-----Prōspectē -----

УДК 539.191

ЭЛЕКТРОННЫЕ ИНВАРИАНТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

©2004 А.В. Лузанов

Лузанов Анатолий Витальевич. Специалист в области химической физики, доктор физико-математических наук, профессор. Развил операторную методологию квантовой теории молекул на основе боголюбовского подхода («ковариантную квантовую химию»). Докторская диссертация: «Метод операторной редукции и его применение в теории электронных оболочек возбужденных молекул и радикалов» (1984). Родился в 1945г. в Харькове. В 1968г, окончив химический факультет Харьковского университета, поступил в аспирантуру Донецкого отделения ИФХ АН УССР (научный руководитель – проф. М.М. Местечкин). С 1973г. по 1979г. работал во ФТИНТ АН УССР, а затем по 1999г. в Харьковском университете, где с 1991 по 1994г. заведовал кафедрой теоретической химии. В настоящее время – ведущий научный сотрудник Института сцинтилляционных материалов НАНУ. Основные работы посвящены алгебраическим методам в квантовой химии, задачам интерпретации электронных, особенно электронно-возбужденных, состояний молекул, построению новых моделей, учитывающих электронную корреляцию, теории ван-дер-ваальсовых взаимодействий и молекулярным поляризуемостям, вычислительным алгоритмам и проблемам математической химии (хиральность и молекулярная сложность).

0. ВВЕДЕНИЕ

1. КОВАРИАНТНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МОДЕЛИ

2. МАТРИЧНЫЕ ИНВАРИАНТЫ В ТЕОРИИ ПОЛНОГО КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2.1. Индекс средней кратности возбуждения и число коррелированных электронов

2.2. Сравнение с методом чисел коллективности

3. УПРОЩЕННАЯ СХЕМА ДЛЯ FCI И ПРИБЛИЖЕНИЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

4. МНОГОЦЕНТРОВЫЕ ИНДЕКСЫ СВЯЗИ И АТОМНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ

- 4.1. Неприводимые зарядовые плотности и кратность связи
- 4.2. Индексы связи и валентности в радикалах

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюме. Представлены новые результаты применения последовательного операторного подхода к многоэлектронным системам (ковариантная квантовая химия) для задач наглядной интерпретации волновых функций молекул. модифицированные варианты анализа Предложены коллективности многоконфигурационных состояний в терминах эффективных чисел распаренных электронов. Дана грубая оценка эффективного числа распаренных электронов для приближений связанных кластеров CCD и CCSD. Вводятся аналоги кумулянтов для зарядовых и спиновых функций распределения и с их помощью в самом общем виде определяются многоцентровые индексы связи. Представлены различные численные примеры, позволяющие судить о важности корректного электронной корреляции для описания электронных взаимодействий атомов в молекуле. В частности, особенно чувствительными к погрешностям многоэлектронных волновых функций оказываются результаты приближенного описания двух- и трехцентровых взаимодействий даже в простых атомных кластерах.







0. Введение

Проблема наглядной интерпретации результатов квантово-химического расчета всегда оставалась актуальной в силу ненаглядности и «неклассичности» аппарата и самого языка квантовой теории. Казалось бы, понятийный аппарат химии давно ушел от простых механических и даже электростатических моделей Косселя и др. Теперь мышление в терминах МО стало в среде химиков (особенно химиков-органиков) скорее правилом, чем исключением. Эти тенденции по расширению концептуального багажа естественно усилились с появлением общедоступных квантово-химических программ высокого уровня. Однако уровень понимания сути расчета, выполняемого с помощью инструкции, очевидно, отставал и отстает от уровня результатов, выдаваемых компьютером [1]. И дело тут не только в трудностях постижения непрофессионалами премудростей аппаратной науки. Проблема понимания результатов вычислительного эксперимента усугубляется нарастанием сложности самой теории. Если раньше, скажем, 15 лет назад, неэмпирический молекулярно-орбитальный расчет в минимальном базисе электронных свойств антрацена мог быть предметом публикации, то теперь без учета электронной корреляции, т.е. без выхода за пределы теории хартри-фоковских МО, подобный расчет и в лучшем атомном базисе уже не вызовет доверия в среде тех же «продвинутых» химиков-органиков.

Особенностью применяемых ныне подходов является то, что многие эффективные квантовохимические приближения формулируются так, что им нельзя в явном виде сопоставить определенную волновую функцию. Проще говоря, очень часто работают в рамках невариационных вычислительных схем, для которых весьма затруднительно корректное воспроизведение даже одноэлектронной матрицы плотности, а следовательно, и столь важной характеристики, как эффективный заряд на атоме. К квантово-химическим схемам такого типа относятся фактически все методы многочастичной теории возмущений и приближение связанных кластеров, т. е. как раз такие подходы, которые в отличие от приближенных вариационных схем дают физически правильное описание энергетических эффектов электронной корреляции. Но и анализ вариационных электронных моделей (обычно, многоконфигурационных векторов состояния) далеко не тривиальная процедура.

Во первых, для многоконфигурационных функций совсем непростая задача - вычислить нужные матрицы плотности, которые составляют основу большинства методов интерпретации. Детальная техника требуемых расчетов описана и усовершенствована в монографиях [2-5]. В нашем изложении мы по преимуществу будем следовать методам и методологии «ковариантной квантовой химии», развитой в [5].

Во вторых, нужен некий руководящий принцип, который позволял бы проводить наглядную интерпретацию самих матриц плотности. В свое время одной из таких первых работ в этой области была наша статья [6]. Ее появление было индуцировано практическими потребностями, которые испытывали спектрохимики (в частности, группа А.А.Сухорукова и Б.А.Задорожного в нашем университете) в их желании наглядно описать химическую структуру электронного перехода. В [6] (см. также обзор [7]) было показано, что переходные матрицы плотности и их операторные инварианты дают последовательное, не зависящее от произвола в выборе МО, описание переходных электронных процессов. Сама переходная матрица в рассмотренном случае оказалась вариационных оператором, отвечающим используемой волновой функции возбужденного состояния. Представлялось, что и для других задач такого рода также следует искать матричные инварианты подходящих вариационных операторов, отвечающих изучаемым электронным моделям. Действительно, близкий по духу метод построения матричных инвариантов был успешно применен в [8] для интерпретации произвольных многоконфигурационных состояний, а не только суперпозиции однократно возбужденных, изученной в [6].

Основная цель данной работы, частично имеющей обзорный характер, – представить последние результаты, полученные в рамках описанного выше направления как общего метода построения электронных инвариантов из вариационных операторов. вбирающих всю информацию о многоэлектронной волновой функции. Данное исследование непосредственно примыкает к монографии [5], но в то же время расширяет сферу интерпретационных задач в область собственно структурно-химической проблематики. В частности, ряд разделов посвящен оценке эффективного числа распаренных электронов, реализованной валентности и многоцентровым индексам связи.

1. Ковариантные электронные модели

Традиционный квантово-химический modus procedenti основан на орбитальной методологии, идущей от Фока, Слейтера и Френкеля. В нем оперируют детерминантами, построенными из набора одночастичных функций (орбиталей). В общей постановке многоэлектронной задачи появляются коэффициенты разложения точной волновой функции в детерминантном базисе. В случае одноэлектронного базиса хартри-фоковских МО это отвечает стандартному конфигурационному взаимодействию (CI). В максимально полной схеме расчета орбитали и конфигурационные коэффициенты – основные вариационные параметры подобного обобщенного метода СІ [9], известного теперь как многоконфигурационный метод Хартри-Фока. Однако в приближенных реализациях орбитальная форма не является удобной по многим причинам, прежде всего из-за возможной неинвариантности результатов расчета при выборе ограниченного базиса конфигураций. Схема Вейара-Клементи [10] - один из примеров такого рода. Не менее важным является и то, что оперирование многоиндексными выражениями при вычислении функционала энергии вынуждает применять громоздкие специальные методики. Они обычно основывались на правилах Слэтера или на подходах, заимствованных из теории поля (вторичное квантование, диаграммная техника и др.). Но на практике расчетная схема по возможности перестраивалась в более удобную векторизованную или матричную форму. Все это было стимулом для нас найти общую схему построения, в которой вариационные параметры квантовохимической модели с самого начала были бы упакованы в матрицы, ассоциированные с некоторыми операторами, вообще говоря не одноэлектронными. Очевидно, что операторная методология боголюбовского подхода к теории многих тел [11] является естественной основой такого сугубо ковариантного подхода, суммированного в работах [12, 13] и [5].

