRFOPPA*. Представим аргументы и соображения, которые могут служить обоснованием для построения метода *STMRFOPPA*, в котором характеристики переходов в состояния разных спиновых мультиплетностей аппроксимируются по отдельности. В краткой форме эти аргументы и соображения были описаны во Введении, но теперь, используя выполненные выше построения, мы можем изложить их более основательно и развёрнуто.

Во-первых, в нулевом порядке *ТВММП* указанное разделение строго выполнено. Значит, при правильном использовании *ТВММП* результаты, полученные при учёте более высоких порядков, не должны качественно противоречить результатам, полученным в нулевом порядке.

Во-вторых, при *точном* решении ПСЗ для ПП мы должны получить результаты, совпадающие с результатами метода полного КВ, где все решения соответствуют состояниям определённой спиновой мультиплетности. Поэтому все полюса точного ПП располагаются в точках с энергиями, равными разностям энергий состояний определённой спиновой мультиплетности. Значит, промежуточные по точности оценки характеристик электронных переходов должны быть квалифицированы как оценки характеристик переходов между состояниями определённой спиновой мультиплетности.

В-третьих, как показано во Введении, при учёте аналитического вида операторов \hat{A} и \hat{B} , для которых построено выражение ПП, мы получаем строгое обоснование для выполнения отдельной расчётной процедуры с целью аппроксимации характеристик переходов в состояния той же спиновой мультиплетности, что и ВИС.

В-четвёртых, материал, представленный выше в данном разделе, позволяет считать, что **основные компоненты** поправок первого порядка *ТВММП* к энергиям переходов из исходного состояния в состояния, векторы которых, определённые в нулевом по-

рядке *ТВММП*, принадлежат пространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, связаны с учётом вкладов системы блоков матрицы $\tilde{\mathbf{W}}^{(0+1)}$, для двух компонентов каждого из которых выполнено равенство $S = \tilde{S}$. А именно, мы видели, что в матрице $\tilde{\mathbf{W}}^{(0+1)}$ подсистемы блоков $(\hat{R}_{S_i}^\dagger, \hat{R}_{\tilde{S}_j}^\dagger)$ и $(\hat{R}_{S_i}, \hat{R}_{\tilde{S}_j})$, $(\hat{R}_{S_i}^\dagger, \tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})$ и блоков, им сопряжённых, в которых $S \neq \tilde{S}$, не содержат элементов нулевого и первого порядков *ТВММП*. (За исключением поправки первого порядка $(\hat{R}_{S_i}^\dagger | \tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot (\mathbf{U}_{\cdot\lambda_\mu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})^*)^{(1)}$, не равной нулю при $S \neq \tilde{S}$.) Поэтому пренебрежение вкладами в поправке первого порядка *ТВММП* к энергиям указанных переходов от блоков типа $(\tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, M_0)^\perp}, \tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot \mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})$ и $(\tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, M_0)^\perp}, \tilde{q}_{\perp}^\dagger \cdot (\mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(\tilde{S}, M_0)^\perp})^*)$, а также от блоков, им сопряжённых, в которых $S \neq \tilde{S}$, не должно порождать заметных искажений оценок энергий этих переходов по отношению к оценкам, получаемым в методе *MRFOPPA*.

Аппарат метода *STMRFOPPA* построен с учётом вклада в матричные элементы $\tilde{\mathbf{W}}^{(0+1)}$ только компонентов, для которых выполнено условие $S = \tilde{S}$, что использовано для формирования и решения ПСЗ этого метода с целью оценки энергий переходов в состоянии одной определённой спиновой мультиплетности.

Последние, «четвёртые» соображения, представленные выше, имеют интуитивно-качественный характер. В обосновании выбора расчётной схемы метода *STMRFOPPA* есть таким образом «дефицит обоснованности». А именно, в системе перечисленных выше блоков матрицы *STMRFOPPA* мы учитываем поправки *ТВММП* первого порядка в тех блоках, для которых выполнено условие $S = \tilde{S}$, и пренебрегаем влиянием на решения исходной, общей, ПСЗ от тех блоков, компоненты которых содержат матричные элементы первого порядка *ТВММП*, для которых условие $S = \tilde{S}$ не выполнено.

Построив расчётную схему метода *STMRFOPPA* в соответствии со сформулированным выше планом и реализовав её в пакете компьютерных программ, мы провели расчёты характеристик электронных переходов для иона CH^+ , сопоставили их результаты с полученными ранее результатами метода *MRFOPPA* и на этом примере получили иллюстрацию допустимости введённых упрощений [15]. Результаты этих расчётов подробно рассмотрены в Приложении V.3.

V.7.2.2. Приложение V.3. Результаты тестовых расчётов энергий электронных и электронно-колебательных состояний методом *STMRFOPPA*

В разделе V.5. представлены концепция и аппарат аппроксимации полюсов и вычетов ПП с применением MR-стратегии, ориентированные на моделирование представительных фрагментов электронно-колебательных спектров малых молекул. В подразделе V.7.2.1 описана версия метода *STMRFOPPA*, в которой этот подход реализован с явным учётом спиновой симметрии рассматриваемых электронных состояний. В смысловом ядре этого подхода и, дополнительно, в конструкции метода *STMRFOPPA* содержатся тезисы и предположения, которые требуют «опытной проверки».

Мы выполнили эту проверку на системе низколежащих электронных и электронно-колебательных состояний молекулярного иона CH^+ , который традиционно служит «полем испытаний» новых квантово-химических методов, в частности, для проверки достижимости определённой во Введении к этому курсу цели СТА ВФ и свойств представительных подсистем низколежащих электронных состояний малых молекул. Регулярный выбор это-

го объекта при названной цели «испытаний» может быть мотивирован двумя факторами: во-первых, малое число электронов в ионе CH^+ позволяет выполнять недорогие расчёты сложными методами и, во-вторых, в системе низколежащих электронных состояний CH^+ представлено богатое разнообразие структур электронных оболочек и способов их эволюции при изменении межъядерного расстояния R_{C-H} . Для иллюстрации этого утверждения достаточно обратить внимание на то, что среди 7 низших диссоциационных пределов этого иона 3 из них, коррелирующие с 13 его электронными состояниями, соответствуют распаду на состояния C^+ и H , а 4 остальных, коррелирующих с 7 его электронными состояниями, соответствуют распаду на состояния C и ион H^+ .

В тестовых расчётах методами *STMRFOPPA* и полного *KV* в том же базисе МО необходимо было проверить достижимость с помощью метода *STMRFOPPA* цели СТА результатов метода полного *KV*, установленную ранее в расчётах методом *MRFOPPA*, при двух дополнительных факторах, усложняющих её достижимость. Первый из них – пренебрежение при построении метода *STMRFOPPA* вкладками в матрицу $\tilde{W}^{(0+1)}$ элементов недиагональных блоков, в которых компоненты пары операторов $\left(\tilde{\mathcal{X}}_{\mu}, \tilde{\mathcal{X}}_{\nu}\right)$ при действии на

ВИС порождают векторы состояний с разными собственными значениями оператора \hat{S}^2 . Второй – использование более представительного базиса АО. Кроме того, важно было установить место метода *STMRFOPPA* среди *MR*-методов, позволяющих достичь указанной цели. Для этого при том же, что и в методе *STMRFOPPA*, способе построения и составе базисных МО и разбиении $\mathcal{H}(N)$ в прямую сумму $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ были выполнены расчёты методами *MCRPA*, *MRCIS*, *MRCISD* и *XMCQDPT2*. (Для достижения цели СТА методом *XMCQDPT2* эти компоненты расчётной схемы пришлось модифицировать.)

Мы рассмотрели переходы из основного состояния иона CH^+ $1^1\Sigma^+$ в 25 его возбуждённых состояний: $(2-4)^1\Sigma^+$, $1^1\Sigma^-$, $(1-4)^{1,3}\Pi$, $(1-2)^1\Delta$, $1^3\Delta$, $(1-3)^3\Sigma^+$, $(1-3)^3\Sigma^-$, $(1-2)^5\Sigma^-$. Расчёты проведены в базисе aug-cc-pVTZ, содержащем 80 декартовых гауссовых АО, при R_{C-H} от 1.0 по 10.0 ат. ед. с интервалом 0.5 ат. ед. При всех значениях R_{C-H} сохранялись следующие компоненты настройки расчётных схем методов *CASSCF* и *STMRFOPPA*: в методе *CASSCF* выполнялась оптимизация энергии основного состояния; в методах *CASSCF* и *STMRFOPPA* была выбрана неизменная, общая для этих методов, стратификация МО.

А именно, МО 1σ была «заморожена» и рассматривалась как остовная; МО $2\sigma, 3\sigma, 4\sigma, 5\sigma, 1\pi$ и 2π были определены как валентные, а остальные 71 МО – как виртуальные. При каждом значении R_{C-H} выполнялись выбор вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ как доминирующего компонента в векторе $|0\rangle^{(0)}$, соответствующем основному состоянию, и параметризация гамильтониана \hat{H}_0 , основанная на результатах метода *CASSCF*.

Сопоставление результатов метода *STMRFOPPA* с соответствующими результатами метода полного *KV* приводит к выводу, что указанная настройка расчётной схемы метода *STMRFOPPA* обеспечила достижение в его результатах СТА энергий электронных переходов и составов ВФ рассмотренных состояний, полученных на основе решений ПСЗ метода полного *KV* в том же базисе МО. Содержание Таблиц V.3.1 и V.3.2 иллюстрирует приведенное утверждение.

Указанный выбор стратификации МО обеспечил таким образом адекватное отображение методом *STMRFOPPA* эффектов как статической, так и динамической электронной корреляции, представленных в результатах метода полного *KV*.

Таблица V.3.1

Энергии вертикальных электронных переходов ΔE из основного состояния $1^1\Sigma^+$ в некоторые возбуждённые состояния CH^+ при нескольких значениях R_{C-H} , полученные методами *STMRFOPPA* и полного *KB (FCI)*.

R_{C-H}	Состояние	$\Delta E_{STMRFOPPA}$	ΔE_{FCI}	$\delta\Delta E$	R_{C-H}	Состояние	$\Delta E_{STMRFOPPA}$	ΔE_{FCI}	$\delta\Delta E$
1.5	$1^3\Pi$	0.0338	0.0417	-0.0078	5.0	$1^3\Pi$	0.0006	0.0035	-0.0029
	$1^1\Delta$	0.0271	0.2694	0.0017		$1^1\Delta$	0.1628	0.1536	0.0092
	$1^1\Sigma^-$	0.7437	0.7318	0.0119		$1^1\Sigma^-$	0.4438	0.4185	0.0254
	$1^5\Pi$	0.9425	0.9112	0.0313		$1^5\Pi$	0.2085	0.2128	-0.0043
	$2^1\Pi$	0.6215	0.6215	$-7 \cdot 10^{-5}$		$2^1\Pi$	0.1568	0.1537	0.0031
	$2^3\Pi$	0.4774	0.4817	-0.0043		$2^3\Pi$	0.1063	0.1062	$4 \cdot 10^{-5}$
	$3^3\Sigma^-$	0.6777	0.6707	0.0069		$3^3\Sigma^-$	0.4095	0.3986	0.0109
	$4^1\Sigma^+$	0.6472	0.6468	0.0004		$4^1\Sigma^+$	0.3673	0.3636	0.0037
	$4^1\Pi$	0.7197	0.7149	0.0048		$4^1\Pi$	0.4221	0.4208	0.0014
2.0	$1^3\Pi$	0.0357	0.04379	-0.0082	7.0	$1^3\Pi$	0.0019	$-1 \cdot 10^{-6}$	0.0019
	$1^1\Delta$	0.2531	0.2518	0.0014		$1^1\Delta$	0.1530	0.1403	0.0127
	$1^1\Sigma^-$	0.6533	0.6448	0.0085		$1^1\Sigma^-$	0.4164	0.3942	0.0222
	$1^5\Pi$	0.7348	0.7282	0.0066		$1^5\Pi$	0.1944	0.1961	-0.0017
	$2^1\Pi$	0.5310	0.5319	-0.0009		$2^1\Pi$	0.1568	0.1537	0.0031
	$2^3\Pi$	0.3827	0.3886	-0.0059		$2^3\Pi$	0.0903	0.0864	0.0039
	$3^3\Sigma^-$	0.6222	0.6169	0.0059		$3^3\Sigma^-$	0.3926	0.3783	0.0143
	$4^1\Sigma^+$	0.6211	0.6216	-0.0005		$4^1\Sigma^+$	0.3510	0.3447	0.0063
	$4^1\Pi$	0.6530	0.6330	0.0200		$4^1\Pi$	0.3866	0.3587	0.0279
3.5	$1^3\Pi$	0.0140	0.0231	-0.0092	10.0	$1^3\Pi$	0.0017	$4 \cdot 10^{-6}$	0.0017
	$1^1\Delta$	0.1934	0.1917	0.0017		$1^1\Delta$	0.1508	0.1378	0.0130
	$1^1\Sigma^-$	0.5101	0.4992	0.0109		$1^1\Sigma^-$	0.4001	0.4033	-0.0033
	$1^5\Pi$	0.3031	0.3125	-0.0094		$1^5\Pi$	0.1938	0.1953	-0.0015
	$2^1\Pi$	0.2519	0.2557	-0.0037		$2^1\Pi$	0.1418	0.1351	0.0067
	$2^3\Pi$	0.1857	0.1939	-0.0082		$2^3\Pi$	0.0916	0.0875	0.0041
	$3^3\Sigma^-$	0.5032	0.4997	0.0035		$3^3\Sigma^-$	0.3942	0.3806	0.0136
	$4^1\Sigma^+$	0.4697	0.4674	0.0023		$4^1\Sigma^+$	0.3484	0.3438	0.0046
	$4^1\Pi$	0.4967	0.4969	-0.0002		$4^1\Pi$	0.3728	0.3439	0.0288

Энергии переходов в Таблице V.3.1 представлены в единицах Хартри, межъядерное расстояние – в единицах Бора. $\delta\Delta E = \Delta E_{STMRFOPPA} - \Delta E_{FCI}$.

Таблица V.3.2.

Энергии и составы волновых функций рассмотренных электронных состояний при $R_{C-H} = 2 \text{ Bohr}$ по результатам метода полного KV

Состояние	Энергия возбуждения в eV	Электронные конфигурации доминирующих КФС-й (в номенклатуре МО группы $C_{\infty v}$)
$1^1\Sigma^+$	0	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2$
$1^3\Pi$	1.20	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 2\pi_x$
$1^1\Pi$	3.24	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 2\pi_x$
$1^3\Sigma^-$	5.09	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x 1\pi_y$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 1\pi_y$
$1^1\Delta$	6.85	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_y^2$
$2^1\Sigma^+$	8.46	$1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi_y^2$
$1^5\Sigma^-$	9.02	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 1\pi_y$
$2^3\Pi$	10.59	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma^2 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 1\pi_x 1\pi_y^2$
$1^3\Sigma^+$	12.41	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 7\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 6\sigma$
$1^3\Delta$	13.12	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_y^2$
$3^1\Sigma^+$	13.80	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 6\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 7\sigma$
$2^3\Sigma^-$	13.94	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 1\pi_y$
$2^1\Pi$	14.48	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma^2 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 7\sigma 1\pi_x$
$2^3\Sigma^+$	14.83	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_y^2$
$3^3\Sigma^+$	15.41	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 5\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_y^2$
$3^3\Pi$	16.19	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 2\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 3\pi_x$
$2^1\Delta$	16.26	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x^2$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_y^2$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 1\delta_{x^2-y^2}$
$3^1\Pi$	16.60	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 2\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 4\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma^2 1\pi_x$
$3^3\Sigma^-$	16.77	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 1\pi_y$
$4^3\Pi$	16.79	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 2\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 6\sigma 1\pi_x$
$4^1\Sigma^+$	16.91	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 5\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 7\sigma$; $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma 8\sigma$
$4^1\Pi$	17.23	$1\sigma^2 2\sigma^2 4\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma^2 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma^2 6\sigma 1\pi_x$
$1^1\Sigma^-$	17.54	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 1\pi_y$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_x 3\pi_y$
$1^5\Pi$	19.81	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 4\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 6\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 9\sigma 1\pi_x$
$2^5\Pi$	20.55	$1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 5\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 4\sigma 1\pi_x$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 7\sigma 1\pi_x$
$2^5\Sigma^-$	23.75	$1\sigma^2 2\sigma 4\sigma 1\pi_x 1\pi_y$; $1\sigma^2 2\sigma 6\sigma 1\pi_x 1\pi_y$; $1\sigma^2 2\sigma 3\sigma 1\pi_y 2\pi_x$

А именно, подсистема валентных МО $2\sigma, 3\sigma, 1\pi_x, 1\pi_y, 4\sigma$ отображает эффекты статической электронной корреляции, тогда как её подсистема $5\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y$ отображает эффекты динамической электронной корреляции: при всех значениях R_{C-H} АО $3d_{\pm 1}$, локализованные на атоме C , доминируют в составе МО $2\pi_x$ и $2\pi_y$, а АО $3d_0$, локализованные на атоме C , вместе с АО $1s$, локализованными на атомах C и H , доминируют в составе МО 5σ .

В тестовых расчётах мы убедились, что при ограничении состава подсистемы валентных МО орбиталями $2\sigma, 3\sigma, 1\pi_x, 1\pi_y, 4\sigma$ метод *STMRFOPPA* не обеспечивает достижение цели СТА. Здесь важно отметить, что состав минимальной по размерам подсистемы валентных МО, обеспечивающий достижение цели СТА, был установлен нами без опоры на результаты метода полного *KB*. Мотивации его выбора были связаны, во-первых, с величиной сдвига энергий низших электронных состояний, полученных методом *CASSCF*, при расширении состава этой подсистемы по отношению к её исходному составу, определённом с помощью молекулярных и орбитальных корреляционных диаграмм, и, во-вторых, с трансформацией состава МО $5\sigma, 2\pi_x, 2\pi_y$ при их включении в подсистему валентных МО.

При анализе результатов расчётов методом *STMRFOPPA* целесообразно обратиться к стратификации переходов, представленной в заключении подраздела V.5.1.2. спецкурса. Результаты этих расчётов демонстрируют адекватность двух взаимосвязанных критериев эффективности применения метода *STMRFOPPA* для достижения цели СТА, иллюстрируемую сопоставлением содержания Таблицы V.3.2 и приведенного выше состава подсистемы валентных МО, используемого в методе *STMRFOPPA*. *Первый* тезис состоит в том, что цель СТА энергий переходов методом *STMRFOPPA* достигается при совпадении составов ядер неявно генерируемых этим методом ВФ рассматриваемых состояний и ядер соответствующих ВФ, генерируемых методом полного *KB*. *Второй* тезис совпадает с формулировкой задачи V.72. Просматривая составы ядер ВФ электронных состояний, приведенные в Таблице V.3.2, и удостоверившись в том, что для этих состояний достигается цель СТА, что видно при сопоставлении содержания этой таблицы с содержанием представленной выше Таблицы V.3.1, приходим к выводу, коррелирующему с формулировкой задачи V.72. А именно, мы видим, что в составах ЭК КФС, представленных в ядрах всех этих ВФ, либо вовсе нет виртуальных МО, либо в них есть одна виртуальная МО с числом заполнения 1. То есть, все рассмотренные переходы представляют собой переходы двух типов: валентного типа и невалентного типа первой категории.

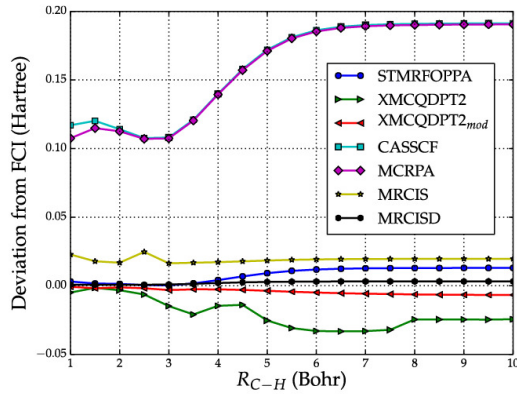
Проведём обещанное выше сопоставление результатов ряда MR-методов на рассмотренном тестовом объекте. Результаты этого сопоставления отображены на Рис. П 5.3.1(a),(b),(c).

Начнём с рассмотрения величин $\delta\Delta E_{Approx}$ отклонений оценок энергий переходов ΔE_{Approx} , полученных в методах аппроксимации решений ПСЗ метода полного *KB*, от результатов этого метода, ΔE_{FCI} : $\delta\Delta E_{Approx} = \Delta E_{Approx} - \Delta E_{FCI}$.

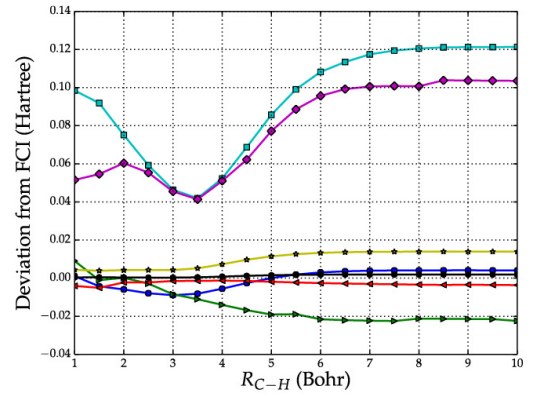
Приведенные иллюстрации отражают следующие закономерности. Отклонения $\delta\Delta E_{MSCI}$ результатов расчётов методом *MSCI*, то есть, методом *KB* в $\mathcal{H}_{mod}(N)$, представляющих собой первый этап расчётных схем всех сопоставляемых методов, имеют порядок 10^{-1} ат. ед. и значительно изменяются как при переходе от состояния к состоянию, так и при изменении R_{C-H} .

Метод *MCRPA* не позволяет получать поправки в ΔE к результатам *MSCI* для квинтетных состояний и состояний симметрии Σ^- . Но и для переходов в состояния, где эти по-

правки отличны от нуля, модули их величины значительно меньше модулей отклонений $\delta\Delta E_{MCRPA}$. Основная причина низкой точности результатов метода *MCRPA* состоит в редукации в нём системы операторов $\{\tilde{q}_v^{\perp\perp}\}$ из (V.268) до подсистемы одночастичных операторов. Как видим, метод *MCRPA* не может быть использован для достижения сформулированных выше целей.



(a) $1^1\Sigma^+ \longrightarrow 1^1\Delta$



(b) $1^1\Sigma^+ \longrightarrow 2^3\Pi$

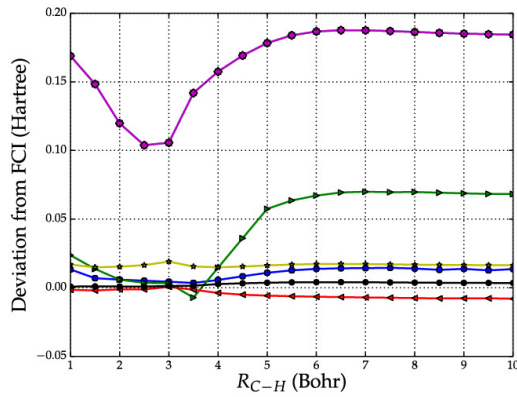


Рис. П 5.3.1(a),(b),(c) Отклонения (в Хартри) величин ΔE , вычисленных сравниваемыми *MR*-методами, от соответствующих величин, вычисленных методом полного КВ, как функции R_{C-H} (в единицах Бора). Подписи на рис. (a), указывающие на использованные методы, имеют тот же смысл на рис. (b) и (c).

Сопоставим результаты метода *STMRFOPPA* с результатами методов *MRCIS* и *MRCISD* в том же базисе МО и при том же разбиении $\mathcal{H}(N)$ в прямую сумму $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$. Они представлены в Таблице V.3.3. Энергии электронных состояний в методах *MRCIS* и *MRCISD* получают в двухэтапной процедуре. Её первый этап совпадает с первым этапом расчётной схемы метода *STMRFOPPA*: методом *МКССП* в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ генерируются МО и оценки энергий рассматриваемых электронных состояний заданной спиновой симметрии. На втором этапе к системе Γ_{mod} полученных на первом этапе ВФ добавляют подсистему Γ^{\perp} КФС того же типа симметрии, базисных в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$, и в сформированном таким образом базисе $\Gamma_U = \Gamma_{\text{mod}} \cup \Gamma^{\perp}$ решают ПСЗ эрмитовой матрицы гамильтониана. КФС для подсистемы Γ^{\perp} формируют из КФС, базисных в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$, выпол-

няя в них все возможные замещения заданной кратности осовных МСО на валентные и виртуальные и валентных МСО на виртуальные. В методе *MRCIS* выполняются *все однократные* замещения указанных типов, а в методе *MRCISD* – *все одно- и двукратные* замещения. Приведенные иллюстрации отражают следующие закономерности. Отклонения $\delta\Delta E_{STMRFOPPA}$ для переходов в 25 рассмотренных состояний, как правило, имеют промежуточную величину между отклонениями $\delta\Delta E_{MRCIS}$ и $\delta\Delta E_{MRCISD}$ во всём интервале значений R_{C-H} , что соответствует ожиданиям. Ибо в методе *STMRFOPPA* поправки первого порядка *TVMMP* к оценкам энергий переходов в возбуждённые состояния, полученным на основе результатов метода *KV* в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, связаны с введением в состав ВФ этих состояний векторов состояний из $\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N)$ той же, что у них, спиновой симметрии, генерируемых при *однократных* замещениях указанного типа в КФС из вектора $|0(S')\rangle^{(0)}$.

Но матрицы ПСЗ метода *STMRFOPPA* составлены из матричных элементов *коммутаторов* гамильтониана и операторов возбуждения и девозбуждения, и поэтому матричные элементы блоков этой ПСЗ, соответствующих парам операторов, состоящим из оператора *однократного* возбуждения и оператора *однократного* девозбуждения, содержат компоненты, соответствующие введению в состав исходных ВФ КФС, генерируемых *двукратными* замещениями МСО в КФС из вектора $|0(S')\rangle^{(0)}$. Неявный учёт этих взаимодействий в матрице ПСЗ метода *STMRFOPPA* позволяет получать этим методом, как правило, более точные оценки энергий переходов, чем с помощью метода *MRCIS*. А в методе *MRCISD* указанные *двукратные* замещения МСО учитываются в составе ВФ *явно*, поэтому оценки энергий переходов в нём более точны, чем соответствующие оценки метода *STMRFOPPA*.

Сопоставим размерности матриц ПСЗ методов *STMRFOPPA* и *MRCISD*. Для переходов в синглетные состояния они равны, соответственно, 12263 и 173860; для переходов в триплетные состояния – 16282 и 246890; для переходов в квинтетные состояния – 4046 и 71418.

Как видно из результатов расчётов $\delta\Delta E_{\text{Approx}}$ методами *STMRFOPPA*, *MRCIS* и *MRCISD*, эти методы обеспечивают СТА энергий переходов в те возбуждённые состояния, в ВФ которых, получаемые методом полного *KV*, не входят с заметным весом КФС, не генерируемые этими методами.

Величины $\delta\Delta E_{\text{Approx}}$, получаемые методами *STMRFOPPA*, *MRCIS* и *MRCISD* для рассмотренных состояний, при соблюдении указанного условия не превышают по модулю 0.01 ат. ед. Это условие нарушается лишь для переходов в состояния $1^1\Sigma^-$ и $4^1\Pi$ на части рассмотренного интервала R_{C-H} и для переходов в состояния $1^5\Pi$, $2^1\Sigma^+$ и $2^5\Sigma^-$ при $R_{C-H} = 1.0$ и 1.5 ат. ед., и тогда величина $\delta\Delta E_{STMRFOPPA}$ возрастает по модулю до $0.02 \div 0.04$ ат.ед.

Приведенные выводы свидетельствуют, во-первых, о достижимости сформулированной выше цели применения метода *STMRFOPPA* и, во-вторых, – о приемлемости и адекватности выполненного нами построения метода *STMRFOPPA* на основе метода *MRFOPPA*.

Основные черты метода *XMCQDPT2* описаны в подразделе I.4 первой главы спецкурса. Расчёты этим методом были выполнены нами при двух способах настройки его расчётной схемы. При таком же выборе способа генерации МО в методе *CASSCF* и такой же стратификации $\mathcal{H}(N)$, как и в расчётах методами *STMRFOPPA*, *MRCIS* и *MRCISD*, метод *XMCQDPT2* не обеспечил СТА энергий возбуждения. Но эта настройка не оптимально использует ресурсы метода *XMCQDPT2*.

Таблица V.3.3.

ΔE (в Хартри) из основного электронного состояния $1^1\Sigma^+$ в серию возбуждённых состояний: оценки, полученные сравнимыми MR-методами при различных значениях R_{C-H} (в единицах Бора). Данные в скобках – отклонения этих величин ΔE от соответствующих результатов метода полного KV

State	R_{C-H}	STMRFOPPA	CASSCF	MCRPA	MRCIS	MRCISD	XMCQDPT2	XMCQDPT2 _{mod}
1 ³ Π	1.0	0.0306 (-0.0078)	0.0918 (0.0535)	0.0657 (0.0274)	0.0434 (0.0050)	0.0386 (0.0003)	0.0435 (0.0051)	0.0390 (0.0006)
	2.5	0.0316 (-0.0098)	0.0852 (0.0438)	0.0804 (0.0390)	0.0465 (0.0051)	0.0416 (0.0002)	0.0408 (-0.0006)	0.0415 (0.0001)
	5.0	0.0006 (-0.0029)	0.0360 (0.0325)	0.0357 (0.0322)	0.0120 (0.0085)	0.0036 (0.0001)	-0.0025 (-0.0059)	0.0036 (0.0001)
	8.0	0.0018 (0.0018)	0.0309 (0.0309)	0.0291 (0.0292)	0.0086 (0.0087)	0.0000 (0.0001)	-0.0060 (-0.0060)	-0.0004 (-0.0003)
1 ¹ Σ ⁻	1.0	0.8131 (-0.0048)	1.0507 (0.2328)	1.0507 (0.2328)	0.8440 (0.0261)	0.8221 (0.0042)	0.8429 (0.0250)	0.8185 (0.0006)
	2.5	0.5871 (0.0064)	0.7493 (0.1686)	0.7493 (0.1686)	0.6041 (0.0234)	0.5822 (0.0016)	0.5952 (0.0145)	0.5886 (0.0080)
	5.0	0.4438 (0.0254)	0.6152 (0.1968)	0.6152 (0.1968)	0.4498 (0.0314)	0.4278 (0.0093)	0.5097 (0.0912)	0.4193 (0.0009)
	8.0	0.4082 (0.0119)	0.6097 (0.2134)	0.6097 (0.2134)	0.4301 (0.0338)	0.4066 (0.0103)	0.4495 (0.0532)	0.3966 (0.0003)
1 ¹ Δ	1.0	0.2887 (0.0031)	0.4025 (0.1170)	0.3931 (0.1075)	0.3084 (0.0228)	0.2864 (0.0008)	0.2806 (-0.0049)	0.2849 (-0.0007)
	2.5	0.2314 (0.0005)	0.3386 (0.1076)	0.3380 (0.1071)	0.2556 (0.0247)	0.2317 (0.0008)	0.2246 (-0.0063)	0.2291 (-0.0018)
	5.0	0.1628 (0.0092)	0.3256 (0.1719)	0.3248 (0.1711)	0.1721 (0.0184)	0.1565 (0.0028)	0.1284 (-0.0253)	0.1500 (-0.0037)
	8.0	0.1518 (0.0129)	0.3298 (0.1909)	0.3290 (0.1900)	0.1585 (0.0196)	0.1421 (0.0032)	0.1144 (-0.0245)	0.1326 (-0.0063)
2 ¹ Π	1.0	0.6604 (0.0011)	0.8483 (0.1890)	0.7987 (0.1394)	0.6711 (0.0118)	0.6600 (0.0006)	0.7226 (0.0633)	0.6599 (0.0006)
	2.5	0.5077 (-0.0020)	0.6399 (0.1303)	0.6356 (0.1260)	0.5239 (0.0143)	0.5108 (0.0012)	0.5218 (0.0121)	0.5073 (-0.0024)
	5.0	0.1568 (0.0031)	0.2939 (0.1403)	0.2683 (0.1147)	0.1702 (0.0165)	0.1559 (0.0022)	0.1222 (-0.0315)	0.1492 (-0.0045)
	8.0	0.1406 (0.0067)	0.2863 (0.1524)	0.2572 (0.1233)	0.1520 (0.0181)	0.1364 (0.0026)	0.1032 (-0.0307)	0.1276 (-0.0062)
1 ¹ Π	1.0	1.0612 (0.0363)	1.7634 (0.7386)	1.7634 (0.7386)	1.0598 (0.0349)	1.0268 (0.0020)	1.3622 (0.3374)	1.0241 (-0.0007)
	2.5	0.5295 (-0.0055)	0.6629 (0.1279)	0.6629 (0.1279)	0.5393 (0.0043)	0.5354 (0.0004)	0.5459 (0.0109)	0.5346 (-0.0004)
	5.0	0.2085 (-0.0043)	0.2288 (0.0160)	0.2288 (0.0160)	0.2130 (0.0002)	0.2128 (0.0000)	0.2123 (-0.0005)	0.2118 (-0.0010)
	8.0	0.1939 (-0.0015)	0.2115 (0.0161)	0.2115 (0.0161)	0.1961 (0.0006)	0.1954 (0.0000)	0.1943 (-0.0012)	0.1937 (-0.0017)
4 ¹ Σ ⁺	1.0	0.6682 (-0.0004)	1.4770 (0.8083)	0.9137 (0.2450)	0.6759 (0.0072)	0.6745 (0.0058)	1.7282 (1.0595)	0.6683 (-0.0004)
	2.5	0.5660 (-0.0015)	0.7862 (0.2186)	0.7829 (0.2153)	0.5761 (0.0085)	0.5711 (0.0035)	0.6543 (0.0868)	0.5657 (-0.0019)
	5.0	0.3673 (0.0037)	0.3991 (0.0355)	0.3978 (0.0343)	0.3806 (0.0170)	0.3638 (0.0002)	0.3635 (-0.0001)	0.3586 (-0.0050)
	8.0	0.3504 (0.0065)	0.3788 (0.0349)	0.3743 (0.0303)	0.3585 (0.0146)	0.3442 (0.0002)	0.3429 (-0.0011)	0.3393 (-0.0046)
4 ¹ Π	1.0	0.7602 (0.0024)	1.4913 (0.7334)	1.0327 (0.2749)	0.7690 (0.0111)	0.7634 (0.0056)	1.6114 (0.8536)	0.7728 (0.0150)
	2.5	0.5774 (0.0019)	0.9205 (0.3450)	0.9205 (0.3450)	0.5879 (0.0124)	0.5799 (0.0044)	0.7182 (0.1427)	0.5733 (-0.0022)
	5.0	0.4222 (0.0014)	0.5777 (0.1569)	0.5736 (0.1528)	0.4282 (0.0074)	0.4288 (0.0080)	0.5144 (0.0936)	0.4207 (-0.0001)
	8.0	0.3755 (0.0302)	0.5726 (0.2273)	0.5674 (0.2221)	0.3787 (0.0334)	0.3549 (0.0096)	0.5112 (0.1659)	0.3436 (-0.0017)

По рекомендации автора метода, А. Грановского, для достижения указанной цели был изменён способ генерации базиса МО методом *CASSCF*: они были получены с использованием одинаковых весов при усреднении по со-стояниям и с модификацией разбиения МО по типам при переходе от триплетных к син-глетным состояниям. Полученные таким образом оценки ΔE , обозначенные как $\Delta E_{XMCQDPT2}^{Mod}$, как правило, имеют точность, то

есть размер отклонений от результатов ме-тода полного KB , $|\delta\Delta E_{XMCQDPT2}^{Mod}|$, промежуточную между соответствующими отклонениями $|\delta\Delta E_{MRCIS}|$ и $|\delta\Delta E_{MRCISD}|$ оценок ΔE , полученных методами $MRCIS$ и $MRCISD$:

$$|\delta\Delta E_{MRCIS}| \geq |\delta\Delta E_{XMCQDPT2}^{Mod}| \geq |\delta\Delta E_{MRCISD}|. \quad (\text{П.V.3.1})$$

Такие же ограничения имеют величины $|\delta\Delta E_{STMRFOPPA}|$, но, опять-таки, как правило, между этими отклонениями выполняется неравенство

$$|\delta\Delta E_{XMCQDPT2}^{Optim}| \leq |\delta\Delta E_{STMRFOPPA}|. \quad (\text{П.V.3.2})$$

Интерпретация этих соотношений более сложна, чем приведенная выше интерпретация соотношений величин $|\delta\Delta E_{STMRFOPPA}|$, $|\delta\Delta E_{MRCIS}|$ и $|\delta\Delta E_{MRCISD}|$ в связи с тем, что МО, генерированные при указанной модификации расчётной схемы метода $XMCQDPT2$, отличаются по составу от МО, использованных в трёх остальных методах. Трактовку неравенств (П.V.3.1) мы связываем с тем, что в методах $MRCIS$ и $MRCISD$, во-первых, используются полные модельные пространства и, во-вторых, в их ВФ учитываются *все*, соответственно, одно- и двукратные замещения МСО указанных выше типов, поэтому результаты этих методов должны быть достаточно устойчивы при вариации способов усреднения МО в методе $CASSCF$ при заданной их стратификации по типам. Неравенство

$|\delta\Delta E_{MRCIS}| \geq |\delta\Delta E_{XMCQDPT2}^{Mod}|$ мы объясняем учётом в составе ВФ метода $XMCQDPT2$ векторов состояний, отсутствующих в ВФ метода $MRCIS$. Речь идёт о векторах состояний, полученных *двукратными* замещениями МСО указанных типов в ВФ, генерированных в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. А при сопоставлении результатов методов $XMCQDPT2$ и $MRCISD$, ВФ которых, отвлекаясь от различий в составе используемых МО и небольших различий в их стратификации, построены в близких по составу базисах КФС-й, следует иметь в виду, что в заданном базисе КФС метод $MRCISD$ обеспечивает получение оценок энергий состояний, более близких к результатам метода полного KB , чем их оценки в том же базисе методами $TBMMPI$.

Но также для всех состояний, рассмотренных в наших расчётах, выполнено неравенство $|\delta\Delta E_{XMCQDPT2}^{Optim}| - |\delta\Delta E_{STMRFOPPA}| \leq 0$, отражающее различие порядков $TBMMPI$, в рамках которых построены эти методы. Преимущество прямого пропагаторного метода $STMRFOPPA$ перед методом $XMCQDPT2$ аппроксимации решений электронного уравнения Шрёдингера мы видим, во-первых, в том, что сопоставимая точность оценок ΔE в них достигается методом $STMRFOPPA$ в рамках первого, а не второго, как в методе $XMCQDPT2$, порядка $TBMMPI$ и, во-вторых, в меньшей чувствительности точности оценок у метода $STMRFOPPA$ к настройке расчётной схемы, что иллюстрируется сопоставлением величин $\delta\Delta E_{STMRFOPPA}$ и $\delta\Delta E_{XMCQDPT2}$.

Для построения потенциальных кривых перечисленных выше возбуждённых состояний мы использовали потенциальную кривую основного состояния $1^1\Sigma^+$, полученную методом $CASSCF$, настроенным на оптимизацию энергии этого состояния, сдвинув её так, чтобы её диссоциационный предел совпал с результатом метода полного KB . Близость формы потенциальной кривой состояния $1^1\Sigma^+$ в методах $CASSCF$ и полного KB отображают спектры связанных с ней колебательных уровней. Энергии низшего колебательного уровня для этого состояния в указанных методах отличаются на 0.01 ат. ед., а модули различий энергий переходов с низшего на серию более высоких колебательных уровней имеют порядок 0.00001 ат. ед. Используя потенциальную кривую состояния $1^1\Sigma^+$, полученную методом $CASSCF$ и сдвинутую таким образом, мы построили потенциальные кривые рассмотренных возбуждённых состояний. Потенциальные кривые возбуждённых состояний,

полученные таким образом, представлены вместе с соответствующими потенциальными кривыми метода полного KB на Рис. П 5.3.2.

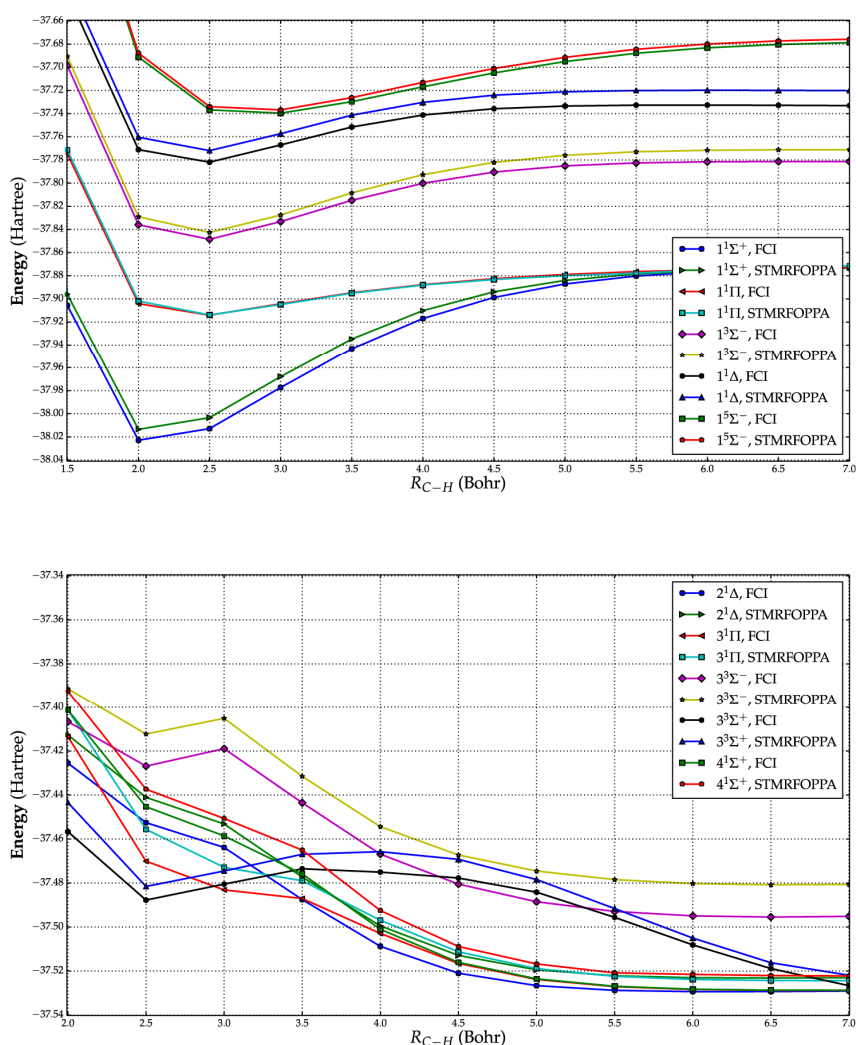


Рис. П 5.3.2. Сопоставление потенциальных кривых (ПК), полученных на основе расчётов методами $STMRFOPPA$ и полного KB (FCI) (энергии в Хартри, расстояния R_{C-H} в единицах Бора) для некоторых электронных состояний иона CH^+ . ПК метода $STMRFOPPA$ построены, используя ΔE , вычисленные методом $STMRFOPPA$, и результаты метода $CASSCF$ для основного состояния.

Потенциальные кривые возбуждённых состояний, полученные таким образом, иллюстрируют качественно адекватный характер моделирования описанным методом потенциальных кривых возбуждённых электронных состояний иона CH^+ . Степень близости потенциальных кривых, построенных для одного и того же связанного электронного состояния методами $STMRFOPPA$ и полного KB , устанавливается при сопоставлении оценок энергий переходов с низшего колебательного уровня для состояния $1^1\Sigma^+$ в системы колебательных уровней, соответствующих этим электронным состояниям. Эти оценки получены на основе решения ядерного уравнения Шрёдингера для основного и связанных возбуждённых электронных состояний.

Оценки энергий указанных переходов методом $STMRFOPPA$ занижают соответствующие результаты метода полного KB на величину порядка энергии перехода с низшего на второй колебательный уровень в методе $STMRFOPPA$ для всех рассмотренных со-

стояний, кроме состояния $2^1\Sigma^+$. Для состояния $2^1\Sigma^+$ это занижение имеет порядок энергии перехода с первого на третий колебательный уровень. Сопоставление указанных оценок представлено на Рис. П5.3.3. (а), (б).

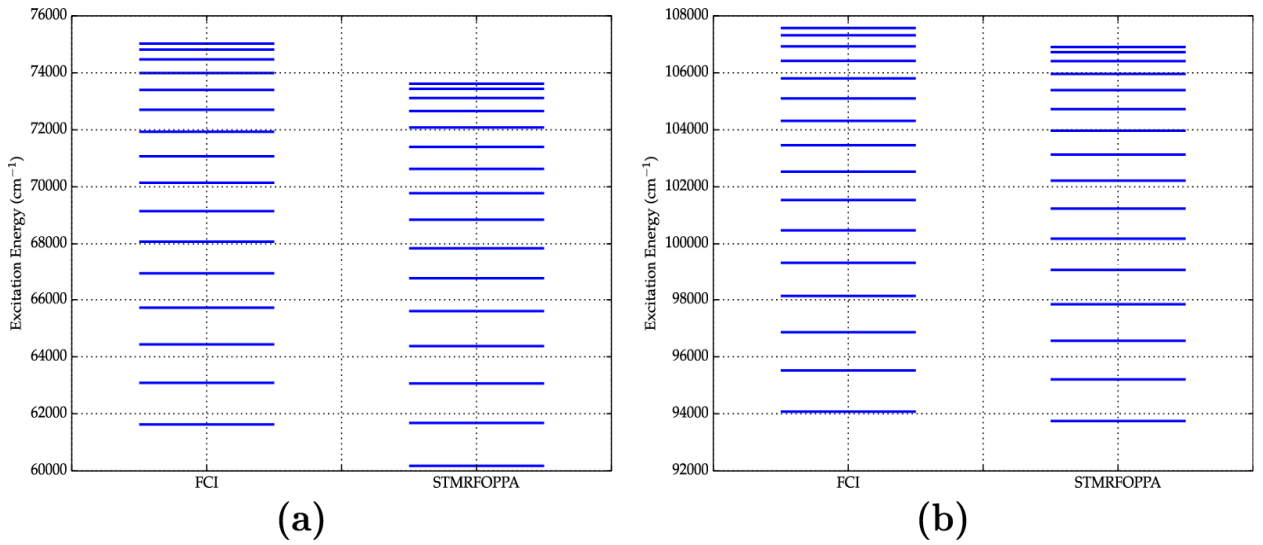


Рис. П5.3.3. (а), (б). Сопоставление результатов расчётов методами *STMRFOPPA* и *FCI* энергий вибронных переходов (в см^{-1}) из основного колебательного уровня состояния $1^1\Sigma^+$ в колебательные уровни, соответствующие состояниям (а) $1^5\Sigma^-$ и (б) $1^3\Delta$.

Сопоставление оценок энергий вибронных переходов, полученных методом *STMRFOPPA*, с результатами метода полного *KB* и аналогичное сопоставление результатов, полученных нами ранее в базе 6-311G (d,p), дают основание считать приемлемой аппроксимацию электронно-колебательных переходов с низшего колебательного уровня основного электронного состояния в подсистемы колебательных уровней возбуждённых электронных состояний с использованием оценки энергии исходного уровня на основе результатов метода *CASSCF*.

V.7.2.3. Явный учёт спиновой симметрии электронных состояний в методе *MCRPA*

Аппарат метода *MCRPA* рассмотрен ниже на основе базовой статьи[4]. Состав подсистемы операторов невалентных возбуждений в методе *MCRPA* представлен формулой

$$\hat{Q}^\dagger(0,0) = \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s, r > s \}, \quad (\text{V.333})$$

где пары индексов (r,s) МСО-й соответствуют замещениям основной МСО на валентную или виртуальную или валентной МСО на виртуальную.

Переходы из синглетного состояния

В статье [4] приведены выражения операторов возбуждения, соответствующие переходам из исходного «чистого по спину» состояния в какие-то состояния, также «чистые по спину». Написано, что для «полностью симметричного в спиновом пространстве ($S=0$)» ВИС операторы возбуждения, соответствующие переходам в синглетные состояния, имеют вид

$$\hat{Q}_{rs}^\dagger(0,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}), \quad (\text{V.334})$$

а операторы, соответствующие переходам в триплетные состояния, имеют вид

$$\hat{Q}_{rs}^{\dagger}(1,0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot (\hat{a}_{r\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{s\alpha} - \hat{a}_{r\beta}^{\dagger} \hat{a}_{s\beta}) . \quad (\text{V.335})$$

Пары чисел в скобках в левой части формул (V.333), (V.334) и (V.335) идентифицируют собственные значения операторов \hat{S}^2 и \hat{S}_z у вектора того состояния, куда совершается переход. Переходы из синглетных в квинтетные состояния с помощью операторов вида (V.333), разумеется, не могут быть генерированы.

Установим соответствие между этими утверждениями и материалом данного текста. Пусть исходное состояние синглетно, и в качестве вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ выбран ДС с заполненными по спину оболочками. В этом случае, используя материал подраздела II.9.1 спецкурса СКІ, приходим к выводу, что операторы (V.334) и (V.335) при действии на $|\Phi_0\rangle$ продуцируют векторы синглетных и триплетных состояний. И поэтому, используя операторы системы (V.333), методом *MCRPA* можно получить «чистые по спину» состояния. Отклонения полученных таким образом оценок энергий этих переходов от результатов метода полного *KB*, как показано в Приложении V.3, значительно превышают по модулю соответствующие отклонения оценок метода *STMRFOPPA*, ибо в методе *MCRPA* они получаются на подпространствах тех подпространств операторов рождения и уничтожения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$, которые используются в методе *STMRFOPPA*. Но эта редукция – не единственный недостаток метода *MCRPA*. Второй его недостаток связан с выбором вектора физического вакуума как ДС с заполненными по спину оболочками при всех значениях межъядерного расстояния. Состав системы элементарных операторов рождения квазичастиц в методе *MCRPA* определяется именно таким выбором $|\Phi_0\rangle$.

В методе *STMRFOPPA* в качестве вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ выбирается ДС, который имеет доминантный вес в составе ВИС, соответствующего нулевому порядку *TBMPII*. Этот выбор имеет цель оптимизации точности оценок энергий переходов в рамках заданного порядка *TBMPII*. Когда в ВИС, соответствующем нулевому порядку *TBMPII*, ДС с заполненными по спину оболочками теряет доминантный вес, в методе *STMRFOPPA* его заменяют в роли вектора физического вакуума на ДС, в котором некоторые оболочки по спину не заполнены. В соответствии с таким подходом, при этой замене формируется новая система элементарных операторов рождения квазичастиц, и структура СТО перестраивается под эту систему элементарных операторов рождения квазичастиц. И если бы мы использовали СТО вида (V.333) как стартовую форму СТО для построения из них СТО, состоящих из операторов рождения квазичастиц для вектора физического вакуума, в котором некоторые оболочки по спину не заполнены, тогда новые СТО, построенные на основе СТО вида (V.333) не были бы уже одночастичными: в их состав входили бы операторы замещения одних валентных МСО на другие. Предложенная схема построения таких СТО описана в данном тексте.

Иными словами, при выборе в качестве вектора физического вакуума ДС с открытыми по спину оболочками в ситуации, когда исходное состояние синглетно, система операторов (V.333) не обеспечивает построения «чистых по спину» возбуждённых состояний.

Переходы из состояния произвольной мультиплетности

В статье [4], приведены структуры систем операторов возбуждения, соответствующих переходам из состояний с произвольными значениями S и M .

В статье приведена рекуррентная формула, в которой СТО $\hat{O}^{S+1,M}$, генерирующий КФС $|S+1, M\rangle$ при действии на вектор $|cs\rangle$ с заполненными по спину оболочками, выражается через СТО $\hat{O}^{S,M-1}$, $\hat{O}^{S,M}$ и $\hat{O}^{S,M+1}$. Эта формула отображает специфическую двухшаговую процедуру построения искомого СТО. Предполагается, во-первых, что вектор $|cs\rangle$ содержит двукратно занятую МО χ_s и не содержит МСО, связанных с МО χ_r . Во-вторых, предполагается, что при действии операторов $\hat{O}^{S,M-1}$, $\hat{O}^{S,M}$ и $\hat{O}^{S,M+1}$ на вектор $|cs\rangle$ числа заполнения МО χ_s и χ_r в КФС $\hat{O}^{S,M-1}|cs\rangle$, $\hat{O}^{S,M}|cs\rangle$ и $\hat{O}^{S,M+1}|cs\rangle$ не изменяются в сравнении их с вектором $|cs\rangle$. Изменение этих чисел заполнения отображается в структуре СТО $\hat{O}^{S+1,M}$. При действии именно этого оператора на вектор $|cs\rangle$ число заполнения МО χ_s в получаемой таким образом КФС уменьшается на 1, а число заполнения МО χ_r увеличивается на 1 в сравнении с их значениями в векторе $|cs\rangle$. Введём эту информацию в обозначение СТО $\hat{O}^{S+1,M}$: будем обозначать его как $\hat{O}_{rs}^{S+1,M}$.

На первом шаге построения $\hat{O}_{rs}^{S+1,M}$ используется рекуррентная формула

$$\hat{O}_{rs}^{S+1,M} = C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{S+1,M} \cdot \hat{O}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}} \hat{a}_{s\alpha} - C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{S+1,M} \cdot \hat{O}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}} \hat{a}_{s\beta}. \quad (\text{V.336})$$

А СТО $\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}}$ и $\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}}$, фигурирующие в правой части (V.336), выражаются через операторы $\hat{O}^{S,M-1}$, $\hat{O}^{S,M}$ и $\hat{O}^{S,M+1}$ на основе рекуррентных формул

$$\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}} = C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M} \hat{a}_{r\alpha} + C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M+1} \hat{a}_{r\beta}, \quad (\text{V.337})$$

$$\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}} = C_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M-1} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger + C_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M} \hat{a}_{r\beta}. \quad (\text{V.338})$$

Подставив выражения СТО $\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M+\frac{1}{2}}$ и $\hat{O}^{S+\frac{1}{2},M-\frac{1}{2}}$ в (V.336) и используя явные выражения

$$C_{\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}}^{S,M} = \sqrt{\frac{S \pm M}{2S}}, \quad C_{-\frac{1}{2},\pm\frac{1}{2}}^{S,M} = \mp \sqrt{\frac{S+1 \mp M}{2(S+1)}} \quad (\text{V.339})$$

коэффициентов в этих формулах, получим

$$\begin{aligned} \hat{O}_{rs}^{S+1,M} = & \left[\frac{S-M+1}{2 \cdot S+2} \cdot \frac{S-M}{2 \cdot S+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M+1} \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} + \left[\frac{S-M+1}{2 \cdot S+2} \cdot \frac{S+M+1}{2 \cdot S+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M} (\hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\alpha} - \hat{a}_{r\beta}^\dagger \hat{a}_{s\beta}) - \\ & - \left[\frac{S+M+1}{2 \cdot S+2} \cdot \frac{S+M}{2 \cdot S+1} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \hat{O}^{S,M-1} \hat{a}_{r\alpha}^\dagger \hat{a}_{s\beta}. \end{aligned} \quad (\text{V.340})$$

Предполагается, что операторы в левой и правой частях (V.340) действуют на вектор $|cs\rangle$.

Так можно прийти к выводу формулы генерации КФС $\hat{O}^{S+1,M}(\vec{t})|cs\rangle$, исходя из КФС $\hat{O}^{S,M}(\vec{t})|cs\rangle$, при трансформации в последней двукратно занятой МО χ_s в однократно занятую и при однократном заселении в эту КФС МО χ_r .

Подтвердив справедливость формулы (V.340), повторим представленные выше критические замечания по поводу выбора в методе *MCRPA* подсистем операторов возбуждения.

Но применительно к переходам из несинглетных состояний выбор операторов возбуждения, принятый в методе *MCRPA*, в котором за вектором $|\Phi_0\rangle$ с заполненными по спину оболочками неявно сохраняется роль вектора физического вакуума, скорее всего, порождает большие отклонения от эталонных результатов, чем для переходов из синг-

летного состояния, ибо детерминант $|\Phi_0\rangle$ с заполненными оболочками не входит в состав вектора исходного несинглетного состояния. Вспомним условие построения базисного набора в $\mathcal{H}(N)$ по Далгарду: $\langle\Phi_0|0\rangle \neq 0$. Если ВИС $|0\rangle$ соответствует несинглетному состоянию, а в векторе физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ все МО заняты двукратно, далгардовская система векторов состояний не образует базис в $\mathcal{H}(N)$, ибо все векторы состояний $\hat{q}_r^\dagger|0\rangle$ в ней ортогональны вектору $|\Phi_0\rangle$. Поэтому принятый в методе *MCRPA* выбор операторов перехода принципиально неприемлем для описания переходов из несинглетного состояния в синглетное.

Если же по описанной схеме проводится оценка характеристик переходов из несинглетного состояния в другие несинглетные состояния, нарушение условия $\langle\Phi_0|0\rangle \neq 0$ не столь важно: рассматриваются переходы между состояниями, векторы которых ортогональны $|\Phi_0\rangle$. Негативное влияние на точность оценок энергий переходов здесь, видимо, оказывает то обстоятельство, что выбор вектора $|\Phi_0\rangle$ как вектора физического вакуума, определяющего структуру нормально упорядоченного электронного гамильтониана и его разбиение по *TB*, не оптимален для построения оценок характеристик переходов по *TB*: не понятно, какую роль играет скалярное слагаемое в этом гамильтониане, а также – чем обусловлен выбор фокиана, соответствующего вектору $|\Phi_0\rangle$, в его структуре.

V.7.2.4. Явный учёт пространственной симметрии

Потребность в явном учёте пространственной симметрии векторов электронных состояний молекул связана с намерением проводить независимые пропагаторные расчёты для переходов между состояниями разной симметрии, чтобы снизить размерность матриц в ПСЗ в низших порядках *TBММП* и устранить «симметричные загрязнения» составов ВФ состояний разных типов пространственной симметрии, связанные со сближением гиперповерхностей их электронной энергии вблизи диссоциационных пределов.

Рассмотрим возможности реализации этого проекта для линейных, прежде всего – двухатомных, молекул, в рамках которого будет представлена схема построения КФС, принадлежащих неприводимым представлениям группы пространственной симметрии $C_{\infty v}$. Для этого необходимо будет выполнить линейные преобразования состава МО, генерируемых методом *МКССП* для электронных состояний линейных молекул в доступных программных пакетах. В этих программных пакетах представлены настройки расчётной схемы генерации МО для нелинейных молекул, и полученные таким образом МО имеют состав, не удобный для построения указанных КФС.

Речь будет идти о гетероядерных молекулах. Специфика схемы для гомоядерных молекул с группой симметрии электронных состояний $D_{\infty h}$ будет лишь кратко описана.

Будем считать, что исходный орбитальный базис составлен из декартовых гауссовых атомных орбиталей (АО) γ_k :

$$\gamma_k = N_k \cdot x^{l_k} \cdot y^{m_k} \cdot z^{n_k} \cdot \exp(-\xi_k \cdot r^2). \quad (\text{V.341})$$

Для трансформации состава МО, генерированных методом *МКССП* из этих АО, с целью построения из них МО, состав которых соответствует указанной выше цели, будем использовать связь АО γ_k (V.341) со слэтеровскими АО $\chi_{k_{nlm}}$, собственными функциями операторов квадрата углового момента, \hat{l}^2 , и его проекции на ось z , \hat{l}_z , записанными в сферических координатах r, ϑ, φ :

$$\begin{aligned}\chi_{k_{nlm}} &= N_k \cdot r^{n_k-1} \cdot \exp(-\xi_k \cdot r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi), \\ Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= (-1)^m \cdot \exp(i \cdot m \cdot \varphi) \cdot (\sin \vartheta)^m \cdot \frac{d^m}{d(\cos \vartheta)^m} P_l(\cos \vartheta), \\ P_l(x) &= \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l\end{aligned}\tag{V.342}$$

Для создания вещественных КФС, имеющих пространственную и спиновую симметрию состояний двухатомных молекул, будем использовать вещественные МО (ВМО), состав которых при необходимости будет трансформирован по отношению к исходному так, чтобы МО двумерных представлений имели состав либо вещественной, либо мнимой части комплексных МО (КМО), представляющих собой собственные функции оператора \hat{l}_z . Массив этих ВМО обозначим как **РМО**. Введём дополнительную стандартизацию в структуру массива **РМО**. Номера вещественной и мнимой части каждой КМО в массиве **РМО** должны быть соседними, и в каждой такой паре ВМО номер МО вещественной части должен быть на 1 меньше, чем номер мнимой части.

Сформируем (мысленно) массив КМО $\varphi_\mu(\vec{r})$ (назовём его **СМО**), в котором МО типа σ совпадают с МО этого типа в массиве **РМО**, а вместо каждой пары ВМО, соответствующей КМО с ненулевым собственным значением \hat{l}_z , в массиве **СМО** на тех же местах размещены две КМО: первая (в порядке роста номера КМО) – с положительным собственным значением \hat{l}_z , вторая – с отрицательным.

Сформируем массив **РАМ**, размерность которого равна числу базисных ВМО, а элемент которого **РАМ**(m) в позиции номер m равен алгебраической величине собственного значения \hat{l}_z у КМО, имеющей в массиве **СМО** номер m .

Отметим, что разбиение системы КМО на остовные, валентные и внешние (виртуальные) совпадает (по номерам МО) с разбиением системы ВМО.

Сформировав базис ВМО на основе результатов расчёта методом *МКССП* и отредактировав таблицу МОИ описанным выше способом, вводим соответствующий этому базису ВМО базис КМО и формируем в этом базисе полную систему электронных конфигураций (ЭК), то есть наборов КМО с заданными числами заполнения в $\mathcal{H}(N)$ без учёта спиновой и пространственной симметрии. Каждая из этих ЭК порождает одну или несколько КФС каких-то типов спиновой и пространственной симметрии. Сформируем полную систему ЭК.

Полную систему ЭК для базисных КФС в полном подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ сформируем таким же образом, задав максимальный номер валентной МО. Рассмотрим сначала работу в модельных подпространствах. Но отметим, что та же самая процедура генерации вещественных базисных функций заданной спиновой и пространственной симметрии, построенных из ВМО, должна быть применена и к базисным функциям в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$.

Мы генерируем КФС, собственные для оператора \hat{S}^2 , из КМО, входящих в состав массива **СМО**, для каждой ЭК, допустимой в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, с помощью техники спиновых тензорных операторов. Процедура генерации таких КФС не зависит от аналитического вида МО. Надо позаботиться о нормировке КМО. Об этом будет идти речь ниже. Каждая КФС

$\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$, построенная описанным выше способом, соответствует определённой ЭК. Мы можем записать $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$ как

$$\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi}) = \hat{\mathcal{A}} \left\{ \varphi_{v_1}(\vec{r}_1) \cdot \varphi_{v_2}(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{v_N}(\vec{r}_N) \cdot \Theta_q(\tau_1, \dots, \tau_N) \right\}, \quad (\text{V.343})$$

где $\hat{\mathcal{A}}$ – антисимметризатор, $\varphi_{v_k}(\vec{r}_k)$ – k -тая (в порядке следования в произведении КМО) КМО в КФС $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$, зависящая от тройки пространственных координат \vec{r}_k k -того электрона; произведение этих КМО представляет собой запись ЭК; $\Theta_q(\tau_1, \dots, \tau_N)$ – q -тая собственная функция оператора \hat{S}^2 с рассматриваемым собственным значением, зависящая от спиновых переменных τ_1, \dots, τ_N всех N электронов. Отметим, что одной ЭК могут соответствовать несколько КФС, то есть в выражении $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$ (V.343) при одном и том же произведении КМО-й $\varphi_{v_1}(\vec{x}_1) \cdot \varphi_{v_2}(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{v_N}(\vec{x}_N)$ могут фигурировать несколько спиновых собственных функций $\Theta_q(\tau_1, \dots, \tau_N)$. Число таких спиновых собственных функций и их аналитический вид определяются не явными выражениями КМО, а тем, сколько КМО двукратно заняты в этих КФС, и собственным значением оператора \hat{S}^2 .

Каждая такая КФС в выбранном базисе КМО представляет собой собственную функцию оператора \hat{L}_z проекции углового момента вектора электронного состояния двухатомной молекулы на межъядерную ось с собственным значением M . Разобьём построенную систему указанных КФС на подсистемы, в каждую из которых входят только КФС с заданным значением M . Подсистема со значением $M = 0$ должна быть разбита на две подсистемы, в каждой из которых базисные функции представляют собой собственные функции оператора \hat{O}_Q , представления оператора \hat{Q} отражения положения электрона в плоскости xz , с одним из двух возможных собственных значений: +1 и -1 – то есть базисные функции состояний Σ^+ и Σ^- . Среди КФС $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$, имеющих нулевое собственное значение M , есть как собственные функции оператора \hat{O}_Q , так и линейные комбинации этих собственных функций с различными собственными значениями.

Таким образом, мы построили подсистемы базисных функций для расчёта ВФ и энергий электронных состояний для каждого из типов пространственной и спиновой симметрии по отдельности. Но эти базисные функции составлены из КМО. Теперь надо сформировать из них для каждого типа пространственной симметрии базисные функции, построенные из ВМО. Воспользуемся стандартным способом записи ВМО. Каждая из базисных КФС, построенных из КМО, может быть записана как

$$\Psi(\vec{\xi}) = \Phi_R(\vec{\xi}) + i \cdot \Phi_I(\vec{\xi}), \quad (\text{V.344})$$

где $\Phi_R(\vec{\xi})$ и $\Phi_I(\vec{\xi})$ – вещественные функции, которые могут быть получены из КФС, построенных из КМО, при записи каждой КМО в форме (V.344) и при последующем разложении этой КФС в линейную комбинацию КФС, построенных из ВМО.

V.103. Специфика базисных функций состояний симметрии Σ^+ и Σ^- состоит в том, что при указанном разложении КФС симметрии Σ^+ функции $\Psi(\vec{\xi})$ в (V.344) вещественны, потому что $\Phi_I(\vec{\xi}) = 0$, и мы строим функции $\Psi(\vec{\xi})$ как $\Phi_R(\vec{\xi})$, а для базисных

функций состояний симметрии Σ^- функция $\Psi(\vec{\xi})$ – чисто мнимая, потому что $\Phi_R(\vec{\xi})=0$, и мы строим функции $\Psi(\vec{\xi})$ как $\Phi_I(\vec{\xi})$.

При разложении КФС состояний с $M \neq 0$ по способу (V.344) мы получим ненулевые функции $\Phi_R(\vec{\xi})$ и $\Phi_I(\vec{\xi})$. Если мы будем использовать для решения ПСЗ метода *KB* в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ (в нулевом порядке *ТВММП*) КФС, построенные из КМО, получим при каждом собственном значении оператора \hat{S}^2 для указанных состояний двукратно вырожденные уровни, ВФ которых будут представлять собой какие-то две линейные комбинации функций $\Phi_R(\vec{\xi})$ и $\Phi_I(\vec{\xi})$. Мы можем построить из них две функции:

$\Psi_1(\vec{\xi}) = 0.5 \cdot (\Psi(\vec{\xi}) + \Psi^*(\vec{\xi})) = \Phi_R(\vec{\xi})$ и $\Psi_2(\vec{\xi}) = -0.5 \cdot i \cdot (\Psi(\vec{\xi}) - \Psi^*(\vec{\xi})) = \Phi_I(\vec{\xi})$. Это значит, что мы можем использовать для расчёта энергий и ВФ состояний с $M \neq 0$ вещественные базисные функции, построенные как функции $\Phi_R(\vec{\xi})$ для КФС, сформированных из КМО. По этой причине при генерации ВФ, построенных из КМО, для состояний с $M \neq 0$ на стадии генерации ВФ исходного состояния мы будем рассматривать в качестве базисных функций только КФС, которые представляют собой собственные функции оператора проекции углового момента молекулы на ось z , \hat{L}_z , с положительными собственными значениями. А имея в виду переход к вещественным ВФ, будем выделять из этих КФС вещественную часть $\Phi_R(\vec{\xi})$, и будем использовать именно эти функции как базисные для построения ВФ исходного состояния с $M \neq 0$.

Для формирования системы операторов переноса нам надо будет генерировать всю базисную систему векторов состояний. И тут потребуются получать и использовать векторы состояний с $M < 0$. При переходе к вещественным ВФ для каждого значения $M \neq 0$ надо будет формировать два вектора состояний, которые получены из собственного вектора для оператора \hat{L}_z с собственным значением $M \neq 0$, выделяя из этого вектора вещественную часть $\Phi_R(\vec{\xi})$ и мнимую часть $\Phi_I(\vec{\xi})$. Имея в виду эту операцию, мы строим базисные функции для этих состояний как систему вещественных частей КФС, построенных из КМО, и как систему мнимых частей КФС, построенных из КМО.

Переходим к описанию процедуры генерации вещественных базисных функций из ВМО для построения ВФ заданной пространственной симметрии. В соответствии с написанным выше, надо выполнить преобразование пространственной части КФС $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$ (V.343), собственной для оператора \hat{S}^2 , построенной из КМО, используя две процедуры. Это преобразование порождает замену произведения КМО $\varphi_{v_1}(\vec{x}_1) \cdot \varphi_{v_2}(\vec{x}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{v_N}(\vec{x}_N)$ на линейную комбинацию произведений ВМО. Первая процедура: для построения базисных функций состояний симметрии Σ^+ и состояний с $M \neq 0$ мы формируем из каждой исходной комплексной КФС этих типов симметрии функцию, представляющую собой вещественную часть $\Phi_R(\vec{\xi})$ исходной КФС. Вторая процедура: для построения базисных функций состояний симметрии Σ^- мы формируем из каждой исходной комплексной КФС этого типа симметрии функцию, представляющую собой мнимую часть $\Phi_I(\vec{\xi})$ исходной КФС.

Если мы заготавливаем базисные функции для построения вектора исходного состояния, нам не нужны векторы состояний с $M < 0$, но для построения операторов пере-

носа такие векторы состояний надо строить, и при выполнении задачи построения векторов состояний, составленных из ВМО, для каждой пары состояний с $M \neq 0$ мы формируем из каждой исходной комплексной КФС как функцию, представляющую собой вещественную часть $\Phi_R(\vec{\xi})$ исходной КФС, так и функцию, представляющую собой мнимую часть $\Phi_I(\vec{\xi})$ исходной КФС. И формируем два набора базисных функций, используемых для генерации векторов состояний, соответствующих как вещественной, так и мнимой части одного вектора состояния с $M \neq 0$.

Начнём с формирования базисных функций состояний симметрии Σ^+ , построенных из ВМО. В соответствии с написанным выше, каждая такая базисная функция формируется либо из одной КФС $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$, построенной из КМО, либо из суммы двух КФС. В обоих случаях мы строим базисную функцию, представляющую собой вещественную часть $\Phi_R(\vec{\xi})$ для этой одной КФС, либо общую вещественную часть для обеих КФС. Коль скоро результат будет один и тот же, будем считать, что мы выбрали какую-то из этих КФС и строим для неё $\Phi_R(\vec{\xi})$.

Используя массив **РАМ**, устанавливаем позиции (с номерами от 1 до N), в которых в рассматриваемой КФС $\Upsilon_{\vec{v},q}(\vec{\xi})$ (V.343) находятся КМО с ненулевой проекцией углового момента. Если число таких КМО равно нулю, заносим исходную КФС в список базисных функций симметрии Σ^+ , построенных из ВМО. Пусть теперь число таких КМО отлично от нуля. Введём для этого числа аббревиатуру *псто*.

Мы строим КМО из ортонормированных ВМО. Если мы запишем КМО в форме (V.344), где каждое из слагаемых представляет собой одну из ортонормированных ВМО, то КМО, построенная таким образом, не нормирована. Надо её нормировать или вынести нормировочный множитель «наружу» в КФС, построенных из КМО. Выберем второй вариант: Если ЭК и построенные из неё КФС содержат *псто* КМО, эти КФС надо умножить на $2^{-\frac{псто}{2}}$. С учётом этого множителя КФС, построенная с использованием техники спиновых тензорных операторов, нормирована. При переходе к базисным функциям, построенным из ВМО, которые мы будем строить как вещественную или мнимую часть КФС, построенных из КМО, для построения нормированных вещественной и мнимой частей исходной КФС, надо рассмотреть два случая. В первом исходная КФС уже представляет собой вещественную или мнимую функцию. Тогда введённый выше нормировочный множитель обеспечивает нормированность полученной базисной функции. А если исходная КФС содержит отличные от нуля вещественную и мнимую часть, будем иметь в виду, что равный единице «квадрат длины» КФС, построенной из КМО, равен сумме «квадратов длин» её вещественной и мнимой частей, равных полусумме и полуразности исходной КФС и КФС, которая ей комплексно сопряжена. Обе нормированы и имеют, соответственно, одинаковые вещественную и мнимую части. Поэтому, чтобы вещественная и мнимая части такой нормированной КФС имели единичный квадрат длины, надо, выделив их из этой исходной нормированной КФС, умножить их на $2^{+\frac{1}{2}}$. Так мы обеспечим нормированность вещественной и мнимой частей исходной КФС.

Рассмотрим способ установить, отличны ли от нуля вещественная и мнимая часть в КФС, построенной из КМО. Если в ЭК, порождающей рассматриваемую КФС, заняты *псто* > 0 КМО, произведение КМО в этой КФС содержит отличные от нуля вещественную и мнимую часть. Обращение в ноль какой-то из этих компонент исходной КФС происходит при действии оператора антисимметризации на произведение вещественной или

мнимой части произведения КМО в исходной КФС на спиновую функцию, генерированную с помощью спиновых тензорных операторов.

Построив КФС с заданной спиновой мультиплетностью для выбранной ЭК, генерируем отдельно вещественную и мнимую части произведения КМО в этой КФС по описанной в тексте процедуре и формируем каждую из двух компонент исходной КФС с одной из двух компонент её пространственной части. Построив эти две компоненты исходной КФС, вычисляем квадрат длины каждой из них. Компоненту с нулевой длиной исключаем из рассмотрения и учитываем этот результат, во-первых, при нормировке второй компоненты и, во-вторых, при составлении систем базисных функций всех заданных типов спиновой и пространственной симметрии.

Вещественные базисные функции, построенные из ВМО, ортогональны, если имеют различную спиновую и пространственную симметрию. Покажем, что они ортогональны и в том случае, когда имеют одинаковые симметричные характеристики, если мы генерируем их по описываемой процедуре.

Если эти базисные функции совпадают с исходными КФС, всё очевидно. Но пусть первая исходная КФС равна $\Upsilon_1 = \Phi_1 + i\Psi_1$, а вторая равна $\Upsilon_2 = \Phi_2 + i\Psi_2$. Из того, что $\langle \Upsilon_1 | \Upsilon_2 \rangle = 0$ (ведь исходные КФС ортонормированы), следует, что $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle + \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$. Введём КФС $\Upsilon_3 = \Phi_2 - i\Psi_2$, которая также ортогональна Υ_1 . Из того, что $\langle \Upsilon_1 | \Upsilon_3 \rangle = 0$, следует, что $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle - \langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$. Поэтому $\langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle = 0$ и $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle = 0$.

Итак, формируем базисную функцию, представляющую собой линейную комбинацию вещественных КФС, построенных из ВМО, которая порождается одной КФС с $nsto > 0$, построенной из КМО. Или записываем эту базисную функцию, заменяя произведение КМОй $\varphi_{v_1}(\bar{x}_1) \cdot \varphi_{v_2}(\bar{x}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_{v_N}(\bar{x}_N)$ в КФС $\Upsilon_{v,q}(\vec{\xi})$ (V.341) на порождаемую линейную комбинацию произведений ВМО. Далее мы будем предполагать использование второй формы записи. Формируя эту базисную функцию, мы проверяем, в соответствии с описанной выше процедурой, удовлетворяют ли продуцируемые произведения ВМО принципу Паули, и удаляем те произведения, которые этому принципу не удовлетворяют.

Первое продуцируемое произведение ВМО в этой линейной комбинации порождается набором ВМО, в котором мы заменяем каждую КМО с ненулевой проекцией углового момента на её вещественную часть. При описанном в начале текста способе стандартизации записи системы ВМО и системы КМО мы определяем знак проекции углового момента у каждой КМО с ненулевым значением этой проекции и, если знак этой проекции положительный, сохраняем номер этой КМО в формируемом произведении ВМО, а если этот знак отрицательный, заменяем номер этой КМО в формируемом произведении ВМО на номер, на единицу меньший. Это произведение ВМО умножаем на коэффициент +1. Если $nsto = 1$, процедура построения КФС из ВМО на этом заканчивается.

Если $nsto \geq 2$, слагаемые в линейной комбинации произведений ВМО порождаем далее, продуцируя систему произведений как объединение подсистем. В каждой формируемой подсистеме мы заменяем всеми возможными способами **чётное** число p КМО ($2 \leq p \leq nsto$, если $nsto$ чётно, или $2 \leq p \leq nsto - 1$, если $nsto$ нечётно), на мнимую часть каждой из них. Каждое произведение ВМО, продуцируемое таким образом в указанной подсистеме, умножается на коэффициент $signP = (-1)^{p/2} \cdot (-1)^{s_{neg}}$, где s_{neg} – число КМО с отрицательной величиной проекции углового момента в подсистеме тех p КМО, которые мы заменяем в продуцируемом произведении ВМО на их мнимую часть. В обозначении $signP$ буква P должна быть опять-таки равна номеру порождаемого произведения ВМО в рассматриваемой процедуре.

Переходим к описанию построения базисных функций, составленных из ВМО, для генерации функций типа $\Phi_R(\xi)$ у состояний с $M \neq 0$. В исходных КФС для этих состояний выполнено неравенство $nsto > 0$. Процедура построения базисных функций из ВМО для $nsto \geq 1$ для этих состояний совпадает с описанной выше процедурой построения базисных функций для состояний симметрии Σ^+ .

Рассмотрим построение базисных КФС из ВМО для **состояний симметрии Σ^-** . В исходных базисных функциях для этих состояний, построенных из КМО, также выполнено неравенство $nsto > 0$.

Структура базисных функций состояний симметрии Σ^- , построенных из КМО, описана выше. Каждая базисная функция этого типа представляет собой либо отдельную КФС, либо разность двух КФС. В обоих случаях мы строим из исходной базисной функции, составленной из КМО, базисную функцию из ВМО, которая представляет собой мнимую часть $\Phi_I(\xi)$ от исходной базисной функции. Коль скоро результат работы один и тот же в обоих случаях, строим базисную функцию из ВМО, исходя из одной КФС, составленной из КМО.

Линейную комбинацию произведений ВМО для порождаемой базисной функции формируем из произведения КМО в составе исходной КФС из КМО, продуцируя систему этих произведений как объединение подсистем. В каждой формируемой подсистеме мы заменяем всеми возможными способами **нечётное** число p КМО ($1 \leq p \leq nsto$, если $nsto$ нечётно, или $1 \leq p \leq nsto - 1$, если $nsto$ чётно), на мнимую часть каждой из них. Каждое произведение ВМО в указанной подсистеме линейных комбинаций этих произведений, умножается на коэффициент $signP = (-1)^{(p-1)/2} \cdot (-1)^{s_{neg}}$, где s_{neg} – число КМО с отрицательной величиной проекции углового момента в подсистеме тех p КМО, которые мы заменяем в продуцируемом произведении ВМО на их мнимую часть.

Переходим к описанию построения базисных функций, составленных из ВМО, для генерации функций типа $\Phi_I(\xi)$ у состояний с $M \neq 0$. В исходных КФС для этих состояний выполнено неравенство $nsto > 0$. Процедура построения базисных функций из ВМО для $nsto \geq 1$ для этих состояний совпадает с описанной выше процедурой построения базисных функций для состояний симметрии Σ^- .

Кратко опишем специфику построения базисных функций состояний различной пространственной симметрии из КМО для гомоядерных молекул. Для этих молекул электронный гамильтониан инвариантен относительно операции отражения \hat{Q}_h в плоскости, которая проходит через середину межъядерной оси перпендикулярно ей. Получаем группу $D_{\infty h}$. Поскольку первоначальная группа содержит поворот на 180° вокруг межъядерной оси, присоединение к ней операции отражения \hat{Q}_h приводит к операции инверсии \hat{C}_i . Поэтому можем записать следующий способ порождения группы $D_{\infty h}$ из группы $C_{\infty v}$:

$D_{\infty h} = C_{\infty v} \times C_i$. Поэтому неприводимые представления группы $D_{\infty h}$ получают дополнительную стратификацию на чётные (g) и нечётные (u). МО, генерируемые методом *МКССП*, будут стратифицированы по этому дополнительному признаку. Для построения базисных функций неприводимых представлений группы $D_{\infty h}$ сформируем массив **PAR**, элемент номер m в котором будет задан как +1 для чётной КМО, которая имеет номер m столбца в массиве **СМО** и как -1 для нечётной КМО, которая имеет номер m столбца в массиве **СМО**. Чётность каждой электронной конфигурации будет определена в соответствии со знаком, который будет иметь произведение элементов массива **PAR** для КМО, занятых в данной электронной конфигурации.

Будем строить базисные функции для электронных состояний группы $D_{\infty h}$, дополняя определением чётности процедуры, описанные выше для построения ЭК, порождающих базисные КФС для ВФ гетероядерных молекул.

Не будем подробно описывать схему построения этих базисных функций.

V.7.2.5. Приложение V.4. Приведение системы МО к стандартному виду

Прежде всего, установим причины введения процедур настройки расчётной схемы метода *МКССП* и корректировки структуры МО, получаемых как результаты расчётов этим методом.

Первая причина связана с тем, что в доступных версиях пакетов программ, в состав которых входит программа расчёта методом *МКССП*, мы не можем адекватно задать группу симметрии: $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$. Будем вести речь ниже о гетероядерных молекулах и, соответственно, – о группе $C_{\infty v}$. Вместо них нам приходится определять группу симметрии как C_{nv} . И здесь необходимо задать нижнюю границу параметра n в группе C_{nv} , чтобы обеспечить разбиение системы МО на подсистемы, представляющие собой базисные функции одномерных и двумерных представлений группы $C_{\infty v}$.

Вторая причина состоит в том, что и при выборе группы симметрии, обеспечивающей адекватное разбиение системы МО на подсистемы, соответствующие неприводимым представлениям этой группы, МО, представляющие собой компоненты пар базисных функций двумерных представлений, имеют состав смесей вещественной и мнимой частей соответствующей пары КМО с ненулевой проекцией m углового момента на ось z , что затрудняет построение вещественной и мнимой частей векторов электронных состояний молекулы, о котором речь шла выше.

Процедуры корректировки составов МО основаны на учёте явного вида базисных АО. Будем считать, что мы работаем с базисными наборами гауссовых АО (V.341), содержащими АО, которые принадлежат линейной оболочке слэтеровских АО (V.342) типов s, p, d, f . В этих гауссовых АО сумма показателей степени в произведениях декартовых координат в каждой АО меняется от нуля до трёх.

Эффективный одноэлектронный гамильтониан метода *МКССП* для гетероядерной двухатомной молекулы имеет симметрию $C_{\infty v}$, поэтому все МО, генерируемые этим методом, принадлежат неприводимым представлениям $\sigma, \pi, \delta, \varphi$ группы $C_{\infty v}$ независимо от того, какую группу симметрии мы указали во входных данных.

V.104. При этом в состав МО типа σ входят линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид либо $z^k, 0 \leq k \leq 3$, либо $z \cdot (x^2 + y^2)$.

Вещественной компоненте МО типа π с $m = +1$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид либо $z^k \cdot x, 0 \leq k \leq 2$, либо $x \cdot (x^2 + y^2)$. *Мнимой* компоненте МО типа π с $m = -1$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид либо $z^k \cdot y, 0 \leq k \leq 2$, либо $y \cdot (x^2 + y^2)$. В МО, генерируемых методом *МКССП*, эти компоненты перемешаны в парах МО типа π .

V.105. *Вещественной* компоненте МО типа δ с $m = +2$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид $z^k \cdot (x^2 - y^2), 0 \leq k \leq 1$. *Мнимой* компоненте МО типа δ с $m = -2$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид

$z^k \cdot x \cdot y$, $0 \leq k \leq 1$. В МО, генерируемых методом *МКССП*, эти компоненты перемешаны в парах МО типа δ .

V.106. Вещественной компоненте МО типа φ с $m = +3$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид $x^3 - 3 \cdot y^2 \cdot x$. Мнимой компоненте МО типа φ с $m = -3$ соответствуют линейные комбинации АО, произведения декартовых координат в которых имеют вид $3 \cdot x^2 \cdot y - y^3$. В МО, генерируемых методом *МКССП*, эти компоненты перемешаны в парах МО типа φ .

Возвращаясь к выбору параметра n в группе C_{nv} при работе с базисами АО указанной структуры, мы видим, что при задании значения параметра n , не превышающего 6, мы превращаем некоторые двумерные представления группы $C_{\infty v}$ в пары одномерных представлений группы C_{nv} разных типов, что затрудняет решение задачи, описанной в предыдущем подразделе. Для того, чтобы двумерным представлениям группы $C_{\infty v}$ соответствовали двумерные представления группы C_{nv} , следует использовать значение n , не меньшее, чем 8. Что мы и выполняли в наших расчётах.

А для размещения вещественной и мнимой части каждой КМО с $|m| > 0$ в разных МО и единого способа упорядоченного расположения этих МО в таблице результатов метода *МКССП*, приходится использовать процедуру редактирования состава МО.

V.7.2.6. Этапы схемы расчёта в базисе функций со спиновой и пространственной симметрией электронных состояний двухатомных молекул

Введение

Переходим к описанию расчётной схемы SpinTen-SR-версии метода (ниже мы именуем её как метод *SRSTMRFOPPA*), в которой мы аппроксимируем характеристики переходов по отдельности для каждой подсистемы состояний, в которые переходит система из выбранного исходного состояния, с одним определённым типом спиновой и пространственной симметрии. Будем считать, что выполнены три первых пункта расчётной схемы версии *STMRFOPPA* метода: I. выбран базис АО; II. сформирован базис МО на основе расчёта методом *МКССП* с усреднением МО по состояниям; III. выбраны модельное подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ гильбертова пространств $\mathcal{H}(N)$ и вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, построен гамильтониан, нормально упорядоченный по отношению к $|\Phi_0\rangle$.