Используемый здесь термин ковариантность означает то же самое понятие, которое фигурирует в физической теории пространства и времени - сохранение формы уравнений при допустимых преобразованиях координат пространства-времени; в нашем случае координатам отвечают вариационные параметры. Первым собственно ковариантным уравнением в многоэлектронной теории было нестационарное уравнение теории Хартри-Фока, данное Дираком (см., например [9]). Вместо орбиталей в нем фигурировала одноэлектронная матрица плотности ρ , задаваемая в виде проектора на оболочку из N спин-орбиталей:

$$\rho = \sum_{i=1}^{N} \left| \varphi_i \right\rangle \! \left\langle \varphi_i \right| \quad , \tag{1.1}$$

Из набора $|\varphi_i\rangle$ можно построить детерминант Слэтера как антисимметризованное произведение «заполненных» спин-орбиталей

$$\left|\Phi\right\rangle = \sqrt{N!} A_N \left|\varphi_1(1) \; \varphi_2(2) \dots \; \varphi_N(N)\right\rangle,\tag{1.2}$$

где $A_N = A_N^2 - N - электронный антисимметризатор.$

Здесь нам потребуется ряд общих соотношений теории матрицы плотности. Напомним их, следуя в основном книге [5]. Пусть известен некоторый N – электронный вектор состояния $|\Psi(1...N)\rangle$ с единичной евклидовой нормой. Зададим проектор на этот вектор обычным образом в виде дираковской диады:

$$\rho_N^{\Psi} \equiv \left| \Psi(1...N) \right\rangle \left\langle \Psi(1...N) \right| \,. \tag{1.3}$$

Такой N – электронный оператор есть не что иное, как матрица плотности чистого состояния, порождаемого волновой функцией $|\Psi(1...N)\rangle$. Определим неполные свертки оператора (1.3) в виде

$$\rho_{k}^{\Psi}(1...k) = \binom{N}{k} \sup_{(k+1...N)} \rho_{N}^{\Psi}(1...N)$$
(1.4)

и назовем их редуцированными матрицами плотности k – го порядка, или иначе k – электронными матрицами плотности (сокращенно, k – RDM). Типичный N – электронный гамильтониан молекулы H_N имеет вид суммы одночастичных h(i) и двухчастичных, g(i, j), слагаемых:

$$H_N = \sum_{1 \le i \le N} h(i) + \sum_{1 \le i < j \le N} g(ij).$$
(1.5)

С помощью простых соотношений, основанных на тождестве

$$\operatorname{Sp}|b\rangle\langle a| = \langle a|b\rangle, \qquad (1.6)$$

нетрудно выразить полную электронную энергию E через k - RDM. Действительно, запишем E в виде

$$E = \left\langle \Psi(1...n) \middle| H_N \middle| \Psi(1...n) \right\rangle = \sup_{(1...N)} H_N \rho_N^{\Psi}$$

Тогда из (1.5) выводим, что для вычисления E требуется знание только 1 – RDM и 2 – RDM :

$$E = E(\Psi) = \sup_{(1)} h(1) \rho_1^{\Psi} + \sup_{(12)} g(12) \rho_2^{\Psi}$$
 (1.7)

В явном виде операторы плотности 1– RDM и 2– RDM определяются в соответствии с определением (1.4) как неполные свертки вида:

$$\rho_1^{\Psi}(1) = N \sup_{(2...N)} \rho_N^{\Psi}(1...N) , \qquad (1.8)$$

$$\rho_{2}^{\Psi}(12) = \frac{N(N-1)}{2} \sup_{(3...N)} \rho_{N}^{\Psi}(1...N) .$$
(1.9)

Прямые вычисления одноэлектронной матрицы плотности (1.8) в приближении (1.2) подтверждают отнесение проектора (1.1) к матрице плотности слэтеровского детерминанта. В общем случае справедлива формула Левдина [14], которую представим в операторном виде

$$\rho_k^{\Phi} = A_k \,\rho(1) \dots \,\rho(k) \,, \tag{1.10}$$

В частности,

 $\rho_1^{\Phi} = \rho ,$ $\rho_2^{\Phi} = A_2 \rho(1) \rho(2) .$

Вместо последней формулы будем использовать обозначение

$$\rho_2 = A_2 \rho(1) \,\rho(2) \,. \tag{1.11}.$$

Из (1.10) следует, что в случае детерминанта *N* – электронный проектор вида (1.3) вообще не требует явного введения орбиталей:

$$\left| \Phi(1\dots N) \right\rangle \left\langle \Phi(1\dots N) \right| = A_N \rho(1) \dots \rho(N) \,. \tag{1.12}$$

Выражения (1.10), (1.12) и задают ковариантную форму представления однодетерминантного приближения, в котором фигурирует только ковариантный объект - проектор на занятые спинорбитали Применение вариационного метода легко приводит к операторным уравнениям стационарной теории Хартри-Фока в форме Дирака [2,3,9]:

$$[f,\rho] = 0, (1.13)$$

где f обозначает хорошо известный оператор Фока (фокиан)

$$f = h + 2 \sup_{(12)} g^A(12) \rho(2) .$$
(1.14)

Ковариантная формулировка теории конфигурационного взаимодействия для частных случаев, таких как CIS (учет только однократно возбужденных конфигураций) и CISD (добавляются и дважды возбужденные конфигурации), была дана в работах [15,16]. Затем в [17] (см. также обзор [18]) было представлено общее ковариантное построение схемы полного конфигурационного взаимодействия (FCI).

Следуяяэт, мяработам, яподробнееярассмотр, мясначалаясамуюяпростуюямоделья – ясобственнояпр, бл, жен, еяCIS, яудовлетвор, тельнояоС, сывающееян, жнююячастьясСектраяэлектронныхявозбужден, йямолекулы.яВяковар, антномяСредставлен, , ямодельяCISязадаетсяявя в, деяСростейшегояодночаст, чногояСреобразован, яяоСорногоя(частояговорят, яреферентного)я детерм, нан2ая(1.2):я

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{1 \le j \le N} \tau(j) |\Phi\rangle$$
.яя я я я (1.15)я

Здесьяодно. лек2ронныйяоСера2оряя

$$\tau = \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=N+1}^{M} \tau_{ai} |\varphi_a\rangle \langle \varphi_i |, \qquad (1.16)$$

является вариационным оператором модели CIS, причем τ_{ai} есть не что иное как обычные конфигурационные коэффициенты.

В случае волновой функции (1.15) τ оказывается переходным оператором в согласии с общим по Левдину [14] определением переходных матриц плотности $\tau_{k}^{\Psi,\Phi}$:

$$\tau_{k}^{\Psi,\Phi}(1...k) = \binom{N}{k} \sup_{(k+1...N)} \tau_{N}^{\Psi,\Phi}(1...N), \qquad (1.17)$$

$$\tau_N^{\Psi,\Phi} \equiv \left| \Psi(1...N) \right\rangle \left\langle \Phi(1...N) \right| \,. \tag{1.18}$$

Иными словами, справедливо равенство

$$\tau_1^{\Psi^{\text{CIS}},\Phi} = \tau \,. \tag{1.19}$$

Переходные матрицы плотности высшего порядка получаются формальным вычислением дифференциала выражения (1.10), а именно

$$\tau_k^{\Psi^{\text{CIS}},\Phi} \equiv \tau_k^{\text{CIS}} = A_k \left[\tau(1) \,\rho(2) \dots \rho(k) + \rho(1) \,\tau(2) \dots \rho(k) + \dots + \rho(1) \,\rho(2) \dots \tau(k) \right] = \\ = k \,A_k \left[\tau(1) \,\rho(2) \dots \rho(k) \right] A_k, \tag{1.20}$$

где произведена замена $d\rho \rightarrow \tau$. В (1.20) использовано правило обезличивания номеров частиц под знаком антисимметризатора.

Собственно матрицы плотности ρ_k^{CIS} метода CIS находятся несколько сложнее, но имеют очень простую структуру [15,18]

$$\rho_k^{\text{CIS}} = \rho_k^{\Phi} + [\tau_k^{\text{CIS}}, (\tau_k^{\text{CIS}})^T].$$
(1.21)

Нетрудно понять, что все построение может основываться на соответствующем функционале энергии, в котором фигурируют только ρ и τ . В стандартном варианте CIS варьируемым считается только τ_{ai} , а в ковариантной формулировке этой модели – оператор τ (1.16).

Существенно, что более сложное взаимодействие конфигураций высшей кратности также может быть описано в ковариантных терминах [16-18]. В общем случае по аналогии с (1.15) вводим суперпозицию k – кратно возбужденных конфигураций $|\Phi^{[k]}\rangle$ вида

$$\left|\Phi^{[k]}\right\rangle = \sum_{1 \le j_1 < \dots < j_k \le N} \tau_k \left(j_1 \dots j_k\right) \left|\Phi\right\rangle.$$
(1.22)

Матричные элементы k – электронного оператора $\tau_k = \tau_k (1...k)$ в базисе спин-МО являются конфигурационными коэффициентами, отождествляемые с амплитудами перехода от референтного вектора (1.2) к суперпозиции (1.22). Удобен также и теоретико-групповой термин - k – электронный генератор, или k – генератор, используемый в работах [19,20] по теории так называемого e^S – метода [21] (другое название этого метода – теория связанных кластеров). Очевидно, что точной модели - схеме FCI - отвечает следующее представление

$$\left|\Psi^{\text{FCI}}\right\rangle = \sum_{k=0}^{N} \left|\Phi^{[k]}\right\rangle \quad . \tag{1.23}$$

Кратко обсудим ковариантные методы интерпретации волновых функций. Как уже говорилось ранее, первой в этом направлении была работа [6] по технике анализа возбужденных состояний. Теперь мы лучше понимаем процессы электронного возбуждения и переноса заряда, анализ которых в рамках модели CIS и был дан в [22, 7]. Более строгий анализ следует основывать на прямом построении частично-дырочных матриц плотностей. Такое рассмотрение дается ниже на основе не публиковавшихся ранее результатов.

Примем (1.22) в качестве модели высоковозбужденного состояния молекулы, одновременно вовлекающего в электронный переход k электронов, где $k \le N$. В терминах, более привычных для оптики твердого тела, можно говорить о k – экситонном переходе, включающем образование k возбужденных электронов и k дырок, вообще говоря взаимодействующих. При вычислении энергии притяжения образовавшихся дырок и электронов (использовано общее выражение для 2 – RDM из [18]) естественным образом появляется смешанная электронно-дырочная матрица плотности, которой придается вид

$$\rho_{eh}^{[k]}(12) = k^2 P_{12} \sup_{(3...k+1)} \tau_k (23...k+1) \tau_k^T (13...k+1).$$
(1.24).

Построенный оператор полностью согласуется с термином смешанная матрица плотности для составной системы k электронов (возбужденных) и k дырок, так как

$$\sup_{(2)} \rho_{eh}^{[k]}(12) = k \rho_{e}^{[k]}(1) , \qquad (1.25)$$

$$\sup_{(1)} \rho_{eh}^{[k]}(12) = k \rho_h^{[k]}(2) , \qquad (1.26)$$

где одноэлектронные матрицы плотности для электронов и дырок определены как свертки

$$\rho_{e}^{[k]}(1) = k \sup_{(2...k)} (\tau_{k} \tau_{k}^{T}) (12...k) , \qquad (1.27)$$

$$\rho_h^{[k]}(1) = k \sup_{(2...k)} (\tau_k^T \tau_k) (12...k) .$$
(1.28).