В качестве базовой используем схему, описанную в разделах текста, в которых описан метод *STMRFOPPA*. Обращаемся к этому материалу. Предполагаем, что базис МО составлен из КМО так, как это описано в разделе V.7.2.4.

Исходим из выражения ПП

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E = \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\mathcal{Z}} \right. \right) \left(\tilde{\mathcal{Z}}^T \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \right| \tilde{\mathcal{Z}} \right)^{-1} \left(\tilde{\mathcal{Z}}^T \left| \hat{B} \right. \right), \quad (\text{V.345})$$

где все бинарные произведения записаны с вектором исходного состояния (ВИС) $|0\rangle$, полученным методом полного *KB* в базисе МО, генерированных в выбранном базисе АО, а вектор-строка операторов $\tilde{\mathcal{Z}}$ в (V.345) построена в соответствии с разбиением пространства $\mathcal{H}(N)$ в прямую сумму модельного пространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ и его ортогонального дополнения $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$,

$$\mathcal{H}(N) = \mathcal{H}_{\text{mod}}(N) \dot{+} \mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N). \quad (\text{V.346})$$

ВИС в методе *SRSTMRFOPPA*, во-первых, как и в методе *STMRFOPPA*, представляет собой собственный вектор оператора \hat{S}^2 и, во-вторых, принадлежит какому-то неприводимому представлению группы $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$. В методе *STMRFOPPA* первое свойство мы формируем явно до пропагаторного расчёта, а второе устанавливается в результате расчёта, потому что наше модельное подпространство – полное. В методе *SRSTMRFOPPA* мы формируем оба свойства до пропагаторного расчёта.

Введём аббревиатуру *SR* для обозначения второй характеристики вектора состояния. При необходимости (для стратификаций по этим представлениям) будем вводить дополнительную индексацию для этой аббревиатуры. С учётом указанного свойства модифицируем (по сравнению с методом *STMRFOPPA*) обозначение ВИС. Оно введено как $|0(S', SR')\rangle$. Аппроксимацию ВИС в нулевом порядке *TBMMPI* обозначим как $|0(S', SR')i\rangle^{(0)}$. Индекс i – это выбранный для ВИС номер вектора состояния из подсистемы векторов со спиновым квантовым числом S' и принадлежащих неприводимому представлению SR' в системе векторов состояний, построенных в нулевом порядке *TBMMPI* в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Для других векторов состояний, построенных в нулевом порядке *TBMMPI*, введём аббревиатуру $\left\{ |(S, SR_{\lambda})k\rangle^{(0)} \right\}$. Индекс k автономно нумерует векторы состояний для каждой пары (S, SR_{λ}) характеристик векторов, полученных в нулевом порядке *TBMMPI*.

Вектор-строка $\vec{\hat{T}}$ в (V.345) составлена из вектора-строки операторов возбуждения $\left\{ \hat{T}^{\dagger} \right\}$ и вектора-строки эрмитово сопряжённых им операторов девозбуждения $\left\{ \vec{\hat{T}} \right\}$,

$$\vec{\hat{T}} = \left(\hat{T}^{\dagger}, \vec{\hat{T}} \right). \quad (\text{V.347})$$

Система операторов возбуждения $\left\{ \hat{T}_r^{\dagger} \right\}$, используемая для построения вектора-строки $\vec{\hat{T}}$, сформирована в методе *STMRFOPPA* как объединение подсистем, каждая из которых связана с генерацией векторов состояний определённой спиновой мультиплетности $\left\{ \hat{T}_{\sigma}^{\dagger} \right\}$:

$$\left\{ \hat{T}_{\sigma}^{\dagger} \right\} = \bigcup_S \left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^{\dagger} \right\}, \quad (\text{V.348})$$

где подсистема операторов возбуждения $\left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^{\dagger} \right\}$ имеет следующий состав:

$$\left\{ \bigcup_r \hat{T}_{S_r}^{\dagger} \right\} = \left\{ \left\{ \bigcup_j \hat{R}_{S_j}^{\dagger} \right\} \bigcup \left\{ \bigcup_{\mu} \vec{q}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, M_0) \perp} \right\} \right\}. \quad (\text{V.349})$$

Общий индекс r суммирования в левой части (V.349) разбит на две системы индексов: j и μ – каждый для своей подсистемы операторов в правой части. Мы уберём ниже в верхнем индексе матриц $\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, M_0) \perp}$ указание собственного значения проекции полного электронного спина на межъядерную ось. Как было условлено выше, эта проекция имеет фиксированную величину для всех матриц $\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, M_0) \perp}$, равную нулю для систем с чётным числом

электронов и 0.5 для систем с нечётным числом электронов. Так что ниже будем записывать обозначения этих матриц как $\mathbf{U}_{\mu}^{(S)\perp}$.

В методе *SRSTMRFOPPA* мы вводим дополнительное разбиение системы операторов возбуждения так, чтобы эта система строилась как объединение подсистем, генерирующих состояния определённой спиновой и пространственной симметрии.

При этом объединение $\bigcup_S \left\{ \bigcup_j \hat{R}_{S_j}^\dagger \right\}$ заменяем на объединение

$$\hat{T}_{Mod}^\dagger = \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_\lambda \left\{ \bigcup_j \hat{T}_{Mod(S, SR_\lambda)_j}^\dagger \right\} \right\} \right\}, \quad (\text{V.350})$$

где $\hat{T}_{Mod(S, SR_\lambda)_j}^\dagger = \hat{R}_{(S, SR_\lambda)_j}^\dagger$.

Операторы переноса $\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_j}^\dagger$ имеют вид

$$\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_j}^\dagger = |(S, SR_\lambda)_j\rangle^{(0)} \cdot \langle 0(S', SR')i|. \quad (\text{V.351})$$

Они построены на основе ортонормированной системы $(\Gamma_{mod})_{ST,SR}$ базисных векторов состояний пространства $\mathcal{H}_{mod}(N)$,

$$(\Gamma_{mod})_{ST,SR} = \left\{ |0(S', SR')i\rangle^{(0)} \bigcup_S \left\{ \bigcup_\lambda \left\{ \bigcup_j \left\{ \hat{R}_{(S, SR_\lambda)_j}^\dagger |0(S', SR')i\rangle^{(0)} \right\} \right\} \right\} \right\}, \quad (\text{V.352})$$

собственных векторов оператора \hat{V}' в $\mathcal{H}_{mod}(N)$.

Для унификации способа задания операторов возбуждения в обеих подсистемах операторов возбуждения *переопределяем* структуру подсистемы \hat{T}_{Mod}^\dagger . Строим систему базисных векторов в $\mathcal{H}_{mod}(N)$, из которых будут получены векторы состояний в нулевом порядке *ТВММП*, как объединение трёх подсистем векторов:

$$(\Gamma_{mod})_{ST,SR} = \bigcup_S \left\{ \left\{ \bigcup_{M \neq 0} \Gamma_{Mod}^{S,M} \right\} \bigcup \Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^+} \bigcup \Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^-} \right\}. \quad (\text{V.353})$$

Первое объединение в (V.353) образовано из подсистем векторов $\Gamma_{Mod}^{S,M}$,

$$\Gamma_{Mod}^{S,M} = \left\{ \bigcup_r |(S, M)r\rangle_b \right\}, \quad (\text{V.354})$$

состоящих из собственных векторов оператора проекции углового момента \hat{L}_z с ненулевым собственным значением M . Индекс r введён для перечисления векторов состояния при фиксированных значениях S и M . Нижний индекс b здесь и ниже указывает на то, что вектор, для которого он введён, – базисный вектор, представляющий собой КФС, построенную из КМО. Второе и третье объединения в (V.353) образованы из подсистем векторов $\Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^+}$ и $\Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^-}$, соответственно. Эти две подсистемы,

$$\Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^+} = \left\{ \bigcup_u |(S, \Sigma^+)u\rangle_b \right\}, \quad \Gamma_{Mod}^{S,\Sigma^-} = \left\{ \bigcup_v |(S, \Sigma^-)v\rangle_b \right\}, \quad (\text{V.355})$$

составлены из КФС, представляющих собой собственные векторы оператора \hat{L}_z с $M = 0$.

Компоненты $\left| (S, \Sigma^+) u \right\rangle_b$ системы $\Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^+}$ получены действием оператора $(\hat{1} + \hat{O}_Q)$ на векторы $\left| (S, 0) t \right\rangle_b$: $\left| (S, \Sigma^+) u \right\rangle_b = (1 + \hat{O}_Q) \left| (S, 0) t \right\rangle_b$. При этом способе генерации, переходя от вектора к вектору подсистемы $\left\{ \left| (S, 0) t \right\rangle_b \right\}$, надо проследить за тем, чтобы не дублировать продуцируемые векторы состояний. Компоненты $\left| (S, \Sigma^-) v \right\rangle_b$ подсистемы $\Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^-}$ получены действием оператора $(1 - \hat{O}_\sigma)$ на те же векторы $\left| (S, 0) t \right\rangle_b$: $\left| (S, \Sigma^-) v \right\rangle_b = (1 - \hat{O}_\sigma) \left| (S, 0) t \right\rangle_b$. При генерации векторов состояний этой подсистемы могут возникать нулевые векторы состояний, которые, естественно, должны быть отброшены.

Мы строим расчётную схему метода в базисе вещественных функций, построенных из ВМО, используя процедуры, описанные в разделе V.7.2.4.

Реализуя эту схему, мы используем представление КФС $\left| (S, M) r \right\rangle_b$ в виде

$$\left| (S, \pm |M|) r \right\rangle_b = \left| (S, |M|, R) r \right\rangle_b \pm i \left| (S, |M|, I) r \right\rangle_b \quad (\text{V.356})$$

в соответствии с разложением (V.344). Все векторы состояний: $\left\{ \left| (S, \Sigma^+) u \right\rangle_b \right\}$,

$\left\{ \left| (S, \Sigma^-) v \right\rangle_b \right\}$, $\left\{ \left| (S, |M|, R) r \right\rangle_b \right\}$, $\left\{ \left| (S, |M|, I) r \right\rangle_b \right\}$ – вещественны. Используя процедуры, описанные в разделе V.7.2.4, получаем выражения для них в базисе ВМО и формируем из них базисную систему в $\mathcal{H}_{mod}(N)$. Перепишем на этой основе определение (V.352) этой базисной системы:

$$(\Gamma_{mod})_{ST,SR} = \bigcup_S \left\{ \left\{ \bigcup_{|M| \neq 0} \left(\Gamma_{Mod}^{S, |M|, R} \cup \Gamma_{Mod}^{S, |M|, I} \right) \right\} \cup \Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^+} \cup \Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^-} \right\}, \quad (\text{V.357})$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_{Mod}^{S, |M|, R} &= \left\{ \left| (S, |M|, R) r \right\rangle_b \right\}, \quad \Gamma_{Mod}^{S, |M|, I} = \left\{ \left| (S, |M|, I) r \right\rangle_b \right\}, \\ \Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^+} &= \left\{ \left| (S, \Sigma^+) u \right\rangle_b \right\}, \quad \Gamma_{Mod}^{S, \Sigma^-} = \left\{ \left| (S, \Sigma^-) v \right\rangle_b \right\}. \end{aligned} \quad (\text{V.358})$$

Построив эти вещественные базисные функции в базисе ВМО и задав для них указанный способ генерации, мы выполняем диагонализацию матрицы оператора \hat{V}' в $\mathcal{H}_{mod}(N)$, и здесь используем все средства работы в базисе ВМО. При этом учитываем, что базисные векторы системы (V.357) ортонормированы.

Полученные при диагонализации матрицы оператора \hat{V}' в $\mathcal{H}_{mod}(N)$ собственные векторы ниже обозначены так же, как определённые выше базисные векторы состояний, но с заменой нижнего индекса b на верхний индекс (0) . Эти, опять-таки ортонормированные, векторы состояний будут использованы как базисные векторы в $\mathcal{H}_{mod}(N)$.

Операторы переноса построим с использованием новых перечисленных векторов состояний:

$$\begin{aligned} \hat{R}_{(S, |M|, R)r}^\dagger &= \left| (S, |M|, R) r \right\rangle^{(0), (0)} \langle 0(S', SR') i |; \quad \hat{R}_{(S, |M|, I)r}^\dagger = \left| (S, |M|, I) r \right\rangle^{(0), (0)} \langle 0(S', SR') i |; \\ \hat{R}_{(S, \Sigma^+)u}^\dagger &= \left| (S, \Sigma^+) u \right\rangle^{(0), (0)} \langle 0(S', SR') i |; \\ \hat{R}_{(S, \Sigma^-)v}^\dagger &= \left| (S, \Sigma^-) v \right\rangle^{(0), (0)} \langle 0(S', SR') i |. \end{aligned} \quad (\text{V.359})$$

Таким образом, подсистема \hat{T}_{Mod}^\dagger будет построена как

$$\hat{T}_{Mod}^\dagger = \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_{|M| \neq 0} \left\{ \left(\hat{T}_{Mod}^{S, |M|, R} \right)^\dagger \cup \left(\hat{T}_{Mod}^{S, |M|, I} \right)^\dagger \right\} \cup \left(\hat{T}_{Mod}^{S, \Sigma^+} \right)^\dagger \cup \left(\hat{T}_{Mod}^{S, \Sigma^-} \right)^\dagger \right\} \right\}, \quad (\text{V.360})$$

где

$$\begin{aligned} \left(\hat{T}_{Mod}^{S, |M|, R} \right)^\dagger &= \left\{ \bigcup_r \hat{R}_{(S, |M|, R)r}^\dagger \right\}, \quad \left(\hat{T}_{Mod}^{S, |M|, I} \right)^\dagger = \left\{ \bigcup_r \hat{R}_{(S, |M|, I)r}^\dagger \right\}, \\ \left(\hat{T}_{Mod}^{S, \Sigma^+} \right)^\dagger &= \left\{ \bigcup_u \hat{R}_{(S, \Sigma^+)u}^\dagger \right\}, \quad \left(\hat{T}_{Mod}^{S, \Sigma^-} \right)^\dagger = \left\{ \bigcup_v \hat{R}_{(S, \Sigma^-)v}^\dagger \right\}. \end{aligned} \quad (\text{V.361})$$

Рассмотрим преобразование второй подсистемы операторов возбуждения в (V.349) при переходе к методу *SRSTMRFOPPA*.

Обозначим эту вторую подсистему операторов как \hat{T}_{Comp}^\dagger . В методе *STMRFOPPA* действие системы операторов $\bigcup_S \left\{ \bigcup_\mu \tilde{q}^{\perp \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, M_0) \perp} \right\}$ на ВИС $|0(S')\rangle^{(0)}$ порождает систему базисных векторов подпространства $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N)$. В методе *SRSTMRFOPPA* надо трансформировать эту систему операторов так, чтобы действие всех её компонентов на ВИС также порождало систему базисных векторов подпространства $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N)$.

Рассмотрим способ генерации базисных функций в $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N)$, собственных для оператора \hat{S}^2 , в методе *STMRFOPPA*. Обратимся к формулам (V.267) и (V.268).

Запишем выражение базисных КФС, генерированное с помощью техники СТО, как

$$\left| \Psi^{(S) \perp}(\vec{t}_\mu) \right\rangle = \tilde{O}^{(S) \perp}(\vec{t}_\mu) \left| \Phi_0 \right\rangle. \quad (\text{V.362})$$

Отметим, что структура оператора $\tilde{O}^{(S) \perp}(\vec{t}_\mu)$ не зависит от аналитического вида используемых МО. В частности, используя базис КМО, мы можем выполнить в подпространстве $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N)$ те же построения, что и в $\mathcal{H}_{mod}(N)$. То есть, мы можем сформировать систему ЭК, составленных из КМО, на основе которых можно построить базисную систему КФС в $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N)$ как объединение подсистем, каждая из которых представляет собой собственную функцию оператора \hat{S}^2 (это требование реализуется структурой матрицы $\tilde{O}^{(S) \perp}(\vec{t}_\mu)$ в (V.362) и принадлежит одному из введённых нами выше (в $\mathcal{H}_{mod}(N)$) неприводимых представлений пространственной группы симметрии. Второе требование реализуется, исходя из того, что вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, построенный из КМО, представляет собой собственный вектор оператора \hat{L}_z с собственным значением M_{init} . Поэтому мы можем генерировать ЭК, составленные из КМО и продуцирующие КФС $\left| \Psi_M^{(S) \perp}(\vec{t}_\mu) \right\rangle$, представляющие собой в выбранном базисе КМО собственные векторы оператора \hat{L}_z с собственным значением $M = M_{init} + \Delta M$, используя для построения этих КФС систему операторов

$$\{\tilde{q}_v^{\perp\dagger}\} = \left\{ \bigcup_M \left\{ \bigcup_\rho \tilde{q}_{M\rho}^{\perp\dagger} \right\} \right\}, \quad (\text{V.363})$$

в которой каждый оператор $\tilde{q}_{M\rho}^{\perp\dagger}$ переводит $|\Phi_0\rangle$ в ДС, элемент базисной системы ДС в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$, представляющий собой собственный вектор оператора \hat{L}_z с собственным значением $M = M_{\text{init}} + \Delta M$. Построив из КФС (V.362) базисную систему векторов

$$\left\{ \left| \Psi_M^{(S)\perp}(\vec{t}_\mu) \right\rangle \right\} \equiv \left\{ \left| (S, \mu, M) \right\rangle \right\} \quad (\text{V.364})$$

в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$, мы выделяем в каждой из них вещественную и мнимую части, каждая из которых войдёт в одну из четырёх подсистем вещественных базисных векторов $\left\{ \left| (S, \mu, SR_\lambda) \right\rangle \right\}$ в $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$: подсистемы векторов представлений Σ^+ , Σ^- , $|M|, R$ и $|M|, I$. А затем мы перепишем каждый из векторов $\left| (S, \mu, SR_\lambda) \right\rangle$ как линейную комбинацию КФС, составленных из ВМО, используя техники, описанные в разделе IV.7.2.4. Как показано там, полученные векторы образуют ортонормированную систему. При любом выборе вектора $|\Phi_0\rangle$ мы можем записать каждый из вещественных базисных векторов как линейную комбинацию продуктов действия на $|\Phi_0\rangle$ операторов рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$.

Используя технику, описанную в разделе, посвящённом методу *STMRFOPPA*, мы можем генерировать матрицы $\mathbf{U}^{(S, SR_\lambda)\perp}$, с помощью которых запишем каждый вектор $\left| (S, \mu, SR_\lambda) \right\rangle$ в виде

$$\left| (S, \mu, SR_\lambda) \right\rangle = \tilde{q}^{\perp SR_\lambda\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)}, \quad (\text{V.365})$$

где операторы $\{\tilde{q}_u^{\perp SR_\lambda\dagger}\}$ представляют собой операторы рождения квазичастиц для $|\Phi_0\rangle$, действующие на векторы состояний, построенные из ВМО.

Таким образом, используя (V.365), мы формируем в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ базис ортонормированных вещественных векторов, построенных из ВМО, как

$$\left(\Gamma_{\text{Comp}} \right)_{ST, SR} = \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_\mu \left\{ \bigcup_{SR_\lambda} \left\{ \tilde{q}^{\perp SR_\lambda\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)} \right\} \right\} \right\} \right\}. \quad (\text{V.366})$$

Перепишем (V.366), явно указывая состав компонентов этой базисной системы:

$$\left(\Gamma_{\text{Comp}} \right)_{ST, SR} = \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_{|M| \neq 0} \left(\Gamma_{\text{Comp}}^{S, |M|, R} \cup \Gamma_{\text{Comp}}^{S, |M|, I} \right) \right\} \cup \Gamma_{\text{Comp}}^{S, \Sigma^+} \cup \Gamma_{\text{Comp}}^{S, \Sigma^-} \right\}, \quad (\text{V.367})$$

где

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Comp}}^{S, |M|, R} &= \bigcup_\mu \left| (S, \mu, |M|, R) \right\rangle, \quad \Gamma_{\text{Comp}}^{S, |M|, I} = \bigcup_\nu \left| (S, \nu, |M|, I) \right\rangle, \\ \Gamma_{\text{Comp}}^{S, \Sigma^+} &= \bigcup_\rho \left| (S, \rho, \Sigma^+) \right\rangle, \quad \Gamma_{\text{Comp}}^{S, \Sigma^-} = \bigcup_\tau \left| (S, \tau, \Sigma^-) \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{V.368})$$

$$\begin{aligned} \left| (S, \mu, |M|, R) \right\rangle &= \tilde{q}^{\perp |M|, R\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, |M|, R)\perp} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)}, \\ \left| (S, \nu, |M|, I) \right\rangle &= \tilde{q}^{\perp |M|, I\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, |M|, I)\perp} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)}, \quad \left| (S, \rho, \Sigma^+) \right\rangle = \tilde{q}^{\perp \Sigma^+\dagger} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)} \mathbf{U}_{\bullet\rho}^{(S, \Sigma^+)\perp}, \\ \left| (S, \tau, \Sigma^-) \right\rangle &= \tilde{q}^{\perp \Sigma^-\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\tau}^{(S, \Sigma^-)\perp} \left| 0(S', SR')i \right\rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.369})$$

Запишем явный вид второй системы операторов возбуждения в методе *SRSTMRFOPPA*, \hat{T}_{Comp}^\dagger ,

$$\hat{T}_{Comp}^\dagger = \bigcup_S \left(\hat{T}_{Comp}^S \right)^\dagger = \left\{ \bigcup_S \left\{ \bigcup_{M \neq 0} \left(\left(\hat{T}_{Comp}^{S,|M|,R} \right)^\dagger \cup \left(\hat{T}_{Comp}^{S,|M|,I} \right)^\dagger \right) \right\} \cup \left(\hat{T}_{Comp}^{S,\Sigma^+} \right)^\dagger \cup \left(\hat{T}_{Comp}^{S,\Sigma^-} \right)^\dagger \right\}, \quad (\text{V.370})$$

$$\begin{aligned} \left(\hat{T}_{Comp}^{S,|M|,R} \right)^\dagger &= \bigcup_\mu \tilde{q}_{|M|,R}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S,|M|,R)\perp}, \quad \left(\hat{T}_{Comp}^{S,|M|,I} \right)^\dagger = \bigcup_\nu \tilde{q}_{|M|,I}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S,|M|,I)\perp}, \\ \left(\hat{T}_{Comp}^{S,\Sigma^+} \right)^\dagger &= \bigcup_\rho \tilde{q}_{\Sigma^+}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\rho}^{(S,\Sigma^+)\perp}, \quad \left(\hat{T}_{Comp}^{S,\Sigma^-} \right)^\dagger = \bigcup_\tau \tilde{q}_{\Sigma^-}^{\perp\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\tau}^{(S,\Sigma^-)\perp}. \end{aligned} \quad (\text{V.371})$$

Отметим, что в выбранной аппроксимации выражения и ПСЗ ПП в рамках первого порядка *TBMMI* подсистема операторов $\left\{ \tilde{q}_V^{\perp\dagger} \right\}$, используемых для построения подсистемы операторов \hat{T}_{Comp}^\dagger в (V.370) и (V.371), ограничена операторами, компоненты составного нижнего индекса V которых удовлетворяют системе неравенств

$$0 \leq k_p \leq 1, \quad 0 \leq k_h \leq 1, \quad 0 < k_p + k_h \leq 2. \quad (\text{V.372})$$

Результаты расчётов, проведенных нами методом *STMRFOPPA*, позволяют нам считать допустимым решать ПСЗ для ПП по отдельности для переходов в состояния одной определённой спиновой мультиплетности. Поэтому мы исключим объединение по состояниям с разными спиновыми мультиплетностями из выражений подсистем операторов \hat{T}_{Mod}^\dagger (V.360) и \hat{T}_{Comp}^\dagger (V.370). Зафиксируем в этих выражениях одно значение S для всех операторов возбуждения. То же ограничение введём и для систем операторов девозбуждения.

В описании метода *SRSTMRFOPPA* и его расчётной схемы обоснована возможность решать ПСЗ для ПП по отдельности для переходов в состояния одного определённого неприводимого представления пространственной группы симметрии двухатомной молекулы.

Аппроксимация выражения ПП и соответствующей ПСЗ в нулевом порядке *TBMMI*

На первом этапе пропагаторного расчёта (в нулевом порядке *TBMMI*) проводится расчёт в $\mathcal{H}_{mod}(N)$ и формируются векторы всех рассматриваемых электронных состояний по отдельности для каждого типа спиновой и пространственной симметрии, а также, после выбора ВИС, – операторы переноса. Техника формирования базисных функций каждого типа пространственной симметрии описана в разделе V.7.2.4. Спиновую симметрию формируем с помощью техники спиновых тензорных операторов. Пространственную симметрию формируем, предварительно заменяя (мысленно) исходный базис ВМО на базис КМО, как это описано в разделе V.7.2.4.

Повторим вкратце последовательность действий.

1. Сформировав базис ВМО на основе результатов расчёта методом *МКССП* и отредактировав таблицу МО способом, описанным в разделе V.7.2.4, вводим соответствующий этому базису ВМО базис КМО и формируем **в этом базисе** полную систему ЭК в $\mathcal{H}_{mod}(N)$

без учёта спиновой и пространственной симметрии. Каждая из этих ЭК порождает одну или несколько КФС каких-то типов спиновой и пространственной симметрии.

2. Задаём возможные собственные значения оператора \hat{S}^2 и формируем с помощью техники СТО для каждого из этих собственных значений подсистему КФС, порождаемых

подсистемой системы ЭК, сформированной в п.1: какие-то из этих ЭК могут не порождать ни одной КФС для заданного собственного значения оператора \hat{S}^2 .

3. Работаем с подсистемой ЭК для каждого заданного собственного значения оператора \hat{S}^2 и выделяем из этой подсистемы (перекрывающиеся) подсистемы ЭК для всех интересующих нас типов пространственной симметрии.

4. Выделяем для дальнейшей работы подсистему ЭК для заданного собственного значения оператора \hat{S}^2 и заданного типа пространственной симметрии. Каждой из этих ЭК соответствует одна или несколько КФС, построенных из КМО. Используя технику, описанную в разделе V.7.2.4, выполняем в каждой из этих КФС замену произведения КМО на линейную комбинацию произведений ВМО, соответствующую заданному представлению группы $C_{\infty v}$. Умножая эту линейную комбинацию на каждую из спиновых функций, входящих в состав тех КФС, которые были порождены исходной ЭК в базисе КМО, и подействовав антисимметризатором на полученное произведение функций пространственных и спиновых переменных, получаем для рассматриваемой ЭК набор базисных функций заданной спиновой и пространственной симметрии, построенных из ВМО.

5. Сформировав таким образом базис ортонормированных функций, составленных из ВМО, для всех электронных состояний заданной спиновой и пространственной симметрии в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, проводим для каждого из этих типов симметрии расчёт энергий и векторов состояний в нулевом порядке *ТВММП*.

Определяем ВИС $|0(S', SR')i\rangle^{(0)}$ как соответствующий собственному значению метода полного *KB* в $(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N))_{S', SR'}$ с заданным номером i снизу по энергии в той подсистеме состояний, которая соответствует собственному значению $S'(S'+1)$ оператора S^2 и неприводимому представлению SR' пространственной группы симметрии. Для генерации этой подсистемы векторов состояний строим систему базисных функций указанной спиновой мультиплетности, соответствующих неприводимому представлению пространственной группы симметрии SR' в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N))_{S', SR'}$ размерности d_{S', Σ^+} внутри модельного подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, диагонализуем оператор \hat{v}' в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N))_{S', SR'}$ и выбираем в этом подпространстве ВИС $|0(S', SR')i\rangle^{(0)}$, соответствующий собственному значению с номером i снизу в решениях указанной ПСЗ и структурно соответствующий выбранному ВИС $|0(S', SR')\rangle$. Последнее соответствие обеспечивается выбором базисов АО и МО и адекватным разбиением пространства $\mathcal{H}(N)$. Рассматриваем все возможные спиновые мультиплетности и типы пространственной симметрии подсистем состояний, характеристики переходов в которые будем аппроксимировать, задавая значения S , соответствующие собственным значениям оператора \hat{S}^2 для этих состояний, и неприводимые представления пространственной группы симметрии.

В соответствии со стратификацией системы $(\Gamma_{\text{mod}})_{ST, SR}$ (V.357) базисных векторов состояний в $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, мы будем использовать стратификацию неприводимых представлений пространственной группы симметрии, основанную на принятом в (V.357) разбиении системы базисных векторов. Сохраним для краткости описания общее обозначение SR_λ для всех представлений пространственной группы симметрии, но будем при этом иметь в виду указанную здесь структуру системы этих представлений.

Строим систему базисных функций в каждом из подпространств $(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N))_{S,SR_\lambda}$ модельного подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, диагонализуем оператор \hat{V}' в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N))_{S,SR_\lambda}$, получаем в нём подсистему векторов $((\Gamma_{\text{mod}})_{ST,SR})_{S,SR_\lambda}$ (соответствующую одной из четырёх подсистем векторов состояний в (V.357) и формируем операторы переноса (V.359).

Завершив таким образом описание введения в расчётную схему аппроксимации ПП в нулевом порядке *TBMMI*, приступим к генерации необходимых выражений матричных элементов ПП в рамках первого порядка *TBMMI*.

V.7.2.7. Приложение V.5. Структура выражения ПП и соответствующей ПСЗ в методе *SRSTMRFOPPA*

$$\text{Структура строки } \left(\hat{A}^\dagger \left| \begin{array}{c} \tilde{\mathfrak{Z}} \\ \tilde{\mathfrak{Z}} \end{array} \right. \right)$$

Все бинарные произведения, фигурирующие в аппроксимации выражения (V.345) ПП в нулевом порядке *TBMMI*, построены на основе аппроксимации $|0(S', SR')i\rangle^{(0)}$ ВИС $|0(S', SR')\rangle$. Как видно из структуры (V.360) и (V.370) системы операторов возбуждения $\left\{ (\hat{T}_{\text{Mod}}^S)^\dagger \cup (\hat{T}_{\text{Comp}}^S)^\dagger \right\}$, бинарные произведения $(\hat{A}^\dagger | \hat{T}_{S_r}^\dagger)^{(0)}$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{T}_{S_r})^{(0)}$ оператора \hat{A} , не зависящего от спиновых переменных, отличны от нуля при выполнении условия $S = S'$. Рассмотрим структуру именно этих, не равных нулю, выражений.

$$\text{Матричные элементы } \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0)} \text{ и } \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j} \right. \right)^{(0)}$$

Из определения операторов $\hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger$ и $\hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}$ следует

$$\begin{aligned} \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0)} &= {}^{(0)} \langle 0(S', SR')i | \left[\hat{A}, \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger \right] | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} | (S', SR_\lambda)j \rangle^{(0)} \end{aligned} \quad (\text{V.373})$$

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j} \right. \right)^{(0)} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0)*} \quad (\text{V.374})$$

Оператор \hat{A} инвариантен относительно преобразований, входящих в пространственную группу симметрии молекулы. Поэтому матричные элементы (V.373) и (V.374) отличны от нуля, только если представление SR_λ совпадает с представлением SR' .

$$\text{Матричные элементы } \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(0)} \text{ и } \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right. \right)^{(0)}$$

Обозначение $\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger}$ в заголовке этого подраздела – общее для четырёх типов пространственной симметрии, то есть для представлений Σ^+ , Σ^- , $|M|R$ и $|M|I$. Число операторов рождения невалентных квазичастиц в векторе $\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger}$ (как и число соответствующих

операторов их уничтожения в векторе $\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger}$) равно размерности $d_{S, SR_\lambda}^{\perp(1)}$ подпространства $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_{S, SR_\lambda}^{(1)}$, в котором все векторы состояний имеют характеристики (S, SR_λ) спиновой и пространственной симметрии и генерируются из векторов состояний подпространства $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N))_{S, SR_\lambda}^{(1)}$ при действии на них операторов $\tilde{q}_\mu^{\perp SR_\lambda \dagger}$, в составных нижних индексах которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам (V.372).

При выборе ВИС $|0(S', SR')i\rangle^{(0)}$ матричные элементы $(\hat{A}^\dagger | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp})^{(0)}$ для оператора \hat{A} , не зависящего от спиновых переменных, отличны от нуля при условии $S = S'$.

Выражения матричных элементов $(\hat{A}^\dagger | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp})^{(0)}$ могут быть записаны следующим образом

$$\begin{aligned} & \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(0)} = \sum_{\nu=1}^{d_{S, SR_\lambda}^{\perp(1)}} \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}_\nu^{\perp SR_\lambda \dagger} \right. \right)^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\nu\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp} = \\ & = \sum_{\nu=1}^{d_{S', SR_\lambda}^{\perp(1)}} \langle 0(S', SR')i | \left[\hat{A}, \tilde{q}_\nu^{\perp SR_\lambda \dagger} \right] | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\nu\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp} = \\ & = \sum_{\nu=1}^{d_{S, SR_\lambda}^{\perp(1)}} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} \tilde{q}_\nu^{\perp SR_\lambda \dagger} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\nu\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp}. \end{aligned} \quad (\text{V.375})$$

В соответствии с (V.369), выражение $\sum_{\nu=1}^{d_{S', SR_\lambda}^{\perp(1)}} \tilde{q}_\nu^{\perp SR_\lambda \dagger} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\nu\mu}^{(S', SR_\lambda)\perp}$ в (V.375) представляет собой форму записи вектора $| (S', \mu, SR_\lambda) \rangle$. Поэтому матричный элемент (V.375) отличен от нуля только при условии $SR_\lambda = SR'$.

$$\text{Структура матрицы} \left(\tilde{\mathcal{Z}}^T \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \right| \tilde{\mathcal{Z}} \right)^{(0)}$$

Электронный гамильтониан, нормально упорядоченный по отношению к вектору $|\Phi_0\rangle$, разбиваем по схеме

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \hat{V}', \quad \hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_s, \quad \hat{V}' = \hat{V} - \hat{V}_s, \quad (\text{V.376})$$

где

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_r \varepsilon_r \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r \} \equiv E_0^{(0)} + \hat{H}_{0_{No}}, \quad (\text{V.377})$$

$$\hat{V}_s = \sum_{j=0}^{d-1} |\Phi_j\rangle \cdot (E_p - E_j^{(0)}) \cdot \langle \Phi_j | \equiv \sum_{j=0}^{d-1} |\Phi_j\rangle \cdot \Delta E_{pj}^{(0)} \cdot \langle \Phi_j |. \quad (\text{V.378})$$

Матричные элементы супероператоров \hat{I}^S и \hat{H}^S , не рассмотренные ниже явно, равны нулю.

$$\text{Матричные элементы блоков} \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}^\dagger, \hat{R}_{(S, SR_\lambda)t}^\dagger \right) \text{ и} \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}, \hat{R}_{(S, SR_\lambda)t} \right)$$

Исходя из определения (V.351) операторов $\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r}^\dagger$ и равенств

$$(\hat{C} | \hat{D}) = (\hat{D} | \hat{C})^* = -(\hat{D}^\dagger | \hat{C}^\dagger) \quad (\text{V.379})$$

для бинарных произведений операторов \hat{C} и \hat{D} , устанавливаем простые формулы бинарных произведений, фигурирующих в матрице супероператора \hat{I}^S :

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right)^{(0)} &= \delta_{S'S'} \cdot \delta_{SR_\lambda SR_\tau} \cdot \delta_{SR_\lambda SR'} \cdot \delta_{rt} \cdot \delta_{ri}, \\ \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r} \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t} \right. \right)^{(0)} &= - \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right)^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.380})$$

В матрице супероператора \hat{H}^S все элементы равны нулю:

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^S \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0)} &= \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^S \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t} \right. \right. \right)^{(0)} = 0 \\ \left(\hat{R}_{(S,SR_\lambda)_r} \left| \hat{H}^S \left| \hat{R}_{(S,SR_\tau)_t} \right. \right. \right)^{(0)} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{V.381})$$

Матричные элементы блоков $\left(\tilde{q}_{\perp SR_\lambda} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S,SR_\lambda)\perp}, \tilde{q}_{\perp SR_\tau} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S,SR_\tau)\perp} \right)$ и

$$\left(\tilde{q}_{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S,SR_\lambda)\perp} \right)^*, \tilde{q}_{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S,SR_\tau)\perp} \right)^* \right)$$

В рассматриваемых блоках матриц супероператоров \hat{I}^S и \hat{H}^S в нулевом порядке *ТВММП* отличны от нуля матричные элементы тех блоков пар используемых линейных комбинаций операторов возбуждения, в которых операторы невалентных возбуждений левого и правого компонента пары содержат операторы рождения **одних и тех же невалентных МО**. То же справедливо для блоков соответствующих линейных комбинаций операторов девозбуждения.

Начнём с матричных элементов супероператора \hat{I}^S . Ввиду того, что в этих матричных элементах операторы рождения невалентных МО полностью сворачиваются с соответствующими операторами уничтожения, рассматриваемые матричные элементы не зависят от природы указанных невалентных МО, и потому расчёт рассматриваемых матричных элементов может быть выполнен один раз для подсистемы всех матричных элементов, переходящих друг в друга при замене одних невалентных МО на другие в составе используемых линейных комбинаций операторов возбуждения и, соответственно, девозбуждения.

Распишем выражение такого матричного элемента.

$$\begin{aligned} &\left(\tilde{q}_{\perp SR_\lambda} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S,SR_\lambda)\perp} \left| \tilde{q}_{\perp SR_\tau} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S,SR_\tau)\perp} \right. \right)^{(0)} = \\ &= {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\tilde{q}_{\perp SR_\lambda} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S,SR_\lambda)\perp*}, \tilde{q}_{\perp SR_\tau} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S,SR_\tau)\perp} \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{q}_{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S,SR_\lambda)\perp} \right)^* \tilde{q}_{\perp SR_\tau} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S,SR_\tau)\perp} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ &= \langle (S, \mu, SR_\lambda) | (S, \nu, SR_\tau) \rangle \end{aligned}$$

(V.382)

Из (V.382) и ортонормированности системы векторов $\left\{ \left(S, \mu, SR_\lambda \right) \right\}$ следует, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля при выполнении условий $SR_\lambda = SR_\tau, \mu = \nu$. Поэтому получим следующее равенство

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right. \right)^{(0)} = \left\langle \left(S, \mu, SR_\lambda \right) \left| \left(S, \nu, SR_\tau \right) \right. \right\rangle = \delta_{SR_\lambda SR_\tau} \cdot \delta_{\mu \nu}. \quad (\text{V.383})$$

Перейдём к построению матричных элементов $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right)^{(0)}$.

$$\begin{aligned} & \left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right)^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^*, \left[\hat{H}'_0, \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^* \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} - \\ & - {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^* \cdot \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \cdot \left(\hat{H}'_0 - E_0^{(0)} \right) \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ & = {}^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^* \left(\hat{H}_{0_{NO}} - \Delta E_{P0}^{(0)} \right) \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ & = \left\langle \left(S, \mu, SR_\lambda \right) \left| \left(\hat{H}_0 - E_P \right) \right| \left(S, \nu, SR_\tau \right) \right\rangle. \quad (\text{V.384}) \end{aligned}$$

Из (V.384) следует, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля только при выполнении условий $SR_\tau = SR_\lambda, \mu = \nu$. Перепишем выражение (V.384) при выполнении этих условий:

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^{(0)} = \left\langle \left(S, \nu, SR_\lambda \right) \left| \left(\hat{H}_0 - E_P \right) \right| \left(S, \nu, SR_\lambda \right) \right\rangle. \quad (\text{V.385})$$

Отметим, что вектор $\left| \left(S, \nu, SR_\lambda \right) \right\rangle$ построен на основе одной ЭК, составленной из КМО.

Мы заменили произведение этих КМО в КФС, порождённой (или порождённых) этой ЭК, на линейную комбинацию произведений ВМО. При нашем выборе амплитуд в гамильтониане \hat{H}_0 (V.377), при котором вещественной и мнимой частям одной КМО мы приписываем одну и ту же амплитуду, сумма амплитуд \hat{H}_0 в каждом из этих произведений ВМО

одна и та же. Поэтому вектор $\left| \left(S, \nu, SR_\lambda \right) \right\rangle$ представляет собой собственный вектор для

\hat{H}_0 с собственным значением $\left(E_\nu^{SR_\lambda} \right)^{(0)}$, равным $\left(E_\nu^{SR_\lambda} \right)^{(0)} = \sum_{r=1}^N \left(\epsilon_\nu^{SR_\lambda} \right)_r$, где $\left(\epsilon_\nu^{SR_\lambda} \right)_r$ –

амплитуда r -той ВМО в каком-то (любом) из произведений ВМО, линейная комбинация которых фигурирует в составе $\left| \left(S, \nu, SR_\lambda \right) \right\rangle$. Таким образом, мы можем записать матричный элемент (V.385) следующим образом:

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \nu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^{(0)} = \left(\left(E_\nu^{SR_\lambda} \right)^{(0)} - E_P \right) \cdot \delta_{\mu \nu}. \quad (\text{V.386})$$

Из формулы

$$\left(\hat{C} \left| \hat{H}^s \right| \hat{D} \right) = \left(\hat{C}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \hat{D}^\dagger \right)^* = \left(\hat{D} \left| \hat{H}^s \right| \hat{C} \right)^* + \left(\hat{H} \left| \hat{C}^s \right| \hat{D}^\dagger \right)^* \quad (\text{V.387})$$

следует, что матричные элементы $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right)^{(0)}$ равны матричным элементам $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda\dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^{(0)}$ для вещественных ВФ.

Таким образом, приходим к выводу, что ПСЗ для ПП в нулевом порядке ТВММП разбивается на систему ПСЗ, соответствующих переходам в состояния определённого неприводимого представления пространственной группы симметрии молекулы, то есть в состояния симметрии Σ^+ , либо симметрии Σ^- , либо симметрии $|M|R$ или $|M|I$, где каждому значению $|M|$ соответствует своё неприводимое представление.

Аппроксимация выражения ПП в рамках первого порядка ТВММП

Структура корреляционного оператора и вектора исходного состояния в рамках первого порядка ТВММП

Будем реализовывать простейший алгоритм ТВММП в соответствии с блоховской версией теории эффективных операторов. В используемой нами блоховской версии ТВММП эффективный гамильтониан \hat{H}^{eff} имеет вид

$$\hat{H}^{eff} = \hat{P}_{mod} \hat{H} \hat{\Omega} \hat{P}_{mod}, \quad (V.388)$$

где $\hat{\Omega}$ – волновой оператор, \hat{P}_{mod} – проектор на $\mathcal{H}_{mod}(N)$, причём волновой оператор $\hat{\Omega}$, а точнее – оператор $\hat{\Omega} \hat{P}_{mod}$, имеет структуру

$$\hat{\Omega} \hat{P}_{mod} = \hat{P}_{mod} + \hat{X}, \quad (V.389)$$

где \hat{X} – корреляционный оператор.

Введя в выражение (V.388) разложения (V.376) и (V.389) для операторов \hat{H} и $\hat{\Omega} \hat{P}_{mod}$, соответственно, распишем оператор \hat{H}^{eff} по порядкам ТВММП:

$$\begin{aligned} \hat{H}^{eff} &= \hat{P}_{mod} \left(\hat{H}'_0 + \hat{V}' \right) \left(\hat{P}_{mod} + \hat{X} \right) \hat{P}_{mod} = \hat{P}_{mod} \hat{H}'_0 \hat{P}_{mod} + \hat{P}_{mod} \hat{V}' \hat{P}_{mod} + \hat{P}_{mod} \hat{V}' \hat{X} \hat{P}_{mod} = E_P \cdot \hat{P}_{mod} + \\ &+ \sum_{S, SR_\lambda} \sum_{j=1}^{d_{S, SR_\lambda}} \delta E_j^{S, SR_\lambda(1)} \cdot \left| (S, SR_\lambda) j \right\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda) j | + \\ &+ \sum_{S, SR_\lambda} \sum_{j, k=1}^{d_{S, SR_\lambda}} \left| (S, SR_\lambda) j \right\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda) j | \hat{V}' \hat{X}^{SR_\lambda} \left| (S, SR_\lambda) k \right\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda) k |. \end{aligned} \quad (V.390)$$

Суммирование по S и SR_λ в (V.390) проводится по всем значениям квантового числа S и всем неприводимым представлениям определённых выше типов в базисных функциях $\left| (S, SR_\lambda) j \right\rangle^{(0)}$, генерируемых в пространстве $\mathcal{H}_{mod}(N)$, разбиваемом в прямую сумму подпространств $\left(\mathcal{H}_{mod}(N) \right)_{S, SR_\lambda}$ размерности d_{S, SR_λ} . Первое слагаемое в правой части

(V.390) представляет собой компонент нулевого порядка в \hat{H}^{eff} , $\hat{H}^{eff(0)}$, второе – компонент первого порядка в \hat{H}^{eff} , $\hat{H}^{eff(1)}$, а третье – сумму компонентов в \hat{H}^{eff} , соответствующих различным порядкам ТВММП, начиная со второго порядка.

Проектор \hat{P}_{mod} в (V.390) и ниже представлен как сумма проекторов:

$$\hat{P}_{\text{mod}} = \sum_{S, SR_\lambda} \sum_{j=1}^{d_{S, SR_\lambda}} \left| (S, SR_\lambda) j \right\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda) j | \equiv \sum_{S, SR_\lambda, j} \hat{P}_{\text{mod } j}^{S, SR_\lambda}. \quad (\text{V.391})$$

Для получения аппроксимации ВИС в рамках первого порядка *TBMMPI*, $|0(S', SR')i\rangle^{(0+1)}$, необходимо сначала получить вектор $|\Psi(S', SR')i\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)}$, собственный вектор оператора \hat{H}^{eff} в рамках первого порядка *TBMMPI*, $\hat{H}^{\text{eff}(0+1)}$, а затем подействовать на него волновым оператором $\hat{\Omega}$, аппроксимируемым с той же точностью:

$$|0(S', SR')i\rangle^{(0+1)} = \hat{\Omega}^{S', SR'(0+1)} |\Psi(S', SR')i\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = \left(\hat{P}_{\text{mod}}^{S', SR'} + \hat{X}^{S', SR'(1)} \right) |\Psi(S', SR')i\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)}. \quad (\text{V.392})$$

Из (V.390) следует, что

$$\hat{H}^{\text{eff}(0+1)} |0(S', SR')i\rangle^{(0)} = \left(E_P + \delta E_i^{S', SR'(1)} \right) \cdot |0(S', SR')i\rangle^{(0)}, \quad (\text{V.393})$$

то есть,

$$|\Psi(S', SR')i\rangle_{\text{mod}}^{(0+1)} = |0(S', SR')i\rangle^{(0)}. \quad (\text{V.394})$$

Компонент оператора $\hat{X}^{S', SR'}$ в первом порядке рассматриваемой версии *TBMMPI*, оператор $\hat{X}^{S', SR'(1)}$, имеет вид

$$\hat{X}^{S', SR'(1)} = \sum_{j=1}^d \frac{\hat{Q}_{\text{mod}}^{S', SR'}}{E_j^{S', SR'(0)} - \hat{H}_0} \hat{V} \hat{P}_{\text{mod } j}^{S', SR'}, \quad (\text{V.395})$$

где $\hat{Q}_{\text{mod}}^{S', SR'}$ – проектор на подпространство $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N) \right)_{S', SR'}$, $\hat{P}_{\text{mod } j}^{S', SR'}$ – проектор на базисный вектор $|(S', SR')j\rangle^{(0)}$ пространства $\left(\mathcal{H}_{\text{mod}}(N) \right)_{S', SR'}$, $E_j^{S', SR'(0)}$ – соответствующее ему собственное значение оператора \hat{H}_0 .

Учитывая использованное нами изменение разбиения оператора \hat{H} , приводящее к переходу от квазивырождения спектра оператора \hat{H}_0 в пространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ к точному вырождению оператора \hat{H}'_0 в этом пространстве, преобразуем выражение (V.395) к рабочему для нас виду:

$$\hat{X}^{S', SR'(1)} = \hat{Q}_{\text{mod}}^{S', SR'} \left(E_P - \hat{H}'_0 \right)^{-1} \hat{V} \hat{P}_{\text{mod}}^{S', SR'}, \quad (\text{V.396})$$

где

$$\hat{P}_{\text{mod}}^{S', SR'} = \sum_j \hat{P}_{\text{mod } j}^{S', SR'}. \quad (\text{V.397})$$

Приведём выражение $\hat{X}^{S', SR'(1)} |0(S', SR')i\rangle^{(0)}$ к виду, удобному для построения алгоритма его расчёта:

$$\begin{aligned} |0(S', SR')i\rangle^{(1)} &= \hat{X}^{S', SR'(1)} |0(S', SR')i\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{\mu} |(S', \mu, SR')\rangle \cdot \left(E_P - E_{\mu}^{S', SR'(0)} \right)^{-1} \cdot \langle (S', \mu, SR') | \left(\hat{V} - \hat{V}_s \right) |0(S', SR')i\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{\mu} \left(E_P - E_{\mu}^{S', SR'(0)} \right)^{-1} \cdot |(S', \mu, SR')\rangle \cdot \langle (S', \mu, SR') | \hat{V} |0(S', SR')i\rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.398})$$

Энергия $E_{\mu}^{S', SR'(0)}$ в (V.398) представляет собой собственное значение \hat{H}_0 для его собственного вектора $|(S', \mu, SR')\rangle$:

$$\hat{H}_0 |(S', \mu, SR')\rangle = E_{\mu}^{S', SR'(0)} \cdot |(S', \mu, SR')\rangle. \quad (V.399)$$

Ведь базисный вектор $|(S', \mu, SR')\rangle$ представляет собой вещественную часть КФС, которая построена на основе одной ЭК, составленной из КМО.

В (V.398) суммирование по μ означает суммирование по базисным векторам $|(S', \mu, SR')\rangle$ подпространства $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N))_{S', SR'}^{\text{state}(1)}$ и соответствующим операторам $\tilde{q}_v^{\perp SR'\dagger}$ невалентных возбуждений и девозбуждений. Структура матричных элементов

$$\langle (S', \mu, SR') | \hat{V} | 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \quad (V.400)$$

в (V.398) определяет ограничения на состав суммы векторов состояний в (V.398), то есть –

на состав подсистемы операторов $\left\{ \left(\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'} \right)_v \right\}$, вносящих ненулевой вклад в поправку

$|0(S', SR') i\rangle^{(1)}$: каждый оператор $\left(\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'} \right)_v$ из этой подсистемы содержит не более, чем по 2 элементарных оператора рождения и уничтожения невалентных МО:

$$0 \leq k_p \leq 2, 0 \leq k_h \leq 2, 0 < k_p + k_h \leq 4. \quad (V.401)$$

Подсистема системы базисных векторов $\{|(S', \mu, SR')\rangle\}$ (V.398), порождаемая действием указанной подсистемы операторов $\left\{ \left(\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'\dagger} \right)_v \right\}$, входящей в систему операторов $\left\{ \tilde{q}_v^{\perp SR'\dagger} \right\}$, образует базис в подпространстве $(\mathcal{H}_{\text{mod}}^{\perp}(N))_{S', SR'}^{\text{state}(1)}$ размерности $d_{S', SR'}^{\perp st(1)}$. Перепишем в краткой форме выражение (V.398), учтя в нём неравенства (V.401):

$$|0(S', SR') i\rangle^{(1)} = \tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'\dagger} |\Phi_0\rangle \cdot \vec{\eta}((S', SR') i)^{(1)}. \quad (V.402)$$

Сформулируем ограничения на состав подсистемы СТО $\left\{ \tilde{O}_{\text{State}}^{(s)\perp}(\vec{t}_{\mu}) \right\}$, соответствующие ограничениям (V.401) на состав подсистемы $\left\{ \left(\tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'} \right)_v \right\}$. Операторы $\tilde{O}_{\text{State}}^{(s)\perp}(\vec{t}_{\mu})$, входящие в рассматриваемую подсистему, содержат элементарные операторы рождения невалентных квазичастиц, число которых ограничено неравенствами (V.401). Эти ограничения могут быть переформулированы на языке невалентных МО. А именно, в подсистему элементарных операторов рождения невалентных квазичастиц в каждом произведении элементарных операторов в СТО $\tilde{O}_{\text{State}}^{(s)\perp}(\vec{t}_{\mu})$, представляющем собой линейную комбинацию этих произведений, могут входить, во-первых, не более двух операторов рождения невалентных МСО, в состав которых входят не более двух виртуальных МО, и, во-вторых, не более двух операторов уничтожения остовных МСО, в состав которых входят не более двух остовных МО. Задав указанные ограничения на число невалентных МО, фигурирующих в выражениях СТО $\tilde{O}_{\text{State}}^{(s)\perp}(\vec{t}_{\mu})$, мы, в соответствии со структурой СТО, автоматически порождаем ограничения (V.401) на число операторов рождения невалентных квазичастиц в них.

Собирая описанные построения, получим следующее выражение вектора

$$|0(S', SR') i\rangle^{(0+1)}:$$

$$|0(S', SR') i\rangle^{(0+1)} = |0(S', SR') i\rangle^{(0)} + \tilde{q}_{\text{State}}^{\perp SR'\dagger} |\Phi_0\rangle \cdot \vec{\eta}((S', SR') i)^{(1)}. \quad (V.403)$$

Отметим, что вектор $|0(S', SR')i\rangle^{(0+1)}$, фигурирующий во всех выражениях матричных элементов в структуре ПП, должен быть нормирован.

$$\text{Структура строки } \left(\hat{A}^\dagger \left| \begin{array}{c} \tilde{\tilde{q}} \\ \tilde{\tilde{\mathfrak{I}}} \end{array} \right. \right)^{(0+1)}$$

$$\text{Матричные элементы } \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0+1)} \text{ и } \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j} \right. \right)^{(0+1)}$$

Указанные в заголовке элементы $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0+1)}$ получаем, формируя добавку $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(1)}$ к матричным элементам $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0)}$:

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0+1)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0)} + \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(1)}.$$

Поправка $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(1)}$ имеет вид

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(1)} = {}^{(1)}\langle 0(S', SR')i | \hat{A} | (S, SR_\lambda)j \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.404})$$

Она отлична от нуля только при выполнении условий $S = S', SR_\lambda = SR'$.

Матричные элементы $\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j} \right. \right)^{(0+1)}$ записываем на основе свойства (V.379)

бинарных произведений. С учётом эрмитовости оператора \hat{A} эти матричные элементы определены выражением

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j} \right. \right)^{(0+1)} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{R}_{(S', SR_\lambda)j}^\dagger \right. \right)^{(0+1)*}. \quad (\text{V.405})$$

$$\text{Матричные элементы } \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(0+1)} \text{ и } \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)}$$

Повторим, что в выражении ПП при его аппроксимации в рамках первого порядка *ТВММП* содержатся компоненты вектора-строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp \dagger} \right. \right)$, в которых фигурируют только

операторы $\tilde{\tilde{q}}_{\mu}^{\perp \dagger}$, в составных нижних индексах которых компоненты k_p и k_h удовлетворяют неравенствам (V.401). Те же ограничения имеют место и для компонент вектора-

строки $\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp} \right. \right)$. Поправку $\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(1)}$ к матричным элементам

$\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(0)}$ определяем как

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right. \right)^{(1)} = {}^{(1)}\langle 0(S', SR')i | \left[\hat{A}, \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right] | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} +$$

$$+ {}^{(0)}\langle 0(S', SR')i | \left[\hat{A}, \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right] | 0(S', SR')i \rangle^{(1)} =$$

$$\begin{aligned}
&=^{(1)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} - \\
&-^{(1)} \langle 0(S', SR')i | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} \hat{A} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} - \\
&+^{(0)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} | 0(S', SR')i \rangle^{(1)} - \\
&-^{(0)} \langle 0(S', SR')i | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} \hat{A} | 0(S', SR')i \rangle^{(1)}. \tag{V.406}
\end{aligned}$$

Рассмотрим каждое из четырёх слагаемых. Последнее равно нулю. Первое слагаемое,

$$^{(1)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)} =^{(1)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} | (S, \mu, SR_\lambda) \rangle, \tag{V.407}$$

отлично от нуля только при выполнении двух условий: $S' = S$, $SR_\lambda = SR'$.

$$\text{Рассмотрим второе слагаемое: } ^{(1)} \langle 0(S', SR')i | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} \hat{A} | 0(S', SR')i \rangle^{(0)}.$$

Вектор $\tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda) \perp*} | 0(S', SR')i \rangle^{(1)}$ не представляет собой, вообще говоря, собственный вектор оператора \hat{S}^2 и не принадлежит неприводимым представлениям группы $C_{\infty v}$. Поэтому второе слагаемое, вообще говоря, отлично от нуля при $S' \neq S$ и $SR_\lambda \neq SR'$. Но в нашей аппроксимации этими компонентами мы пренебрегаем по соображениям, описанным в подразделе V.7.2.1. Поэтому продолжим рассмотрение только таких матричных элементов, в которых $S' = S$. По тем же причинам будем считать, что выполнено условие $SR_\lambda = SR'$.

$$\text{Рассмотрим третье слагаемое: } ^{(0)} \langle 0(S', SR')i | \hat{A} \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau) \perp} | 0(S', SR')i \rangle^{(1)}.$$

Вектор состояния $\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} | 0(S', SR')i \rangle^{(1)}$ не представляет собой, вообще говоря, собственный вектор оператора \hat{S}^2 , и третье слагаемое, вообще говоря, отлично от нуля при $S' \neq S$. Такой же вывод делаем по поводу четвёртого слагаемого. В нашей аппроксимации по упомянутым выше соображениям этими компонентами мы пренебрегаем. Поэтому продолжим рассмотрение только тех матричных элементов (V.406), в которых $S' = S$. По тем же причинам будем считать, что выполнено условие $SR_\lambda = SR'$.

Матричные элементы $\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)}$ записываем на основе свойства (V.379)

бинарных произведений:

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)} = - \left(\hat{A}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda) \perp} \right. \right)^{(0+1)*}. \tag{V.408}$$

$$\text{Структура матрицы } \left(\tilde{\mathfrak{Z}}^T \left| (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) \right| \tilde{\mathfrak{Z}} \right)^{(0+1)}$$

$$\text{Матричные элементы блоков } \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}^\dagger, \hat{R}_{(S, SR_\tau)t}^\dagger \right) \text{ и } \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}, \hat{R}_{(S, SR_\tau)t} \right)$$

Поправки $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)t}^\dagger \right. \right)^{(1)}$ и $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r} \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)t} \right. \right)^{(1)}$ к соответствующим матрич-

ным элементам нулевого порядка *ТВММП*, равны нулю. Поэтому, используя равенства (V.380), запишем выражения этих бинарных произведений в рамках первого порядка *ТВММП*

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right)^{(0+1)} &= \delta_{S S'} \cdot \delta_{SR_\lambda SR_\tau} \cdot \delta_{SR_\lambda SR'} \cdot \delta_{rt} \cdot \delta_{ri} \\ \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right)^{(0+1)} &= - \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{R}_{(\bar{S}, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right)^{(0+1)}. \end{aligned} \quad (\text{V.409})$$

Вспомним, что в нулевом порядке *ТВММП* все матричные элементы

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0)} &\text{ равны нулю, поэтому } \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(\bar{S}, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0+1)} = \\ = \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(\bar{S}, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(1)}. \end{aligned}$$

V.107. Для матричных элементов $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(\bar{S}, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0+1)}$ получим следующее выражение

$$\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(\bar{S}, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0+1)} = \delta_{SR_\lambda SR_\tau} \cdot \delta_{rt} \cdot \left(\delta E_{(S, SR_\lambda)_r}^{(1)} - \delta E_{(S', SR')_i}^{(1)} \right). \quad (\text{V.410})$$

Из (V.410) следует, что матричные элементы $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right. \right. \right)^{(0+1)}$ отличны от нуля только при выполнении условий $SR_\lambda = SR_\tau$, $r = t$ и что блоки, в которых это условие выполнено, диагональны.

Блоки $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right)$ и $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \hat{R}_{(S, SR_\tau)_t}^\dagger \right)$ в матрице \hat{H}^s остаются нулевыми в рамках первого порядка *ТВММП*.

Матричные элементы блоков $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right)$ и $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \vec{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\tau) \perp *} \right)$

Поправки $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(S, SR_\tau) \perp} \right. \right)^{(1)}$ к соответствующим матричным элементам в нулевом порядке *ТВММП* равны нулю.

V.108. В матрице \hat{H}^s в рамках первого порядка *ТВММП* получим

$$\begin{aligned} \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, SR_\tau) \perp} \right. \right. \right)^{(0+1)} &= {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda)_r \left| \hat{V} \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, M_0) \perp} \right| 0(S', SR')_i \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)} \langle (S, SR_\lambda)_r \left| \hat{V} \left| (S, \mu, SR_\tau) \right. \right. \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.411})$$

Из (V.411) следует, что рассматриваемые матричные элементы отличны от нуля только при выполнении условия $SR_\lambda = SR_\tau$.

Матрица \hat{H}^s в паре блоков $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, SR_\tau) \perp} \right)$ и $\left(\vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, SR_\tau) \perp}, \hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \right)$ эрмитова, поэтому

$$\left(\vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, SR_\tau) \perp} \left| \hat{H}^s \left| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \right. \right. \right)^{(0+1)} = \left[\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \vec{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet \mu}^{(\bar{S}, SR_\tau) \perp} \right. \right. \right)^{(0+1)} \right]^*. \quad (\text{V.412})$$

Выражение поправки $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)}$ (и в целом матричного элемента $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)}$) имеет вид

$$\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)} = {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)}. \quad (\text{V.413})$$

Вектор состояния $\tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \left| 0(S', SR') i \right\rangle^{(1)}$ в (V.413) не обладает определённой спиновой и пространственной симметрией. Бра-вектор ${}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \right.$ выделит из него симметричную компоненту, совпадающую с его собственной и уничтожит компоненты с иными симметричными характеристиками. По приведенным выше соображениям будем рассматривать только блоки $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right)$, в которых второй компонент имеет те же симметричные характеристики, что и первый.

Рассмотрим матричные элементы

$$\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)} = \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)}. \quad (\text{V.414})$$

$$\begin{aligned} & \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)} = \\ & = {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \left(\hat{H}_0' \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* - \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \hat{H}_0' \right) \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} - \\ & - {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\ & = {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(E_p - \hat{H}_0' \right) \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* - \\ & - {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^*. \end{aligned} \quad (\text{V.415})$$

V.109. Рассмотрим первое слагаемое в правой части (V.415).

$$\begin{aligned} & {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \left(E_p - \hat{H}_0' \right) \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* = \\ & = \sum_{\mu} \left(E_p - E_{\mu}^{S', SR'(0)} \right)^{-1}. \\ & {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(E_p - \hat{H}_0' \right) \right| (S', \mu, SR') \rangle \cdot \langle (S', \mu, SR') \left| \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*} = \\ & = \sum_{\nu} {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \right| (S', \nu, SR') \rangle \cdot \langle (S', \nu, SR') \left| \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*} = \\ & = {}^{(0)}\langle (S, SR_\lambda)_r \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*}. \end{aligned} \quad (\text{V.416})$$

Из (V.416) следует, что

$$\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger \left| \hat{H}^s \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*} \right. \right)^{(1)} = 0. \quad (\text{V.417})$$

Матрица \hat{H}^s в паре блоков $\left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)_r}^\dagger, \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp*} \right)$ эрмитова, поэтому

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\tau} \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp*} \left| \hat{H}^s \right| \hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}^\dagger \right)^{(0+1)} = \left(\hat{R}_{(S, SR_\lambda)r}^\dagger \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp*} \right)^{(0+1)}. \quad (\text{V.418})$$

Матричные элементы блоков

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp}, \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right) \text{ и } \left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^*, \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right)$$

Поправки первого порядка $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right. \right)^{(1)}$ к соответствующим

бинарным произведениям в нулевом порядке *ТВММП* могут быть записаны следующим образом

$$\begin{aligned} \left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right. \right)^{(1)} &= \langle S, \mu, SR_\lambda \left| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} + \\ &+ \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot {}^{(1)} \langle 0(S', SR') i \left| \left(\tilde{q}^{\perp SR_\tau} \right)^T \right| S, \nu, SR_\tau \rangle. \end{aligned} \quad (\text{V.419})$$

Как видим, поправки первого порядка, во-первых, отличны от нуля и, во-вторых, содержат вклады от слагаемых с $SR_\lambda \neq SR_\tau$, ибо векторы состояний $\tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \left| 0(S', SR') i \right\rangle^{(1)}$ и $\tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\tau)\perp} \left| 0(S', SR') i \right\rangle^{(1)}$ не имеют, вообще говоря, определённой спиновой и пространственной симметрии. К такому же выводу мы придём,

расписывая выражения матричных элементов $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^{(1)}$.

Таким образом, строго говоря, в рамках первого порядка *ТВММП* матрица

$$\left(\tilde{\mathfrak{Z}}^T \left| \left(E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s \right) \right| \tilde{\mathfrak{Z}} \right) \text{ не представляет собой прямую сумму диагональных матричных}$$

блоков, каждый из которых связан с определённым неприводимым представлением группы симметрии $C_{\infty v}$ или $D_{\infty h}$.

Аналогичное обстоятельство, связанное с явным учётом спиновой симметрии электронных состояний не привело нас ранее к выводу о неправомерности замысла метода *STMRFOPPA*. Теоретические соображения, обосновывающие возможность отдельного рассмотрения переходов в состояния различной спиновой мультиплетности, и практика расчётов с пакетом программ, в котором реализовано это разделение, продемонстрировали возможность построения метода *SRSTMRFOPPA* при этом разделении.

Используя ту же аргументацию, которая стала основанием для отдельного рассмотрения переходов в состояния различной спиновой мультиплетности, введём аналогичное упрощение применительно к пространственной симметрии. А именно, будем учитывать вклад только тех блоков $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp}, \tilde{q}^{\perp SR_\tau \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)$ и

$$\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^*, \tilde{q}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\tau)\perp} \right)^* \right),$$

а также блоков, им сопряжённых, для которых выполнено условие $SR_\lambda = SR_\tau$, что использовано для формирования и решения ПСЗ метода *SRSTMRFOPPA* для переходов в состояния одной определённой спиновой и пространственной симметрии.

Поправка первого порядка *TBMMП* $\left(\tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^{(1)}$ к

соответствующему матричному элементу \hat{H}^s в нулевом порядке *TBMMП* может быть записана как

$$\begin{aligned}
& \left(\tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^{(1)} = \\
& =^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \left(\hat{H}_{0_{NO}} + \hat{V}_S \right) \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} - \\
& -^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left(\hat{H}_{0_{NO}} + \hat{V}_S \right) \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} + \\
& +^{(1)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \left(\hat{H}_{0_{NO}} + \hat{V}_S \right) \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} - \\
& -^{(1)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left(\hat{H}_{0_{NO}} + \hat{V}_S \right) \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} + \\
& +^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \hat{V}' \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} - \\
& -^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \left[\left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T}, \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \hat{V}' \right] \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} = \\
& = \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \hat{H}_{0_{NO}} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(1)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} + \\
& + \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(1)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \hat{H}_{0_{NO}} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(1)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \cdot (E_P - E_0^{(0)}) + \\
& + \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \hat{V} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} - \\
& - \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^\dagger \cdot^{(0)} \langle 0(S', SR') i \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda T} \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \hat{V} \right| 0(S', SR') i \rangle^{(0)} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp}. \tag{V.420}
\end{aligned}$$

Как видим, только в пятом слагаемом выражения (V.420) отличие его от нуля имеет место лишь при равенстве неприводимых представлений группы симметрии в левом и правом компоненте матричного элемента.

Поправки $\left(\tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(\tilde{s}, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(1)}$ к соответствующим бинарным

произведениям в нулевом порядке *TBMMП* и бинарные произведения

$$\left(\tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \left| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\tau} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(\tilde{s}, SR_\tau)\perp} \right)^* \right. \right)^{(0+1)} \text{ в целом равны нулю.}$$

Рассмотрим выражения матричных элементов

$$\left(\tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\bullet\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \left| \hat{H}^s \right| \tilde{\tilde{q}}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\bullet\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^{(1)}. \tag{V.421}$$

Расписав их по той же схеме, что и выше (см. (V.420)), увидим, что ни в одном из слагаемых полученного выражения необходимым условием отличия его от нуля не является равенство неприводимых представлений группы симметрии в левом и правом компоненте матричного элемента.

Из формулы

$$(\hat{C} | \hat{H}^s | \hat{D}) = (\hat{C}^\dagger | \hat{H}^s | \hat{D}^\dagger)^* = (\hat{D} | \hat{H}^s | \hat{C})^* + (\hat{H} | \hat{C}^s | \hat{D}^\dagger)^*$$

следует, что поправка $\left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} | \hat{H}^s | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right)^{(1)}$ может быть получена на основе равенства

$$\begin{aligned} & \left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} | \hat{H}^s | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* \right)^{(1)} = \\ & = \left(\tilde{q}^{\perp SR_\lambda} \cdot \left(\mathbf{U}_{\cdot\mu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^* | \hat{H}^s | \tilde{q}^{\perp SR_\lambda \dagger} \cdot \mathbf{U}_{\cdot\nu}^{(S, SR_\lambda)\perp} \right)^{(1)*}. \end{aligned} \quad (\text{V.422})$$

Сопоставляя аппарат и опыт применения метода *STMRFOPPA* с представленным способом явного учёта пространственной симметрии электронных состояний двухтомных молекул в построенном на MR-стратегии методе аппроксимации полюсов и вычетов ПП, приходим к выводу, что на основании этого способа может быть построен метод сепаратного расчёта характеристик переходов из исходного состояния в состояния каждого из типов пространственной и спиновой симметрии электронных состояний двухатомных молекул.

V.7.3. Аппроксимация полюсов и вычетов электронного пропагатора (ЭП)

V.7.3.1. Аппарат аппроксимации в формализме ТВНУ

В разделе V.1. представлены определения (V.14) или (V.15) одночастичной функции Грина, или ЭП, в котором операторы $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$ выбраны как полевые операторы $\hat{\psi}(t)$ и $\hat{\psi}^\dagger(t')$: $\hat{A}(t) = \hat{\psi}(t)$, а $\hat{B}(t') = \hat{\psi}^\dagger(t')$. Система полюсов ЭП отображена в спектральном разложении его фурье-образа (V.38). Приведение выражения фурье-образа ЭП к форме (V.88), удобной для аппроксимаций, представлено в разделе V.3. Применительно к описанию спектра переходов между невырожденными электронными состояниями определены наборы операторов $\{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}$ и $\{\hat{\alpha}_\mu\}$ (V.62) и (V.61), используемых для построения базисных векторов состояний, ДС, в пространствах $\mathcal{H}(N+1)$ и $\mathcal{H}(N-1)$. Система операторов $\{\hat{S}_\nu\}$, входящая в состав выражения (V.88), определена как объединение

$$\{\hat{S}_\nu\} = \{\hat{\alpha}_\mu^\dagger\} \cup \{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}. \quad (\text{V.423})$$

Аппроксимация в нулевом порядке теории возмущений

Вектор исходного состояния (ВИС) в нулевом порядке *TB* для невырожденного уровня (ТВНУ) $|0\rangle^{(0)}$ определён как вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, традиционно выбираемый как хартри-фоковский ДС. Гамильтониан \hat{H}_0 нулевого порядка определён как

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N f_{ii} + \sum_r f_{rr} \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r \} \equiv E_0^{(0)} + \hat{F}_{0_{NO}}, \quad (\text{V.424})$$

где \hat{F} – оператор Фока для $|\Phi_0\rangle$.

Компоненты $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0)}$ вектора-строки $(\hat{A}^\dagger | \hat{S}_\nu)^{(0)}$ имеют вид

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^\dagger]_+ | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{V.425})$$

V.110. Ненулевые матричные элементы вида (V.425) продуцируют только простейшие по составу операторы $\hat{\alpha}_\mu^\dagger = \hat{a}_i^+$. Поэтому

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0)} = \langle \xi | \lambda_i \rangle \cdot \langle \Phi_0 | [\hat{a}_i, \hat{a}_i^\dagger]_+ | \Phi_0 \rangle = \langle \xi | \lambda_i \rangle = \lambda_i(\xi). \quad (\text{V.426})$$

Компоненты $(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^\dagger)^{(0)}$ вектора-строки $(\hat{A}^\dagger | \hat{S}_\nu)^{(0)}$ имеют вид

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\beta}_\gamma^\dagger]_+ | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{V.427})$$

V.111. Ненулевые матричные элементы вида (V.427) продуцируют только простейшие по составу операторы $\hat{\beta}_\gamma^\dagger = \hat{a}_b^+$. Поэтому

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\beta}_\gamma^\dagger]_+ | \Phi_0 \rangle = \langle \xi | \lambda_b \rangle \cdot \langle \Phi_0 | [\hat{a}_b, \hat{a}_b^\dagger]_+ | \Phi_0 \rangle = \lambda_b(\xi). \quad (\text{V.428})$$

Аналогичные выражения получим для компонентов вектора-столбца. Соберём ненулевые матричные элементы $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0)}$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^\dagger)^{(0)}$ в начале вектора-строки $(\hat{A}^\dagger | \vec{\hat{S}})^{(0)}$ и вектора-столбца $(\vec{\hat{S}}^T | \hat{B})^{(0)}$.

V.112. Рассмотрим компоненты $(\hat{\alpha}_\mu^\dagger | \hat{\alpha}_\nu^\dagger)^{(0)}$ и $(\hat{\alpha}_\mu^\dagger | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | [\hat{\alpha}_\mu, [\hat{F}_{0_{NO}}, \hat{\alpha}_\nu^\dagger]]_+ | \Phi_0 \rangle$ нулевого порядка *ТВНУ* матрицы

$$\mathbf{W} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{G} - \mathbf{H}^s. \quad (\text{V.429})$$

Они отличны от нуля только при $\mu = \nu$.

V.113. Аналогично компоненты $(\hat{\beta}_\gamma^\dagger | \hat{\beta}_\delta^\dagger)^{(0)}$ и $(\hat{\beta}_\gamma^\dagger | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | [\hat{\beta}_\gamma, [\hat{F}_{0_{NO}}, \hat{\beta}_\delta^\dagger]]_+ | \Phi_0 \rangle$ отличны от нуля только при $\gamma = \delta$.

Во внедиагональных блоках матрицы \mathbf{W} все матричные элементы равны нулю, ибо в них невозможны полные свёртки операторов. Матрица \mathbf{W} диагональна, матричные элементы \mathbf{W}^{-1} обратны соответствующим матричным элементам матрицы \mathbf{W} . Поэтому в вы-

ражении ЭП отличны от нуля только компоненты, соответствующие указанным выше компонентам операторов $\hat{\alpha}_\mu^\dagger$ и $\hat{\beta}_\gamma^\dagger$ простейшего состава.

V.114. Распишем выражения этих матричных элементов

$$\begin{aligned} (\hat{\alpha}_\mu^\dagger | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0)} &= (\hat{a}_i^\dagger | \hat{H}^s | \hat{a}_i^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | \left[\hat{a}_i, \left[\hat{F}_{0_{no}}, \hat{a}_i^\dagger \right] \right]_+ | \Phi_0 \rangle = \\ &= - \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger \hat{F}_{0_{no}} \hat{a}_i | \Phi_0 \rangle = - \langle \Phi_0 | \hat{a}_i^\dagger (-f_{ii} \cdot \hat{a}_i a_i^\dagger) \hat{a}_i | \Phi_0 \rangle = f_{ii} \end{aligned} \quad (V.430)$$

$$\begin{aligned} (\hat{\beta}_\gamma^\dagger | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^\dagger)^{(0)} &= (a_b^\dagger | \hat{H}^s | a_b^\dagger)^{(0)} = \langle \Phi_0 | \left[a_b, \left[\hat{F}_{0_{no}}, a_b^\dagger \right] \right]_+ | \Phi_0 \rangle = \\ &= \langle \Phi_0 | a_b \hat{F}_{0_{no}} a_b^\dagger | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi_0 | a_b (f_{bb} \cdot a_b^\dagger a_b) a_b^\dagger | \Phi_0 \rangle = f_{bb} \end{aligned} \quad (V.431)$$

Таким образом, матрица \mathbf{W} в нулевом порядке имеет вид:

		$\overrightarrow{\alpha}^\dagger$		$\overrightarrow{\beta}^\dagger$					
	///	0	0	0					
$\overrightarrow{\alpha}^\dagger$	0	$E - f_{ii}$	0	0					
	0	0	$E - f_{i+1, i+1}$	0					
	0	0	0	///					
					///	0	0	0	
$\overrightarrow{\beta}^\dagger$					0	$E - f_{bb}$	0	0	
					0	0	$E - f_{b+1, b+1}$	0	
					0	0	0	///	

ПСЗ для ЭП в нулевом порядке *ТВНУ* разбивается в совокупность одномерных ПСЗ. Полюса ЭП в этом приближении равны $\{f_{ii}\}$ и $\{f_{bb}\}$. Решения ПСЗ для этой матрицы соответствуют теореме Купманса.

Аппроксимация в рамках первого порядка теории возмущений

Для построения аппроксимации полюсов ЭП в рамках первого порядка *ТВНУ* надо построить поправку к ВИС в первом порядке *ТВНУ*, $|0\rangle^{(1)}$. ВИС в рамках первого порядка *ТВНУ* имеет вид

$$|0\rangle^{(0+1)} = C \cdot (|0\rangle^{(0)} + |0\rangle^{(1)}), \quad (V.433)$$

где C — нормировочная постоянная, вектор $|0\rangle^{(1)}$, продукт действия волнового оператора в первом порядке *ТВНУ*, $\Omega^{(1)}$, на вектор $|0\rangle^{(0)} = |\Phi_0\rangle$, представляет собой линейную комбинацию ДС, получаемых двукратными замещениями в $|\Phi_0\rangle$ занятых спин-орбиталей на виртуальные (см. раздел IV.1 спецкурса СКИ).

V.115. В данном приближении нормировочная постоянная C равна 1.

Рассмотрим состав поправок первого порядка к компонентам вектора-строки

$$(A^\dagger | \vec{S})^{(0+1)}.$$

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(1)} = \langle \Phi_0 | \left[\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^\dagger \right]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(1)}\langle 0 | \left[\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^\dagger \right]_+ | \Phi_0 \rangle. \quad (V.434)$$

V.116. В рассматриваемом приближении в составе сегментов $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0+1)}$ вектора-строки $(A^\dagger | \vec{S})^{(0+1)}$ отличны от нуля лишь сегменты, связанные с первыми тремя компонентами системы операторов $\{\hat{\alpha}_\mu\}$ (V.61): $\{\hat{\alpha}_{1_\mu}\}$, $\{\hat{\alpha}_{3_\mu}\}$ и $\{\hat{\alpha}_{5_\mu}\}$. Нижние индексы 1, 3, и 5 в обозначениях этих операторов равны числу элементарных операторов рождения квази-частиц в их составе. При этом матричные элементы $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_{1_\mu}^\dagger)$ и имеют в своём составе только компоненты нулевого порядка *TBHV*, а матричные элементы $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_{3_\mu}^\dagger)$ и $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_{5_\mu}^\dagger)$ — лишь компоненты, начиная с первого порядка *TBHV*. Та же ситуация имеет место для сегментов $(\hat{\alpha}_\mu^\dagger | \hat{B})^{(0+1)}$ вектора-столбца $(\vec{S}^T | \hat{B})^{(0+1)}$.

V.117. Для сегментов $(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^\dagger)^{(0+1)}$ вектора-строки $(A^\dagger | \vec{S})^{(0+1)}$ и сегментов $(\hat{\beta}_\gamma^\dagger | \hat{B})^{(0+1)}$ вектора-столбца $(\vec{S}^T | \hat{B})^{(0+1)}$ справедливы те же утверждения, что и для сегментов $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^\dagger)^{(0+1)}$ вектора-строки $(A^\dagger | \vec{S})^{(0+1)}$ и сегментов $(\hat{\alpha}_\mu^\dagger | \hat{B})^{(0+1)}$ вектора-столбца $(\vec{S}^T | \hat{B})^{(0+1)}$.

Разместим ненулевые компоненты вектора-строки $(\hat{A}^\dagger | \vec{S})^{(0+1)}$ и вектора-столбца $(\vec{S}^T | \hat{B})^{(0+1)}$ на начальных позициях в этих векторах. Причём, сначала запишем в этих векторах сегменты нулевого порядка *TBHV* для обоих типов операторов, соответствующих сегментам $\vec{\alpha}_1^\dagger$ и $\vec{\beta}_1^\dagger$ операторных векторов $\vec{\alpha}^\dagger$ и $\vec{\beta}^\dagger$, а за ними далее — сегменты первого порядка *TBHV* (соответствующие сегментам $\vec{\alpha}_{3-5}^\dagger$ и $\vec{\beta}_{3-5}^\dagger$ этих операторных векторов). При таком размещении сегментов вектора-строки и вектора-столбца в матрице \mathbf{W}^{-1} нам нужно знать вид лишь квадратного блока \mathbf{K}_{11} «в её левом верхнем углу», который соответствует указанным трём составным частям вектора \vec{S} для операторов $\{\hat{\alpha}_\mu^\dagger\}$ и $\{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}$.

Записав рассматриваемую блочную структуризацию матрицы \mathbf{W} как

$$\mathbf{W} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{J}_{11} & \mathbf{J}_{12} \\ \mathbf{J}_{21} & \mathbf{J}_{22} \end{array} \right\| \quad (\text{V.435})$$

и соответствующую структуризацию матрицы \mathbf{W}^{-1} как

$$\mathbf{W}^{-1} = \left\| \begin{array}{cc} \mathbf{K}_{11} & \mathbf{K}_{12} \\ \mathbf{K}_{21} & \mathbf{K}_{22} \end{array} \right\|, \quad (\text{V.436})$$

получим аппроксимацию искомого блока \mathbf{K}_{11} через блоки матрицы \mathbf{W} в пределах первого порядка *TBHV*. Для этой аппроксимации нам нужно воспользоваться тем обстоятельством, что, как это сформулировано в задачах V.112 и V.113, в \mathbf{W} лишь диагональные блоки содержат матричные элементы нулевого порядка *TBHV*.

V.118. Записав равенство $\mathbf{W} \cdot \mathbf{W}^{-1} = \mathbf{I}$ как результат поблочного перемножения матриц (V.435) и (V.436) и использовав затем матричное тождество

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1} = \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1} + \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B} \cdot (\mathbf{A} - \mathbf{B})^{-1}, \quad (\text{V.437})$$

получим следующее выражение для блока \mathbf{K}_{11}

$$\mathbf{K}_{11} = (\mathbf{J}_{11} - \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{J}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{21})^{-1} = \mathbf{J}_{11}^{-1} + \mathbf{J}_{11}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{J}_{22}^{-1} \cdot \mathbf{J}_{21} \cdot \mathbf{J}_{11}^{-1} + \dots \quad (\text{V.438})$$

В правой части (V.438) только первая матрица имеет матричные элементы не выше первого порядка *TВНУ*. Таким образом, в рассматриваемом приближении приемлема аппроксимация

$$\mathbf{K}_{11} = \mathbf{J}_{11}^{-1}. \quad (\text{V.439})$$

Распишем блочную структуру матриц \mathbf{J}_{11} и \mathbf{K}_{11} :

$$\mathbf{J}_{11} = \left(\begin{array}{c|cc} & \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger & \overline{\hat{\alpha}}_{3-5}^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_{3-5}^\dagger \\ \hline \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger & \mathbf{P} & \mathbf{X} \\ \overline{\hat{\alpha}}_{3-5}^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_{3-5}^\dagger & \mathbf{Y} & \mathbf{Z} \end{array} \right), \quad \mathbf{K}_{11} = \left(\begin{array}{c|cc} & \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger & \overline{\hat{\alpha}}_{3-5}^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_{3-5}^\dagger \\ \hline \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger & \mathbf{Q} & \mathbf{C} \\ \overline{\hat{\alpha}}_{3-5}^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_{3-5}^\dagger & \mathbf{D} & \mathbf{R} \end{array} \right). \quad (\text{V.440})$$

V.119. Записав равенство $\mathbf{W} \cdot \mathbf{W}^{-1} = \mathbf{I}$ как результат поблочного перемножения матриц \mathbf{J}_{11} и \mathbf{K}_{11} (V.440), получим следующие выражения для блоков матрицы \mathbf{J}_{11} и \mathbf{K}_{11} :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{P}^{-1}(E), \quad \mathbf{D} = \mathbf{Z}^{-1}(E) \cdot \mathbf{Y} \cdot \mathbf{P}^{-1}(E), \quad \mathbf{C} = \mathbf{P}^{-1}(E) \cdot \mathbf{X} \cdot \mathbf{Z}^{-1}(E) \quad \text{и} \quad \mathbf{R} = \mathbf{Z}^{-1}(E).$$

Матрицы \mathbf{X} и \mathbf{Y} состоят их элементов не ниже первого порядка *TВНУ*, поэтому элементы матриц \mathbf{C} и \mathbf{D} имеют тот же порядок *TВНУ*.

V.120. Записав выражение ЭП в рамках первого порядка *TВНУ*, перемножив в нём блочно строку, матрицу и столбец, учтя информацию о том, какой порядок *TВНУ* имеют слагаемые в полученном выражении и оставив в нём лишь ту его часть, которая имеет порядок *TВНУ* не выше первого, получим рабочее выражение рассматриваемой аппроксимации

$$\left\langle \left\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \left(\hat{A}^\dagger \left| \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger \right. \right)^{(0+1)} \cdot (\mathbf{P}^{-1})^{(0+1)} \cdot \left(\overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger, \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger \right)^T \left| \hat{B} \right. \right)^{(0+1)}. \quad (\text{V.441})$$

V.121. Поправки первого порядка *TВНУ* в векторе-строке и в векторе-столбце выражения (V.440) равны нулю.

V.122. В матрице \mathbf{G} (V.429) выражения (V.440) поправки первого порядка *TВНУ*

$$\left(\overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger \left| \overline{\hat{\alpha}}_1^\dagger \right. \right)^{(1)} \quad \text{и} \quad \left(\overline{\hat{\beta}}_1^\dagger \left| \overline{\hat{\beta}}_1^\dagger \right. \right)^{(1)}$$

равны нулю.

V.123. В матрице \mathbf{H}^S (V.429) выражения (V.440) поправки первого порядка *TВНУ* также равны нулю.

Итак, мы убедились в том, что поправок первого порядка *TВНУ* в выражении ЭП нет. Поэтому нерационально использовать формализм *TВНУ* для построения более точных оценок полюсов ЭП.

V.7.3.2. Аппроксимации полюсов и вычетов ЭП в низших порядках *TBMMII*

Рост многофакторности возможностей и ограничений аппарата аппроксимации выражения и полюсов пропагатора при переходе от SR- к MR-стратегии и при переходе от ПП к ЭП, а также содержание уже пройденного пути в этом направлении актуализируют целесообразность указания на значимость одного базового аспекта пропагаторного подхода, не отмеченного выше. Обратимся к определению причинной функции Грина (ФГ) (V.14), введённой Д.Н. Зубаревым.