Мы видим, что анализ электронных переходов для рассматриваемой модели может быть вполне основан на диагональных матричных элементах смешанной матрицы плотности $\rho_{eh}^{[k]}$. Например, при k = 1 получаем (все величины приняты действительными)

$$(\rho_{eh}^{[1]})_{\mu\nu,\mu\nu} = \left(P_{12} \,\tau_k^T(1)\tau_k(2)\right)_{\mu\nu,\mu\nu} = (\tau_{\mu\nu})^2, \tag{1.29}$$

что совпадает с орбитальными числами переноса заряда, данными в [22], [7].

В цитированных работах из феноменологических соображений вводился набор величин $l_{\mu \to \nu}$, задающих вероятность перехода электрона между АО $|\chi_{\mu}\rangle$ и $|\chi_{\nu}\rangle$. В случае модели CIS эти вероятности вычислялись из переходной матрицы τ как раз по формуле (1.29)

$$l_{\mu \to \nu} = |\tau_{\nu \mu}|^2.$$
(1.30)

Из (1.30) естественным образом формируются различные структурные индексы, например, числа переноса заряда между заданными молекулярными фрагментами A и B

$$l_{A \to B} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} l_{\mu \to \nu}$$
 (1.31)

Существенно, что в согласии с [7] суммарный индекс локализации возбуждения L_A на фрагменте A совпадает с суммой

$$L_A = \sum_B \left(l_{A \to B} + l_{B \to A} \right), \tag{1.32}$$

автоматически учитывающей вероятности всех электронных перескоков при возбуждении молекулы. Отметим недавнее применение индексов (1.30) для вычисления среднего радиуса экситона в полисопряженных полимерах [23]. Предварительные наши расчеты показывают полезность введенных матриц плотности и для наглядного описания структуры биэкситона (k = 2).

2. Матричные инварианты в теории полного конфигурационного взаимодействия

Еще в обзоре [7] подробно анализировалась проблема количественного описания степени многоконфигурационности возбужденного электронного состояния при описании его в схеме CIS. Использовалась особая численная характеристика – число коллективности электронного перехода, введенное нами в совместной работе с В.Э. Уманским [24]. Только 12 лет спустя в статье [8], выполненной вместе с Ю.Ф. Педашом и М. Сулейманом, была предложена общая схема анализа многоконфигурационного характера произвольной волновой функции. Совсем недавно мы вернулись к этой задаче, найдя возможность неформально реинтерпретировать введенные ранее числа коллективности.

В данном разделе предлагается не только обновленная интерпретация, но и новые схемы описания степени многоконфигурационности произвольной волновой функции. Нынешняя модификация прежней схемы [8] навеяна старыми работами Кутзелнига и Смита [25, 26], в которых на основе натуральных чисел заполнения (собственных значений 1– RDM) был проведен анализ открытости электронной оболочки. В явном виде количественную меру открытости впервые ввели Фуэно и сотр [27, 28]. Стоит процитировать и работы [29-32], в которых из иных соображений построен по сути тот же индекс Такатсуки-Фуено-Ямагучи. Отметим, что и наш индекс коллективности [8] был затем переоткрыт в работе [33]. Методика, предлагаемая теперь, основывается на прямом вычислении степени многоконфигурационности как средней кратности возбуждения относительно заданного референтного детерминанта (1.2). Для простоты изложения в этом разделе изучаются только синглетные состояния молекул.

2-1. Индекс средней кратности возбуждения и число коррелированных электронов

Запишем условие нормировки волновой функции FCI в терминах введенных выше k – электронных генераторов τ_k , а именно

$$\left\langle \Psi^{\text{FCI}} \middle| \Psi^{\text{FCI}} \right\rangle = \sum_{k=0}^{N} \sup_{(1...k)} \tau_{k} (1...k)^{+} \tau_{k} (1...k) \equiv \sum_{k=0}^{N} ||\tau_{k}||^{2} = 1.$$
 (2.1)

В задаче об усреднении любой случайной функции от аргумента *k* как кратности возбуждения обычный набор квадратов норм

$$\{ \| \tau_k \|^2 \}_{0 \le k \le N} \,. \tag{2.2}$$

естественно рассматривать как допустимое вероятностное распределение. Это позволяет отождествить среднюю кратность возбуждения с числом

$$\langle k \rangle = \sum_{k=0}^{N} k \| \tau_k \|^2.$$
 (2.3)

Возможна и иная, физическая, интерпретация величины $\langle k \rangle$, если привлечь дырочные и электронные матрицы плотности (1.27), (1.28). Составим из операторов $\rho_h^{[k]}(1)$ полную одночастичную дырочную матрицу плотности

$$\rho_h = \rho_h(1) = \sum_{k=0}^N \rho_h^{[k]}(1) .$$
(2.4)

Тогда ее след и даст полное число коррелированных дырок

$$N_{h} = \sum_{k=0}^{N} \operatorname{Sp} \rho_{h}^{[k]}(1) = \langle k \rangle.$$
(2.5)

Аналогичное справедливо и для числа «возбужденных» коррелированных электронов (т.е. над так называемым хартри-фоковским морем частиц):

$$\rho_e = \rho_e(1) = \sum_{k=0}^{N} \rho_e^{[k]}(1), \qquad (2.6)$$

$$N_{e} = \sum_{k=0}^{N} \operatorname{Sp} \rho_{e}^{[k]}(1) = \langle k \rangle, \qquad (2.7)$$

причем равенство $N_h = N_e$ отражает сохранение заряда. Сам факт совпадения $\langle k \rangle$ и чисел N_h и *N_e* не является столь уж очевидным.

Основываясь на (2.5), (2.7), удобно ввести полное число корреляционных электронов

$$N_{corr} = N_h + N_e \equiv 2N_h = 2\langle k \rangle.$$
(2.8)

Тем самым кратность возбуждения непосредственно связана с числом эффективных электронов, участвующих в образовании коррелированного многоэлектронного состояния. В частности такие числа, подобно индексу Такатсуки-Фуено-Ямагучи, должны отражать эффекты электронного распаривания при разрыве химических связей (см. далее). Следует, однако, подчеркнуть, что из определения (2.8) вытекает неравенство

$$0 \le N_{corr} \le 2N \tag{2.9}$$

с его неестественной верхней границей, равной удвоенному числу электронов. Такое же неравенство справедливо и для индекса Такатсуки-Фуено-Ямагучи, как это недавно было обнаружено в работе Староверова и Давидсона [32]. Простое сокращение коэффициента 2 в определении (2.8) устраняет неестественность данной верхней границы, но тогда исчезает и привлекательная возможность интерпретации подобных чисел как количества распаренных электронов. Эти проблемы с других позиций рассматриваются также в нашей работе [34], выполненной совместно с О.А. Жиколом. К ней мы вернемся в следующем разделе.

Предложенная выше схема допускает некое многочастичное обобщение. Рассмотрим, например, 2-частичные кластеры дырок. Вычисление среднего числа дырочных пар основывается на следующей формуле для 2-частичной дырочной плотности, обобщающей (2.4)

$$\rho_h(12) = \sum_{k=0}^N \rho_h^{[k]}(12) = \sum_{k=0}^N \frac{k(k-1)}{2} \sup_{(3...k)} \tau_k(1...k)^+ \tau_k(1...k) .$$
(2.10)

Полное число $N_h^{(2)}$ дырочных пар дается операторным следом выражения (10), что приводит к тождеству:

$$N_{h}^{(2)} = \langle (k-1)k/2 \rangle . \tag{2.11}$$

 $N_{h}^{(2)} = \langle (k-1)k/2 \rangle$. (2.11) Зная N_{h} и $N_{h}^{(2)} = N_{e}^{(2)}$, нетрудно вычислить флуктуацию числа дырочных электронов и полную флуктуацию числа N_{corr} , вводя разность

$$\sigma_h^2 = N_h^{(2)} - N_h \left(N_h - 1 \right) / 2 = \left(\left\langle k^2 \right\rangle - \left\langle k \right\rangle^2 \right) / 2 , \qquad (2.12)$$

с точностью до множителя, равную, очевидно, дисперсии величины $\langle k \rangle$.

Подчеркнем, что в случае точного описания, т.е. применения схемы FCI, величины N_h и σ_h^2 являются размерно-согласованными, точнее, аддитивно сепарабельными, если использовать терминологию работы [35] (аддитивная сепарабельность - квантово-химический аналог термина «экстенсивность», применяемого обычно для термодинамических величин). Важно также и то, что для нахождения N_h и σ_h^2 не требуется явного вычисления сумм по вероятностным весам (2.2), если заранее известны матрицы плотности многоэлектронной волновой функции. Например, для полного конфигурационного взаимодействия в [17, 18] установлено общее соотношение для 1– RDM

$$\rho_1^{\text{FCI}} = \rho + \rho_e - \rho_h + \Delta_{eh}, \qquad (2.13)$$
$$\Delta_{eh} = \sum_{k=0}^{N} k \sup_{(2...k)} \{ \tau_k (1...k)^+ \tau_{k-1} (2...k) + \tau_k (1...k) \tau_{k-1} (2...k)^+ \},$$

фактически применимое для любой вариационной волновой функции. Из свойств k – генераторов вытекает, что проектирование в (2.13) на заполненные спин-орбитали позволяет совсем просто получить искомую дырочную плотность

$$\rho_h = \rho - \rho \,\rho_1^{\text{FCI}} \rho \,, \tag{2.14}$$

тем самым сведя нахождение N_h и N_{corr} к вычислению одноэлектронного следа:

$$N_{h} = N - \operatorname{Sp} \rho_{1}^{\operatorname{FCI}} \rho ,$$

$$N_{corr} = 2(N - \operatorname{Sp} \rho_{1}^{\operatorname{FCI}} \rho) . \qquad (2.15)$$

Соответствующая матрица плотности ρ_{corr} для коррелированных электронов как сумма операторов (2.4) и (2.6) может быть представлена в виде

$$\rho_{corr} = \rho + \rho_1^{\text{FCI}} - [\rho_1^{\text{FCI}}, \rho]_+.$$
(2.15')

При этом диагональные элементы этой матрицы в базисе AO, нормированные, очевидно на N_{corr} , естественно толковать как локальную плотность распаренных электронов.