Два типа операторов: $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t)$, — введённых этим определением, создают возможность представления и аппроксимации с помощью ФГ характеристик переходов между электронными состояниями атомов и молекул при сохранении и при изменении на 1 числа электронов в них. Отметим, что для получения выражений фурье-образов ПП (V.35) и ЭП (V.38) нужно знать лишь то, что эти операторы выбраны для ПП так, чтобы не изменять число частиц в системе, а для ЭП — так, чтобы изменять его на 1. Информации об этом выборе, представленной в определении ФГ (V.14), хватило для того, чтобы установить содержание известных пропагаторных методов как прямых методов оценки характеристик переходов. Но для определения возможностей и схем их расчёта необходима информация о структуре операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t)$. Традиционно используемые операторы $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t)$ (V.14) имеют *минимальный* по сложности состав, позволяющий получить выражения фурье-образов ПП (V.35) и ЭП (V.38). Такое определение этих операторов, предполагаю, было обусловлено стремлением минимизировать сложность расчётных схем аппроксимации выражений и полюсов этих пропагаторов и требований к структурам рассматриваемых ВФ. Как мы увидели в разделах спецкурса, посвящённых ПП, это ограничение не стало препятствием для построения схем аппроксимации характеристик переходов в рамках первого и второго порядков *TBHU* и *TBMMII*. Не забудем об этом ограничении при рассмотрении схем аппроксимации полюсов и вычетов ЭП, где оно стало препятствием для СТА характеристик переходов с отрывом электрона в рамках MR-стратегии. Мотивы и эффекты перехода от SR- к MR-стратегии представлены в соответствующих разделах, и здесь мы не будем их повторять.

Исследование, инструментом которого должен служить аппарат *TBMMII*, ставит своей целью описание характеристик электронных переходов как функций параметров ядерной геометрии в широких интервалах их вариации. При составлении базиса АО должны быть, следовательно, учтены особенности структуры рассматриваемых электронных состояний при всех значениях параметров ядерной геометрии в выбранных их интервалах. Базис АО по этим причинам будет иметь, как правило, слишком большую мощность для реализа-

ции пропагаторного этапа расчёта. Поэтому нам следует выбрать какую-то систему одночастичных функций меньшей мощности в линейной оболочке базиса АО.

Выбор системы таких функций, называемых МО, непросто в любом квантово-химическом методе, но в рассматриваемой задаче этот выбор осложнён как общим в своей формулировке требованием сбалансированности аппроксимации в двух её аспектах: для всех рассматриваемых состояний при фиксированных параметрах ядерной геометрии и для каждого состояния при вариации этих параметров —, так и значительными особенностями структуры ВФ разных состояний в рассматриваемом их комплексе (состояний аниона, прежде всего). Ошибки, допущенные при конструировании исходного набора АО и затем, на его основе, базисной системы МО, не могут быть исправлены на последующих этапах расчёта и проявляются в искажениях характеристик переходов.

Следует снова отметить требования, предъявляемые к подсистеме валентных МО формируемой базисной системы МО. Валентные МО заняты в небольшом числе ДС с доминирующими весами в ВФ рассматриваемых состояний. (Эти фрагменты разложения ВФ по базисным ДС мы называем *ядрами ВФ*.) Состав этой подсистемы определяется по результатам метода *МКССП* в рассматриваемой области значений параметров ядерной геометрии. Цель выбора подсистемы валентных МО и способ выбора её состава были рассмотрены при обсуждении аппарата аппроксимации полюсов и вычетов ПП.

На нескольких этапах пути от исходного набора АО к базису МО необходимо осуществить нетривиальный выбор используемых средств и продуктов их применения с последующей параметризацией этих продуктов. Дадим краткое описание как проблем на этом пути, так и предполагаемого подхода к их решению.

Первый этап. В качестве эффективного одноэлектронного гамильтониана, среди решений ПСЗ которого нам предстоит осуществить выбор базисных МО, мы выбираем одноэлектронный гамильтониан метода *МКССП*. Ресурсы этого метода позволяют отразить в структуре одноэлектронного гамильтониана ряд особенностей состояний исследуемой системы.

Второй этап. Имея в виду описанные цели метода, мы решаем ПСЗ одноэлектронного гамильтониана метода *МКССП*, во-первых, при нескольких значениях набора параметров ядерной геометрии системы и, во-вторых, при каждом значении набора этих параметров решаем эту ПСЗ отдельно для исходной системы, её катиона и аниона. Сопоставив эти результаты как между собой, так и с составом ВФ части рассматриваемых состояний, которые продуцируются в методе *МКССП* на стадии генерации решений задачи метода *КВ*, мы должны определить состав подсистемы валентных МО.

Третий этап. На этом этапе необходимо ввести для каждой МО сформированного базиса три амплитуды: для параметризации оператора \hat{H}_0 в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$. Эта параметризация может быть затем откорректирована при настройке схемы расчёта.

Перейдём к описанию пропагаторной части метода. Рассмотрим структуру нормально упорядоченного гамильтониана в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ и способ его разбиения в этих пространствах в формализме *ТВММП*.

Гамильтониан системы

В пространстве $\mathcal{H}(N)$ нормально упорядоченный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{r,s} f_{rs} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \}. \quad (\text{V.442})$$

Преследуя цель оптимального разбиения гамильтониана

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (\text{V.443})$$

но оставляя за рамками данного текста рассмотрение нетривиальных критериев этой оптимальности, определим гамильтониан нулевого приближения \hat{H}_0 в разбиении (V.443) как диагональную часть линейной комбинации одноэлектронных операторов в выбранном базисе МСО,

$$\hat{H}_0 = \sum_h \varepsilon_h + \sum_s \varepsilon_s \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s \}, \quad (\text{V.444})$$

где амплитуды $\{ \varepsilon_s \}$ выбраны при формировании базиса МО для параметризации оператора \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(N)$.

Выражение гамильтониана (V.442) может быть структурировано следующим образом:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left(\sum_h \varepsilon_h + \sum_s \varepsilon_s \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s \} \right) + \left(\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \sum_h \varepsilon_h \right) + \\ &+ \left(\sum_r (f_{rr} - \varepsilon_r) \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_r \} + \sum_{r \neq s} f_{rs} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \} \right) + \left(\frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \} \right) = \\ &= \hat{H}_0 + \hat{V}_0 + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 = \hat{H}_0 + \hat{V}. \end{aligned} \quad (\text{V.445})$$

N -электронные ДС, построенные в заданном базисе МСО, представляют собой собственные функции эрмитова оператора \hat{H}_0 и образуют базисную систему $\Gamma_0(N)$ в $\mathcal{H}(N)$:

$$\Gamma_0(N) = \left\{ \left| \Phi_j \right\rangle \right\}_0^{\dim \mathcal{H}(N)-1} = \left\{ \left| \Phi_0 \right\rangle \cup \left\{ \hat{q}_j^\dagger \left| \Phi_0 \right\rangle \right\}_1^{\dim \mathcal{H}(N)-1} \right\}. \quad (\text{V.446})$$

Операторы $\{\hat{q}_j^\dagger\}$, введённые в (V.446), переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ пространства $\mathcal{H}(N)$ в другие его базисные ДС $\{|\Phi_j\rangle\}$. Здесь и ниже обозначение \hat{q}_j^\dagger используется для оператора, представляющего собой произведение операторов рождения квази-частиц, в котором число операторов рождения частиц равно числу операторов рождения дырок.

Выполним аналогичные построения в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$.

В пространстве $\mathcal{H}(N-1)$ гамильтониан запишем в следующем виде:

$$\hat{H} = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{H} \right| \Phi_0 \right\rangle + \sum_{r,s} f_{rs}^{N-1} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \}. \quad (\text{V.447})$$

Коэффициенты f_{rs}^{N-1} в (V.447) – матричные элементы оператора Фока в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$, а $|\Phi_0^c\rangle$ – вектор физического вакуума в этом пространстве, выбираемый в $\mathcal{H}(N-1)$ по тем же критериям, что и вектор $|\Phi_0\rangle$ в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$.

Гамильтониан нулевого приближения в $\mathcal{H}(N-1)$ выбираем как

$$\hat{H}_0 = \sum_h \varepsilon_h^c + \sum_s \varepsilon_s^c \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s \}, \quad (\text{V.448})$$

где амплитуды $\{\varepsilon_s^c\}$ выбраны при формировании базиса МО для параметризации оператора \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(N-1)$. В рамках этой параметризации амплитуды $\{\varepsilon_h^c\}$ соответствуют дырочным МСО, то есть МСО, занятым в ДС $|\Phi_0^c\rangle$, играющем роль физического вакуума в $\mathcal{H}(N-1)$.

В качестве базиса пространства $\mathcal{H}(N-1)$ выберем набор $\Gamma_0(N-1)$ ДС $|\Phi_j^c\rangle$:

$$\begin{aligned} \Gamma_0(N-1) &= \left\{ \left| \Phi_j^c \right\rangle \right\}_0^{\dim \mathcal{H}(N-1)-1} = \left\{ \left| \Phi_0^c \right\rangle \cup \left\{ \hat{q}_j^{c\dagger} \left| \Phi_0^c \right\rangle \right\}_1^{\dim \mathcal{H}(N-1)-1} \right\} = \\ &= \left\{ \hat{\alpha}_j \left| \Phi_0^c \right\rangle \right\}_1^{\dim \mathcal{H}(N-1)}. \end{aligned} \quad (\text{V.449})$$

Операторы $\hat{q}_j^{c\dagger}$, фигурирующие в (V.449), переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0^c\rangle$ в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$ в другие его базисные ДС, а операторы $\hat{\alpha}_j$ переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ пространства $\mathcal{H}(N)$ в базисные ДС пространства $\mathcal{H}(N-1)$.

Для пространства анионных состояний аналог формулы (4.444) имеет вид

$$\hat{H} = \langle \Phi_0^a | \hat{H} | \Phi_0^a \rangle + \sum_{r,s} f_{rs}^{N+1} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s \} + \frac{1}{2} \cdot \sum_{r,s,t,u} V_{rstu} \cdot \{ \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_u \}. \quad (\text{V.450})$$

Коэффициенты f_{rs}^{N+1} в (V.450) – матричные элементы оператора Фока в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$, а $|\Phi_0^a\rangle$ – вектор физического вакуума в этом пространстве.

Гамильтониан нулевого приближения для $\mathcal{H}(N+1)$ выбирается как

$$\hat{H}_0 = \sum_h \varepsilon_h^a + \sum_s \varepsilon_s^a \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_s \}, \quad (\text{V.451})$$

где амплитуды $\{\varepsilon_s^a\}$ выбраны при формировании базиса МОИ для параметризации оператора \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(N+1)$. В рамках этой параметризации амплитуды $\{\varepsilon_h^a\}$ соответствуют дырочным МСО, то есть МСО, занятым в детерминанте $|\Phi_0^a\rangle$.

Базисом пространства $\mathcal{H}(N+1)$ выберем набор $\Gamma_0(N+1)$ ДС $|\Phi_j^a\rangle$:

$$\Gamma_0(N+1) = \left\{ |\Phi_j^a\rangle \right\}_0^{\dim \mathcal{H}(N+1) - 1} = \left\{ |\Phi_0^a\rangle \cup \{ \hat{q}_j^{a\dagger} |\Phi_0^a\rangle \}_1^{\dim \mathcal{H}(N+1) - 1} \right\} = \left\{ \hat{\beta}_j^\dagger |\Phi_0\rangle \right\}_1^{\dim \mathcal{H}(N+1)}. \quad (\text{V.452})$$

Операторы $\hat{q}_j^{a\dagger}$, фигурирующие в (V.452), переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0^a\rangle$ в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$ в другие его базисные ДС, а операторы $\hat{\beta}_j^\dagger$ переводят вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ пространства $\mathcal{H}(N)$ в базисные ДС пространства $\mathcal{H}(N+1)$.

Сделаем два важных замечания. Во-первых, в формулах (V.449) и (V.452) заложены основы использования двух эквивалентных подходов к формированию структуры матричных элементов в выражении ЭП: в первом подходе в них фигурируют операторы, меняющие число частиц $\dim \mathcal{H}(N+1) - 1$ в системе, а во втором – операторы, сохраняющие его.

Первый подход более удобен для формирования и представления концептуальных основ метода, поскольку в нём прослеживается связь концепции нашего метода с концепцией, ориентированной на аппарат ТВНУ для невырожденного уровня. Кроме того, рабочие формулы в этом подходе более удобны для классификации рассматриваемых выражений по порядкам ТВММП. Поэтому в подразделах данной главы, где представлены идейный каркас и рабочий аппарат метода оценки полюсов ЭП на двух уровнях аппроксимации, использован именно первый подход.

Второй подход мы используем по двум причинам. Первая связана с использованием алгоритма компьютерного расчёта матричных элементов произведений операторов, ориентированного на правила построения диаграмм Голдстоуна и Гугенгольца-Брандова и соответствующих им аналитических выражений. Эти правила справедливы только для

операторов, сохраняющих число частиц в системе. Вторая причина связана с тем, что использование второго подхода позволяет выявить общую базу рабочего аппарата аппроксимаций полюсов и вычетов двух пропагаторов: электронного и поляризационного, – что, в свою очередь, составляет основу для создания комплекса компьютерных программ расчёта их полюсов и вычетов с использованием общей подсистемы программ, соответствующих собственно пропагаторному этапу расчёта.

Во-вторых, отметим, что, хотя выше описаны сепаратные действия в каждом из трёх гильбертовых пространств, принципиально важным является предположение о том, что базисы ДС во всех трёх пространствах, построенные на основе выбранного *общего* базиса МО, обеспечивают построение близких по точности аппроксимаций ВФ рассматриваемых состояний (по крайней мере, *ядер* их разложений по ДС). Будем в дальнейшем исходить из этого предположения.

Усилим сформулированное выше предположение: будем полагать, что можно установить простейшую взаимосвязь между структурами физических вакуумов в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$. То есть, положим, что существуют такие МСО φ_i и φ_b , что

$$|\Phi_0^c\rangle = \hat{a}_i |\Phi_0\rangle \quad (\text{V.453})$$

и

$$|\Phi_0^a\rangle = \hat{a}_b^+ |\Phi_0\rangle. \quad (\text{V.454})$$

Возвращаясь к предположению о возможности сбалансированного выбора общего базиса МО в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, обратимся к его мотивации, связанной с составом этого базиса и описанной выше параметризацией этих МО в выражениях \hat{H}_0 , при которой каждой МО общего базиса сопоставляются три амплитуды. Эту параметризацию мы устанавливаем по собственному выбору, адекватность которого верифицируется уровнем точности полученных решений, то есть, оценок характеристик переходов. Но выбор указанной параметризации осуществляется при сопоставлении собственных векторов и собственных значений одноэлектронного гамильтониана *МКССП* в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$. Будем полагать, что при сопоставлении этих результатов в трёх пространствах мы обнаружим кластерное сходство спектров в той их части, которая соответствует валентным МО. При выполнении этого предположения можно считать приемлемой для построения метода введённую схему параметризации общего базиса МО, в которой это сходство будет «назначено» нами. А из этого сходства ниже будет сделан вывод о взаимосвязи эффектов квазивырождения в спектрах операторов \hat{H}_0 (V.444),

(V.448) и (V.451) в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, сконструированных в общем базисе МО.

Отметим, что все сформулированные выше предположения относятся к тем интервалам значений параметров ядерной геометрии, в которых мы моделируем функциональную зависимость характеристик переходов от этих параметров.

Происхождение и взаимосвязь эффектов квазивырождения в трёх пространствах

Эффекты квазивырождения в спектрах операторов \hat{H}_0 (V.444), (V.448) и (V.451) в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, возникают, когда подсистемы алгебраически низших амплитуд $\{\varepsilon_s\}$, $\{\varepsilon_s^c\}$ и $\{\varepsilon_s^a\}$ в выражениях этих операторов сгруппированы так, как это изображено на Рис.V.1. Этот рисунок иллюстрирует наличие в спектрах трёх операторов \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(1)$ кластера, состоящего из D квазивырожденных уровней, расположенного над системой K низших уровней.

Определим явно критерии выделения данного кластера в указанных спектрах \hat{H}_0 . Прежде всего, расстояния между уровнями \hat{H}_0 в кластере заметно меньше, чем расстояние от верхнего края данного кластера до следующего уровня вверх по энергии и чем расстояние от нижнего уровня кластера до ближайшего уровня из системы нижележащих K состояний.

Но при какой величине расстояний между уровнями \hat{H}_0 в пространстве $\mathcal{H}(1)$ можно говорить о квазивырождении уровней \hat{H}_0 в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$? Рассмотрим этот вопрос в пространстве $\mathcal{H}(N)$. В двух других пространствах высказанные ниже соображения могут быть воспроизведены.

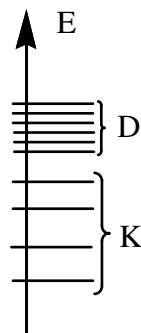


Рис. V.1. Структура системы низших уровней энергии гамильтонианов \hat{H}_0 (V.444), (V.448) и (V.451) в $\mathcal{H}(1)$.

Энергии ДС в трёх рассматриваемых пространствах в нулевом приближении равны суммам собственных значений \hat{H}_0 занятых в них МСО. Стало быть, прежде всего, выбирая \hat{H}_0 как нулевое приближение, мы полагаем, что для каждого ДС Φ_J выполнено неравенство

$$\left| \langle \Phi_J | H | \Phi_J \rangle - \sum_i \varepsilon_{J_i} \right| \ll \left| \sum_i \varepsilon_{J_i} \right|, \quad (\text{V.455})$$

где суммирование проведено по МСО, занятым в Φ_J . Но нас интересуют не полные энергии состояний молекулы, а энергии переходов между её состояниями, или структура определённой части спектров состояний исходной системы, её катиона и аниона.

Формулируя задачу моделирования структуры выделенных нами подсистем этих спектров на языке *ТВ*, отметим, что при построении аппарата *ТВНУ* предполагается, что сдвиг этого уровня энергии при переходе от \hat{H}_0 к \hat{H} заметно меньше, чем его расстояние до ближайшего соседнего уровня в спектре \hat{H}_0 . Если это не так, мы говорим о квазивырождении применительно опять-таки к аппарату *ТВНУ*. То есть, именно нарушение этого условия заставляет нас отказаться от использования выражений для поправок к энергии и волновой функции, фигурирующих в *ТВНУ*.

Сформулируем этот тезис математически. Оценивая сдвиги уровней энергии внутри какого-то кластера уровней \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(N)$ при переходе от \hat{H}_0 к \hat{H} , мы скажем, что эффекты квазивырождения имеют место в этом кластере и должны получить отражение путём перехода от аппарата *ТВНУ* к аппарату *ТВ* для системы квазивырожденных уровней в том случае, если при диагонализации оператора $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$ в пространстве, растягиваемом ДС, которым соответствуют собственные значения \hat{H}_0 в рассматриваемом кластере уровней, мы установим, что собственные значения оператора \hat{V} в этом подпространстве сравнимы по модулю с разностями соседних собственных значений \hat{H}_0 в рассматриваемом кластере.

Определим теперь характер разбиения спектра \hat{H}_0 в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ в систему кластеров квазивырожденных уровней, продуцируемую структурой спектра операторов \hat{H}_0 (V.444), (V.448) и (V.451) в $\mathcal{H}(1)$, изображённую на Рис. V.1. Дадим описание структуры одного из них: кластера низших по энергии состояний, в который входит энергия основного состояния в своём гильбертовом пространстве.

В пространствах $\mathcal{H}(N)$ и $\mathcal{H}(N-1)$ квазивырождение низшего уровня \hat{H}_0 имеет место (здесь мы пользуемся сформулированным выше предположением о совпадении кластерных структур спектров операторов \hat{H}_0 (V.444) и (V.448)), если выполнены неравенства

$$2 \times D > N - 2 \times K > 0. \quad (\text{V.456})$$

А в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$ низший уровень \hat{H}_0 квазивырожден (при условии совпадения кластерных структур спектров операторов \hat{H}_0 (V.455) и (V.451), если выполнены неравенства

$$2 \times D > N + 1 - 2 \times K > 0. \quad (\text{V.457})$$

Будем далее считать, что все эти неравенства выполнены для рассматриваемой молекулярной системы, её катиона и аниона.

Кластер квазивырожденных уровней \hat{H}_0 образуют состояния, которым соответствуют ДС, в которых низшие K МО дважды заняты, а оставшиеся $N - 2 \times K$ позиции в каждом из этих детерминантов занимают МСО, образованные из МО, входящих в кластер D квазивырожденных уровней H_0 в $\mathcal{H}(1)$ (см. Рис. V.1).

Формирование модельных подпространств.

Адекватность выбора модельных подпространств в $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ составляет одно из необходимых условий для метода с описанными выше свойствами. Рассмотрим критерии этого выбора сначала при фиксированном наборе значений параметров ядерной геометрии молекулы. В соответствии с логикой аппарата *ТВММП*, модельное подпространство в каждом из трёх указанных пространств определяется как линейная оболочка системы ДС, которым соответствуют собственные значения \hat{H}_0 , входящие в рассмотренный выше кластер.

Если речь идёт о построении схемы расчёта при фиксированном наборе значений параметров ядерной геометрии, сформулированной рекомендации достаточно для адекватного выбора базиса модельного пространства. При выборе базиса модельного пространства неизменного состава в каком-то интервале значений этих параметров, необходимо будет ввести дополнительные соображения и рекомендации, которые представлены ниже.

Для структурирования системы базисных функций \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ удобно ввести следующую классификацию МО, являющихся собственными функциями \hat{H}_0 в $\mathcal{H}(1)$. МО, занятые во всех ДС, включённых в модельные подпространства, будем называть *остовными*, МО, занятые в какой-то собственной подсистеме этих ДС будем на-

зывать *валентными*, а МО, не занятые ни в одном из них, – *внешними*, или *виртуальными*. МСО, полученную из какой-то из названных МО её умножением на спиновую функцию, будем именовать так же, как входящую в неё МО.

Аппарат метода построен с использованием приёма приведения квазивырождения в модельных пространствах к точному вырождению приёмом сдвига уровней. В соответствии с этим приёмом мы перейдём от исходного разбиения гамильтониана \hat{H}

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (\text{V.458})$$

к разбиению

$$\hat{H} = \hat{H}'_0 + \hat{V}', \quad (\text{V.459})$$

где

$$\hat{H}'_0 = \hat{H}_0 + \hat{V}_s^t, \quad \hat{V}' = \hat{V} - \hat{V}_s^t, \quad (\text{V.460})$$

$$\hat{V}_s^t = \hat{V}_s^{in} + \hat{V}_s^c + \hat{V}_s^a, \quad (\text{V.461})$$

$$\hat{V}_s^{in} = \sum_{j=0}^{d^{in}-1} |\Phi_j\rangle (E_{p_{in}} - E_j^{in(0)}) \langle \Phi_j|, \quad (\text{V.462})$$

$$\hat{V}_s^c = \sum_{j=1}^d |\Phi_j^c\rangle (E_{p_c} - E_j^{c(0)}) \langle \Phi_j^c|, \quad (\text{V.463})$$

$$\hat{V}_s^a = \sum_{j=1}^{d^a} |\Phi_j^a\rangle (E_{p_a} - E_j^{a(0)}) \langle \Phi_j^a|. \quad (\text{V.464})$$

Оператор \hat{V}_s^t в (V.461) – общий оператор сдвига уровней для любого из трёх \hat{H}_0 ; операторы \hat{V}_s^{in} , \hat{V}_s^c и \hat{V}_s^a там же – операторы сдвига уровней в подпространствах $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$ размерностей d^{in} , d^c и d^a ; $E_j^{in(0)}$, $E_j^{c(0)}$ и $E_j^{a(0)}$ – собственные значения операторов \hat{H}_0 в соответствующих подпространствах; $|\Phi_j\rangle$, $|\Phi_j^c\rangle$ и $|\Phi_j^a\rangle$ – соответствующие им собственные векторы; $E_{p_{in}}$, E_{p_c} и E_{p_a} – собственные значения операторов \hat{H}'_0 в подпространствах $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$.

Построим новые базисные системы в подпространствах $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$ как ВФ нулевого порядка ТВММП, диагонализуя в каждом из этих подпространств оператор \hat{V}_s^t . В подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$ мы получим при этом базис

$$\Gamma_{\text{mod}}(N) = \left\{ |0\rangle^{(0)} \cup \left\{ |i\rangle^{(0)} \right\}_1^{d^{in}-1} \right\}, \quad (\text{V.465})$$

где обозначение $|0\rangle^{(0)}$ введено для собственного вектора, которому соответствует алгебраически низшее собственное значение в данной задаче, ибо мы выбрали в качестве исходного состояния основное состояние исходной системы. В подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ получим базис

$$\Gamma_{\text{mod}}(N-1) = \left\{ \left| \Lambda_j^c \right\rangle_1^{(0)} \right\}^{d^c}, \quad (\text{V.466})$$

а в подпространстве $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$ – базис

$$\Gamma_{\text{mod}}(N+1) = \left\{ \left| K_j^a \right\rangle_1^{(0)} \right\}^{d^a}. \quad (\text{V.467})$$

Выполненное преобразование операторов и базисных векторов в модельных подпространствах позволит нам сформировать базисы специальной структуры в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ со следующими целями. В пространстве $\mathcal{H}(N)$ будут созданы средства для построения ВИС в низших порядках *ТВММП*, а в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ на этой основе будет сформирована система операторов $\{\hat{S}_\mu\}$, входящая в структуру исходного рабочего выражения пропагатора (V.88) в супероператорном формализме. Таким образом будут сформированы основные инструменты построения аппроксимаций полюсов ЭП. Кроме того, использование базисов выбранной структуры в модельных подпространствах упростит вид диагональных и внедиагональных блоков в матрице, входящей в состав выражения ЭП во всех рассмотренных порядках *ТВММП*.

Новые базисные наборы в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$

Будем формировать базисные системы в трёх гильбертовых пространствах, используя базисные системы (V.465), (V.466) и (V.467) в них как исходные. Совершим первое преобразование базисных систем, заменив в этих базисных системах ДС $|\Phi_0\rangle$ на неортogonalный ему вектор $|0\rangle$, аппроксимирующий ВИС. Новые базисные наборы в $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ будут иметь следующий состав:

$$\Gamma_1(N) = \left\{ |0\rangle \cup \left\{ \hat{q}_j^\dagger |0\rangle \right\} \right\}, \quad \Gamma_1(N-1) = \left\{ \hat{\alpha}_j |0\rangle \right\}, \quad \Gamma_1(N+1) = \left\{ \hat{\beta}_j^\dagger |0\rangle \right\}. \quad (\text{V.468})$$

Но эти базисные системы ориентированы на аппроксимацию полюсов ЭП в формализме ТВНУ, и потому мы изменим их с тем, чтобы обеспечить разбиение выражения ЭП по порядкам *ТВММП*. В этом поиске мы будем развивать подход, использованный выше для аппроксимации полюсов и вычетов ПП.

Начнём с разбиения систем операторов $\{\hat{q}_i^\dagger\}, \{\hat{\alpha}_\mu\}$ и $\{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}$ на подсистемы ”внутренних” и ”внешних” возбуждений: первые переводят $|\Phi_0\rangle$ в базисные векторы $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$; вторые переводят его в базисные векторы ортогональных дополнений (обозначим подпространства этих дополнений в $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ как $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$, $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N+1)$, соответственно). Введём обозначения $\{\hat{q}_\nu^{\perp\dagger}\}$, $\{\hat{\alpha}_\mu^\perp\}$ и $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$ для операторов внешних возбуждений.

Заменим подсистему операторов ”внутренних” возбуждений в системах $\{\hat{q}_i^\dagger\}$, $\{\hat{\alpha}_k\}$ и $\{\hat{\beta}_j^\dagger\}$ на систему операторов переноса, сформированную на основе систем базисных векторов (V.465), (V.466) и (V.467), соответственно. В пространстве $\mathcal{H}(N)$ эти операторы переноса имеют вид

$$\hat{R}_i^\dagger = |i\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0|, \quad (\text{V.469})$$

в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$ –

$$\hat{R}_j^c = |\Lambda_j^c\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0|, \quad (\text{V.470})$$

а в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$ –

$$\hat{R}_j^{a\dagger} = |K_j^a\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0|. \quad (\text{V.471})$$

Покажем теперь, что для модельных подпространств описанной ниже структуры наборы

$$\Gamma(N) = \{|0\rangle \cup \{\hat{R}_j^\dagger|0\rangle\} \cup \{\hat{q}_i^{\perp\dagger}|0\rangle\}, \quad (\text{V.472})$$

$$\Gamma(N-1) = \{\{\hat{R}_j^c|0\rangle\} \cup \{\hat{\alpha}_\mu^\perp|0\rangle\}, \quad (\text{V.473})$$

$$\Gamma(N+1) = \{\{\hat{R}_j^{a\dagger}|0\rangle\} \cup \{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}|0\rangle\} \} \quad (\text{V.474})$$

являются базисными в пространствах $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно.

В задачах V.64 и V.65 подраздела V.5.1. сформулировано достаточное условие для того, чтобы набор $\Gamma(N)$ (V.472) был базисным в пространстве $\mathcal{H}(N)$. Покажем на примере системы $\Gamma(N-1)$ (V.473), что выполнения аналогичного требования достаточно, чтобы она была базисной в пространстве катионных состояний.

Система $\Gamma(N-1)$ (V.473) содержит столько же векторов, сколько и базисная система $\Gamma_1(N-1)$ (V.468). Поэтому нам достаточно доказать лишь её линейную независимость. В этой системе векторы $\{\hat{R}_j^c | 0\rangle\}$ образуют базис подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$. Тогда $\Gamma(N-1)$ (V.473) представляет собой базисный набор в $\mathcal{H}(N-1)$, если векторы $\{\hat{\alpha}_\mu^\perp | 0\rangle\}$ образуют базис подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1)$. Мощность подсистемы векторов $\{\hat{\alpha}_\mu^\perp | 0\rangle\}$ равна размерности подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1)$.

V.124. Векторы $\{\alpha_\mu^\perp | 0\rangle\}$ линейно независимы.

Учитывая это, сформулированное выше условие можно записать следующим образом:

$$\forall \mu: \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0\rangle \text{ либо принадлежит } \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1), \text{ либо равен нулю.} \quad (\text{V.475})$$

Достаточным условием истинности (V.475) является истинность следующих двух высказываний:

$$\forall \mu, i: \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_i\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1) \vee \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_i\rangle = 0, \text{ где } | \Phi_i\rangle = \hat{q}_{v_i}^\dagger | \Phi_0\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}(N), \quad (\text{V.476})$$

$$\forall \mu, j: \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_v\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1) \vee \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_v\rangle = 0, \text{ где } | \Phi_v\rangle = \hat{q}_v^{\perp\dagger} | \Phi_0\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N). \quad (\text{V.477})$$

Допустим, высказывание (V.476) ложно, то есть:

$$\exists \mu, i, k: \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_i\rangle = \hat{\alpha}_k | \Phi_0\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1), \text{ где } | \Phi_i\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}(N). \quad (\text{V.478})$$

Из (V.478) следует следующая цепочка равенств

$$\hat{q}_{v_i} \hat{\alpha}_\mu^\perp \hat{q}_{v_i}^\dagger | \Phi_0\rangle = \hat{\alpha}_\mu^\perp | \Phi_0\rangle = \hat{q}_{v_i} \hat{\alpha}_k | \Phi_0\rangle = \{ \hat{q}_{v_i}^\bullet \hat{\alpha}_k^\bullet \} | \Phi_0\rangle. \quad (\text{V.479})$$

В правой части (V.479) единственное ненулевое слагаемое продуцируется свёрткой, в которой все операторы уничтожения квазичастиц из \hat{q}_{v_i} свёрнуты с операторами рождения квазичастиц из $\hat{\alpha}_k$. И равенство (V.479) означает, что подсистема операторов рождения квазичастиц в составе $\hat{\alpha}_k$ представляет собой оператор $\hat{\alpha}_\mu^\perp$.

Чтобы так не произошло, потребуем, чтобы при удалении из любого $\hat{\alpha}_k$, входящего в подсистему "внутренних" возбуждений $\{\hat{\alpha}_k\}$, такого набора операторов рождения квазичастиц, произведение которых представляет собой какой-либо из операторов $\hat{q}_{v_i}^\dagger$, получался элемент той же подсистемы $\{\hat{\alpha}_k\}$.

Рассмотрим аналогично высказывание (V.477). Допустим, что оно ложно, то есть:

$$\exists \mu, j, l : \hat{\alpha}_\mu^\perp |\Phi_\nu\rangle = \hat{\alpha}_l |\Phi_0\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1), \text{ где } |\Phi_\nu\rangle \in \mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N). \quad (\text{V.480})$$

Из (V.480) следует цепочка равенств

$$\hat{q}_\nu^\perp \hat{\alpha}_\mu^\perp \hat{q}_\nu^{\dagger\perp} |\Phi_0\rangle = \hat{\alpha}_\mu^\perp |\Phi_0\rangle = \hat{q}_\nu^\perp \hat{\alpha}_k |\Phi_0\rangle = \{ \hat{q}_\nu^{\perp\bullet} \hat{\alpha}_k^\bullet \} |\Phi_0\rangle. \quad (\text{V.481})$$

В правой части (V.481) единственное ненулевое слагаемое продуцируется свёрткой, в которой все операторы уничтожения квазичастиц из \hat{q}_ν^\perp свёрнуты с операторами рождения квазичастиц из $\hat{\alpha}_k$. И равенство (V.481) означает, что подсистема операторов рождения квазичастиц в составе $\hat{\alpha}_k$ представляет собой оператор $\hat{\alpha}_\mu^\perp$.

Чтобы так не произошло, снова потребуем, чтобы при удалении из любого $\hat{\alpha}_k$, входящего в подсистему "внутренних" возбуждений $\{ \hat{\alpha}_k \}$, такого набора операторов рождения квазичастиц, произведение которых представляет собой какой-либо из операторов $\hat{q}_{\nu_i}^\dagger$, получался элемент той же подсистемы $\{ \hat{\alpha}_k \}$.

Подводя итог, сформулируем достаточное условие для истинности конъюнкции высказываний (V.476) и (V.477). Это условие имеет вид требования, которому должна удовлетворять структура подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$:

Каждому оператору $\hat{\alpha}_k$ из подсистемы внутренних операторов $\{ \hat{\alpha}_k \}$ в этой подсистеме соответствует набор операторов, получаемых исключением из совокупности операторов рождения квазичастиц, входящих в структуру $\hat{\alpha}_k$, любого множества операторов рождения квазичастиц, в котором число операторов рождения дырок равно числу операторов рождения частиц.

Аналогичным образом, достаточное условие для того, чтобы набор $\Gamma(N+1)$ (V.474) был базисным в пространстве анионных состояний, может быть сформулировано так:

Каждому оператору $\hat{\beta}_k^\dagger$ из подсистемы внутренних операторов $\{ \hat{\beta}_k^\dagger \}$ в этой подсистеме соответствует набор операторов, получаемых исключением из совокупности операторов рождения квазичастиц, входящих в структуру $\hat{\beta}_k^\dagger$, любого множества операторов рождения квазичастиц, в котором число операторов рождения дырок равно числу операторов рождения частиц.

Повторим, что в формулировках требований к составам подсистем «внутренних возбуждений» $\{\hat{\alpha}_j\}$ и $\{\hat{\beta}_k^\dagger\}$ используется номенклатура квазичастиц по отношению к вектору физического вакуума $|\Phi_0\rangle$.

При удовлетворении этих требований системы (V.473) и (V.474) представляют собой базисы в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, и на их основе можно сформировать систему операторов $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$ (заменяем здесь и ниже обозначение $\{\hat{S}_\mu\}$ на $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$), входящую в исходное рабочее выражение пропагатора (V.88) в супероператорном формализме. Эта система имеет следующую структуру

$$\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\} = \left\{ \left\{ \hat{R}_j^{c\dagger} \right\} \cup \left\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right\} \cup \left\{ \hat{R}_j^{a\dagger} \right\} \cup \left\{ \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \right\} \right\}. \quad (\text{V.482})$$

Но для того, чтобы на основе выбранного способа разбиения трёх гильбертовых пространств на их модельные подпространства и соответствующие ортогональные дополнения можно было строить аппроксимации выражения ЭП в рамках какого-то порядка *ТВММП*, должно быть выполнено ещё одно условие: матрица \mathbf{W} , входящая в состав выражения ЭП, должна иметь блочно-диагональный вид в нулевом порядке *ТВММП*. Для выполнения этого условия придётся наложить дополнительные ограничения на структуры модельных подпространств трёх гильбертовых пространств. Эти ограничения сформулированы ниже. Специфика этих ограничений состоит в том, что они устанавливают связь структур подпространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$ со структурой подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$:

V.125. В состав подсистем операторов «внутренних возбуждений» $\{\hat{\alpha}_k\}$ и $\{\hat{\beta}_j^\dagger\}$, определяющих структуры подпространств $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$ и $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$, соответственно, не должны входить подсистемы операторов, произведения которых суть операторы «внешних» возбуждений $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$ в пространстве $\mathcal{H}(N)$ и, следовательно, в состав каждого из операторов «внешних» возбуждений $\{\hat{\alpha}_\nu^\perp\}$ и $\{\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\}$ в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, должна входить хотя бы одна подсистема операторов, произведение которых представляет собой какой-то элемент системы $\{\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}\}$.

Представленные выводы составляют основу метода построения аппроксимаций выражения и полюсов ЭП в низших порядках *ТВММП*, который описан ниже. При детализации схем этих аппроксимаций выбран способ разбиения трёх гильбертовых про-

странств, при котором, во-первых, выполнены все сформулированные выше требования и, во-вторых, наиболее наглядную форму приобретает внутренняя классификация подсистем операторов ”внешних” возбуждений.

А именно, модельные подпространства во всех трёх гильбертовых пространствах выбираются *полными*. Базисные системы *полных* модельных подпространств состоят из ДС, в которых все основные МО заняты двукратно, а позиции, оставшиеся в этих ДС вакантными, заняты всеми возможными способами спин-орбиталями, построенными на основе МО, входящих в кластер квазивырожденных уровней операторов \hat{H}_0 (V.444), (V.448) и (V.451) в $\mathcal{H}(1)$. (см. Рис.V.1).

Подчеркнём, что выбор полных модельных подпространств, при дальнейшем изложении схем аппроксимации, выбран с целью наиболее наглядного описания. Не всегда такой выбор обеспечивает оптимизацию расчётной схемы.

Перед тем, как приступить к развёрнутому представлению схемы и приёмов аппроксимации выражения и полюсов ЭП, сформулируем *методику взаимного согласования уровней точности аппроксимации двух компонентов выражения ЭП: ВИС и системы операторов возбуждения* $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$ (V.482). В соответствии с логикой построения аппроксимации выражения ЭП в формализме *ТВММП*, мы строим сначала ВИС в заданном порядке *ТВММП* и затем на его основе, опять-таки, в рамках заданного порядка *ТВММП*, – бинарные произведения и матричные элементы супероператора гамильтониана, входящие в состав вектора-строки, вектора-столбца и матрицы, входящих в состав выражения ЭП (V.88). Эти построения позволят нам редуцировать систему операторов $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$ к какой-то её подсистеме, которая будет представлена в выражении ЭП в данном приближении, если будет установлена корреляция по порядкам *ТВММП* между аппроксимацией ВИС и стратификацией системы операторов $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$, связанной с их структурой. Такая корреляция установлена в нашем подходе. На её основе выполнено согласование способов аппроксимации компонент ЭП.

V.7.3.3. Полюса и вычеты ЭП в нулевом порядке *ТВММП*

Схема построения ВИС в нулевом и в рамках первого порядка *ТВММП* представлена в разделе V.5.

Рассмотрим структуру выражения ЭП в нулевом порядке *ТВММП* и системы решений соответствующей ПСЗ. Полученные здесь результаты важны в нескольких аспектах.

Структура матрицы \mathbf{W} в нулевом порядке *ТВММП* определяет применимость для построения аппроксимаций выражения и полюсов ЭП выбранного выше способа разбиений, во-первых, гамильтониана системы на гамильтониан нулевого приближения и оператор возмущения и, во-вторых, трёх гильбертовых пространств на модельные подпространства и их ортогональные дополнения. Дальнейшие построения выполнимы при том условии, что матрица \mathbf{W} в нулевом порядке *ТВММП* имеет блочно-диагональный вид.

Схема подхода представлена в предположении о полноте модельных подпространств, смысл введения которого был объяснён выше. Отметим, что при такой их структуре в состав каждого из операторов $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ и $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ входит как минимум 1 оператор рождения *невалентной квазичастицы*. В операторе $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ речь идёт об операторе уничтожения основной МСО, а в операторе $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ – об операторе рождения виртуальной МСО.

Подставив в формулу (V.88) для ЭП систему операторов возбуждения (V.482), получим рабочую формулу для ЭП:

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{A} ; \hat{B}(t) \rangle\rangle_E &= (\hat{A}^\dagger | \bar{R}^{c\dagger}, \bar{\alpha}^{\perp\dagger}, \bar{R}^{a\dagger}, \bar{\beta}^{\perp\dagger}) \cdot \left((\bar{R}^{c\dagger}, \bar{\alpha}^{\perp\dagger}, \bar{R}^{a\dagger}, \bar{\beta}^{\perp\dagger})^T | (E \cdot \hat{I}^s - \hat{H}^s) | (\bar{R}^{c\dagger}, \bar{\alpha}^{\perp\dagger}, \bar{R}^{a\dagger}, \bar{\beta}^{\perp\dagger}) \right)^{-1} \cdot \begin{pmatrix} (\bar{R}^{c\dagger T} | \hat{B}) \\ (\bar{\alpha}^{\perp\dagger T} | \hat{B}) \\ (\bar{R}^{a\dagger T} | \hat{B}) \\ (\bar{\beta}^{\perp\dagger T} | \hat{B}) \end{pmatrix} \equiv \\ &\equiv \bar{\mathbf{A}}^T \cdot (E \cdot \mathbf{G} - \mathbf{H}^s)^{-1} \cdot \bar{\mathbf{B}} \equiv \bar{\mathbf{A}}^T \cdot \mathbf{W}^{-1} \cdot \bar{\mathbf{B}} \end{aligned} \quad (\text{V.483})$$

Все операторы приведены к нормально-упорядоченной форме, что позволяет пользоваться теоремой Вика при расписывании выражений матричных элементов. Для того, чтобы использовать диаграммную технику, надо будет выполнить дополнительные преобразования, чтобы получить из исходных выражений выражения матричных элементов операторов, не изменяющих число частиц в системе.

Напомним, что в качестве операторов \hat{A} и \hat{B} выбраны полевые операторы уничтожения и рождения, соответственно:

$$\hat{A} = \hat{\psi}(\xi) = \sum_r \langle \xi | \lambda_r \rangle \hat{a}_r, \quad (\text{V.484})$$

$$\hat{B} = \hat{\psi}^\dagger(\xi) = \sum_r \langle \lambda_r | \xi \rangle \hat{a}_r^\dagger. \quad (\text{V.485})$$

Для интерпретации результатов введём расшифровку нижнего индекса μ у операторов $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ и $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$.

Для оператора $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ определим μ как систему трёх пар натуральных чисел:

$$\mu \equiv \left\{ \left(k_h^c, k_p^c \right), \left(s_h^c, s_p^c \right), \left(v_a^c, v_b^c \right) \right\}. \quad (\text{V.486})$$

k_h^c и k_p^c в (4.482) – количества операторов рождения невалентных квазичастиц, остовных и виртуальных МСО, соответственно, в составе $\hat{\alpha}_\mu^\perp$; s_h^c и s_p^c – числа, указывающие составы наборов операторов рождения этих квазичастиц: они могут быть номерами, под которыми эти составы фигурируют в заведённых для них списках; числа v_a^c и v_b^c играют ту же роль для входящих в состав $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ операторов рождения валентных (активных) дырок и частиц, соответственно, какую числа s_h^c и s_p^c играют для невалентных МСО.

Для оператора $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ нижний индекс μ имеет такую же структуру:

$$\mu \equiv \left\{ \left(k_h^a, k_p^a \right), \left(s_h^a, s_p^a \right), \left(v_a^a, v_b^a \right) \right\}. \quad (\text{V.487})$$

Числа, входящие в состав этого индекса, имеют тот же смысл, что и соответствующие числа, входящие в состав индекса μ для оператора $\hat{\alpha}_\mu^\perp$.

В нулевом порядке *ТВММП* мы заменяем в (V.483) во всех бинарных произведениях и матричных элементах супероператора гамильтониана вектор $|0\rangle$ на $|0\rangle^{(0)}$, супероператор \hat{H}^S – на $(\hat{H}_0^S)^S$, матрицы \mathbf{G} , \mathbf{H}^S и \mathbf{W} – на $\mathbf{G}^{(0)}$, $(\mathbf{H}_0^S)^S$ и $\mathbf{W}^{(0)}$, соответственно, вектор-строку $\vec{\mathbf{A}}^T$ – на $\vec{\mathbf{A}}^{(0)T}$ и вектор-столбец $\vec{\mathbf{B}}$ – на $\vec{\mathbf{B}}^{(0)}$.

Рассмотрим теперь структуру вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^{(0)T}$, вектора-столбца $\vec{\mathbf{B}}^{(0)}$ и матрицы $\mathbf{W}^{(0)}$.

Структура вектора - строки и вектора - столбца в выражении ЭП в нулевом порядке *ТВММП*

V.126. Компоненты вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^T$, связанные с операторами переноса (V.470) и (V.471), в нулевом порядке *ТВММП* имеют следующий вид:

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\psi}(\xi), | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \hat{\psi}(\xi) | 0 \rangle^{(0)}, \quad (\text{V.488})$$

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\psi}(\xi), | K_j^a \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\psi}(\xi) | K_j^a \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.489})$$

Рассмотрим в этой строке компоненты вида

$$\begin{aligned} (\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} &= {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{\psi}(\xi) | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= \sum_r \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{a}_r^* \} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.490})$$

Учитывая структуру (V.484) оператора $\hat{\psi}(\xi)$ и то, что оператор $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, представляющий собой произведение операторов уничтожения квазичастиц, содержит оператор уничтожения хотя бы одной невалентной квазичастицы: рождения основной МСО или уничтожения виртуальной МСО, – бинарное произведение (V.490) отлично от нуля лишь для таких операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, которые содержат только один оператор уничтожения невалентной квазичастицы, которой соответствует вектор состояния $|\lambda_h\rangle$.

V.127. Для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, то есть операторов, индекс μ (V.486) которых имеет $k_h^c = 1$ и $k_p^c = 0$, выражение (V.490) имеет вид

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right.\right)^{(0)} = \langle \xi | \lambda_h \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{a}_h^\bullet \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.491})$$

V.128. Бинарное произведение $(\hat{A}^\dagger \left| \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \right.\right)^{(0)}$ может быть записано как

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \beta_\gamma^{\perp\dagger} \right.\right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\psi}(\xi), \beta_\gamma^{\perp\dagger} \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\psi}(\xi) \beta_\gamma^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.492})$$

Используя аргументацию, аналогичную приведенной выше для бинарного произведения $(\hat{A}^\dagger \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right.\right)^{(0)}$, получим, что выражение (V.492) отлично от нуля только для операторов $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$, которые содержат лишь один оператор рождения невалентной квазичастицы, а именно оператор рождения виртуальной МСО λ_p . Для таких $\beta_\gamma^{\perp\dagger}$, у которых в индексе μ (V.487) имеем $k_h^a = 0$ и $k_p^a = 1$, выражение (V.492) приобретает вид

$$\left(\hat{A}^\dagger \left| \beta_\gamma^{\perp\dagger} \right.\right)^{(0)} = \langle \xi | \lambda_p \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{a}_p^\bullet \beta_\gamma^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.493})$$

Аналогичную структуру имеет вектор-столбец $\bar{\mathbf{B}}^{(0)}$.

Структура элементов матрицы $\mathbf{G}^{(0)}$.

Бинарные произведения вида $(\hat{R}_i^{c\dagger} \left| \hat{R}_j^{c\dagger} \right.\right)^{(0)}$ образуют единичную матрицу:

$$\left(\hat{R}_i^{c\dagger} \left| \hat{R}_j^{c\dagger} \right.\right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \left[\left| \Lambda_j^c \right\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 |, | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = \delta_{ji}. \quad (\text{V.494})$$

Аналогичный результат получаем для бинарных произведений вида $(\hat{R}_i^{a\dagger} \left| \hat{R}_j^{a\dagger} \right.\right)^{(0)}$:

$$\left(\hat{R}_i^{a\dagger} \left| \hat{R}_j^{a\dagger} \right.\right)^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \left[| 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle K_i^a |, | K_j^a \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle K_i^a | K_j^a \rangle^{(0)} = \delta_{ij}. \quad (\text{V.495})$$

Бинарные произведения вида $(\hat{R}_i^{c\dagger} \left| \hat{R}_j^{a\dagger} \right.\right)^{(0)}$ равны нулю из-за ортогональности векторов состояния, соответствующих разным числам частиц в системе.

Все бинарные произведения между операторами переноса $\hat{R}_i^{c\dagger}$ и $\hat{R}_j^{a\dagger}$, с одной стороны, и операторами $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ – с другой также равны нулю из-за того, что первые действуют внутри модельных пространств, а вторые переводят векторы из модельных пространств в ортогональные дополнения.

Бинарные произведения между операторами $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ имеют вид

$$(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^\perp, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.496})$$

Операторы $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ рожают квазичастицы, поэтому свёрток между ними нет. Ввиду того, что эти операторы содержат нечётное число операторов рождения квазичастиц, их антикоммутатор равен нулю. Поэтому все бинарные произведения вида (V.496) равны нулю.

Распишем бинарные произведения вида $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)}$:

$$(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^\perp, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \hat{\alpha}_\mu^\perp \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.497})$$

Бинарное произведение (V.497) отлично от нуля только для таких пар операторов $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$, у компонентов которых соответственно одинаковые значения имеют первые две пары чисел, входящих в индекс μ (V.486).

Аналогичный результат получаем для бинарных произведений $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)}$:

$$(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^\perp, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\delta^\perp \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\delta^\perp \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.498})$$

Как видим, матрица $\mathbf{G}^{(0)}$ блочно-диагональна.

Структура элементов матрицы $(\mathbf{H}_0)^S$.

Рассмотрим матричные элементы

$$(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.499})$$

Коммутатор $[\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\dagger}]$ можно переписать в следующем виде

$$[\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\dagger}] = \hat{H}'_0 | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | - | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \hat{H}'_0 = (E_{p_m} - E_{p_c}) | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c |. \quad (\text{V.500})$$

V.129. Подставив (V.500) в (V.499), получим

$$\begin{aligned} (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} &= (E_{p_m} - E_{p_c}) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \left[| \Lambda_j^c \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 |, | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= (E_{p_m} - E_{p_c}) \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = \delta_{ji} \cdot (E_{p_m} - E_{p_c}) \equiv \Delta E_{\text{mod}}^{in-c(0)} \cdot \delta_{ji}. \end{aligned} \quad (\text{V.501})$$

Аналогично:

$$(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} = \delta_{ij} \cdot (E_{p_a} - E_{p_m}) \equiv \delta_{ij} \cdot \Delta E_{\text{mod}}^{a-in(0)} \quad (\text{V.502})$$

V.130. Все матричные элементы супероператора гамильтониана в нулевом порядке *ТВММП* между операторами переноса $\hat{R}_i^{c\dagger}$ и $\hat{R}_j^{a\dagger}$, с одной стороны, и операторами $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ – с другой равны нулю.

V.131. Распишем выражение внедиагональных матричных элементов

$$(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} : \quad (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^\perp, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = E_{p_m} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0 \rangle^{(0)} - {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \hat{H}'_0 \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0 \rangle^{(0)} = 0 \quad (\text{V.503})$$

$$\text{Аналогично, } (\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} = 0.$$

Самую сложную структуру имеют матричные элементы диагональных блоков

$$(\vec{\alpha}^{\perp\dagger T} | \hat{H}^s | \vec{\alpha}^{\perp\dagger})^{(0)} \text{ и } (\vec{\beta}^{\perp\dagger T} | \hat{H}^s | \vec{\beta}^{\perp\dagger})^{(0)}.$$

V.132. Рассмотрим матричные элементы $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)}$.

$$(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^\perp, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} (E_{p_m} - \hat{H}'_0) \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0 \rangle^{(0)} = \quad (\text{V.504})$$

$$= {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} (E_{p_m} - \hat{H}_0) \hat{\alpha}_\mu^\perp | 0 \rangle^{(0)} = \quad (\text{V.505})$$

$$= E_{p_m} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \hat{\alpha}_\mu^\perp \} | 0 \rangle^{(0)} - {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \{ \hat{H}_0 \cdot \hat{\alpha}_\mu^\perp \} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.506})$$

Оба матричных элемента в (V.506) отличны от нуля только для пар операторов $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$, принадлежащих к одной и той же подсистеме этих операторов, имеющих одинаковый состав пар (k_n^c, k_p^c) и (s_n^c, s_p^c) внутри составного индекса μ (V.486).

Аналогичный результат получим и в диагональном блоке $(\vec{\beta}^{\perp\dagger T} | \hat{H}^s | \vec{\beta}^{\perp\dagger})^{(0)}$.

V.133. Распишем матричные элементы $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)}$.

$$(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^\perp, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^\perp (\hat{H}'_0 - E_{p_m}) \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = \quad (\text{V.507})$$

$$= {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^\perp (\hat{H}_0 - E_{p_m}) \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = \quad (\text{V.508})$$

$$= {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{H}_0 \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \} | 0 \rangle^{(0)} - E_{p_m} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.509})$$

Комментарий к формулам (V.504) – (V.506) следует повторить с заменой пары $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$ на пару $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})$ для формул (V.507) – (V.509) с замещением подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp (N-1)$ на подпространство $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp (N+1)$ и пар (k_h^c, k_p^c) и (s_h^c, s_p^c) внутри составного индекса μ (V.486) на пары (k_h^a, k_p^a) и (s_h^a, s_p^a) внутри составного индекса μ (V.487).

Отсюда видно, что матрица \mathbf{H}'_0 имеет блочно-диагональную структуру.

Таким образом, мы завершили описание структуры матрицы $\mathbf{W}^{(0)}$.

Полюса ЭП в нулевом порядке *ТВММП*.

Систему полюсов ЭП в нулевом порядке *ТВММП* образуют значения переменной E в матрице $\mathbf{W}^{(0)}$, которые обращают в ноль детерминант этой матрицы. Задача нахождения этих значений E связана с решением системы линейных уравнений

$$(\mathbf{H}'_0)^S \cdot \vec{\mathbf{U}}_\lambda^{(0)} = \omega_\lambda^{(0)} \cdot \mathbf{G}^{(0)} \cdot \vec{\mathbf{U}}_\lambda^{(0)}, \quad (\text{V.510})$$

где $\vec{\mathbf{U}}_\lambda^{(0)}$ – собственные векторы данной ПСЗ, представляющие собой набор коэффициентов перед операторами системы операторов возбуждения, идентифицирующий состояние катиона или аниона, энергия перехода из основного состояния исходной системы в которое равна $\omega_\lambda^{(0)}$.

Эта система уравнений разбивается на 4 независимые подсистемы уравнений. Первые две подсистемы уравнений решаются независимо в блоках для пар операторов $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{R}_j^{c\dagger})$, которые имеют диагональный вид, и в блоке для пар операторов $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$, который, в свою очередь, разбивается в систему диагональных блоков, каждый из которых характеризуется одной и той же первой четвёркой чисел в составе нижнего индекса операторов.

Величины E_λ , полученные при решении этих подсистем уравнений, представляют собой оценки (с противоположным знаком) энергий переходов из исходного состояния в состояние катиона, или оценки (с противоположным знаком) потенциалов однократной ионизации исходной системы в её основном состоянии.

Вторые две подсистемы уравнений решаются независимо в блоках для пар операторов $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$, которые имеют диагональный вид, и в блоке для пар операторов $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})$, который, в свою очередь, разбивается в систему диагональных блоков, каждый из которых характеризуется одной и той же первой четвёркой чисел в составе нижнего индекса операторов.

Величины E_λ , полученные при решении этих подсистем уравнений, представляют собой оценки энергий переходов из исходного состояния в состояния аниона, или средства к одному электрону (с противоположным знаком) у исходной системы в её основном состоянии.

Ввиду того, что диагональный блок $(\mathbf{H}'_0)^S$ для пар $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{R}_j^{c\dagger})$ представляет собой произведение единичной матрицы на $\Delta E_{\text{mod}}^{in-c(0)}$, в данной подсистеме системы уравнений (V.510) получаем один d^c -кратно вырожденный полюс $E = \Delta E_{\text{mod}}^{in-c(0)}$, соответствующий переходу системы из кластера низшего энергетического уровня исходной системы в кластер низшего энергетического уровня катиона.

Аналогичный результат мы получаем в блоке для пар операторов $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$.

V.134. Полюса, получающиеся при решении подсистемы уравнений (V.510) для пар $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$ в каждом из блоков указанной выше структуры, соответствуют решениям задачи метода *KB* для гамильтониана $\hat{H}'_0 - E_{p_c}$ в соответствующей подсистеме состояний катиона. Вариационная оценка здесь легитимна, ибо матричные элементы оператора \hat{H}'_0 между состояниями катиона, которым соответствуют операторы возбуждения разных блоков, равны нулю.

Таким образом, каждый полюс ЭП в подсистеме, соответствующей определённому значению пары (k_h^c, k_p^c) и (s_h^c, s_p^c) внутри составного индекса μ (V.486), соответствует энергии перехода с низшего вырожденного уровня исходной системы в одно из возбуждённых состояний катиона, ВФ которого состоит только из ДС, спин-орбитальный состав которых соответствует данному значению пар (k_h^c, k_p^c) , (s_h^c, s_p^c) и всем возможным значениям пары (v_a^c, v_b^c) внутри составного индекса μ (V.486).

Смыслы полюсов ЭП, соответствующих парам $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$, аналогичны смыслам полюсов, соответствующих парам $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{R}_j^{c\dagger})$. Смыслы полюсов ЭП, соответствующих парам $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})$, аналогичны смыслам полюсов, соответствующих парам $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$.

V.7.3.4. Полюса и вычеты ЭП в рамках первого порядка ТВММП.

Для построения указанной аппроксимации необходимо предварительно сформировать ВИС в рамках первого порядка ТВММП, для чего воспользуемся формулой (V.197) из подраздела V.5.1.2.

Отметим, что структура корреляционного оператора в первом порядке ТВММП (V.190) определяет состав операторов внешних возбуждений $\hat{q}_\nu^{\perp\dagger}$, по которым в (V.197) ведётся суммирование. Нижние индексы операторов $\hat{q}_\nu^{\perp\dagger}$, входящих в (V.197), должны удовлетворять следующим неравенствам: $0 \leq k_h \leq 2, 0 \leq k_p \leq 2, 1 \leq k_h + k_p \leq 4$.

Переупорядочим размещение операторов в векторе-строке $\vec{\mathfrak{Z}}$ системы операторов возбуждения (V.482) так, чтобы в начале строки были размещены векторы $\vec{R}^{c\dagger}$ и $\vec{R}^{a\dagger}$, а затем попарно – сегменты векторов $\vec{\alpha}^{\perp\dagger}$ и $\vec{\beta}^{\perp\dagger}$, компоненты соответствующих пар (k_h^c, k_p^c) и (k_h^a, k_p^a) которых связаны равенствами

$$k_h^c = k_p^a, k_p^c = k_h^a, \quad (\text{V.511})$$

причём при движении от начала строки $\vec{\mathfrak{Z}}$ к её концу сумма значений этих компонентов μ в указанных парах возрастает.

Вектор-строка и вектор-столбец в выражении ЭП.

V.135. Распишем выражение для компонентов $(\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки \vec{A}^T :

$$\begin{aligned} (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{R}_j^{c\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{R}_j^{c\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} = \\ &= (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} + {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \hat{\psi}(\xi) | 0 \rangle^{(1)} = (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} + {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \hat{\psi}(\xi) \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)}. \end{aligned} \quad (\text{V.512})$$

Здесь и ниже $\vec{q}^{\perp\dagger}$ – вектор-строка операторов рождения квазичастиц $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, а $\vec{\eta}^{(1)}$ – вектор – столбец коэффициентов разложения $\hat{X}^{(1)}$.

V.136. Для компонентов $(\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки \vec{A}^T получим

$$\begin{aligned} (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \hat{\psi}(\xi) | K_j^a \rangle^{(0)} = \\ &= (\hat{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} + \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \vec{q}^{\perp T} \hat{\psi}(\xi) | K_j^a \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.513})$$

V.137. Распишем выражения компонентов $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки \vec{A}^T :

$$\begin{aligned}
(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + \\
+ \bar{\eta}^{\dagger(1)(0)} \cdot \langle 0 | \vec{q}^{\perp T} [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \bar{\eta}^{(1)} = \quad (V.514)
\end{aligned}$$

$$= (\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \bar{\eta}^{(1)}. \quad (V.515)$$

Прокомментируем последний переход. Второе слагаемое в (V.514) равно нулю, потому что в произведении операторов $\hat{q}_\nu^{\perp\dagger} [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+$ после применения теоремы Вика не остаются свёрнутыми операторы уничтожения невалентных квазичастиц. В конечном выражении (V.515) в первое слагаемое из нулевого порядка *ТВММП* ненулевой вклад дают только операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с $k_h^c = 1$ и $k_p^c = 0$. Второе слагаемое распишем по теореме Вика:

$${}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\psi}(\xi), \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \bar{\eta}^{(1)} = {}^{(0)}\langle 0 | \{ \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{\psi}(\xi) \} \cdot \vec{q}^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \bar{\eta}^{(1)}. \quad (V.516)$$

Ненулевой вклад в выражение (V.516) вносят операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, компоненты (k_h^c, k_p^c) индекса μ которых удовлетворяют неравенствам

$$1 \leq k_h^c + k_p^c \leq 5, \quad 0 \leq k_h^c \leq 3, \quad 0 \leq k_p^c \leq 2. \quad (V.517)$$

V.138. Распишем выражения матричных элементов $(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$. Учтя их сходство с матричными элементами $(\hat{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$, получим

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} = (\hat{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + \bar{\eta}^{\dagger(1)(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \vec{q}^{\perp T} \cdot \{ \hat{\psi}(\xi) \cdot \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (V.518)$$

В первое слагаемое правой части (V.518) ненулевой вклад дают операторы $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ с $k_p^a = 1$ и $k_h^a = 0$. Ненулевой вклад во второе слагаемое дают операторы $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$, компоненты (k_h^a, k_p^a) индекса μ которых удовлетворяют неравенствам

$$0 \leq k_h^a \leq 2, \quad 0 \leq k_p^a \leq 3, \quad 1 \leq k_h^a + k_p^a \leq 5. \quad (V.519)$$

Выражения матричных элементов вектор-столбца $\vec{\mathbf{B}}$ получаются из соответствующих выражений вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^T$ при выполнении операций комплексного сопряжения и замены оператора \hat{A}^\dagger на \hat{B} .

Введенная выше последовательность размещения компонентов системы операторов возбуждения и девозбуждения в векторе $\vec{\mathcal{Z}}$ приводит к тому, что в соответствии с неравенствами (V.517) и (V.519) все элементы строки $\vec{\mathbf{A}}^T$ и столбца $\vec{\mathbf{B}}$, имеющие порядок *ТВММП*, не превышающий первого, размещаются в начале $\vec{\mathbf{A}}^T$ и $\vec{\mathbf{B}}$.

Приравняем нулю элементы $\vec{\bar{\mathbf{A}}}^T$ и $\vec{\bar{\mathbf{B}}}$, имеющие порядок выше первого в *ТВММП*. Тогда сформулированный выше вывод о структуре векторов $\vec{\bar{\mathbf{A}}}^T$ и $\vec{\bar{\mathbf{B}}}$ может быть кратко записан в следующем виде

$$\vec{\bar{\mathbf{A}}}^T = (\vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T, \vec{\mathbf{0}}^T), \vec{\bar{\mathbf{B}}} = (\vec{\bar{\mathbf{B}}}_1, \vec{\mathbf{0}}), \quad (\text{V.520})$$

что порождает редукцию выражения ЭП к виду

$$\langle\langle A; B(t) \rangle\rangle_E^{(0+1)} = \vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T (\mathbf{W}^{-1})_{11} \vec{\bar{\mathbf{B}}}_1. \quad (\text{V.521})$$

Структура матрицы \mathbf{W} в рамках первого порядка *ТВММП*

Как было показано в предыдущем разделе, матрица $\mathbf{W}^{(0)}$ блочно-диагональна. Таким образом, внедиагональные блоки имеют порядок *ТВММП*, не меньший первого. Этот результат обеспечивает возможность всех дальнейших построений. Выполнив разбиение матрицы \mathbf{W} на блоки, соответствующее выполненному выше разбиению строки и столбца выражения (V.521), определим структуру нужного нам блока $(\mathbf{W}^{-1})_{11}$.

V.139. Выполнив аналогичное разбиение на блоки матрицы \mathbf{W}^{-1} , перемножив блочно матрицы \mathbf{W} и \mathbf{W}^{-1} , записав систему четырёх уравнений для продуктов этого умножения и учтя порядки *ТВММП* блоков матрицы \mathbf{W} , входящих в эту систему уравнений, получим, что

$$\left((\mathbf{W}^{-1})_{11} \right)^{(0+1)} = \left(\mathbf{W}_{11}^{(0+1)} \right)^{-1}. \quad (\text{V.522})$$

Для выполнения дальнейших преобразований нам нужно провести разбиение $\vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T$ и $\vec{\bar{\mathbf{B}}}_1$ на два сегмента:

$$\vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T = \left(\vec{\bar{\mathbf{A}}}_{(0+1)}^T, \vec{\bar{\mathbf{A}}}_{(1)}^T \right), \vec{\bar{\mathbf{B}}}_1 = \left(\vec{\bar{\mathbf{B}}}_{(0+1)}, \vec{\bar{\mathbf{B}}}_{(1)} \right). \quad (\text{V.523})$$

В первом сегменте $\vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T$ и $\vec{\bar{\mathbf{B}}}_1$ матричные элементы содержат компоненты нулевого порядка *ТВММП*, а во втором этих компонентов нет. Сегмент $\vec{\bar{\mathbf{A}}}_{(0+1)}^T$ вектора $\vec{\bar{\mathbf{A}}}_1^T$ имеет структуру

$$\vec{\bar{\mathbf{A}}}_{(0+1)}^T = \left((\hat{\mathbf{A}}^\dagger \left| \vec{\hat{\mathbf{R}}}^{c\dagger} \right. \right)^{(0+1)}, (\hat{\mathbf{A}}^\dagger \left| \vec{\hat{\mathbf{R}}}^{a\dagger} \right. \right)^{(0+1)}, (\hat{\mathbf{A}}^\dagger \left| \vec{\hat{\alpha}}_{(1,0)}^{\perp\dagger} \right. \right)^{(0+1)}, (\hat{\mathbf{A}}^\dagger \left| \vec{\hat{\beta}}_{(0,1)}^{\perp\dagger} \right. \right)^{(0+1)} \right). \quad (\text{V.524})$$

Нижний индекс у векторов $\vec{\hat{\alpha}}_{(1,0)}^{\perp\dagger}$ и $\vec{\hat{\beta}}_{(0,1)}^{\perp\dagger}$ в (V.524) указывает величины компонентов пар (k_h^c, k_p^c) и (k_h^a, k_p^a) , соответственно, в составном нижнем индексе операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$, входящих в эти векторы. Аналогичный состав имеет сегмент $\vec{\mathbf{B}}_{(0+1)}$ вектор-столбца $\vec{\mathbf{B}}_1$.

V.140. Разобьём матрицу $(\mathbf{W}_{11}^{(0+1)})^{-1}$ на блоки в соответствии с последним разбиением $\vec{\mathbf{A}}_1^T$ и $\vec{\mathbf{B}}_1$, а затем найдём выражения этих блоков через блоки матрицы $\mathbf{W}_{11}^{(0+1)}$. Выполнив эти действия, мы увидим, что в матрице $(\mathbf{W}_{11}^{(0+1)})^{-1}$ только диагональные блоки содержат элементы нулевого порядка *ТВММП*. Этот результат позволит получить окончательный вид выражения ЭП в рамках первого порядка *ТВММП*.

Используя в выражении ЭП из правой части (V.521) описанное выше разбиение $\vec{\mathbf{A}}_1^T$ и $\vec{\mathbf{B}}_1$, а в матрице $(\mathbf{W}_{11}^{(0+1)})^{-1}$ – выражения её блоков через блоки матрицы $\mathbf{W}_{11}^{(0+1)}$, выполним блочно умножение строки на матрицу и столбец, а затем отбросим слагаемые, имеющие порядок *ТВММП* выше первого.

V.141. По завершении этих операций получим рабочее выражение ЭП в рамках первого порядка *ТВММП*. Оно имеет следующий вид

$$\langle\langle A; B(t) \rangle\rangle_E^{(0+1)} = \vec{\mathbf{A}}_{(0+1)}^T \cdot (\mathbf{W}_{(0+1),(0+1)})^{-1} \cdot \vec{\mathbf{B}}_{(0+1)}, \quad (V.525)$$

где обозначение $\mathbf{W}_{(0+1),(0+1)}$ введено для левого верхнего блока матрицы $\mathbf{W}_{11}^{(0+1)}$ при описанном разбиении этой матрицы на блоки. Структура матричных элементов строки и столбца описана в следующем подразделе. Нам следует расписать матричные элементы $\mathbf{W}_{(0+1),(0+1)}$.

Матрица $\mathbf{G}^{(0+1)}$ в выражении ЭП

Выписывая величины матричных элементов $\mathbf{G}^{(0+1)}$, будем учитывать эрмитовость этой матрицы.

V.142. Матричные элементы $(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)}$ имеют те же значения, что и $(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)}$:

$$(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)} = (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} = \delta_{ij} \quad (V.526)$$

V.142. Аналогичный результат получим для $(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)}$:

$$(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)} = (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} = \delta_{ij}. \quad (V.527)$$

V.143. Сохранят нулевые значения при переходе от нулевого порядка *ТВММП* матричные элементы в блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$ и $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{R}_j^{c\dagger})$, $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$.

Рассмотрим бинарные произведения в блоках $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{a\dagger})$.

$$\begin{aligned} \mathbf{V.144.} (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} = \\ &= {}^{(0)}\langle K_i^a | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \bar{q}^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \bar{\eta}^{(1)}. \end{aligned} \quad (\text{V.528})$$

Рассмотрим теперь бинарные произведения в блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$.

$$\begin{aligned} \mathbf{V.145.} (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} = \\ &= \bar{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \bar{q}^{\perp T} \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \} | \Lambda_i^c \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.529})$$

Отличие от нуля бинарных произведений (V.528) и (V.529) связано со структурой оператора $\hat{X}^{(1)}$.

V.146. Бинарные произведения в блоках $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{a\dagger})$ в рамках первого порядка *ТВММП* равны нулю, как и в нулевом порядке.

Перейдём к бинарным произведениям в блоке $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$.

$$\begin{aligned} \mathbf{V.147.} (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} = \\ &= (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(1)} = (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} = \\ &= {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.530})$$

V.148. Распишем выражения бинарных произведений в блоке $(\alpha_\mu^{\perp\dagger}, \beta_\gamma^{\perp\dagger})$.

$$(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0+1)} = (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} = 0. \quad (\text{V.531})$$

Равенство нулю последних двух слагаемых в (V.531) имеет место из-за антикоммутативности операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$: тот и другой содержат только элементарные операторы рождения квазичастиц, и число этих операторов нечётно в $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ и $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$.

В блоке $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})$ структура выражений бинарных произведений сходна с полученной выше для блока $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$:

$$\mathbf{V.149.} (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0+1)} = (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]_+ | 0 \rangle^{(1)} =$$

$$= (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\ddagger} | \hat{\beta}_\delta^{\perp\ddagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^\perp \hat{\beta}_\delta^{\perp\ddagger} | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\beta}_\gamma^\perp \hat{\beta}_\delta^{\perp\ddagger} | 0 \rangle^{(1)} = {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \hat{\beta}_\delta^{\perp\ddagger} \} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V. 532})$$

Отметим, что бинарные произведения в блоках $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\ddagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\ddagger})$ и $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\ddagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\ddagger})$ в рамках первого порядка *ТВММП* не изменяются при переходе от нулевого порядка и отличны от нуля только в диагональных секторах этих блоков, характеризующихся определёнными значениями четвёрки первых натуральных чисел в составном нижнем индексе этих операторов.

Матрица $(\mathbf{H}^S)^{(0+1)}$ в выражении ЭП

Начнём выписывание матричных элементов $(\mathbf{H}^S)^{(0+1)}$ из блока $(\hat{R}_i^{c\ddagger}, \hat{R}_j^{c\ddagger})$.

$$\begin{aligned} \text{V.150. } (\hat{R}_i^{c\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\ddagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{c\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\ddagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{V}', \hat{R}_j^{c\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = (\hat{R}_i^{c\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\ddagger})^{(0)} + \\ &+ {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{c\ddagger}] | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{V}', \hat{R}_j^{c\ddagger}] | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = (\hat{R}_i^{c\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{c\ddagger})^{(0)} + \\ &+ {}^{(1)}\langle 0 | \hat{H}'_0 | 0 \rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} + \delta_{ij} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \hat{V}' | 0 \rangle^{(0)} - {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \hat{V}' | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = \\ &= \delta_{ji} \cdot \left[(E_{p_m} + \delta E_{m_0}^{(1)}) - (E_{p_c} + \delta E_{c_i}^{(1)}) \right] = \delta_{ji} \cdot (E_{m_0}^{(0+1)} - E_{c_i}^{(0+1)}) = -\delta_{ji} \cdot \Delta E_{m_0 - c_i}^{(0+1)}. \quad (\text{V. 533}) \end{aligned}$$

Как видим, матрица $\mathbf{W}_{(0+1), (0+1)}$ в блоке $(\hat{R}_i^{c\ddagger}, \hat{R}_j^{c\ddagger})$ диагональна, и её диагональные матричные элементы представляют собой оценки в рамках первого порядка *ТВММП* величин, противоположных по знаку изменениям энергии при переходе с низшего уровня энергии кластера квазивырожденных уровней исходной системы на i -тый уровень энергии кластера низших по энергии квазивырожденных уровней катиона.

Рассмотрим матричные элементы $(\hat{R}_i^{a\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\ddagger})^{(0+1)}$.

$$\begin{aligned} \text{V.151. } (\hat{R}_i^{a\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\ddagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{a\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\ddagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{a\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{a\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, [\hat{V}', \hat{R}_j^{a\ddagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = (\hat{R}_i^{a\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\ddagger})^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle K_i^a | [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{a\ddagger}] | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle K_i^a | [\hat{V}', \hat{R}_j^{a\ddagger}] | 0 \rangle^{(0)} = (\hat{R}_i^{a\ddagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\ddagger})^{(0)} - \delta_{ij} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \hat{V}' | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{V}' | K_j^a \rangle^{(0)} = \delta_{ij} \cdot \left[(E_{p_a} + \delta E_{a_i}^{(1)}) - (E_{p_m} + \delta E_{m_0}^{(1)}) \right] = \delta_{ij} \cdot (E_{a_i}^{(0+1)} - E_{m_0}^{(0+1)}) = \\ &= \delta_{ij} \cdot \Delta E_{a_i - m_0}^{(0+1)}. \quad (\text{V. 534}) \end{aligned}$$

Матрица $\mathbf{W}_{(0+1),(0+1)}$ в блоке $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$ также диагональна, и её диагональные матричные элементы представляют собой оценки в рамках первого порядка *ТВММП* изменений энергии при переходе с низшего уровня энергии кластера квазивыврожденных уровней исходной системы на i -тый уровень энергии кластера низших по энергии квазивыврожденных уровней аниона.

Матричные элементы супероператора гамильтониана во внедиагональном блоке $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{R}_j^{a\dagger})$ и при учёте поправок первого порядка *ТВММП* остаются равными нулю:

$$\begin{aligned} \mathbf{V.151.} \quad (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{a\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{R}_j^{a\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{V}', \hat{R}_j^{a\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = 0. \end{aligned} \quad (\text{V. 535})$$

Аналогичный результат получаем для матричных элементов $(\hat{R}_j^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{c\dagger})^{(0+1)}$.

Рассмотрим матричные элементы \hat{H}^s во внедиагональных блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$.

Взаимодействие первого типа.

$$\begin{aligned} \mathbf{V.152.} \quad (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{V}', \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = -{}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{V}' | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = \\ &= -{}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{V} | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = -{}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{V} \cdot \} | \Lambda_i^c \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V. 536})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V.153.} \quad (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{c\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{c\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{V}', \hat{R}_i^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = -{}^{(0)}\langle \Lambda_i^c | \hat{V}' \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= -{}^{(0)}\langle \Lambda_i^c | \hat{V} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = -{}^{(0)}\langle \Lambda_i^c | \{ \hat{V} \cdot \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V. 537})$$

Как видим, матрица супероператора гамильтониана во внедиагональных блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$ эрмитова.

Распишем матричные элементы супероператора гамильтониана во внедиагональных блоках $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{a\dagger})$.

Взаимодействие второго типа.

$$\mathbf{V.154.} \quad (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} = (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} +$$

$$\begin{aligned}
& + {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{R}_i^a, \left[\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right] \right]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{R}_i^a, \left[\hat{V}', \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right] \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\
& = - {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(\hat{H}_0 - E_{p_a} \right) \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} - {}^{(0)}\langle K_i^a | \left\{ \alpha_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{V} \cdot \right\} | 0 \rangle^{(0)} .
\end{aligned} \tag{V. 538}$$

Перепишем первое слагаемое в (V. 538) как

$$\begin{aligned}
& {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(E_{p_a} - \hat{H}_0 \right) | 0 \rangle^{(1)} = {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(E_{p_a} - E_{p_m} + E_{p_m} - \hat{H}_0 \right) | 0 \rangle^{(1)} = \\
& = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(1)} + \\
& + \sum_\rho {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(E_{p_m} - \hat{H}_0 \right) | \Phi_\rho \rangle \cdot \left(\left(E_{p_m} - E_{p_m}^{(0)} \right)^{-1} \cdot \sum_j \langle \Phi_\rho | \hat{V} \hat{q}_{v_j}^\dagger | \Phi_0 \rangle \cdot \xi_{0j} \right) = \\
& = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(\sum_\rho | \Phi_0 \rangle \cdot \langle \Phi_\rho | \right) \hat{V} | 0 \rangle^{(0)} = \\
& = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \left(\hat{1} - \hat{P}_0 \right) \hat{V} | 0 \rangle^{(0)} .
\end{aligned} \tag{V. 539}$$

Оператор \hat{P}_0 в (V. 539) – это проектор на $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Подставляя (V. 539) в (V. 538), приходим к итоговому выражению матричного элемента:

$$\begin{aligned}
\mathbf{V.155.} \quad & \left(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)} = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot {}^{(0)}\langle K_i^a | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(1)} = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot \left(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)} = \\
& = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot \left(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)} .
\end{aligned} \tag{V. 540}$$

Распишем выражение матричного элемента в блоке $\left(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{a\dagger} \right)$:

$$\begin{aligned}
\mathbf{V.156.} \quad & \left(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{a\dagger} \right)^{(0+1)} = \left(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{a\dagger} \right)^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \left[\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \left[\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{a\dagger} \right] \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\
& + {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \left[\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{a\dagger} \right] \right]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | \left[\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \left[\hat{V}', \hat{R}_i^{a\dagger} \right] \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\
& = \left(E_{p_a} - E_{p_m} \right) \cdot {}^{(1)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | K_i^a \rangle^{(0)} = \left(\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)*} .
\end{aligned} \tag{V. 541}$$

Как видим, матрица супероператора гамильтониана в рассматриваемых блоках эрмитова.

Взаимодействие второго типа.

V.157. Аналогичным образом можно показать эрмитовость матрицы $\mathbf{H}^{S(1)}$ в блоках $\left(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \right)$ и $\left(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger} \right)$:

$$\begin{aligned}
& \left(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)} = \left(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{c\dagger} \right)^{(0+1)*} = \left(E_{p_m} - E_{p_c} \right) \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \left\{ \vec{q}^{\perp T} \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \right\} | \Lambda_i^c \rangle^{(0)} = \\
& = \left(E_{p_m} - E_{p_c} \right) \cdot \left(\hat{R}_i^{c\dagger} | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \right)^{(0+1)} .
\end{aligned} \tag{V. 542}$$

Взаимодействие первого типа.

Получим выражения матричных элементов супероператора гамильтониана во внедиагональных блоках $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{a\dagger})$.

$$\begin{aligned} \mathbf{V.158.} \quad (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{R}_i^{a\dagger} | \hat{H}^s | \beta_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{R}_i^a, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{R}_i^c, [\hat{V}', \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)}\langle K_i^a | \{V \cdot \beta_\gamma^{\perp\dagger}\} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V. 543})$$

$$\begin{aligned} \mathbf{V.159.} \quad (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{a\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{R}_i^{a\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{a\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{R}_i^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, [\hat{V}', \hat{R}_i^{c\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)}\langle 0 | \{\beta_\gamma^{\perp\dagger} \cdot V \cdot\} | K_i^a \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V. 544})$$

В данной паре блоков, как и в паре блоков $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$, матрица супероператора гамильтониана эрмитова.

Перейдём к блоку $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$ супероператора гамильтониана

$$\begin{aligned} (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{V}', \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{V}', \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} (E_{p_m} - \hat{H}_0 - \hat{V} + \delta E_0^{(1)}) \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= (E_{p_m} + \delta E_0^{(1)}) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{\hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\} | 0 \rangle^{(0)} - {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \{\hat{H}_0 \cdot \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\} \cdot | 0 \rangle^{(0)} - \\ &- {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger} \cdot \{\hat{V} \cdot \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\} \cdot | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.545})$$

В блоке $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ получим следующие выражения матричных элементов супероператора гамильтониана

$$\begin{aligned} (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, [\hat{V}', \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(1)}\langle 0 | (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \{\hat{H}_0 \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\} + \{\hat{H}_0 \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}) | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | (\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \{\hat{H}_0 \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\} + \{\hat{H}_0 \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}) | 0 \rangle^{(1)} + \end{aligned} \quad (\text{V.546})$$

$$+ {}^{(0)}\langle 0 | \hat{V} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{V} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.547})$$

Поясним вывод (V.546). Операторы α_μ^\perp и $\{H_0 \cdot \beta_\gamma^{\perp\dagger}\}$ содержат только операторы рождения квазичастиц, поэтому при их перестановках свёртки не возникают. Коммутативность или антикоммутативность этих операторов зависит от чётности общего числа элементарных операторов рождения квазичастиц в этих операторах. И тот, и другой операторы содержат нечётное число элементарных операторов рождения квазичастиц. Поэтому рассматриваемые операторы антикоммутируют, и два матричных элемента, выделенных номером (V. 546), равны нулю.

Аналогично можно показать, что

$$(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} = {}^{(0)}\langle 0 | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{\beta}_\gamma^\perp \hat{V} | 0 \rangle^{(0)}. \quad (\text{V. 548})$$

Рассмотрим матричные элементы супероператора гамильтониана в блоке $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})$.

Здесь результат аналогичен полученному выше в блоке $(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}, \hat{\alpha}_\nu^{\perp\dagger})$.

$$\begin{aligned} (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0+1)} &= (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^\perp, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^\perp, [\hat{H}'_0, \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | [\hat{\beta}_\gamma^\perp, [\hat{V}', \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger}]]_+ | 0 \rangle^{(0)} = (\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | \hat{H}^s | \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger})^{(0)} + \\ &+ {}^{(1)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{H}'_0 \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \cdot \cdot \} | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{H}'_0 \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \cdot \cdot \} | 0 \rangle^{(1)} + {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{V}' \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \cdot \cdot \} | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{H}'_0 \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \cdot \cdot \} | 0 \rangle^{(0)} - (E_{p_m} + \delta E_0^{(1)}) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} + \\ &+ {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\beta}_\gamma^\perp \cdot \{ \hat{V}' \cdot \hat{\beta}_\delta^{\perp\dagger} \} \cdot \cdot \} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V. 549})$$

Полюса ЭП в рамках первого порядка ТВММП

Матрица $\mathbf{W}^{(0+1)}$ для ЭП имеет ненулевые внедиагональные блоки, поэтому ПСЗ

$$(\mathbf{H}^s)^{(0+1)} \cdot \mathbf{U}^{(0+1)} = \mathbf{G}^{(0+1)} \cdot \mathbf{U}^{(0+1)} \cdot \mathbf{\omega} \quad (\text{V. 550})$$

не распадается на несвязанные подсистемы уравнений. Вследствие этого определить, какой собственный вектор $\mathbf{U}_{\cdot\lambda}^{(0+1)}$ какому типу решений (то есть типу переходов) соответствует, мы можем, обращаясь к составу собственных векторов $\{\mathbf{U}_{\cdot\lambda}^{(0)}\}$, получаемых при решении ПСЗ в нулевом порядке *ТВММП*. Если настройка аппарата *ТВММП* в нашем методе позволяет адекватно аппроксимировать выражение ЭП, то классификация решений, получаемых в нулевом порядке, сохраняется и в рамках первого порядка: собственные векторы, получаемые при решении ПСЗ (V. 550), имеют в качестве доминирующих подсистем собственные векторы ПСЗ, получаемые в нулевом порядке *ТВММП*.

Поскольку матрица супероператора гамильтониана $(\mathbf{H}^s)^{(0+1)}$ для ЭП эрмитова, собственные значения, получаемые при решении системы уравнений (V. 550), вещественны.