Аналогичное вычисление для парной дырочной и электронной плотностей приводит в силу (2.10) к формуле

$$N_h^{(2)} = N_e^{(2)} = \operatorname{Sp} \, \rho_2^{\operatorname{FCI}} (I - \rho)(1) \, (I - \rho)(2) \,. \tag{2.16}$$

Рассмотрим простые иллюстрации – модель CIS и CID. В первом случае распределение весов (2.2) состоит только из одного числа

$$\{ \| \tau_1 \|^2 = 1 \}.$$
 (2.17)

Поэтому $N_h[CIS] = 1$ и $\sigma_h^2[CIS] = 0$, что вполне соответствует характеру волновой функции, учитывающей только однократно возбужденные конфигурациии. Для CID имеем распределение

$$\{c_0^2, \|\tau_2\|^2 = 1 - c_0^2\}, \qquad (2.18)$$

так что

$$N_h[\text{CID}] = 2(1-c_0^2), \quad \sigma_h^2[\text{CID}] = 2c_0^2(1-c_0^2).$$
 (2.19)

В отличие от модели CIS приведенные величины в общем случае уже не являются аддитивно сепарабельными, поскольку любое ограниченное конфигурационное взаимодействие не может дать размерно согласованных оценок большинства средних значений (редкое исключение – проекция и квадрат спина как прямые характеристики перестановочной симметрии). Чистая суперпозиция дважды возбужденных конфигураций ($c_0 = 0$) дает корректные значения всех индексов, а именно

$$N_h[\text{CID}]_{c_0=0} = 2$$
, $\sigma_h^2[\text{CID}]_{c_0=0} = 0$. (2.20)

Но для 2-электронных задач формулы (2.19) – фактически тоже правильный результат (обычно из-за симметрии $\|\tau_1\| = 0$), так что их мы будем применять для 2-электронных подсистем при подходящем анализе последовательных размерно-согласованных волновых функций. Другие примеры рассматриваются далее по ходу изложения.

2-2. Сравнение с методом чисел коллективности

Теперь сравним описанные здесь индексы кратности возбуждения с числами коллективности [8] (см. также книгу [5]). Последние построены на базе матричной теории детерминантного

Я

метода FCI, фактически зародившегося в полузабытой работе Амоса и Вудворда [36]. В бесспиновой формулировке квантовой химии можно сразу записать билинейное разложение

$$\left|{}^{o}\Psi(1...N)\right\rangle = \sum_{I,P} X_{IP} \left|{}^{o}\Phi_{I}(1...n+s)\right\rangle \left|{}^{o}\Phi_{P}(n+s+1...N)\right\rangle.$$
(2.21)

где n = N/2, s -спин (точнее спиновая проекция) электронного состояния, а наборы бесспиновых векторов $|{}^{o}\Phi_{I}\rangle$ и $|{}^{o}\Phi_{P}\rangle$ составляют полный базис состояний $(n \pm s)$ -частичных подсистем. При этом коэффициенты X $_{IJ}$ рассматриваются как вариационные параметры. Полная N- электронная волновая функция выражается через $|{}^{o}\Psi\rangle$ следующим образом:

$$|\Psi(1...N)\rangle = A_N |^{o} \Psi(1...N)\rangle |\eta_{\alpha}(1...n+s)\rangle |\eta_{\beta}(n+s+1...N)\rangle,$$

$$|\eta_{\alpha}(1...n+s)\rangle = |\alpha(1)...\alpha(n+s)\rangle,$$

$$|\eta_{\beta}(1...n+s)\rangle = |\beta(1)...\beta(n-s)\rangle,$$

$$(2.22)$$

где $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ - стандартные спиновые векторы состояния для электрона со спином вверх и вниз.

Введем прямоугольную матрицу, составленную из параметров X _{IJ} :

$$\mathbf{X} = \left\| \mathbf{X}_{IP} \right\| \,. \tag{2.23}$$

В матричной теории FCI [5, 37] она называется матрицей волнового оператора или просто волновым матрицей (не путать с волновым оператором Меллера в теории возмущений). В этих терминах условие нормировки волновой функции (1) имеет вид

$$\operatorname{Tr} X^{T} X = 1.$$
 (2.24)

Для развиваемого инвариантного анализа особенно важны спектральные свойства волновой матрицы. В общем случае $X \neq X^T$ и вместо обычного спектрального разложения необходимо применять более общее разложение по сингулярным числам (SVD). Для этой цели диагонализируется матрица XX^T , что дает набор ненулевых собственных чисел x_a^2 (сами x_a называются сингулярными числами) и набор собственных векторов $\vec{u}_a = \|u_a^I\|$. Аналогичный набор собственных векторов матрицы X^TX запишем в виде $\vec{w}_a = \|w_a^P\|$. Основная теорема теории SVD позволяет записать

$$\mathbf{X}_{IP} = \sum_{a} x_a \, u_a^I \, w_a^P \, .$$

Это означает, что билинейное разложение (2.21) эквивалентно линейному разложению

$$\left|{}^{o}\Psi(1...N)\right\rangle = \sum_{a} x_{a} \left|{}^{o}U_{a}(1...n+s)\right\rangle \left|{}^{o}W_{a}(n+s+1...N)\right\rangle.$$

$$(2.25)$$

где новые $(n \pm s)$ -электронные состояния вычисляются в явном виде так

$$\begin{vmatrix} {}^{o}U_{a}(1...n+s) \rangle = \sum_{I} u_{a}^{I} \begin{vmatrix} {}^{o}\Phi_{I}(1...n+s) \rangle ,$$
$$\begin{vmatrix} {}^{o}W_{a}(1...n+s) \rangle = \sum_{P} w_{a}^{P} \begin{vmatrix} {}^{o}\Phi_{P}(1...n+s) \rangle .$$

В тех же терминах вместо диадного разложения волнового оператора

$$\mathbf{X} = \sum_{I,P} X_{IP} \left| {}^{o} \Phi_{I} \right\rangle \left\langle {}^{o} \Phi_{P} \right|$$
(2.26)

имеем более компактное SVD -представление

$$\mathbf{X} = \sum_{a} x_{a} \left| {}^{o} U_{a} \right\rangle \left\langle {}^{o} W_{a} \right| \,. \tag{2.27}$$

Тогда $(n \pm s)$ -электронные бесспиновые операторы

Я

$$\rho_{n+s}^{\alpha} = \mathbf{X}\mathbf{X}^{T}, \quad \rho_{n-s}^{\beta} = \mathbf{X}^{T}\mathbf{X}$$
(2.28)

оказываются редуцированными матрицами плотности композитной системы фермионов, составленной из двух сортов частиц - α - и β -электронов Формально близкие соотношения появляются в теории DMRG (см., например [38]).

Прямой анализ сингулярных чисел x_a как будто бы и есть тот путь, который ведет к последовательному инвариантному анализу. Но в реальных задачах FCI или ограниченного CI обычно возникает огромный массив ненулевых чисел x_a , не говоря уже о проблеме диагонализации очень больших по размеру волновых матриц. Более простой подход и был предложен в [8]. Он основывался на применении простейших матричных инвариантов таких, как

$$\sigma_1 = \operatorname{Tr} XX^T, \ \sigma_2 = \operatorname{Tr} (XX^T)^2, \ \sigma_3 = \operatorname{Tr} (XX^T)^3, \dots$$
(2.29)

Именно первый нетривиальный инвариант σ_2 , точнее его обратную величину

1

$$\kappa = 1/\mathrm{Tr} (\mathbf{X}\mathbf{X}^T)^2 = 1/\sum x_a^4$$
, (2.30)

мы положили в основу инвариантного анализа степени многоконфигурационности. Сама величина к была названа числом коллективности. Иная допустимая форма представления

$$f = 1/\operatorname{Tr}(\rho_{n+s}^{\alpha})^{2} = 1/\operatorname{Tr}(\rho_{n-s}^{\beta})^{2}$$
(2.31)

вытекает из (2.28), откуда попутно следует, что и в теории DMRG возможно вычисление подобных же чисел коллективности, позволяющих дать наглядную диагностику хода итерационного процесса.