Система полюсов ЭП в спектральном разложении (V.38) представляет собой объединение двух подсистем. Полюса первой подсистемы равны (с противоположным знаком) энергиям переходов из исходного состояния атома или молекулы в какое-то из состояний катиона, т.е. потенциалам ионизации. А полюса второй подсистемы равны энергиям переходов из этого же состояния в одно из состояний аниона. Величины с тем же модулем, но противоположным знаком, равны энергиям сродства к электрону. **Точность аппроксимации полюсов этих двух подсистем в рамках первого порядка ТВММП различна.** Чтобы объяснить, чем обусловлено это различие, представим ПСЗ (V. 550) в блочно-диагональной форме, по аналогии с тем, как это было сделано для ПП (см. (V.213)):

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{C} & \mathbf{\Sigma} \\ \mathbf{\Sigma} & \mathbf{A} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{Z}_{cat} & \mathbf{Y}_{an} \\ \mathbf{Y}_{cat} & \mathbf{Z}_{an} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \mathbf{\alpha} & \mathbf{\Delta} \\ \mathbf{\Delta} & \mathbf{\beta} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{Z}_{cat} & \mathbf{Y}_{an} \\ \mathbf{Y}_{cat} & \mathbf{Z}_{an} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathbf{\omega}_{cat} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{\omega}_{an} \end{Bmatrix}, \quad (\text{V. 551})$$

где

$$\mathbf{C} = (\vec{R}^{c\dagger T}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger T} \left| \hat{H}^s \right| \vec{R}^{c\dagger}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger})^{(0+1)}, \quad \mathbf{A} = (\vec{R}^{a\dagger T}, \vec{\beta}^{\perp\dagger T} \left| \hat{H}^s \right| \vec{R}^{a\dagger}, \vec{\beta}^{\perp\dagger})^{(0+1)}, \quad (\text{V. 552})$$

$$\mathbf{\Sigma} = (\vec{R}^{a\dagger T}, \vec{\beta}^{\perp\dagger T} \left| \hat{H}^s \right| \vec{R}^{c\dagger}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger})^{(0+1)} = (\vec{R}^{c\dagger T}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger T} \left| \hat{H}^s \right| \vec{R}^{a\dagger}, \vec{\beta}^{\perp\dagger})^{(0+1)}, \quad (\text{V. 553})$$

$$\mathbf{\alpha} = (\vec{R}^{c\dagger T}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger T} \left| \vec{R}^{c\dagger}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger} \right\rangle^{(0+1)}), \quad \mathbf{\beta} = (\vec{R}^{a\dagger T}, \vec{\beta}^{\perp\dagger T} \left| \vec{R}^{a\dagger}, \vec{\beta}^{\perp\dagger} \right\rangle^{(0+1)}), \quad (\text{V. 554})$$

$$\mathbf{\Delta} = (\vec{R}^{c\dagger T}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger T} \left| \vec{R}^{a\dagger}, \vec{\beta}^{\perp\dagger} \right\rangle^{(0+1)}) = (\vec{R}^{a\dagger T}, \vec{\beta}^{\perp\dagger T} \left| \vec{R}^{c\dagger}, \vec{\alpha}^{\perp\dagger} \right\rangle^{(0+1)}). \quad (\text{V. 555})$$

Элементы блока $\mathbf{\omega}_{cat}$ диагональной матрицы собственных значений в (V. 551) представляют собой оценки элементов первой подсистемы полюсов ЭП, или величин потенциалов ионизации, а элементы блока $\mathbf{\omega}_{an}$ – оценки элементов второй подсистемы полюсов ЭП, или величин энергий сродства к электрону. Им соответствуют столбцы $\begin{Bmatrix} \vec{Z}_{cat} \\ \vec{Y}_{cat} \end{Bmatrix} \Big|_{\lambda}$

(для первой подсистемы полюсов) и $\begin{Bmatrix} \vec{Y}_{an} \\ \vec{Z}_{an} \end{Bmatrix} \Big|_{\lambda}$ (для второй подсистемы полюсов) матрицы собственных векторов $\mathbf{U}^{(0+1)}$. В блоках \mathbf{C} и $\mathbf{\alpha}$ расчёт матричных элементов производится в пространстве $\mathcal{H}(N-1)$, в блоках \mathbf{A} и $\mathbf{\beta}$ – в пространстве $\mathcal{H}(N+1)$, а в блоках $\mathbf{\Sigma}$ и $\mathbf{\Delta}$ – в пространстве $\mathcal{H}(N)$. В связи с тем, что *все* элементы системы операторов $\{\hat{\mathcal{T}}_{\mu}\}$ в выра-

жении (V.483) ЭП соответствуют переходам с присоединением одного электрона к рассматриваемым атому или молекуле, *все вместе* они могут участвовать в формировании собственных векторов матрицы $\mathbf{U}^{(0+1)}$.

Предположим временно, что блоки Σ и Λ , отвечающие за взаимодействие двух подсистем операторов $\{\hat{\mathfrak{T}}_\mu\}$, построенных изначально для генерации базисных наборов состояний катиона и аниона в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, равны нулю. Тогда ПСЗ (V. 551) разбивается на две независимые подсистемы уравнений:

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{Z}'_{cat} = \alpha \cdot \mathbf{Z}'_{cat} \cdot \omega'_{cat}, \quad (\text{V. 556})$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{Z}'_{an} = \beta \cdot \mathbf{Z}'_{an} \cdot \omega'_{an}. \quad (\text{V. 557})$$

Штрихи над обозначениями матриц собственных значений и собственных векторов в (V. 556) и (V. 557) введены для отображения их отличия от матриц, получаемых как решения ПСЗ (V. 551). Рассмотрим более детально структуру столбцов матриц \mathbf{Z}'_{cat} и \mathbf{Z}'_{an} . Начнём с матрицы \mathbf{Z}'_{cat} . Собственные векторы $(\mathbf{Z}'_{cat})_{\bullet\lambda}$ представляют собой аппроксимации оператора $\hat{Q}_{\Lambda_\lambda^c} = |\Lambda_\lambda^c\rangle\langle 0|$, переводящего ВИС $|0\rangle$ в вектор $|\Lambda_\lambda^c\rangle$ (но, вообще говоря, не удовлетворяющего условию уничтожения $\hat{Q}_{\Lambda_\lambda^c}^\dagger = 0$), соответствующие его разложению по объединению подсистем операторов переноса $\{\hat{R}_i^c\}$ и операторов $\{\hat{\alpha}_\mu^\perp\}$, нижний индекс μ которых характеризуется числами $k_h^c = 1, k_p^c = 0$. Таким образом, в неявно генерируемых, приближённых векторах состояний $\{|\Lambda_\lambda^c\rangle\}$ учитываются вклады только ДС подпространства $\mathcal{H}_{mod}(N-1)$ и ДС подпространства $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N-1)$, содержащих одну «дырочную» квазичастицу, соответствующую остовой МСО. Аналогично, собственные векторы $(\mathbf{Z}'_{an})_{\bullet\lambda}$ представляют собой аппроксимации оператора $\hat{Q}_{K_\lambda^a}^\dagger = |K_\lambda^a\rangle\langle 0|$, переводящего ВИС $|0\rangle$ в вектор $|K_\lambda^a\rangle$, соответствующие его разложению по объединению подсистем операторов переноса $\{\hat{R}_i^{a\dagger}\}$ и операторов $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$, нижний индекс μ которых характеризуется числами $k_h^a = 0, k_p^a = 1$. Таким образом, в неявно генерируемых, приближённых векторах состояний $\{|K_\lambda^a\rangle\}$ учитываются вклады только ДС подпространства $\mathcal{H}_{mod}(N+1)$ и ДС подпространства $\mathcal{H}_{mod}^\perp(N+1)$, содержащих одну квазичастицу, соответствующую виртуальной МСО.

Отметим, что при традиционном выборе гамильтониана нулевого приближения в рассматриваемых малых молекулярных системах энергетическая щель между подсистемами остовных и валентных МСО, как правило, значительно шире, чем между подсистемами валентных и виртуальных МСО. Этим, видимо, в первую очередь можно объяснить то, что в разложениях ВФ *низших* по энергии электронных состояний малых молекулярных систем, где при правильно выбранной структуре модельного подпространства доминируют его базисные ДС, базисные ДС его ортогонального дополнения с одной квазичастицей на виртуальной МСО имеют более значительные по модулю веса, чем ДС с одной «дырочной» квазичастицей, соответствующей остовной МСО. Имея в виду структуру ДС, участвующих в формировании поправок первого порядка ТВММП к выражению ЭП, приходим в этой связи к выводу, что *в рамках введённого выше дополнительного приближения* пропагаторные оценки энергий переходов в состояния *аниона* должны значительно лучше аппроксимировать результаты полного КВ, чем пропагаторные оценки энергий переходов в состояния *катиона*.

Откажемся теперь от введённого выше приближения: учтём, что блоки Σ (V. 553) и Λ (V. 555) содержат ненулевые элементы. Т.е., учтём в собственных векторах ПСЗ ЭП и тем самым – в неявно генерируемых векторах состояний $\{|\Lambda_\lambda^c\rangle\}$, вклады базисных ДС подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N-1)$, имеющих одну частицу на виртуальной МСО. Сопоставим структуры матричных элементов супероператора гамильтониана в блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$ и $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$, отражающих взаимодействие внутри «катионной» и внутри «анионной» подсистем операторов (*взаимодействие первого типа*), со структурой соответствующих матричных элементов в блоках $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ и $(\hat{R}_i^{a\dagger}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})$, отражающих взаимодействие между «катионной» и «анионной» подсистемами операторов (*взаимодействие второго типа*). Эти взаимодействия определяют величины поправок первого порядка ТВММП к энергиям переходов из низшего состояния исходного объекта (атома или молекулы) в низшие по энергии состояния катиона и аниона, соответственно.

Первый порядок этих поправок проявляется во взаимодействиях указанных двух типов по-разному. В матричных элементах блоков, учитывающих взаимодействия первого типа, их первый порядок по ТВММП определяется тем, что они пропорциональны *матричным элементам произведения оператора \hat{V} на оператор внешнего возбуждения* ($\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ или $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$) для пар векторов состояний, определённых в нулевом порядке ТВММП, один из

которых соответствует исходному состоянию атома или молекулы, а другой – состоянию катиона или аниона. В матричных элементах блоков, учитывающих взаимодействия второго типа, их первый порядок по ТВММП определяется тем, что они пропорциональны матричным элементам оператора $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ или $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ для пар векторов состояний, один из которых соответствует состоянию катиона или аниона, определённого в нулевом порядке ТВММП, а второй представляет собой поправку первого порядка ТВММП к вектору исходного состояния атома или молекулы. Предсказать соотношение величин поправок двух указанных типов мы, к сожалению, не можем. При рассмотрении результатов тестовых расчётов для иона CH^+ мы увидели, что при всех значениях межъядерного расстояния матричные элементы, соответствующие взаимодействию первого типа, превышают по модулю на один-два порядка матричные элементы, соответствующие взаимодействию второго типа. Таким же оказалось соотношение модулей вкладов поправок этих двух типов в собственные векторы ПСЗ ЭП в первом порядке ТВММП. Малая величина поправок первого порядка ТВММП к вектору исходного состояния иона CH^+ , продуцировавшая занижение эффектов взаимодействия второго типа, связана, на наш взгляд, с широкой щелью (в нулевом порядке ТВММП) между энергией E_p , близкой по нашему выбору к энергии низшего состояния CH^+ в этом приближении, и энергиями состояний из $\mathcal{H}_{\text{mod}}^\perp(N)$ (см. (V.197)).

Именно это зафиксированное в тестовых расчётах соотношение порядков поправок, отражающих взаимодействия первого и второго типов мотивирует рассмотрение введённого выше приближения: разбиения общей ПСЗ на две независимые подсистемы. Как было отмечено выше, состав собственных векторов в ПСЗ (V. 551), соответствующих операторам $\hat{Q}_{\Lambda_\lambda^c} = |\Lambda_\lambda^c\rangle\langle 0|$ и $\hat{Q}_{K_\lambda^a}^\dagger = |K_\lambda^a\rangle\langle 0|$, даёт информацию о структуре ВФ состояний катиона и аниона, энергии перехода в которые являются собственными значениями в ПСЗ (V. 551). В связи с качественными соображениями, представленными выше, есть основания считать, что доминирующий по энергетической значимости вклад в поправки к векторам $|\Lambda_i^c\rangle^{(0)}$, приближающие их к векторам $|\Lambda_i^c\rangle$, получаемым в методе полного КВ, дают ДС, получаемые при замене в векторах $|\Lambda_i^c\rangle^{(0)}$ одной валентной МСО на виртуальную. Эти поправки учитываются в рассматриваемом методе при действии операторов уничтожения квазичастиц $\hat{\beta}_\mu^\perp$ на поправку $|0\rangle^{(1)}$ к ВИС. Их учёт отображён матричными элементами

блоков $(\hat{R}_i^{c\dagger}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})$ и $(\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}, \hat{R}_i^{c\dagger})$ (см. (V. 542)). Но этот вклад явно занижен, потому что продуцируется только поправкой $|0\rangle^{(1)}$ к ВИС.

Для получения эффективной, сбалансированной аппроксимации потенциалов ионизации необходимо перестроить расчётную схему метода аппроксимации полюсов ЭП: обеспечить включение описанной выше подсистемы операторов внешних возбуждений $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ в состав собственных векторов, получаемых при решении ПСЗ, соответствующей аппроксимации полюсов ЭП в рамках первого порядка *ТВММП*.

Рассматривая факторы, определяющие структуру собственных векторов в ПСЗ в схемах аппроксимации полюсов ПП и ЭП в рамках первого порядка *ТВММП*, устанавливаем, что структура поправок в этих собственных векторах, генерируемых в первом порядке *ТВММП*, определяется составом тех операторов внешних возбуждений, которые продуцируют в нулевом порядке *ТВММП* ненулевые бинарные произведения с операторами \hat{A} и \hat{B} , фигурирующими в выражении функции Грина.

В связи с этим понятно, что использование в одночастичной функции Грина полевых операторов в роли операторов \hat{A} и \hat{B} блокирует возможность включения описанных выше доминантных по энергетической значимости операторов в состав подсистемы операторов $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, вносящих ненулевой вклад в указанные бинарные произведения в нулевом порядке *ТВММП*. Создание метода сбалансированной, энергетически эффективной аппроксимации полюсов функции Грина, имеющих смысл потенциалов ионизации, в рамках первого порядка *ТВММП* возможно лишь на основе новой функции Грина, в которой операторы \hat{A} и \hat{B} будут определены как линейные комбинации произведений трёх элементарных операторов рождения и уничтожения, например, как произведения операторов, фигурирующих в одно- и двухчастичной функциях Грина, то есть, одночастичных наблюдаемых и полевых операторов.

Эффективность описанного выше метода оценки энергий переходов с отрывом электрона вряд ли может быть существенно повышена при переходе к аппроксимации выражения ЭП и структуры соответствующей ПСЗ в рамках *второго порядка* *ТВММП*.

Для переходов «с налипанием электрона» цели получения сбалансированной, энергетически эффективной аппроксимации величин сродства к электрону могут быть достигнуты в рамках первого порядка *ТВММП*. Мы убедились в этом, рассматривая результаты тестовых расчётов полюсов ЭП для иона CH^+ . Точность этих оценок может быть повышена при реализации аппроксимации полюсов ЭП в рамках второго порядка

ТВММП, но мы не будем рассматривать здесь эту аппроксимацию, предпочтя ей описание подхода, в котором достижима СТА обеих характеристик: величин потенциалов ионизации и сродства к электрону.

V.7.3.5. ЭП с трёхчастичной функцией Грина, или трёхчастичный ЭП (ТЭП)

Традиционные функции Грина.

В 1960 году Д.Н. Зубаревым была определена в формализме вторичного квантования двухвременная причинная функция Грина (ФГ), заданная в картине Гайзенберга, совпадающей с картиной взаимодействия, когда гамильтониан системы не зависит от времени. Это последнее условие принимается во всех пропагаторных методах и предполагается выполненным всюду ниже по тексту. Применительно к системам фермионов причинная ФГ для операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$, которым в указанном формализме соответствуют выражения, содержащие произведения чётного или нечётного числа полевых операторов, определена следующим образом:

$$\begin{aligned} &\ll \hat{A}(t), \hat{B}(t') \gg = \\ &= -\frac{i}{\hbar} \cdot (\theta(t-t') \cdot \langle 0 | \hat{A}(t) \cdot \hat{B}(t') | 0 \rangle + \text{sgn}(P) \cdot \frac{i}{\hbar} \cdot \theta(t'-t) \cdot \langle 0 | \hat{B}(t') \cdot \hat{A}(t) | 0 \rangle). \end{aligned} \quad (\text{V.558})$$

Множитель $\text{sgn}(P)$ в (V. 557) равен +1 или -1 в зависимости от того, чётно или нечётно это число.

Операторы $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$ в (V. 558) действуют в фоковском пространстве векторов состояний. Они либо сохраняют, либо согласованным образом изменяют число частиц в системе. Первое слагаемое в правой части (V. 558) называется заторможенной ФГ, второе – опережающей. Если $\hat{A}(t) = \hat{\psi}(t)$, а $\hat{B}(t') = \hat{\psi}^\dagger(t')$, где $\hat{\psi}(t)$ и $\hat{\psi}^\dagger(t')$ – полевые операторы уничтожения и рождения, соответственно, то причинную функцию Грина называют одночастичной, ибо в пределе $t' \rightarrow t+0$ она имеет смысл одночастичной матрицы плотности. В номенклатуре пропагаторов выражение (V. 558) при указанном смысле операторов $\hat{A}(t)$ и $\hat{B}(t')$ именуют ЭП.

Для нас задача аппроксимации ФГ связана прежде всего со стремлением получить оценки её полюсов и вычетов. Поэтому в следующем подразделе мы перейдём к рассмотрению фурье-образов ФГ. Отметим, что в формируемом методе мы аппроксимируем характеристики переходов между *связанными* электронными состояниями молекул. Более того, всё дальнейшее рассмотрение мы проводим в конечномерных подпространствах гиль-

бертовых пространств исходной системы, её катиона и аниона, $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, соответственно, которые растягиваются всеми ДС, которые могут быть построены в этих пространствах на основе выбранного конечного базиса МО. Поэтому все операторы, фигурирующие в определениях пропагаторов, заменяются по умолчанию их внешними проекциями на эти подпространства. (Мы не будем ниже вводить специальные обозначения для указания на эту редукцию, чтобы не загромождать и без того сложные выражения.)

Трёхчастичная функция Грина

При построении расчётной схемы ЭП на основе одночастичной ФГ мы увидели, что структура операторов \hat{A} и \hat{B} в ней не позволяет включить в систему операторов $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ в первом порядке *ТВММП* операторы с составом пар (k_h^c, k_p^c) (0,1) в индексе μ (V.486). А именно эти операторы могли бы порождать наибольшие поправки первого порядка *ТВММП* к энергиям низколежащих состояний катионов. Для устранения указанного дефекта, или для включения этих операторов в систему операторов $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ в первом порядке *ТВММП* мы вводим новую функцию Грина, или трёхчастичный электронный пропагатор (ТЭП) вида (V.558), в котором заменяем операторы \hat{A} и \hat{B} из ЭП на операторы \tilde{A} и \tilde{B} ,

$$\tilde{A} = \hat{C} \hat{\psi} \quad , \quad \tilde{B} = \hat{\psi}^\dagger \hat{C} \quad , \quad (\text{V.559})$$

где $\hat{\psi}$ и $\hat{\psi}^\dagger$ по-прежнему – полевые операторы уничтожения и рождения, соответственно, а оператор \hat{C} определён как оператор одночастичной наблюдаемой.

Фурье-образ для ТЭП определяем по правилам, сформулированным в разделе V.1. и в Приложении V.1.

V.160. При переходе от ЭП к ТЭП в выражении фурье-образа ЭП (V.38) нужно лишь заменить оператор \hat{A} на \tilde{A} и оператор \hat{B} — на \tilde{B} . Таким же образом будут «преобразованы» выражение ЭП в супероператорном формализме (V.31) и «рабочее выражение» для него (V.88). (Расставим значок «~» над компонентами этого выражения, чтобы обозначить его специфику, продуцируемую указанной заменой.)

V.161. Весь материал разделов спецкурса, посвящённых ЭП, воспроизводится при переходе от ЭП к ТЭП при указанной замене операторов.

V.7.3.6. Полюса и вычеты ТЭП в нулевом порядке ТВММП

В данном подразделе мы рассмотрим структуру выражения ТЭП в нулевом порядке ТВММП и системы решений соответствующей ПСЗ.

Исходное выражение (V.483) для ЭП сохраняет свою роль при переходе от ЭП к ТЭП с указанной заменой оператора \hat{A} на $\tilde{\hat{A}}$ и оператора \hat{B} — на $\tilde{\hat{B}}$. Для дальнейшей работы с ним в него нужно вставить явные выражения новых операторов. Выпишем их:

$$\tilde{\hat{A}} = \hat{C} \hat{\psi}(\xi) = \left(\sum_{s,t} c_{st} \cdot \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \right) \left(\sum_r \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot \hat{a}_r \right), \quad (\text{V.560})$$

$$\tilde{\hat{B}} = \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{C} = \left(\sum_r \langle \lambda_r | \xi \rangle \cdot \hat{a}_r^\dagger \right) \left(\sum_{s,t} c_{st} \cdot \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \right). \quad (\text{V.561})$$

561)

Приведём эти выражения к нормально-упорядоченной форме, выбрав предварительно вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, и преобразуем их по теореме Вика. Операторы состояний дырок будем по-прежнему индексировать буквами i, j, k, l ; операторы состояний частиц — буквами a, b, c, d , а для общей для всех операторов индексации будем использовать индексы r, s, t, u . Для оператора \hat{C} получим при этом следующее выражение:

$$\hat{C} = \sum_{s,t} c_{st} \cdot \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t = \sum_i c_{ii} + \sum_{s,t} c_{st} \cdot \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t\} = C_I + \sum_{s,t} c_{st} \cdot \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t\}.$$

(V.562)

Запишем выражение для оператора $\tilde{\hat{A}}$.

$$\begin{aligned} \text{V.162. } \tilde{\hat{A}} &= \hat{C} \hat{\psi}(\xi) = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\} + \sum_s \left(\langle \xi | \lambda_s \rangle \cdot C_I - \sum_i \langle \xi | \lambda_i \rangle \cdot c_{is} \right) \cdot \hat{a}_s \equiv \\ &\equiv \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\} + \sum_s L_s(\xi) \cdot \hat{a}_s, \end{aligned} \quad (\text{V.563})$$

$$\text{V.163. } \tilde{\hat{B}} = \hat{\psi}^\dagger(\xi) \hat{C} = \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \lambda_r | \xi \rangle \cdot \{\hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t\} + \sum_s L_s^*(\xi) \cdot \hat{a}_s^\dagger. \quad (\text{V.564})$$

Воспроизведём структуру нижнего индекса μ у операторов $\hat{\alpha}_\mu^\perp$ и $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$, определённую формулами (V.486) и (V.487).

В нулевом порядке ТВММП мы выполняем следующие замены в выражении (V.483): в бинарных произведениях и матричных элементах супероператора гамильтониана вектор $|0\rangle$ — на $|0\rangle^{(0)}$, супероператор \hat{H}^S — на $(\hat{H}'_0)^S$, матрицы $\tilde{\mathbf{G}}$, $\tilde{\mathbf{H}}^S$ и $\tilde{\mathbf{W}}$ — на $\tilde{\mathbf{G}}^{(0)}$,

$(\tilde{\mathbf{H}}'_0)^S$ и $\tilde{\mathbf{W}}^{(0)}$, соответственно, вектор-строку $\tilde{\mathbf{A}}^T$ – на $\tilde{\mathbf{A}}^{(0)T}$ и вектор-столбец $\tilde{\mathbf{B}}$ – на $\tilde{\mathbf{B}}^{(0)}$.

В следующих подразделах мы рассмотрим структуру вектора-строки $\tilde{\mathbf{A}}^{(0)T}$, вектора-столбца $\tilde{\mathbf{B}}^{(0)}$ и матрицы $\tilde{\mathbf{W}}^{(0)}$.

Структура вектора - строки и вектора - столбца в выражении ТЭП в нулевом порядке ТВММП

Компоненты вектора-строки $\tilde{\mathbf{A}}^T$, связанные с операторами переноса, в нулевом порядке ТВММП имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \left(\tilde{A}^\dagger \left| \hat{R}_j^{c\dagger} \right. \right)^{(0)} &= {}^{(0)}\langle 0 \left| \left[\tilde{A}, |0\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c \right] \right|_+ |0\rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c \left| \tilde{A} |0\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c \left| \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} |0\rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c \left| \hat{a}_s |0\rangle^{(0)} \right. \right. \end{aligned} \quad (\text{V.565})$$

V.164. Первое и второе слагаемые в правой части (V. 565) отличны от нуля для тех операторов $\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}$ и \hat{a}_s , соответственно, которые переводят вектор $|0\rangle^{(0)}$ в вектор, принадлежащий подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N-1)$. Это значит, что в обоих слагаемых суммирование проводится только по индексам валентных МСО.

$$\begin{aligned} \left(\tilde{A}^\dagger \left| \hat{R}_j^{a\dagger} \right. \right)^{(0)} &= {}^{(0)}\langle 0 \left| \left[\tilde{A}, |K_j^a\rangle^{(0)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 \right] \right| |0\rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 \left| \tilde{A} |K_j^a\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} |K_j^a\rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \hat{a}_s |K_j^a\rangle^{(0)} \right. \right. \end{aligned} \quad (\text{V.566})$$

V.165. Первое и второе слагаемые в правой части (V.566) отличны от нуля для операторов $\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}$ и \hat{a}_s , которые переводят векторы $|K_j^a\rangle^{(0)} \in \mathcal{H}_{\text{mod}}(N+1)$ в векторы, принадлежащие подпространству $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$. Это значит, что в обоих слагаемых суммирование проводится только по индексам валентных МСО.

Рассмотрим в этой строке компоненты вида

$$\begin{aligned} \left(\tilde{A}^\dagger \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right. \right)^{(0)} &= {}^{(0)}\langle 0 \left| \left[\tilde{A}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right] \right| |0\rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \tilde{A} |0\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} |0\rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{a}_s |0\rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \left\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \right\} |0\rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 \left| \left\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{a}_s \right\} |0\rangle^{(0)} \right. \end{aligned} \quad (\text{V.567})$$

V.166. Второе слагаемое в правой части (V.567) отлично от нуля лишь для таких операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в состав которых входит только один оператор уничтожения невалентной

квазичастицы, который соответствует рождению вектора состояния остовой МСО $|\lambda_h\rangle$.

А остальные операторы в составе этих $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ модифицируют числа заполнения валентных МСО. Для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ индекс μ (V.486) имеет компоненты $k_h^c = 1$ и $k_p^c = 0$. При этом вторая сумма редуцируется к выражению $L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{a}_h^\bullet \} | 0 \rangle^{(0)}$, в котором, при указанном составе $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, оператор \hat{a}_h уничтожает ту остовную МСО, которую рождает $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$. В состав операторов $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$, обеспечивающих ненулевое значение матричных элементов $L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \hat{a}_h^\bullet \} | 0 \rangle^{(0)}$, входят только операторы с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(1, 0)$ в индексе μ (V.486).

V.167. Первое слагаемое в правой части (V.567) отлично от нуля для операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, содержащих один, два или три оператора, которые в свёртке $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_r \}^\bullet \}$ порождают операторы, не выводящие вектор $|0\rangle^{(0)}$ за пределы подпространства $\mathcal{H}_{\text{mod}}(N)$, то есть, представляющие собой произведения операторов рождения и уничтожения валентных МСО. Именно это слагаемое в (V.567) позволяет учитывать в рамках расчётной схемы ТЭП компоненты системы операторов $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$, которые не содержат операторов рождения остовных МСО. Среди этих операторов наиболее важную роль в расчётной схеме ТЭП играют операторы $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$ вида $\{ \hat{a}_v \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_v \}$, в состав которых входят два оператора уничтожения валентных МСО и один оператор рождения виртуальной МСО. Тогда как структура одночастичной ФГ не позволяет включить такие операторы в рамки расчётной схемы аппроксимации потенциалов ионизации.

Вернёмся к составу первого слагаемого в правой части (V.567). Ненулевой результат дают его компоненты с составами операторов $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$ двух типов. Операторы $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$ первого типа, содержащие операторы рождения хотя бы одной остовой МСО, имеют следующие составы пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486): $(1, 0), (1, 1), (2, 0), (2, 1)$. Простейшие по составу операторы этого типа представляют собой операторы рождения остовой МСО. В составы операторов $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$ второго типа не входят операторы рождения остовных МСО, но входят операторы уничтожения виртуальных МСО. Они имеют следующий состав пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486): $(0, 1)$. Простейшие по составу операторы этого типа пред-

ставляют собой произведения одного оператора уничтожения виртуальной МСО и двух операторов рождения валентных МСО.

V.168. Суммируем: ненулевой вклад в матричные элементы $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0)}$ дают операторы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые имеют следующие составы пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486): $(1,0), (1,1), (2,0), (2,1), (0,1)$.

Бинарное произведение $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)}$ может быть записано как

$$\begin{aligned} (\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)} &= {}^{(0)}\langle 0 | [\tilde{A}, \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}] | 0 \rangle^{(0)} = {}^{(0)}\langle 0 | \tilde{A} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{a}_s \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} = \\ &= \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}^* \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger*} \} | 0 \rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \hat{a}_s \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger*} \} | 0 \rangle^{(0)}. \end{aligned} \quad (\text{V.568})$$

V.169. Второе слагаемое в правой части (V.568) отлично от нуля лишь для таких операторов $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$, в состав которых входит только один оператор рождения невалентной квазичастицы, который соответствует рождению вектора состояния виртуальной МСО $|\lambda_p\rangle$. А остальные операторы в составе этих $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ модифицируют числа заполнения валентных МСО. Для таких $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$ индекс μ (V.487) имеет $k_h^a = 0$ и $k_p^a = 1$. При этом вторая сумма редуцируется к выражению $L_p(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \hat{a}_p \cdot \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)}$, в котором, при указанном составе $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$, оператор \hat{a}_p уничтожает ту виртуальную МСО, которую рождает $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$.

V.170. Первое слагаемое в правой части (V.568) отлично от нуля для операторов $\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}$, содержащих один, два или три оператора, которые не продуцируют модификации чисел заполнения валентных МСО. Один из них во всех случаях – оператор рождения виртуальной МСО. Рассматриваемые операторы имеют следующие составы пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487): $(0,1), (1,1), (0,2), (1,2)$.

V.171. Суммируем: ненулевой вклад в матричные элементы $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger})^{(0)}$ дают операторы $\{\hat{\beta}_\gamma^{\perp\dagger}\}$, которые имеют следующие составы пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487): $(0,1), (1,1), (0,2), (1,2)$.

Аналогичную структуру имеет вектор-столбец $\vec{\mathbf{B}}^{(0)}$. V.7.3.1.

Схема аппроксимации матриц $\tilde{\mathbf{G}}$, $\tilde{\mathbf{H}}^S$ и $\tilde{\mathbf{W}}$ в нулевом порядке *ТВММП*, а потому и система полюсов ТЭП полностью воспроизводят соответствующие аппроксимации для ЭП. Не будем воспроизводить их здесь. Отметим лишь расширение состава подсистемы полюсов с ненулевыми вычетами при переходе от ЭП к ТЭП. Перейдём к построению аппроксимации выражения и полюсов ТЭП в рамках первого порядка *ТВММП*.

V.7.3.7. Полюса и вычеты ТЭП в рамках первого порядка *ТВММП*

Схема генерации ВИС в рамках первого порядка *ТВММП* и порядок размещения операторов в вектор-строке $\vec{\mathcal{Z}}$ для ТЭП воспроизводят соответствующие компоненты представленной выше схемы построения аппарата аппроксимации выражения ЭП.

Вектор-строка и вектор-столбец в выражении ТЭП.

Распишем выражение для компонентов $(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^T$:

$$\begin{aligned} (\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0+1)} &= (\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger})^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \left[\tilde{A}, \hat{R}_j^{c\dagger} \right]_+ | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)}\langle 0 | \left[\tilde{A}, \hat{R}_j^{c\dagger} \right]_+ | 0 \rangle^{(1)} = \\ &= \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger} \right)^{(0)} + {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \tilde{A} | 0 \rangle^{(1)} = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger} \right)^{(0)} + {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \tilde{A} \tilde{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{c\dagger} \right)^{(0)} + \\ &+ \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \cdot \tilde{q}^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)}\langle \Lambda_j^c | \{ \hat{a}_s^\dagger \tilde{q}^{\perp\dagger} \} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)}. \quad (\text{V.569}) \end{aligned}$$

Здесь и ниже $\vec{q}^{\perp\dagger}$ – вектор-строка операторов рождения квазичастиц $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, а $\vec{\eta}^{(1)}$ – вектор-столбец коэффициентов разложения $\hat{X}^{(1)}$ (см. (V.190) и (V.197)).

Для компонентов $(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строка операторов рождения квазичастиц $\hat{q}_\mu^{\perp\dagger}$, а $\vec{\eta}^{(1)}$ – вектор-столбец коэффициентов разложения $\hat{X}^{(1)}$ (см. (V.190) и (V.197)).

Для компонентов $(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^T$ получим

$$\begin{aligned} (\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger})^{(0+1)} &= \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger} \right)^{(0)} + {}^{(1)}\langle 0 | \tilde{A} | K_j^a \rangle^{(0)} = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger} \right)^{(0)} + \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \tilde{q}^{\perp T} \tilde{A} | K_j^a \rangle^{(0)} = \\ &= \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{R}_j^{a\dagger} \right)^{(0)} + \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \tilde{q}^{\perp T} \cdot \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \} | K_j^a \rangle^{(0)} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle + \\ &+ \sum_s L_s(\xi) \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)}\langle 0 | \{ \tilde{q}^{\perp T} \cdot \hat{a}_s^\dagger \} | K_j^a \rangle^{(0)}. \quad (\text{V.570}) \end{aligned}$$

Распишем выражения компонентов $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$ вектора-строки $\vec{\mathbf{A}}^T$:

$$\begin{aligned}
& (\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \rangle^{(0+1)}) = \\
& = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \rangle^{(0)} + \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \vec{q}^{\perp T} [\tilde{A}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)} \langle 0 | [\tilde{A}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} = \\
& = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \rangle^{(0)} + \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left\{ \vec{q}^{\perp\dagger} \cdot [\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] \right\} | 0 \rangle^{(0)} + \right. \\
& + \sum_s L_s(\xi) \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left\{ \vec{q}^{\perp T} \cdot [\hat{a}_s, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] \right\} | 0 \rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left\{ [\hat{a}_s, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] \vec{q}^{\perp\dagger} \right\} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} + \\
& \left. + \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left\{ [\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] \vec{q}^{\perp\dagger} \right\} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \right). \quad (V.571)
\end{aligned}$$

Рассмотрим второе слагаемое в (V.571). Ненулевой вклад в него дают слагаемые с операторами

$$\vec{q}^{\perp T} \cdot [\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}] = \vec{q}^{\perp T} \cdot \left(\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \right) + \vec{q}^{\perp T} \cdot \left(\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \right), \quad (V.572)$$

не содержащими операторов рождения или уничтожения невалентных квазичастиц. Рассмотрим первое слагаемое в (V.572). Для достижения указанной цели в свёртках $\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые, во-первых, не содержат операторов, уничтожающих невалентные квазичастицы, и, во-вторых, содержат операторы рождения невалентных квазичастиц, число которых ограничено числом операторов уничтожения невалентных квазичастиц в операторах, входящих в состав вектора \vec{q}^{\perp} .

Рассмотрим операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $2 \geq k_h^c > 0$ и $k_p^c = 0$. Например, $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} = a_h^\dagger$. Для таких операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, то есть для операторов с составом пар $(k_h^c, k_p^c) (1, 0), (2, 0)$ указанная цель реализуема. Рассмотрим операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c = 0$. Например, это операторы $\{ \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \}$ вида $\hat{a}_v^\dagger \cdot a_p \cdot a_v^\dagger$. Ненулевой результат дадут операторы $\hat{q}_v^{\perp\dagger}$, заменяющие остовные МСО на валентные. То есть, ненулевой результат получим для $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар $(k_h^c, k_p^c) (0, 1)$ в индексе μ (V.486). Рассмотрим второе слагаемое в (V.572). Здесь получим тот же результат. Рассмотрим третье слагаемое в (V.571). Для достижения указанной цели в свёртках $\vec{q}^{\perp T} \cdot [\hat{a}_s^{\bullet\bullet}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые не содержат операторов, уничтожающих или рождающих невалентные квазичастицы. Для этого в свёртках $\hat{a}_s^{\bullet\bullet} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} + \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{a}_s^{\bullet\bullet}$ должны содержаться операторы, не уничтожающие невалентные квазичастицы, но в то же

время рождающие невалентные квазичастицы. Рассмотрим операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c > 0$. С ними указанная цель недостижима. Рассмотрим оператор $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c = 0$. Например, это операторы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ вида $\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_v$. С ними указанная цель также недостижима. Таким образом, третье слагаемое в (V.571) не содержит слагаемые, дающие ненулевой вклад в матричные элементы $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$.

Рассмотрим четвертое слагаемое в правой части (V.571). Для достижения указанной цели в свёртках $[\hat{a}_s, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+^\bullet \tilde{q}^{\perp\dagger}$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые не содержат операторов, уничтожающих или рождающих невалентные квазичастицы. Это значит, что в сумме $\hat{a}_s \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} + \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \hat{a}_s$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые уничтожают невалентные квазичастицы. Рассмотрим операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c > 0$. Ненулевой результат получим для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(1,0), (2,0), (3,0), (1,1), (1,2), (2,1), (2,2)$ в индексе μ (V.486). Для операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c = 0$, например, это операторы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ вида $\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_p \hat{a}_v^\dagger$, ненулевой результат получим для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(0,1), (0,2)$.

Рассмотрим пятое слагаемое в правой части (V.571). Для достижения указанной цели в свёртках $[\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}, \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}]_+^\bullet \tilde{q}^{\perp\dagger}$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые не содержат операторов, уничтожающих или рождающих невалентные квазичастицы. Это значит, что в сумме $\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\} \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} + \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger} \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}$ должны содержаться операторы, не изменяющие число частиц, которые не рожают невалентные квазичастицы, но в то же время уничтожают невалентные квазичастицы. Рассмотрим операторы $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c > 0$. Ненулевой результат получим для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(1,0), (2,0), (3,0), (1,1), (1,2), (2,1), (2,2)$ в индексе μ (V.486). Для операторов $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.486) которых $k_h^c = 0$, например, это операторы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ вида $\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_p \hat{a}_v^\dagger$, ненулевой результат получим для таких $\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(0,1), (0,2)$.

V.172. Суммируем. Ненулевой вклад в матричные элементы $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$ дают операторы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ с составом пар (k_h^c, k_p^c) $(1,0), (2,0), (3,0), (1,1), (1,2), (2,1), (2,2), (0,1), (0,2)$.

Распишем выражения матричных элементов $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$. Учтя их сходство с матричными элементами $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$, получим

$$\begin{aligned}
& (\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)} = \\
& = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0)} + \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \vec{q}^{\perp T} [\tilde{A}, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] | 0 \rangle^{(0)} + {}^{(0)} \langle 0 | [\tilde{A}, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \vec{q}^{\perp\dagger} | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} = \\
& = \left(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \right)^{(0)} + \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left[\vec{q}^{\perp\dagger} \cdot [\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \right] | 0 \rangle^{(0)} + \\
& + \sum_s L_s(\xi) \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)} \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left[\vec{q}^{\perp T} \cdot [\hat{a}_s, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \right] | 0 \rangle^{(0)} + \sum_s L_s(\xi) \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left[[\hat{a}_s, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \cdot \vec{q}^{\perp\dagger} \right] | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{(1)} + \\
& + \sum_{s,t,r} c_{st} \cdot \langle \xi | \lambda_r \rangle \cdot {}^{(0)} \langle 0 | \left[[\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \cdot \vec{q}^{\perp\dagger} \right] | 0 \rangle^{(0)} \cdot \vec{\eta}^{\dagger(1)}. \tag{V.573}
\end{aligned}$$

Рассмотрим второе слагаемое в (V.573). Ненулевой вклад в него дают слагаемые с операторами

$$\vec{q}^{\perp T} \cdot [\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}, \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}] \cdot = \vec{q}^{\perp T} \cdot (\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\} \cdot \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}) + \vec{q}^{\perp T} \cdot (\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \cdot \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}), \tag{V.574}$$

не содержащими операторов рождения или уничтожения невалентных квазичастиц. Рассмотрим сумму $\{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\} \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} + \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger} \{\hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r\}$. Для достижения указанной цели в её слагаемых должны содержаться операторы, в состав которых не входят операторы уничтожения невалентных квазичастиц, но входят операторы рождения невалентных квазичастиц, число которых ограничено числом операторов уничтожения невалентных квазичастиц в операторах, входящих в состав вектора \vec{q}^{\perp} . Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a = 0$ (например, это операторы $a_v^\dagger \cdot a_v \cdot a_p^\dagger$), ненулевой результат получим для таких $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(0,1), (0,2), (0,3), (0,4)$. Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a > 0$, например, это операторы $a_v^\dagger \cdot a_h \cdot a_p^\dagger$, ненулевой результат получим для таких $\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(1,1), (1,2), (1,3), (1,4)$.

Рассмотрим третье слагаемое в (V.573). Ненулевой вклад в него дают слагаемые с операторами

$$\vec{q}^{\perp\star} \left(\hat{a}_s \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} + \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} \hat{a}_s \right)^\star, \quad (\text{V.575})$$

не содержащими операторов рождения или уничтожения невалентных квазичастиц. Рассмотрим сумму $\hat{a}_s \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} + \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} \hat{a}_s$. Для достижения указанной цели в её слагаемых должны содержаться операторы, в состав которых не входят операторы уничтожения невалентных квазичастиц, но входят операторы рождения невалентных квазичастиц, число которых ограничено числом операторов уничтожения невалентных квазичастиц в операторах, входящих в состав вектора \vec{q}^{\perp} . Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a = 0$ (например, это операторы $\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v \hat{a}_p^\dagger$), ненулевой результат получим для таких $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(0,1), (0,2), (0,3)$. Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a > 0$, например, это операторы $a_v^\dagger \cdot a_h \cdot a_p^\dagger$, ненулевого результата не получим.

Рассмотрим четвёртое слагаемое в (V.573). Ненулевой вклад в него дают слагаемые с операторами

$$\left(\hat{a}_s \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} + \hat{\beta}_\mu^{\perp\star} \hat{a}_s \right)^\star \vec{q}^{\perp\star}, \quad (\text{V.576})$$

не содержащими операторов рождения или уничтожения невалентных квазичастиц. Таких слагаемых в произведении операторов (V.576) нет.

Рассмотрим пятое слагаемое в (V.573). Ненулевой вклад в него дают слагаемые с операторами

$$\left(\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\star} + \hat{\beta}_\gamma^{\perp\star} \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \right)^\star \vec{q}^{\perp\star}, \quad (\text{V.577})$$

не содержащими операторов рождения или уничтожения невалентных квазичастиц. Это значит, что в сумму операторов $\{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \} \hat{\beta}_\gamma^{\perp\star} + \hat{\beta}_\gamma^{\perp\star} \{ \hat{a}_s^\dagger \hat{a}_t \hat{a}_r \}$ должны входить слагаемые, не содержащие операторов рождения невалентных квазичастиц, но содержащие операторы уничтожения невалентных квазичастиц. Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a = 0$ (например, это операторы $\hat{a}_v^\dagger \hat{a}_v \hat{a}_p^\dagger$), ненулевой результат получим только для $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(0,1)$. Для операторов $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$, в индексе μ (V.487) которых $k_h^a > 0$, например, это операторы $a_v^\dagger \cdot a_h \cdot a_p^\dagger$, ненулевой результат получим только для $\hat{\beta}_\mu^{\perp\star}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(1,1)$.