Рассмотрим сначала простейший пример - молекулу водорода H₂ в минимальном базисе AO $\{|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle\}$, центрированных на соответствующих атомах водорода. Из симметрии молекулы и нормировки вытекает явный вид волновой матрицы

$$X[H_2] = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\| \begin{array}{c} \sqrt{1 - x^2} & x \\ x & \sqrt{1 - x^2} \end{array} \right\|,$$
(2.32)

где х – вариационный параметр. Элементарное вычисление по формуле(2.30) дает

$$\kappa[H_2] = 2/(1+2x^2-2x^4), \qquad (2.33)$$

что для диссоциативного предела молекулы H_2 (тогда $x \to 1$ и волновая функция переходит в ковалентную гайтлер-лондоновскую геминаль) означает

$$\kappa[H+H] = 2 . (2.34)$$

В общем случае число коллективности подчинено неравенству

$$1 \le \kappa \le \dim$$
, (2.35)

где *dim* - найменьшая из размерностей волновой матрицы. Оно подобно неравенству для чисел коллективности возбужденных состояний [2]. и легко доказывается с помощью классических арифметических неравенств. Верхняя граница в (2.35) обычно не достигается. Более реалистичное значение для верхней границы получается при анализе адиабатической диссоциации молекулы [8, 34]. Для определенности рассматриваем только четноэлектронные системы в нижнем синглетном состоянии. Пусть изучаемая молекула трактуется как связанный комплекса *AB* двух синглетных подсистем (фрагментов) *A* и *B*. Тогда диссоциации комплекса

$$AB \to A + B$$
 (2.36)

отвечает следующая асимптотика волновой матрицы

$$X[AB] \to X[A+B] = const \ \mathring{A}_n \ X[A] \otimes X[B] \,\mathring{A}_n , \qquad (2.37)$$

что приводит к асимптотике

$$\kappa[AB] \to \kappa[A+B] = \kappa[A]\kappa[B] , \qquad (2.38)$$

просто свидетельствующей о том, что число коллективности – это физически корректный мультипликативно сепарабельный инвариант многоэлектронной волновой функции. Например, четноатомный водородный кластер H_{2n} при полной диссоциации в согласии с (2.34) приводит к числу коллективности

$$\kappa_{diss}[H_{2n}] = \kappa[H + H + ... + H] = 2^{n}.$$
(2.39)

Для более сложных молекулярных систем возможна такая ситуация, когда лишь часть электронов (V) участвует в гомолитической диссоциации. Остальные электроны образуют изолированную электронную оболочку, локализованную на определенных атомах диссоциирующей системы; назовем такую оболочку *CORE*. В этом случае, как показано в [34], допустимо асимптотическое представление

$$\kappa_{diss} = 2^{\nu} \kappa [CORE]. \tag{2.40}$$

Например, полной диссоциации

$$\operatorname{BeH}_2 \rightarrow \operatorname{Be+H+H}$$

отвечает число коллективности

$$\kappa_{diss}[\text{BeH}_2] = 2\kappa[\text{Be}], \qquad (2.41)$$

где *к*[Be] - коллективность основного состояния атома Be. Соотношение (2.41) с высокой точностью воспроизводится в расчетах FCI уже при трехкратном растяжении связей в молекуле.

Мы видим, что число коллективности действительно адекватно отражает многоконфигурационный характер волновой функции, четко фиксируя наивысшую многоконфигурационность состояния в процессе молекулярной диссоциации. Но в отличие от аддитивно сепарабельного индекса N_{corr} , число коллективности κ наделено иным свойством - мультипликативной сепарабельностью. Нетрудно, однако, перейти от κ к соответствующей аддитивно сепарабельной величине, взяв логарифмическую величину $\eta \ln \kappa$, где η - множитель, выбираемый из соображений удобства. Поскольку физически осмысленным в асимптотических формулах (2.39), (2.40) является именно число активных (распаренных) электронов, т.е. числа 2n или 2ν , то естественно принять в качестве эффективного числа коррелированных электронов логарифм числа коллективности по основанию 2, точнее,

$$N_{eff}^{\kappa} = 2\ln\kappa/\ln2 \tag{2.42}$$

Например, данный индекс автоматически воспроизводит число распаренных электронов в диссоциированном атомном кластере H_{2n}:

$$N_{eff}^{\kappa} [\text{H} + \text{H} + ... + \text{H}] = 2n \equiv N$$
(2.39')

Таким же свойством обладают индекс Такатсуки-Фуено-Ямагучи (см. [34]) и наш новый индекс N_{corr} (2.15). Справедливость (2.39) для N_{corr} при n = 1, т.е. для одной молекулы водорода непосредственно вытекает из (2.19), так как в диссоциативной асимптотике $c_0 \rightarrow 1/\sqrt{2}$. Тогда из аддитивной сепарабельности следует справедливость аналога (2.39'):

$$N_{corr}[\mathrm{H}+\mathrm{H}+...+\mathrm{H}] = 2n$$

Заметим, что для синглетных состояний индекс Такатсуки-Фуено-Ямагучи, который будем обозначать через N_{corr}^{charge} («*charge*» указывает на зарядовую (бесспиновую) матрицу плотности) допускает представление типа (2.15) [28]

$$N_{corr}^{charge} = 2\{ N - \text{Sp}(\rho_{l}^{\text{FCI}})^{2} \}, \qquad (2.43)$$

но он, конечно, имеет совсем иные алгебраические свойства, например, квадратичность по матрице плотности. Фактически (2.43) есть формальная характеристика степени идемпотентности. Нам представляется, что в тех случаях, когда не теряется генетическая связь многоэлектронной функции с референтным детерминантом, применение индекса N_{corr} более оправдано. Заметим

также, что если использовать референтный детерминант, построенный из натуральных орбиталей, наш индекс N_{corr} непосредственно будет связан с суммой N максимальных натуральных чисел заполнения [34]. Именно подобные суммы применяли Кутзелнигг и Смит [25, 26], формулируя свой качественный критерий открытости электронной оболочки.

Все рассмотренные здесь эффективные числа коррелированных электронов можно трактовать как число распаренных электронов, как с самого начала и предлагалось в [27] для индекса N_{corr}^{charge} . На практике предписываемое такое свойство данным индексам действительно неплохо работает, особенно для описания реакций радикального типа. Однако уже отмечавшаяся нефизичность верхней границы значений этих индексов (см. (2.9)) требует поиска каких-то иных подходов.

3. Упрощенная схема для FCI и приближений теории связанных кластеров

В данном разделе предлагается простая, хотя и грубая схема описания степени многоконфигурационности для важного класса электронных моделей, которые появляются в теории связанных кластеров. Такие модели обычно не отвечают вариационными волновыми функциями, но они, как уже говорилось во введении, дают корректные оценки энергии корреляции как аддитивно сепарабельной величины. К ним относятся схемы CCD, CCSD и др. (подробное их описание дано в обзорах [39 - 41]). Существенно то, что с подобными приближениям ассоциируется неявная многоэлектронная волновая функция как мультипликативно сепарабельная величина, на чем делался акцент еще в фундаментальной работе Примаса [35], т.е. до реального воплощения кластерных (или «групповых», в прежних переводах иноязычных текстов) многочастичных приближений в квантовой химии. В контексте рассматриваемой задачи наш подход состоит в том, что вместо мультипликативно сепарабельной величины κ теперь аналогичная по поведению характеристика извлекается из самой многоконфигурационной волновой функции $|\Psi\rangle$.

Запишем типичное разложение (1.23) нормированной волновой функции $|\Psi\rangle$ по всем конфигурациям относительно заданного референтного детерминанта $|\Phi\rangle$ (1.2)

$$\Psi \rangle = c_0 |\Phi\rangle + |\Phi^{[1]}\rangle + |\Phi^{[2]}\rangle + \dots$$
(3.1)

При этом предполагается, что $|\Phi\rangle$ дает заведомо ненулевой вклад в $|\Psi\rangle$, т.е. коэффициент $c_0 \neq 0$. Далее изучим условия сепарабельности для $|\Psi\rangle$, действуя точно так же, как при изучении асимптотики чисел коллективности в (2.36) - (2.38). С этой целью перепишем (3.1) для изолированных фрагментов, например, для *A*:

$$\left|\Psi[A]\right\rangle = c_0[A] \left|\Phi[A]\right\rangle + \left|\Phi^{[1]}[A]\right\rangle + \left|\Phi^{[2]}[A]\right\rangle + \dots$$
(3.2).

Из условия мультипликативной сепарабельности волновой функции в форме

$$|\Psi\rangle \rightarrow |\Psi[A]\rangle \wedge |\Psi[B]\rangle, \tag{3.3}$$

где где
- знак антисимметризации произведения векторов (внешнее умножение в теории тензоров), следует условие мультипликативной сепарабельности и самого коэффициента при референтном детерминанте:

$$c_0 \to c_0[A]c_0[B].$$
 (3.4)

В сущности это почти очевидное свойство, на которое раньше, по-видимому, не обращали должного внимания, позволяет крайне элементарно оценить степень многоконфигурационности, если для соответствующего количественного индекса (κ_{c0}) по аналогии с индексом κ (2.30) принять определение

$$\kappa_{c0} = c_0^{-2} \,, \tag{3.5}$$

а для эффективного числа электронов – величину

$$N_{eff}^{c0} = -4\ln|c_0|/\ln 2.$$
 (3.6)

В принципе данное определение подходит и для вариационных функций, но нужно помнить, что последние обычно не удовлетворяют асимптотике (2.45), так что и индекс (3.6) не гаранти-

Я

рует в этом случае выполнение аддитивной сепарабельности. Для моделей CISD или CID соответствующие величины будем обозначать как N_{eff}^{c0} [CISD] или N_{eff}^{c0} [CID]. Обратим внимание на то, что в (3.5) используется обратное значение квадрата коэффициента при основном детерминанте, а не его биквадрата, как можно было бы ожидать, исходя из аналогиии с определением (2.30). Это отличие связано с требованием правильной асимптотики типа (2.39').