V.173. Суммируем: ненулевой вклад в матричные элементы $(\tilde{A}^\dagger | \hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger})^{(0+1)}$ дают операторы $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$ с составом пар (k_h^a, k_p^a) $(0,1), (0,2), (0,3), (0,4), (1,1), (1,2), (1,3), (1,4)$.

Выражения матричных элементов вектор-столбца $\vec{\tilde{B}}$ получаются из соответствующих выражений вектора-строки $\vec{\tilde{A}}^T$ при выполнении операций комплексного сопряжения и замены оператора \tilde{A}^\dagger на \tilde{B} .

Введенная выше последовательность размещения компонентов системы операторов в векторе $\vec{\tilde{Z}}$ приводит к тому, что при введении уточнения этой последовательности все элементы строки $\vec{\tilde{A}}^T$ и столбца $\vec{\tilde{B}}$, имеющие порядок *ТВММП*, не превышающий первого, размещаются в начале $\vec{\tilde{A}}^T$ и $\vec{\tilde{B}}$. При выполнении указанного правила, в ходе движения по $\vec{\tilde{A}}^T$ и $\vec{\tilde{B}}$ от их начала мы встречаем сперва элементы, связанные с компонентами $\tilde{R}^{c\dagger}$ и $\tilde{R}^{a\dagger}$ вектора $\vec{\tilde{Z}}$, а затем – элементы, связанные с теми операторами $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ и $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$, пары (k_h^c, k_p^c) и (k_h^a, k_p^a) в нижнем индексе которых порождают ненулевые матричные элементы в векторе-строке и в векторе-столбце с ростом чисел (k_h^c, k_p^c) и (k_h^a, k_p^a) .

Отметим, что при $k_h^c + k_p^c = 5$ и $k_h^a + k_p^a = 5$ мы размещаем в $\vec{\tilde{Z}}$ сначала элементы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, связанные с парой $(3,2)$ значений (k_h^c, k_p^c) , затем – элементы $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$, связанные с парой $(2,3)$ значений (k_h^a, k_p^a) , и уж после них – остальные элементы $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$ и $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$.

Для ясности дальнейших построений приравняем нулю элементы $\vec{\tilde{A}}^T$ и $\vec{\tilde{B}}$, имеющие порядок выше первого в *ТВММП*. Тогда сформулированный выше вывод о структуре векторов $\vec{\tilde{A}}^T$ и $\vec{\tilde{B}}$ может быть кратко записан в следующем виде

$$\vec{\tilde{A}}^T = (\vec{\tilde{A}}_1^T, \vec{0}^T), \vec{\tilde{B}} = (\vec{\tilde{B}}_1, \vec{0}), \quad (V.578)$$

что порождает редукцию выражения ТЭП к виду

$$\left\langle \left\langle \tilde{A}^\dagger; \tilde{B}(t) \right\rangle \right\rangle_E^{(0+1)} = \vec{\tilde{A}}_1^T \cdot (\vec{\tilde{W}}^{-1})_{11} \cdot \vec{\tilde{B}}_1. \quad (V.579)$$

Структура выражения ТЭП в рамках первого порядка *ТВММП*

Воспроизводим здесь текст введения в раздел V.7.3. для ЭП, а затем – тексты разделов, в которых расписаны структуры матриц $\tilde{G}^{(0+1)}$ и $(\tilde{H}^S)^{(0+1)}$ в выражении ЭП. Вы-

ражения матричных элементов в этих матрицах не изменяются при переходе от ЭП к ТЭП. Но следует отметить, что структура матричных элементов (V.536) и (V.537) в рамках первого порядка *ТВММП* изменяется при переходе от ЭП к ТЭП. Если при использовании одночастичной ФГ в указанной аппроксимации учитываются лишь компоненты $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые имеют состав $(1,0)$ пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486), то при использовании новой ФГ в нулевом порядке *ТВММП* учитываются компоненты $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые имеют следующие составы пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486): $(1,0), (1,1), (2,0), (2,1), (0,1)$. Доминирующий вес в системе матричных элементов (V.536) и (V.537) имеют их компоненты с составом $(0,1)$ пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486). Структура матричных элементов (V. 543) и (V. 544) в рамках первого порядка *ТВММП* также изменяется при переходе от ЭП к ТЭП. Если при использовании одночастичной ФГ в указанной аппроксимации учитываются лишь компоненты $\{\hat{\beta}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые имеют состав $(0,1)$ пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487), то в новой ФГ в нулевом порядке *ТВММП* учитываются компоненты $\{\hat{\alpha}_\mu^{\perp\dagger}\}$, которые имеют следующие составы пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487): $(0,1), (1,1), (0,2), (1,2)$. Доминирующий вес в системе матричных элементов (V.543) и (V.544) имеет их компонент с составом $(0,1)$ пары (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487).

Аппроксимация полюсов ТЭП в рамках первого порядка *ТВММП*

Матрица $\tilde{\mathbf{W}}^{(0+1)}$, в отличие от $\tilde{\mathbf{W}}^{(0)}$, не имеет блочно-диагональный вид, и система уравнений

$$(\tilde{\mathbf{H}}^s)^{(0+1)} \cdot \tilde{\mathbf{U}}^{(0+1)} = \tilde{\mathbf{G}}^{(0+1)} \cdot \tilde{\mathbf{U}}^{(0+1)} \cdot \tilde{\mathbf{\omega}}, \quad (\text{V.580})$$

имеющая ту же структуру, что и для ЭП, не распадается на несвязанные подсистемы уравнений. Получаемые полюса идентифицируются так же, как для ЭП.

Структура системы полюсов ТЭП репродуцирует описанную выше структуру системы полюсов ЭП. Она распадается на четыре подсистемы полюсов с той же спецификой. Но сдвиги в энергиях состояний и модификации составов ВФ при переходе от аппроксимации в нулевом порядке к аппроксимации в рамках первого порядка *ТВММП* в ТЭП претерпевают существенные изменения по отношению к соответствующим сдвигам в ЭП. Как указано выше, структура поправок в собственных векторах, генерируемых в первом порядке *ТВММП*, определяется составом тех операторов внешних возбуждений, которые

продуцируют в нулевом порядке *ТВММП* ненулевые бинарные произведения с операторами \tilde{A} и \tilde{B} , фигурирующими в выражении функции Грина.

Для ЭП было приведено и обосновано утверждение, что аппроксимация двух типов полюсов: потенциалов ионизации и сродства к электрону – в рамках первого порядка *ТВММП* выполняется с различной точностью. В том же разделе было «прописано лекарство» для устранения отмеченного порока аппарата ЭП. Обратимся к формулам (V.551) ÷ (V.555), отображающим структуру матричной ПСЗ для ЭП и состав блоков её матриц. Эти формулы верны и для ТЭП, ибо структура матрицы \tilde{W} для ТЭП воспроизводит структуру матрицы W для ЭП.

Различия в структуре матричных элементов в ПСЗ ЭП и ТЭП, а потому и в собственных значениях их ПСЗ, связаны с составом подсистем операторов $\{\hat{\mathcal{I}}_{\mu}\}$, входящих в блоки ПСЗ для этих пропагаторов. Для повышения точности оценок потенциалов ионизации приоритетно по важности изменение структуры блоков C и α , связанное с изменением состава в них подсистемы операторов $\{\hat{\alpha}_{\mu}^{\perp\ddagger}\}$. В ПСЗ для ЭП эта подсистема содержит только операторы, нижний индекс μ (V.486) которых характеризуется числами $k_h^c = 1, k_p^c = 0$. А в ПСЗ для ТЭП эти блоки содержат подсистемы операторов $\{\hat{\alpha}_{\mu}^{\perp\ddagger}\}$, которые имеют следующие составы пар (k_h^c, k_p^c) в индексе μ (V.486): $(1,0), (1,1), (2,0), (2,1), (0,1)$. Операторы $\{\hat{\alpha}_{\mu}^{\perp\ddagger}\}$ с составами пар (k_h^c, k_p^c) $(0,1)$ и $(1,1)$ порождают наибольшие вклады в поправки к энергиям двух кластеров катионных состояний: первые – для кластера квазизивырожденных низколежащих состояний, вторые – для кластеров возбуждённых состояний, в ВФ которых доминируют КФС, порождённых действием на КФС модельного пространства операторов $\hat{\alpha}_{\mu}^{\perp}$ с составами пар (k_h^c, k_p^c) $(1,0)$ в индексе μ (V.486).

Повышение точности оценок величин сродства к электрону при переходе от ЭП к ТЭП связано с переходом от подсистемы операторов $\{\hat{\beta}_{\gamma}^{\perp\ddagger}\}$ с составом $(0,1)$ пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487) к подсистеме этих операторов с составом $(0,1), (1,1), (0,2), (1,2)$ пар (k_h^a, k_p^a) в индексе μ (V.487). Точность оценок величин сродства к электрону должна быть при этом не ниже, чем в методе *MRCISD*.

Таким образом, представлена схема построения такой аппроксимации полюсов пропагатора, имеющих смысл величин потенциалов ионизации и сродства к электрону, которая имеет ресурсы для обеспечения СТА этих характеристик.

V.7.3.8. Подход к аппроксимации полюсов ЭП в методе *MCSTEP*

Метод *MCSTEP* [16] по своей расчётной схеме наиболее близок описанным выше методам аппроксимации полюсов ЭП и ТЭП в рамках первого порядка *TBMMPI*. Будем использовать для ссылок на них аббревиатуры *MRFOEPA* и *MRFOTEPA*. При перечисленных ниже чертах сходства расчётных схем этих методов приходится констатировать, что обоснования выбора основных компонентов расчётной схемы в методе *MCSTEP* имеют качественно-интуитивный характер.

Метод *MCSTEP* основан на супероператорной форме записи фурье-образа одночастичной ФГ. Поэтому система решений ПСЗ метода представляет собой объединение подсистемы оценок потенциалов ионизации и оценок сродства к электрону. ВИС в методе *MCSTEP* получен методом *MKCCPI* в версии *CASSCF*. Спиновая симметрия электронных состояний учитывается явно с помощью техники СТО, что отображено в заголовке метода. Система операторов возбуждения представляет собой объединение двух подсистем: подсистемы операторов переноса, определённых так же, как в методах *MRFOEPA* и *MRFOTEPA*, и операторов, полученных действием СТО на произведения нечётного числа операторов рождения квазичастиц для вектора физического вакуума.

Метод *MCSTEP* не базируется на критериях и аппарате *TBMMPI*. Система МО, генерируемых методом *MKCCPI*, стратифицируется на подсистемы остовных, валентных и виртуальных МО, но расчётная схема метода не использует стратификацию указанных выше операторов возбуждения в соответствии с их вкладом в решения ПСЗ, оцениваемым на основе априорных критериев. Мы имеем здесь в виду критерии *TB*.

Подсистема операторов возбуждения, получаемых действием СТО на произведения элементарных операторов рождения и уничтожения, формируется в базовой версии метода *MCSTEP* на основе подсистемы этих операторов, содержащих один такой оператор. Но, в отличие от метода *MRFOEPA*, это может быть оператор рождения или уничтожения МСО, в состав которой входят МО из любой из трёх подсистем МО, генерированных методом *MKCCPI*. Система операторов возбуждения оказывается при этом переполненной: системы векторов состояния в пространствах $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$, получаемых при действии всех операторов возбуждения на ВИС, оказываются линейно зависимыми. Полученные «лишние» операторы исключаются с использованием процедуры ортогонализации.

С целью повышения точности аппроксимации в систему операторов возбуждения включают отобранную (по тестовой оценке энергетического эффекта их участия) подсистему операторов, получаемых при действии СТО на произведения *трёх* элементарных операторов рождения и уничтожения МСО, составленных опять-таки на основе МО из всех

трёх подсистем МО, полученных методом *МКССП*. В методе *МRFOTЕРА* включение этих операторов обеспечено переходом к трёхчастичной ФГ.

В рамках расчётной схемы метода *МСSTEP* могут быть получены достаточно точные оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону, но качество этих оценок определяется лишь опытом, эрудицией и интуицией исследователей, пользующихся этим методом, и не может быть предсказано и тем более надёжно обеспечено.

V.8. Метод *ADC*

Исходные *SR*-версии метода

Метод *ADC* (algebraic diagrammatic construction) построен и используется [17 ÷ 26] для аппроксимации характеристик переходов на основе спектрального разложения (V.35) и (V.38) фурье-образа, соответственно, двух- и одночастичной функций Грина.

Рассмотрим версию метода для аппроксимации полюсов и вычетов ПП. Спектральное разложение компонент фурье-образа ПП имеет вид

$$\Pi_{rs,tu}(\omega) = \lim_{\varepsilon \downarrow 0} \sum_{n \neq 0} \left(\frac{\langle \Psi_0 | \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_u | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_n - E_0) + i\varepsilon} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{a}_t^\dagger \hat{a}_u | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_n - E_0) - i\varepsilon} \right), \quad (\text{V.581})$$

где векторы $|\Psi_0\rangle$ и $|\Psi_n\rangle$ и числа E_0 и E_n представляют собой, соответственно, собственные векторы и собственные значения метода полного *KB* в выбранном базисе МО.

Бесконечно малые поправки после перехода к пределу убирают и записывают спектральное разложение (V.581) в «диагональном» представлении как

$$\Pi_{rs,tu}(\omega) = \bar{\mathbf{x}}_{rs}^\dagger (\omega \cdot \mathbf{1} - \mathbf{\Omega})^{-1} \bar{\mathbf{x}}_{tu} - \bar{\mathbf{x}}_{tu}^\dagger (\omega \cdot \mathbf{1} + \mathbf{\Omega})^{-1} \bar{\mathbf{x}}_{rs}, \quad (\text{V.582})$$

где $\mathbf{\Omega}_{n,m} = (E_n - E_0) \cdot \delta_{nm}$, а $\mathbf{x}_{rs,n} = \langle \Psi_n | \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s | \Psi_0 \rangle$. Затем собственные векторы метода полного *KB* разлагают по ортонормированному базису векторов промежуточных состояний (ВПС) $|\tilde{\psi}_I\rangle$ и переписывают выражение (V.582) в следующем виде

$$\Pi_{rs,tu}(\omega) = \bar{\mathbf{f}}_{rs}^\dagger (\omega \cdot \mathbf{1} - \mathbf{M})^{-1} \bar{\mathbf{f}}_{tu} - \bar{\mathbf{f}}_{tu}^\dagger (\omega \cdot \mathbf{1} + \mathbf{M})^{-1} \bar{\mathbf{f}}_{rs}, \quad (\text{V.583})$$

где $\mathbf{M}_{IJ} = \langle \tilde{\psi}_I | \hat{H} - E_0 | \tilde{\psi}_J \rangle$, а $\mathbf{f}_{rs,I} = \langle \tilde{\psi}_I | \hat{a}_r^\dagger \hat{a}_s | \Psi_0 \rangle$.

Исходные версии метода *ADC* построены с использованием тезиса, что два слагаемых в (V.581), (V.582) и (V.583) содержат одну и ту же информацию, и поэтому одно из них можно исключить из рассмотрения. Этот тезис вызывает возражения: записывая выражения ПП и ЭП в супероператорном формализме, мы получаем матричную проблему собственных значений, в которой внедиагональные блоки, отвечающие за взаимодействие двух

слагаемых в выражении (V.581), отличны от нуля. В аппроксимациях ПП в рамках первого порядка *TВНУ* и *TВММП* внедиагональные блоки матрицы **W**, отображающие связь двух слагаемых в выражении пропагатора, содержат компоненты, позволяющие учесть вклад двукратных возбуждений в волновые функции рассматриваемых состояний. Но, как мы видели в разделе, посвящённом построению аппроксимации (в супероператорном формализме) полюсов ЭП в рамках первого порядка *TВММП*, при определённых условиях внедиагональные блоки в матричной ПСЗ дают малый вклад в систему собственных векторов и собственных значений метода аппроксимации полюсов и вычетов пропагатора.

Приняв в описании исходных версий метода ADC цитированный выше тезис допустимости отбрасывания одного слагаемого в (V.583) (ниже будет представлено его обоснование в более поздних модификациях метода), перейдём к построению аппроксимаций к этому выражению с помощью SR-стратегии, то есть к использованию для генерации ВИС одномерного модельного пространства, растягиваемого хартри-фоковским ДС, и базиса МО, генерируемого методом *ССП*. Поэтому метод *ADC* в своих исходных версиях претендует лишь на оценки энергий вертикальных переходов в какие-то подсистемы возбуждённых состояний для ПП или состояний катиона и аниона для ЭП.

ВИС в методе *ADC* генерируют, используя аппарат многочастичной *TВНУ* и вводя соответствующие операторы возбуждения для представления поправок к ВИС и записи ВПС, и затем строят аппроксимации матрицы **M** и вектора \vec{f}_{rs} для первого слагаемого в (V.583) в соответствии с их разложением по порядкам *TВНУ*:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}^{(0)} + \mathbf{M}^{(1)} + \mathbf{M}^{(2)} + \dots, \quad (\text{V.584})$$

$$\vec{f}_{rs} = \vec{f}_{rs}^{(0)} + \vec{f}_{rs}^{(1)} + \vec{f}_{rs}^{(2)} + \dots \quad (\text{V.585})$$

Эти построения выполняются с использованием фейнмановских диаграмм, что отображено в заголовке метода.

Аппроксимации матрицы **M** и вектора \vec{f}_{rs} выполняются согласованно в каждом порядке *TВНУ* при построении выражения оставшейся части ПП и соответствующей ПСЗ, которая имеет вид

$$\mathbf{M} \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{Y} \cdot \mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{Y}^\dagger \cdot \mathbf{Y} = \mathbf{1}. \quad (\text{V.586})$$

Построив аппроксимацию ВИС в заданном порядке *TВНУ* $|\psi_0\rangle$, на её основе строят систему векторов $\{|\psi_j^0\rangle\}$, используя операторы возбуждения $\{\hat{A}_j\} = \{\hat{a}_b^\dagger \hat{a}_i, \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_c^\dagger \hat{a}_i \hat{a}_j, \dots\}$ всех кратностей:

$$|\psi_j^0\rangle = \hat{A}_j |\psi_0\rangle. \quad (\text{V.587})$$

Векторы состояний в системе $\{|\psi_J^0\rangle\}$ не ортогональны. Систему ортонормированных ВПС $\{|\tilde{\psi}_J\rangle\}$ получают из системы $\{|\psi_J^0\rangle\}$, выполнив процедуру ортонормировки методом Грама-Шмидта. И с полученной системой векторов состояний формируют матрицу $\mathbf{M}^{(n)}$ и вектор $\vec{\mathbf{f}}_{rs}^{(n)}$.

Решение ПСЗ (V.586) получают диагонализацией эрмитовой матрицы \mathbf{M} , аппроксимированной в рамках заданного порядка $TBHV$. Она выполняется существенно проще, чем решение ПСЗ, соответствующей аппроксимации выражения ПП в супероператорном формализме.

Аппроксимации $|\psi_n\rangle$ векторов возбуждённых состояний $|\Psi_n\rangle$ и компонентов моментов переходов $\langle\Psi_n|\hat{a}_r^\dagger\hat{a}_s|\Psi_0\rangle$ строят на основе собственных векторов ПСЗ (V.586):

$$|\psi_n\rangle = \sum_J Y_{J,n} \cdot |\tilde{\psi}_J\rangle, \quad (\text{V.588})$$

$$\langle\Psi_n|\hat{a}_r^\dagger\hat{a}_s|\Psi_0\rangle = \sum_J Y_{J,n}^\dagger \cdot \langle\tilde{\psi}_J|\hat{a}_r^\dagger\hat{a}_s|\Psi_0\rangle = \mathbf{Y}_n^\dagger \cdot \vec{\mathbf{f}}_{rs}. \quad (\text{V.589})$$

V.8.1. Развитие метода ADC на основе унитарной версии метода связанных кластеров

В новых версиях метода ADC, основанных на SR-стратегии [25,26], построение ВИС и системы операторов $\{\hat{S}_\mu\}$, фигурирующих в рабочем выражении пропагатора в супероператорном формализме (V.88), выполнено с использованием аппарата унитарной версии метода связанных кластеров, для которой введена аббревиатура UCC (unitary coupled cluster method).

Нормированный собственный вектор $|\Psi_g\rangle$ гамильтониана \hat{H} для исходного, основного, состояния, $\hat{H}|\Psi_g\rangle = E_g \cdot |\Psi_g\rangle$, может быть получен на основе нормированного вектора физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ с помощью унитарного волнового оператора \hat{W} . В подразделе II.15 спецкурса СКІ показано, что произвольная унитарная матрица \mathbf{U} может быть представлена как $\exp(i \cdot \mathbf{\Lambda})$, где $\mathbf{\Lambda}$ — эрмитова матрица. Матрица $\mathbf{\Sigma} = i \cdot \mathbf{\Lambda}$ антиэрмитова. Соответствующий унитарный оператор, преобразующий вектор физического вакуума, может быть задан в виде $\hat{W} = \exp(i \cdot \hat{\Lambda})$, где $\hat{\Lambda}$ — одночастичный эрмитов оператор. Следовательно, преобразование $|\Phi_0\rangle$ в $|\Psi_g\rangle$ может быть представлено как

$$|\Psi_g\rangle = \hat{W}|\Phi_0\rangle = \exp(\hat{\sigma})|\Phi_0\rangle, \quad (\text{V.590})$$

где $\hat{\sigma}$ — антиэрмитов оператор.

При ограничении одно- и двухчастичными компонентами в $\hat{\sigma}$ (метод *UCCSD*) его состав отображается следующими формулами:

$$\hat{\sigma} = \hat{\sigma}_1 + \hat{\sigma}_2, \quad (\text{V.591})$$

$$\hat{\sigma}_1 = \sum_{a,i} \sigma_i^a \cdot \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i\} + \sum_{a,i} \sigma_a^i \cdot \{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_a\}, \quad (\text{V.592})$$

$$\hat{\sigma}_2 = \frac{1}{4} \cdot \sum_{a,b,i,j} \sigma_{ij}^{ab} \cdot \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i\} + \frac{1}{4} \cdot \sum_{a,b,i,j} \sigma_{ab}^{ij} \cdot \{\hat{a}_a \hat{a}_b \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger\}. \quad (\text{V.593})$$

Сохраняем принятую ранее стратификацию нижних индексов у операторов. Унитарность \hat{W} обеспечивается антиэрмитовостью (V.590) $\hat{\sigma}$:

$$\hat{\sigma}^\dagger = -\hat{\sigma}, \quad (\text{V.594})$$

которая определяет связь коэффициентов в выражениях $\hat{\sigma}_1$ и $\hat{\sigma}_2$:

$$\sigma_a^i = -(\sigma_i^a)^*, \quad \sigma_{ab}^{ii} = -(\sigma_{ij}^{ab})^*. \quad (\text{V.595})$$

А. Эванджелиста и соавторы [26] доказали, что любой вектор состояния фермионов может быть сколь угодно точно аппроксимирован с помощью преобразования (V.590), в котором оператор $\hat{\sigma}$ имеет состав (V.591)÷(V.595).

V.174. Амплитуды при операторах в $\hat{\sigma}_1$ и $\hat{\sigma}_2$ определяются решением системы уравнений

$$\langle \Phi_l | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0. \quad (\text{V.596})$$

Векторы $|\Phi_l\rangle$ в (V.596) отображают ДС, однократно и двукратно возбуждённые по отношению к Φ_0 , а оператор \hat{H} получен подобным преобразованием гамильтониана \hat{H} :

$\hat{H} = e^{-\hat{\sigma}} \hat{H} e^{\hat{\sigma}}$. Задача решения системы уравнений (V.596), аналогичной системе уравнений метода *SR-CC* (формула (IV.41) в спецкурсе СКИ), осложняется по сравнению с решением системы уравнений (IV.41) в связи с тем, что выражение \hat{H} , расписанное по формуле (IV.39) Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа (приведенной в том же спецкурсе), которое в методе *SR-CC* содержит конечное число слагаемых, при переходе к антиэрмитовому оператору $\hat{\sigma}$, содержащему некокоммутирующие операторы, превращается в ряд. Поэтому решение системы уравнений (V.596) аппроксимируется в рамках выбранного порядка *TB*.

Энергия основного состояния E_{gr} определена выражением

$$E_{gr} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle. \quad (\text{V.597})$$

Система уравнений (V.596) использована для построения системы операторов возбуждения, удовлетворяющих условию (V.44), (V.48) и (V.50), названному в ранних работах «условием убийцы», а в последних работах именуемому «vacuum annihilation condition» (VAC). Мы рассмотрим этот эффект в Приложении V.6. Выполнение VAC даёт основание для автономного рассмотрения двух слагаемых в спектральном разложении ПП и ЭП и автономного решения соответствующих ПСЗ.

V.175. Для аппарата ПП система операторов $\{\hat{S}_\mu\}$ построена как объединение систем операторов $\{\{\hat{Q}_k^+\} \cup \{\hat{Q}_k\}\}$ (П.V.6.5), составленных на основе системы операторов

$\{\{\hat{q}_\mu^\dagger\} \cup \{\hat{q}_\mu\}\}$, а для аппарата ЭП её образует система операторов $\{\{\hat{Q}_k^+\} \cup \{(\hat{Q}_k^-)^\dagger\}\}$,

(П.V.6.5), (П.V.6.6), составленная на основе системы операторов $\{\{\hat{\alpha}_\mu\} \cup \{\hat{\beta}_\gamma^\dagger\}\}$.

С этими системами операторов матрица $\left(\vec{S}^T \left| (E \cdot \hat{I}^S - \hat{H}^S) \right| \vec{S} \right)$ в выражении пропагатора (V.88) приобретает вид прямой суммы матриц, соответствующих каждому из двух слагаемых в спектральном разложении пропагатора. Так «обретает законную силу» разбиение выражения пропагатора, принятое в исходных версиях метода ADC.

Распишем основные выражения метода ADC для ПП с использованием модифицированных операторов возбуждения

$$\hat{Q}_k^\dagger = \exp(\hat{\sigma}) \hat{q}_k^\dagger \exp(-\hat{\sigma}), \quad (\text{V.598})$$

где

$$\{\hat{q}_k^\dagger\} = \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i\} \cup \{\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i\}. \quad (\text{V.599})$$

Выражение ПП в матричной форме имеет вид

$$\Pi(\omega) = \mathbf{F} \cdot \mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{F}^\dagger = \mathbf{F} \cdot (\omega \cdot \mathbf{1} - \mathbf{M})^{-1} \cdot \mathbf{F}^\dagger, \quad (\text{V.600})$$

где

$$\mathbf{F} = (\mathbf{F}_+, \mathbf{F}_-), \quad (\text{V.601})$$

$$(\mathbf{F}_+)_{rs,I} = (\hat{a}_r \hat{a}_s^\dagger | \hat{Q}_I^\dagger), (\mathbf{F}_-)_{rs,I} = (\hat{a}_r \hat{a}_s^\dagger | \hat{Q}_I), \quad (\text{V.602})$$

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{++} & \mathbf{L}_{+-} \\ \mathbf{L}_{-+} & \mathbf{L}_{--} \end{pmatrix}, \quad (\text{V.603})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{L}_{++})_{IJ} &= (\hat{Q}_I^\dagger | (\omega \cdot I^S - \hat{H}^S) | \hat{Q}_J^\dagger), (\mathbf{L}_{+-})_{IJ} = (\hat{Q}_I^\dagger | (\omega \cdot I^S - \hat{H}^S) | \hat{Q}_J), \\ (\mathbf{L}_{-+})_{IJ} &= (\hat{Q}_I | (\omega \cdot I^S - \hat{H}^S) | \hat{Q}_J^\dagger), (\mathbf{L}_{--})_{IJ} = (\hat{Q}_I | (\omega \cdot I^S - \hat{H}^S) | \hat{Q}_J). \end{aligned} \quad (\text{V.604})$$

V.176. Внедиагональные блоки в матрице с операторами возбуждения-девозбуждения $\{\{\hat{Q}_k^+\} \cup \{\hat{Q}_k^-\}\}$, удовлетворяющими VAC, равны нулю, а для диагональных блоков верны следующие равенства

$$(\mathbf{L}_{++})_{ll} = ((\mathbf{L}_{--})_{ll})^* = \delta_{ll} \cdot \omega - \left(\hat{H} \right)_{ll}, \left(\hat{H} \right)_{ll} = \langle \Phi_0 | \hat{q}_l \hat{H} \hat{q}_l^\dagger | \Phi_0 \rangle \quad . \quad (\text{V.605})$$

На основе приведенных выражений аппарат метода ADC строится так же, как в исходных версиях метода (см. раздел V.8). Выражение $\Pi(\omega)$ представляется в виде ряда по порядкам TB :

$$\Pi(\omega) = \Pi^{(0)}(\omega) + \Pi^{(1)}(\omega) + \dots + \Pi^{(m)}(\omega) + \dots \quad . \quad (\text{V.606})$$

В каждом порядке TB , используя разложение Бейкера-Кемпбелла-Хаусдорфа, аппроксимируются модифицированные компоненты выражения (V.600) (операторы возбуждения и девозбуждения и \hat{H}) и решается ПСЗ (V.586).

V.8.2. Приложение V.6. Построение полной системы операторов возбуждения, удовлетворяющих условию VAC

Когда ВИС задан как вектор физического вакуума $|\Phi_0\rangle$, построение базисных систем векторов в $\mathcal{H}(N)$, $\mathcal{H}(N-1)$ и $\mathcal{H}(N+1)$ выполняется достаточно просто с использованием произведений элементарных операторов рождения и уничтожения, обозначаемых как \hat{q}_i^+ и \hat{q}_j^- , которые удовлетворяют условиям $\hat{q}_i^+ |\Phi_0\rangle \neq 0$ и $(\hat{q}_i^+)^\dagger |\Phi_0\rangle = 0$, $\hat{q}_j^- |\Phi_0\rangle = 0$ и $(\hat{q}_j^-)^\dagger |\Phi_0\rangle \neq 0$. Действие этих операторов на векторы состояний уменьшает число частиц в системе на n .

Компоненты системы операторов $\hat{O}_n^+ = \{\hat{q}_i^+\}$ состоят из произведений $(m+n)$ операторов уничтожения дырочных состояний и m операторов рождения состояний частиц, где n принимает значения от 1 до N . А компоненты системы операторов $\hat{O}_n^- = \{\hat{q}_i^-\}$ состоят из $(m+n)$ операторов уничтожения состояний частиц и m операторов рождения дырочных состояний. Системы состояний $\{\hat{q}_i^+ |\Phi_0\rangle\}$ и $\{(\hat{q}_j^-)^\dagger |\Phi_0\rangle\}$ образуют базисы в пространствах $\mathcal{H}(N-n)$ и $\mathcal{H}(N+n)$, соответственно. Построим объединение этих систем операторов $\hat{O}_n = \hat{O}_n^+ \cup \hat{O}_n^- = \{\hat{q}_i^+, \hat{q}_i^-\}$, а затем — систему операторов \hat{O}_n следующего состава:

$$\hat{O}_n = \{\hat{Q}_k : \hat{Q}_k = \exp(\hat{\sigma}) \hat{q}_k \exp(-\hat{\sigma}); \hat{q}_k \in \hat{O}_n\}, \quad (\text{П.V.6.1})$$

где оператор $\exp(\hat{\sigma})$ определён выражениями (V.591) ÷ (V.595). Будем предполагать ниже использование обозначений \hat{Q} и \hat{q} как компонентов систем \hat{O}_n и \hat{O}_n . Мы покажем, что система операторов \hat{O}_n полна и удовлетворяет VAC. Поэтому она может быть использована для аппроксимаций выражений ЭП и ПП, в которых два их компонента могут быть рассмотрены отдельно. Зададим для операторов \hat{Q}_k выражения бинарных произведений и матричных элементов, принятые в супероператорном формализме:

$$(\hat{Q}_i | \hat{Q}_j) = (\hat{Q}_i | \hat{I}^s | \hat{Q}_j) = \langle \Psi_g | [\hat{Q}_i^\dagger, \hat{Q}_j]_{\pm} | \Psi_g \rangle, \quad (\text{П.V.6.2})$$

$$(\hat{Q}_i | \hat{H}^s | \hat{Q}_j) = \langle \Psi_g | [\hat{Q}_i^\dagger, [\hat{H}, \hat{Q}_j]]_{\pm} | \Psi_g \rangle. \quad (\text{П.V.6.3})$$

В этих выражениях коммутаторы и антикоммутаторы применяются для аппаратов ПП и ЭП, соответственно.

Представим систему операторов \bar{O}_n как объединение

$$\bar{O}_n = \bar{O}_n^+ \cup \bar{O}_n^-, \quad (\text{П.V.6.4})$$

где

$$\hat{O}_n^+ = \{ \hat{Q}_k^+ : \hat{Q}_k^+ = \exp(\hat{\sigma}) \hat{q}_k \exp(-\hat{\sigma}); \hat{q}_k \in \hat{O}_n^+ \}, \quad (\text{П.V.6.5})$$

$$\hat{O}_n^- = \{ \hat{Q}_k^- : \hat{Q}_k^- = \exp(\hat{\sigma}) \hat{q}_k \exp(-\hat{\sigma}); \hat{q}_k \in \hat{O}_n^- \}. \quad (\text{П.V.6.6})$$

Операторы, принадлежащие системе \hat{O}_n^- , так же, как операторы, эрмитово сопряжённые по отношению к операторам системы \hat{O}_n^+ , обращают в ноль вектор исходного состояния $|\Psi_g\rangle$:

$$\hat{Q}_k^- |\Psi_g\rangle = \exp(\hat{\sigma}) \hat{q}_k^- \exp(-\hat{\sigma}) \exp(\hat{\sigma}) |\Phi_0\rangle = 0, \quad (\text{П.V.6.7})$$

$$(\hat{Q}_k^+)^\dagger |\Psi_g\rangle = \exp(\hat{\sigma}) (\hat{q}_k^+)^\dagger \exp(-\hat{\sigma}) \exp(\hat{\sigma}) |\Phi_0\rangle = 0. \quad (\text{П.V.6.8})$$

Покажем, что системы векторов состояний, генерируемые действием операторов \hat{Q}_k^+ и $(\hat{Q}_k^-)^\dagger$ на ВИС $|\Psi_g\rangle$, образуют базисные системы в пространствах $\mathcal{H}(N-n)$ и $\mathcal{H}(N+n)$. Допустим, что существует такой набор ненулевых коэффициентов C_k , который обеспечивает выполнение равенства

$$\sum_k C_k \cdot \hat{Q}_k^+ |\Psi_g\rangle = 0. \quad (\text{П.V.6.9})$$

Используя равенства (V.590) и (П.V.6.5), получаем, что равенство (П.V.6.9) продуцирует равенство

$$\sum_k C_k \cdot \hat{q}_k^+ |\Phi_0\rangle = 0. \quad (\text{П.V.4.10})$$

Ввиду того, что система векторов $\{\hat{q}_k^+ |\Phi_0\rangle\}$ линейно независима по построению, приходим к выводу, что не существует нетривиальный набор коэффициентов C_k , обеспечивающий выполнение равенства (П.V.6.9). Таким образом, система векторов состояний $\{\hat{Q}_k^+ |\Psi_g\rangle\}$ линейно независима. Ввиду того, что число этих векторов равно числу векторов $\{\hat{q}_k^+ |\Phi_0\rangle\}$, эти векторы образуют полную систему и, таким образом, базисную систему векторов со-

стояний в $\mathcal{H}(N-n)$. Таким же образом можно показать, что система векторов состояний $\left\{ \left(\hat{Q}_k^- \right)^\dagger \left| \Psi_g \right. \right\}$ образует базис в пространстве $\mathcal{H}(N+n)$.

Приходим к выводу, что система операторов \hat{O}_n позволяет построить единичный супер-оператор

$$\hat{I}^S = \sum_k \left| \hat{Q}_k^+ \right\rangle \cdot \left\langle \hat{Q}_k^+ \right| + \sum_k S_k \cdot \left| \hat{Q}_k^- \right\rangle \cdot \left\langle \hat{Q}_k^- \right|, \quad (\text{П.V.6.11})$$

где S_k равно $+1$ или -1 в зависимости от того, нечётное или чётное число фермионных операторов содержит оператор \hat{Q}^- (соответственно, \hat{q}^-). Отметим, что базисные операторы возбуждений \hat{Q}_i, \hat{Q}_j ортогональны:

$$\left\langle \hat{Q}_i \left| \hat{Q}_j \right. \right\rangle = \left\langle \Psi_g \left| \left[\hat{Q}_i^\dagger, \hat{Q}_j \right] \right| \Psi_g \right\rangle = \left\langle 0 \left| \left[\hat{q}_i^\dagger, \hat{q}_j \right] \right| 0 \right\rangle = 0. \quad (\text{П.V.6.12})$$

V.8.3. MR-версия метода ADC

Представим ниже основные черты версии *MR-ADC* для ПП [27,28]. Как и в *MR*-версиях рассмотренных выше методов, система МО метода *MR-ADC* генерируется методом *МКССП*. При этом используется его версия *CASSCF*. Система МО в этой процедуре стратифицируется на подсистемы основных, валентных и виртуальных МО.

При построении аппарата метода *MR-ADC* выполняются следующие два требования.

Требование 1. В каждом порядке n *TB* аппроксимация, выполняемая в методе *MR-ADC*, должна редуцироваться к аппроксимации метода *SR-ADC* в том же порядке *TB* при выборе однодетерминантного ВИС $\left| \Psi_0 \right\rangle$ и «вычёркивания» подсистемы валентных МО.

Требование 2. В нулевом порядке *TB* оценки энергий возбуждения и моментов переходов должны воспроизводить соответствующие оценки метода *CASSCF*, получаемые в модельном подпространстве.

Версии *MR-ADC* построены с использованием описанных в предыдущем подразделе аппарата и результатов метода *UCC* для генерации ВИС и системы операторов возбуждения. Прежде всего, при определении амплитуд оператора $\hat{\sigma}$ (V.591) ÷ (V.593), получаемых решением системы уравнений (V.596) в каждом порядке *TB*, необходимо удалить «лишние» амплитуды, порождающие их линейную зависимость. Эта задача решается специфически в каждом порядке *TB*.

Система полюсов ПП (V.600) определяется в серии аппроксимаций (V.606) «в лестнице порядков *TB*». Выбор оператора \hat{H}_0 при этом осуществляется с учётом Требования 2.

Для этого в методе *MR-ADC* в качестве \hat{H}_0 выбран модельный гамильтониан \hat{H}^D (I.32) ÷ (I.39), определённый Дьяллом. Его использование обеспечивает равенство ВФ всех рассматриваемых состояний в нулевом порядке *TB* соответствующим ВФ, полученным на стадии *KB* метода *CASSCF*.

Таким образом, модификация *MR-ADC* по отношению к версии *SR-ADC*, связанной с использованием аппарата и результатов метода *UCC*, содержит следующие компоненты. Во-первых, с помощью метода *CASSCF* генерированы МО и ВФ метода в модельном пространстве. Во-вторых, иерархия аппроксимаций по порядкам *TB* выполнена с использованием оператора \hat{H}_0 , обеспечивающего выбор нулевого приближения по ВФ и энергиям пе-

переходов, соответствующего результатам метода *CASSCF*, и форму оператора $\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0$, адаптированную к этому старту.

Методом *MR-ADC* в 2018-2019 гг. выполнены расчёты энергий переходов в атоме *Be* и молекулах *C₂* и *LiF* в рамках первого порядка *TB*, а также потенциалов ионизации для молекул *HF*, *F₂*, *N₂*, *H₂O*, *H₂CO*, *C₂H₄* в рамках первого и второго порядков *TB*. Результаты этих расчётов, сопоставленные с результатами метода *SR-ADC*, а также ряда *MR*-методов, продемонстрировали высокую эффективность метода *MR-ADC*.

V.8.4. Литература

1. Olsen J., Jørgensen P. J. Chem. Phys. **82**, 3235-3264 (1985).
2. Lindenberg J., Ohrn Y. *Propagators in Quantum Chemistry*, Second Ed., John Wiley & Sons Inc. Hoboken, New Jersey, (2004).
3. Dickhoff W.H., Van Neck D. *Many-Body Theory Exposed! Propagator Description of Quantum Mechanics in Many-Body Systems*, World Scientific Publishing Co., New Jersey, 2005.
4. Oddershede J., Jørgensen P., Yeager D.L. Comp. Phys. Rep. **2**, 33-92 (1984).
5. Fetter A.L., Walecka J.D. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill, New York, 1971.
6. Cederbaum L.S., Domcke W., Adv. Chem. Phys. **26**, 205-344 (1977).
7. Зубарев Д. Н. УФН, **71**, вып. 1, 71-116 (1960).
8. Привалов И. И. *Введение в теорию функций комплексного переменного*, ФИЗМАТ-ГИЗ, Москва, 1960.
9. Dalgaard E. Int. J. Quant. Chem. **XV**, 169-180 (1979).
10. Oddersede J., Jørgensen P., Yeager D. L. *Polarization propagator methods in atomic and molecular calculations*. NORTH-HOLLAND, 1984.
11. Khrustov V.F., Kostychev D.E., Int. J. Quant. Chem. **88**, 507-518 (2002).
12. Селезнёв А.О., Хрустов В.Ф. Хим. Физ. **31**, 3-16 (2012).
13. Seleznev A.O., Khrustov V.F., Stepanov N.F. Chem. Phys. Let. **588**, 253-259 (2013).
14. Селезнёв А.О. *Новый пропагаторный метод аппроксимации характеристик переходов в представительных системах электронных и электронно-колебательных состояний малых молекул*, Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук, Москва 2013.
15. Seleznev A.O., Khrustov V.F. Comput. Theor. Chem. **1175**, 112733-112743 (2020).
16. Golab J.T., Yeager D.L. J. Chem. Phys. **87**, 2925-2944 (1987).
17. Schirmer J. Phys. Rev. A **26**, 2395-2416 (1982).
18. Schirmer J., Cederbaum L. S., Walter Q. Phys. Rev. A **28**, 1237-1259 (1983).
19. Trofimov A.B., Schirmer J. Chem. Phys. **224**, 175-190 (1997).
20. Trofimov A.B., Schirmer J. J. Chem. Phys. **123**, 144115-144130 (2005).
21. Schirmer J. *Many-Body Methods for Atoms, Molecules and Clusters*, Springer Nature Switzerland AG, 2018.
22. Трофимов А.Б. *Метод расчёта электронных спектров на основе теории поляризационного пропагатора*, Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук, Иркутск, 1994.
23. Трофимов А.Б. *Развитие и применение квантовохимического метода функций Грина*, Диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук, Иркутск, 2006.

24. Wormit M., Rehna D.R., Harbacha P.H.P., Wenzela J., Krauterb W.C.M., Epifanovsky E., Dreuw A. *Mol. Phys.* 112, 774-784 (2014).
25. Hodecker M., Dirk R. Rehn D.R., Dreuw A. *J. Chem. Phys.* 152, 094106-094118 (2020).
26. Evangelista F.A., Chan G.K-L, and Gustavo E. Scuseria G.E. *J. Chem. Phys.* 151, 244112-244123 (2019).
27. Sokolov A.Yu. *J. Chem. Phys.* 149, 204113-204128 (2018).
28. Chatterjee K., Sokolov A.Yu. *J. Chem. Theory Comput.* 15, 5908–5924 (2019).