Попытаемся теперь в том же духе оценить степень многоконфигурационности для простых версий теории связанных кластеров. Для определенности работаем в приближении CCD с волновой функцией, символически изображаемой в виде

$$\Psi^{\text{CCD}} \rangle = e^{T_2} |\Phi\rangle = \{ I + T_2 + (T_2)^2 / 2 + \ldots \} |\Phi\rangle, \qquad (3.7)$$

где T_2 - оператор «бинарного» типа, составленный из элементарных 2-генераторов:

$$T_2 = \sum_{1 \le i < j \le N} t_2(ij).$$
(3.8)

Здесь для того, что отличать вариационный 2-генератор, обозначаемый в (1.22) через τ_2 , используется стандартное обозначение t_2 для соответствующего невариационного 2-генератора, фигурирующего в теории связанных кластеров. Грубо оценим нормировку вектора (3.7)

$$NORMA[CCD] = \left\langle \Psi^{CCD} \middle| \Psi^{CCD} \right\rangle^{1/2} \approx e^{\|t_2\|^{2/2}}, \qquad (3.9)$$

где при вычислении сохранены только основные члены без сложных перестановок частиц (точная формула, по-видимому, не может быть записана в конструктивной форме). Как и прежде, здесь подразумевается эвклидова норма матрицы, т. е.

$$\left\| t_2 \right\|^2 = \sup_{(1,2)} t_2(12)^+ t_2(12).$$
 (3.10)

Обратное значение величины (3.9) воспроизводит модуль коэффициента c_0 [CCD], который всегда можно считать положительным. Таким образом, можно пытаться использовать следующую оценку

$$c_0[\text{CCD}] \approx e^{-\|t_2\|^2/2}$$
 (3.11)

То, что для слабокоррелированных систем эта оценка неплохо работает, показывают конкретные вычисления, например, для основного состояния ВН в базисе AO 6-31G обнаруживаем $c_0[\text{CCD}]=0.9600$, тогда как $c_0[\text{FCI}]=0.9583$. Однако для сильно коррелированных систем она становится слишком грубой и не удовлетворяет нужной асимптотике. Более корректной представляется оценка

$$c_0[\text{CCD}] \approx 2^{-\|t_2\|^2/2}$$
 (3.12)

так что по аналогии с (3.5), (3.6) принимаем

$$\kappa$$
[CCD] = 2 ^{$||t_2||^2, (3.13)$}

$$N_{eff} [\text{CCD}] \equiv N_{eff}^{c0} [\text{CCD}] = 2 \left\| t_2 \right\|^2.$$
(3.14)

Обратим внимание на принципиальное отличие нормы оператора t_2 от соответствующей нормы вариационного оператора τ_2 , которую для схемы CISD мы анализировали ранее в совместной работе с Ю.Ф. Педашом [42]. В отличие от величины $||t_2||^2$, получаемой в схемах CCD, CCSD и т.д., квадрат нормы $||\tau_2||^2$ в ограниченных CI-схемах типа CID или же CISD не является аддитивно сепарабельной величиной. Поэтому формулы (3.12) - (3.14) отвечают корректным асимптотикам только в рамках теории связанных кластеров и родственных подходов, прежде всего, многочастичной теории возмущений высокого уровня (схема MP2 – слишком примитивна, чтобы к ней применять полученные выше формулы). Наконец, заметим, что соотношения (3.12) - (3.14) нетрудно обобщаются на случай более общих кластерных приближений. Например, для полной схемы CCSD формулы (3.12), (3.14) следует переписать таким образом:

$$c_0[\text{CCSD}] = 2^{-(\|t_1\|^2/4 + \|t_2\|^2/2}), \ N_{eff}[\text{CCSD}] = \|t_1\|^2 + 2\|t_2\|^2,$$
(3.15)

где учтено, что в согласиии с (1.27), (1.28) вклад $||t_1||^2$ должен быть в 2 раза меньше.

Подобные выражения согласованы со следующими CCSD -оценками матрицы плотности распаренных спинов

$$\rho_{eff}[\text{CCSD}] = \frac{1}{2} [t_1, t_1^T]_+ + \sup_{(2)} [t_2(12), t_2^T(12)]_+$$
(3.16)

Однако не следует забывать, что для сильно коррелированных систем практически любая из существующих схем расчета компонент 1-RDM для моделей CCD и CCSD не гарантирует той высокой точности, которая должна обеспечивать, например, выполнение для 1-RDM соответствующего условия *N*–представимости. Только детальное сравнение с данными FCI, которое пока еще не проведено, может дать представление об области применимости формулы (3.17).

Конкретные иллюстрации (табл. 1) свидетельствуют лишь о качественной согласованности введенных электронных характеристик, оцениваемых разными методами. В приведенной таблице использовалась экспериментальная геометрия для молекулы BH (длина связи 1.2324 Å) и расчетная - для молекулы BeH₂ (длина связи 1.33 Å) и для кластера Li₄ в форме ромба (симметрия D_{2h}), где длины диагоналей полагались равными 3.1104 Å и 5.605 Å соответственно. Для линейных атомных кластеров H₈ и H₁₀ взята модельная геометрия с равными длинами связи (1.0 Å). Чтобы иметь возможность сравнения результатов с данными FCI и в случае системы Li₄, в базисе STO-6G отбрасывались *р*-AO. При вычислении c_0 [FCI] использовался референтный детерминант, построенный из натуральных орбиталей метода FCI. Значения c_0 [CCD] и c_0 [CCD] в таблице 1 отвечают хартри-фоковскому детерминанту.

Данныея2абл, цыя1яговоря2яоя2ом,яч2ояСрос2ойяме2одяюценк, яч, слая. ффек2, вны. я. лек2роф новячерезяко. фф, ц, ен2я с₀ ядае2яявноязан, женныеязначен, я.яВясл3чаеявел, ч, ня N_{eff}^{c0} [CCD] я

, я N_{eff}^{c0} [CCSD] я. 2ояговор, 2я, яояне2очнос2, яданны. ямоделей,я. Зжеярабо2ающ, . ядляякваз, ф вырожденны. я. лек2ронны. ясос2оян, й,я. орош, йяСр, меряко2оры. ядае2яосновнойя2ермяклаф с2ераяLi₄,ягдея. ффек2, вноеяч, слоярасСаренны. я. лек2роновябольшеяед, н, цы.яОднакоякачеф с2веннаяякар2, наяд, ссоц, ац, , явоямног, . ясл3чая. яоказывае2сяяраз3мноLядажеяная3ровнея ССSD.яНаСр, мер,яч, слая N_{eff}^{c0} [CCSD] яСр, обре2аю2язначен, я,ябл, зк, еякя2,ядляямолек3лярф ны. яс, с2емясяразорванноLяСрос2оLясвязью.яЭ2ояСод2верждае2сяярасче2омямолек3лыяВНя Ср, я 3фкра2номя рас2яжен, , я равновесноLя дл, ныя связ, :я N_{eff}^{c0} [CCSD] =1.971,я 2огд=я к=к

 N_{eff}^{c0} [FCI] =1.679.яПр, я. 2омяСло2нос2ьяр=сС=ренны. я. лек2роновян=я=2ом=. яВя, яНявяССSD:я сос2=вляе2я1.049я, я0.923,я=явяFСIяф1.006я, я0.850ясоо2ве2с2венно.яОчев, дно,яч2ояСредл=ф г=емыеяздесьягр3быеяоценк, я(3.15),я(3.16)ямог32ясл3ж, 2ьял, шьядляяк=чес2венногоя=1=л, з=я кл=с2ерны. ямоделеLяк=кяСолезноеядоСолнен, еякя2=к, мя, звес2нымя. =p=к2ер, c2, к=м,як=кя t_1 ф, =rhoc2, к=,я, сСольз3ем=яявяСрогр=мм= ясер, яGAUSSIAN.яБолееяСоследов=2ельныLя =н=л, зя2реб3е2яч, сленногоян=. ожден, яясредн, . я2, С=я(2.8),я(2.15),яч2оя2е. н, ческ, ядос2, ф ж, моя, ядляясовременны. яме2од, кя2еор, , ясвяз=нны. якл=с2еров.яН=ш, яСредв=р, 2ельныея оценк, я дляя р=ссмо2ренногоя вышея Ср, мер=я д, ссоц, =ц, , я молек3лыя ВНя д=л, я N_{corr} [CCSD]=1.867,яч2оя3жеябл, зкоякязн=чен, юя N_{corr} [FCI]=1.856.яН=конец,ясовсемянеф д=вноя обн=р3ж, лось,я ч2оя можноя Сол3ч=2ья с3щес2венноя болеея =декв=2ные,я чемя (3.15),я ССSDфн=чен, яя, ндексовяр=сС=ренны. я. лек2ронов,яесл, явя(3.15)яз=мен, 2ьянормыян=ямоф д, ф, ц, ров=нныеяоСер=2орныеянормы,ян=Ср, мер, мер, жлед3яярецеС23я

$$||t_2|| \rightarrow ||t_2/\sqrt{(I+t_2^T t_2)}||$$
.яя я я я (3.17)я

Оказывается, при такой замене, мотивируемой анализом двухэлектронной задачи, точность собственно формулы (3.15) возрастает на порядок. Например, она дает для цитированного при-

мера диссоциированной молекулы ВН значение 2,092 и практически точное значение в области равновесной конфигурации.

Стоит также обратить внимание на то, что индекс N_{corr} [FCI] занижает число эффективных электронов, а индекс Такатсуки-Фуено-Ямагучи N_{eff}^{charge} [FCI], напротив, существенно их завышает, если за истинное значение принимать величину N_{eff}^{κ} [FCI]. На наш взгляд, индекс N_{corr} [FCI], если судить по способу его построения (2.8), - это полезное дополнение к технике интерпретации многоэлектронных корреляций в терминах относительно просто вычисляемых числовых характеристик волновых функций.

Таблица 1. Эффективные числа распаренных электронов N_{eff} (2.30), (3.6) (3.14) и N_{corr} (2.15), (2.43) вместе со значениями конфигурационного коэффициента c_0 в различных вычислительных схемах

величина	BeH_2	BH (6.21C)	H_8	H_{10}	Li_4
	(0-510)	(0-510)	(510-00)	(510-00)	(310-00)
N_{eff}^{κ} [FCI]	0.171	0.479	0.752	0.951	1.145
N_{eff}^{c0} [FCI]	0.087	0.246	0.412	0.529	0.615
N_{eff}^{c0} [CCSD]	0.059	0.169	0.289	0.366	0.396
N_{eff}^{c0} [CCD]	0.057	0.163	0.284	0.340	0.291
c_0 [FCI]	0.985	0.958	0.931	0.912	0.899
c_0 [CCSD]	0.990	0.971	0.951	0.939	0.934
c_0 [CCD]	0.990	0.972	0.952	0.940	0.951
$N_{corr}[FCI]$	0.121	0.331	0.551	0.703	0.810
N_{corr}^{charge} [FCI]	0.239	0.634	1.042	1.324	1.424

4. Многоцентровые индексы связи и атомные валентности

Проблема квантово-химической интерпретации классических структурно-химических понятий таких, как валентность атома или кратность связи, постоянно дискутируется в литературе, хотя прошло свыше 30 лет после первого молекулярно-орбитального описания реализованной валентности атома в молекуле в известных работах Борисовой и Семенова [43] и Армстронга и сотр. [44]. Следующим после [43,44] принципиальным вкладом было исследование Гиамбиаги и сотр. [45], которые построили двухцентровые индексы связи как определенное обобщение МО-индекса Вайберга [46], связав такие величины с флуктуациями зарядовой (бесспиновой) плотности. Впоследствии значительное внимание исследователей было сосредоточено на многоцентровых, в первую очередь 3-центровых, связевых индексах (см. обзоры [47,48]), и до сих пор не прекращаются новые работы в этой области: статьи [49] - [51] – лишь немногие из них.

Наш интерес к данной задаче основывался на отмеченном в [52] свойстве обменной компоненты двухэлектронной плотности непосредственно описывать спиновое спаривание электронов в молекуле. Были введены индексы спинового спаривания, которые затем подробно изучались в [8]. И индексы Вайберга, и спиновые коррелляторы как величины, тесно связанные с индексами спинового спаривания, появляются также в рамках теории возмущений в приближении средней энергии [53, 54]. Но тем же методом описать высшие флуктуации заряда и спина не удается. В недавней работе совместно с О.В. Преждо [55] найдена последовательная общая схема анализа зарядовых флуктуаций. Она открыла путь и для анализа спиновых распределений. Мы излагаем здесь полученные свежие результаты вместе с основными фактами работы [55].

4-1. Неприводимые зарядовые плотности и кратность связи

Определим зарядовые матрицы плотности (сокращенно CDM) стандартным образом как свертки по спину полных матриц плотности $\rho_k^{\Psi}(1.4)$ [56]:

$$R_{k}(1...k) = \operatorname{Tr}_{(1...k)}^{(\sigma)} \rho_{k}^{\Psi}(1...k).$$
(4.1)

Для них справедливы обычные формальные соотношения теории RDM :

$$\operatorname{Tr}_{(k+1)} R_{k+1}(1...k) = \frac{N-k}{k+1} R_k(1...k), \qquad (4.2)$$

$$\operatorname{Tr}_{(1\dots k)} R_k(1\dots k) = \binom{N}{k}.$$
(4.3)

Выделим в CDM R_k так называемую неприводимую компоненту. Обозначим ее через $\pi_k(1...k) \equiv \pi_k$ и будем называть оператор π_k неприводимой зарядовой матрицей плотности (ICDM) порядка *k*. Явное определение ICDM по сути не отличается от определения многочастичных функций распределения, используемых в теории классической жидкости по Урселлу и Майеру [57]. По построению π_1 совпадает с R_1 , так что

 $\operatorname{Tr} \pi_1 = N \,. \tag{4.4}$

Далее

$$\pi_2 = 2! R_2 - \pi_1(1) \pi_1(2), \qquad (4.5)$$

$$f_3 = 3! R_3 - \pi_1(1) \pi_1(2) \pi_1(3) - \{\pi_2(12) \pi_1(3)\}_{symm}, \qquad (4.6)$$

и т.д. Обозначение {}_{svmm} символизирует симметризацию, например,

$$\pi_2(12)\pi_2(34)\}_{symm} = \pi_2(12)\pi_2(34) + \pi_2(13)\pi_2(24) + \pi_2(14)\pi_2(23) .$$

Обратные соотношения запишем вплоть до 4-го порядка

π

$$R_1 = \pi_1(1) \,, \tag{4.7}$$

$$2! R_2 = \pi_1(1) \pi_1(2) + \pi_2, \qquad (4.8)$$

$$3! R_3 = \pi_1(1) \pi_1(2) \pi_1(3) + \{\pi_2(12) \pi_1(3)\}_{symm} + \pi_3 , \qquad (4.9)$$

$$4! R_4 = \pi_1(1) \pi_1(2) \pi_1(3) \pi_1(4) + \{\pi_2(12)\pi_1(3)\pi_1(4)\}_{symm} + \{\pi_2(12)\pi_2(34)\}_{symm} + \{\pi_2(12)\pi_2(34)\}_{symm}$$

+ {
$$\pi_3(123)\pi_1(4)$$
}_{symm} + π_4 . (4.10)

Можно доказать [55] не совсем очевидное соотношение

$$\operatorname{Tr}_{(k+1)} \pi_{k+1}(1...k+1) = -k\pi_k(1...k), \qquad (4.11)$$

отличающееся от (4.2). Из него вытекает необычное условие нормировки

$$\operatorname{Tr}_{(1...k)} \pi_k (1...k) = (-1)^{k-1} (k-1)! N.$$
(4.12)

В частности

$$\operatorname{Tr}_{(12)} \pi_2(12) = -N \,. \tag{4.13}$$

В отличие от (4.3) (k>1) нормировка (4.12) пропорциональна числу частиц, что характерно для размерно-согласованных величин. К последним относятся свертки неприводимых компонент плотности с нефакторизуемыми многочастичными операторами (аналоги связанных кластерных операторов). Любопытно, что оператор $\pi_2(12)$, но с противоположным знаком, раньше всего появился у Рюденберга в его известном фундаментальном исследовании природы химической связи [58]. Аналог нашего оператора 3-ICDM из эвристических соображений был построен ранее в [59].

То, что диагональные матричные элементы ICDM в базисе АО непосредственно связаны с индексами связи, лучше всего демонстрирует схема вывода последних из теории возмущений в приближении средней энергии по Унзольду. Вывод [55] основывается на явном введении локальных атомных проекторов

$$u^{A} = \sum_{\mu}^{A} \left| \chi_{\mu} \right\rangle \! \left\langle \chi_{\mu} \right|$$
(4.14)

где *A* - символ атома, причем суммирование в (4.14) идет по всем ортонормированным AO $|\chi_{\mu}\rangle$, принадлежащим рассматриваемому атому. Каждому проектору u^A отвечает полный *N*-электронный оператор унарного типа

$$U_A = \sum_{1 \le i \le N} u^A(i)$$
(4.15)

который рассматривается как возмущение, исходящее из атома А.

В первом порядке по U_A получаем поправку

$$E_A^1 = \left\langle U_A \right\rangle.$$

которая вычисляется по очевидным соотношениям

$$\langle U_A \rangle = \langle \Psi | U_A | \Psi \rangle = \operatorname{Tr} u^A R_1$$
, (4.16)

или

$$\langle U_A \rangle = \operatorname{Tr} u^A \pi_1 = \sum_{\mu}^{A} \langle \chi_{\mu} | \pi_1 | \chi_{\mu} \rangle \equiv \pi_{\langle \langle A \rangle \rangle}$$
(4.17)

Таким образом, электронная заселенность атома связана с первой поправкой энергии по локальному атомному возмущению - факт, хорошо известный из работ Коулсона и Лонге-Хиггинса по теории Хюккеля. Сам оператор U_A (генератор в теоретико-групповых схемах расчета) часто называют оператором атомного заряда [60].

Более интересен второй порядок E_{AB}^2 , описывающий одновременное действие двух возмущений U_A и U_B ($A \neq B$):

$$E_{AB}^{2} = \left\langle \Psi \left| U_{A} \right| \Psi_{B}^{1} \right\rangle + \left\langle \Psi \left| U_{B} \right| \Psi_{A}^{1} \right\rangle = 2 \left\langle \Psi \left| U_{A} \right| \Psi_{B}^{1} \right\rangle.$$

$$(4.18)$$

где $|\Psi_A^1\rangle$ первая поправка к $|\Psi\rangle$ за счет U_A . В приближении Унзольда с выбранным значением средней энергии λ имеем

$$\left| \Psi_{A}^{1} \right\rangle = -\lambda^{-1} \Delta U_{A} \left| \Psi \right\rangle, \tag{4.19}$$

$$\Delta U_A = U_A - \langle U_A \rangle, \tag{4.20}$$

так что

$$-2^{-1}\lambda^{1}E_{AB}^{2} = \left\langle \Delta U_{A}\,\Delta U_{B}\right\rangle \tag{4.21}$$

Аналогичным путем в третьем порядке для тройки атомов (A < B < C) получаем

$$(3!)^{-1}\lambda^2 E^3_{ABC} = \left\langle \Delta U_A \,\Delta U_B \,\Delta U_C \right\rangle. \tag{4.22}$$

Все приведенные выражения имеют вид центральных моментов оператора заряда (4.15), но правильнее их отождествить с кумулянтами (семиинвариантами), имеющими более глубокий смысл и в самой теории вероятностей. Используем обозначениям из книги Ван-Кампена [61], где $\langle \langle U...W \rangle \rangle$ изображает совместный кумулянт случайных величин U,...,W. Тогда

$$\left\langle \left\langle U_A U_B \right\rangle \right\rangle = \left\langle \Delta U_A \, \Delta U_B \right\rangle \tag{4.23}$$

$$\left\langle \left\langle U_A U_B U_C \right\rangle \right\rangle = \left\langle \Delta U_A \Delta U_B \Delta U_C \right\rangle . \tag{4.24}$$

Как и должно быть, (4.23), (4.4) – аддитивно сепарабельные величины

Подчеркнем, что в 4-ом порядке, оцениваемом по Унзольду, появляются центральные моменты, не обладающие корректной асимптотикой. Правильное, размерно согласованное, поведение дают именно кумулянты, а не центральные моменты. Поэтому в основу нашего анализа положены кумулянты (их иногда называют неприводимыми моментами) и тесно связанные с ними ICDM. В частности, взаимодействие четверки атомов дается кумулянтом

$$\left\langle \left\langle \Delta U_A \, \Delta U_B \, \Delta U_C \Delta U_D \right\rangle \right\rangle = \left\langle \Delta U_A \, \Delta U_B \, \Delta U_C \Delta U_D \right\rangle - \left\langle \left\langle \Delta U_A \, \Delta U_B \, \right\rangle \left\langle \Delta U_C \Delta U_D \right\rangle \right\rangle_{symm} \,. \tag{4.25}$$

Общему случаю k – центрового набора атомов

$$A_1 < \dots < A_k \tag{4.26}$$

отвечает кумулянт k – го порядка

$$\left\langle \left\langle U_{A_1} \dots U_{A_k} \right\rangle \right\rangle$$
 (4.27)

Детальный анализ устанавливает следующую явную связь между ICDM и кумулянтами (4.27)

$$\left\langle \left\langle U_{A_1} \dots U_{A_k} \right\rangle \right\rangle = \prod_{(1\dots k)} u^{A_1}(1) \dots u^{A_k}(k) \pi_k \equiv \pi_{\langle \langle A_1, \dots, A_k \rangle \rangle}, \qquad (4.28)$$

например,

$$\left\langle \left\langle U_A U_B \right\rangle \right\rangle = \operatorname{Tr}_{(12)} u^A(1) u^B(2) \pi_2 \equiv \pi_{\left\langle \left\langle A, B \right\rangle \right\rangle}, \qquad (4.29)$$

$$\left\langle \left\langle U_A U_B U_C \right\rangle \right\rangle = \operatorname{Tr}_{(123)} u^A(1) u^B(2) u^C(3) \pi_3 \equiv \pi_{\left\langle \left\langle A, B, C \right\rangle \right\rangle}$$
(4.30)

и т.д. С точностью до множителя введенные кумулянты, описывающие взаимодействие группы атомов, и есть многоцентровые индексы связи, определенные в [55] следующим образом:

$$\kappa_{A_1\dots A_k} = (-1)^{k-1} k \pi_{\langle \langle A_1,\dots,A_k \rangle \rangle}.$$
(4.30)

В частности,

$$\kappa_{AB} = -2\pi_{\langle\langle A,B\rangle\rangle},\tag{4.31}$$

$$\kappa_{ABC} = 3\pi_{\langle\!\langle A,B,C \rangle\!\rangle} \,. \tag{4.32}$$

$$\kappa_{ABCD} = -4\pi_{\langle\langle A,B,C,D\rangle\rangle} \tag{4.33}$$

Кумулянты $\pi_{\langle\!\langle A_1,\ldots,A_k\rangle\!\rangle}$ раскрываются очевидным образом как сумма орбитальных кумулянтов:

$$\pi_{\langle\langle A_1,\dots,A_1\rangle\rangle} = \sum_{\mu_1}^{A_1} \dots \sum_{\mu_k}^{A_k} \pi_{\langle\langle \mu_1\dots,\mu_k\rangle\rangle}$$

$$\pi_{\langle\langle \mu_1,\dots,\mu_k\rangle\rangle} \equiv \langle \chi_{\mu_1}\dots\chi_{\mu_k} | \pi_k | \chi_{\mu_1}\dots\chi_{\mu_k} \rangle .$$
(4.34)

Наиболее просто вычисление ICDM в МО-схемах. Обозначим через ρ^o бесспиновый идемпотент (проектор на заполненные бесспиновые МО) основного состояния в приближении ограниченного метода Хартри-Фока (RHF). Тогда

$$\tau_1^o = 2\rho^o \tag{4.35}$$

есть обычная зарядовая матрица плотности в схеме МО. Детальные расчеты дают ICDM метода МО в самом общем виде. В частности,

$$\pi_2^o = -P_{12}\rho^o(1)\rho^o(2) = -\frac{1}{2}P_{12}\pi(1)\pi(2), \qquad (4.36)$$

$$\pi_3^o = \frac{1}{4} P_{12} \left(P_{13} + P_{23} \right) \pi(1) \pi(2) \pi^o(3) , \qquad (4.37)$$

и соответственно

$$\pi^{o}_{\langle\langle \mu,\nu\rangle\rangle} = -2^{-1} (\pi^{o}_{\mu\nu})^2 , \qquad (4.38)$$

$$\pi^{o}_{\langle\langle\mu,\nu,\rho\rangle\rangle} = 2^{-1} \pi^{o}_{\mu\nu} \pi^{o}_{\nu\rho} \pi^{o}_{\rho\mu} .$$
(4.39)

В (4.36), (4.37) P_{ij} означает бесспиновую транспозицию $i \leftrightarrow j$.

Полученные из ICDM (4.36) двухцентровые связевые индексы метода МО

Я

$$\kappa^{o}_{\langle\langle\mu,\nu\rangle\rangle} = (\pi^{o}_{\mu\nu})^2$$

1

в точности совпадают с индексами Вайберга. Для более сложных квантовохимических схем также нетрудно записать конкретные вычислительные схемы, основанные на явном или неявном нахождении диагональных элементов CDM соответствующего порядка. Например, в [55] приведен алгоритм для всех индексов (4.31) - (4.33) на основе вычислительной схемы FCI, развитой в [62]. В [55] даны также различные применения описанной методики, позволяющие судить об эффектах корреляции электронов в терминах связевых индексов и индексов валентности. Последние задаются традиционным способом как сумма всех 2-центровых индексов связи выделенного атома с остальными:

$$V_A = \sum_B^{\neq A} \kappa_{AB} \,. \tag{4.40}$$

Представим заимствованный из той же работы ряд конкретных иллюстраций (табл.2-5). Кроме двухатомных молекул (табл. 2) изучались индексы валентности (табл. 3) и 3-центровые индексы (табл. 4) в простейших атомных кластерах



Таблица 2. Двухцентровые индексы связи κ_{AH} для гидридов АН и АН₂ в различных схемах конфи-

гурационного взаимодействия (базис 6-31G)							
Молекула	RHF	CID	CISD	FCI			
H ₂	0.805	0.751	0.706	0.706			
LiH	0.980	0.794	0.783	0.783			
BH	1.032	0.901	0.898	0.883			
BeH ₂	0.995	0.851	0.852	0.864			
HF	0.888	0.797	0.804	0.798			
CH ₂	1.015	0.875	0.873	0.857			
H ₂ O	0.929	0.815	0.816	0.833*			
* 0							

яяяя* Остовная МО *a*₁ заморожена.

Таблица 3. Индексы валентности атомных кластеров, рассчитанные в базисе STO-6G

Молекула	атом (μ)	$V_{\mu}^{ m RHF}$	$V_{\mu}^{ m FCI}$
$\mathrm{H}_{3}^{+}(D_{3h})$	1	0.762	0.715
$\mathbf{H}^{+}(\mathbf{C}^{-})$	1	0.921	0.819
$H_5(C_{2v})$	4	0.933 0.995	0.795 0.823
$H_4(D_{4h})$	1	-	0.528
$H_{\ell}(D_{-\ell})$	1	1.000	0.710
$m_4(D_{\infty h})$	2	1.000	0.820
$\mathrm{H}_6(D_{6h})$	1	1.005	0.851
Ii(D)	1	0.899	0.593
$Li_4(D_{2h})$	2	0.899	0.416
$\operatorname{Li}_5^+(D_{3h})$	1	0.784	0.637
	4	0.961	0.332

Я

Из расчетов следует, что для химически стабильных систем схема RHF дает адекватные значения кратности связи. В слабосвязанных системах, где электронная корреляция всегда значительна, отличия MO-описания от того, что дает FCI, носят принципиальный характер. Примеры кластеров Li_4 и Li_5^+ подтверждают это правило (вспомним аномально большое число распаренных электронов в Li_4 , см. Табл.1). Приведем также значения трехцентровых индексов связи. Данные табл. 4 вновь говорят о весьма значительных изменениях индексов при переходе от МО-схемы к точному многоэлектронному описанию слабосвязанных молекулярных систем. Я

Я

Молек3л -я	АВС я	$\kappa_{ABC}^{ m RHF}$ Я	$\kappa_{ABC}^{ m FCI}$ Я
$\mathrm{H}_{3}^{+}\left(D_{3h} ight)$ я	123я	0.444я	0.255я
Н ₅ ⁺ (C _{2v}) я	123я	0.397я	0.221я
	124я	ф.040я	ф.030я
	145я	0.161я	0.113я
	234я	0.024я	0.014я
	245я	0.030я	0.019я
$\mathrm{H}_4(D_{4h})$ я	123я	10 [∰]	0.я
$\mathrm{H}_4(D_{\inftyh})$ я	123я	0.005я	0.000я
	124я	ф.003я	0.005я
$\operatorname{Li}_4(D_{2h})$ я	123я	0.222я	0.086я
	124я	ф.222я	ф.039я
Li ⁺ ₅ (D _{3h}) я	123я	0.230я	0.043я
	145я	ф.127я	ф.019я
	234я	0.085я	0.042я

Таблица 4. Трехцентровые индексы связи κ_{ABC} (базис STO-6G) в атомных кластерах

Представляет также интерес анализ валентностей в возбужденных состояниях. С этой целью в рамках *ab initio* версии метода CIS изучались $n\pi^*$ -возбуждения в карбонильных системах



Наряду с числом локализации (1.32) исследовалась разностная характеристика

 $\Delta V_A = V_A(excited \ state) - V_A(ground \ state)$

и изменение атомного заряда

 $\Delta q_A = \pi_{<<A>>}(excited state) - \pi_{<<A>>}(ground state).$

Данные табл. 5 недвусмысленно говорят о сильной локализации на карбонильном фрагменте $n\pi^*$ - перехода, который сопровождается сильным переносом заряда от атома С на атом О. Иными словами, неэмпирические расчеты подтверждают прежние результаты π – теории, данные в [7,63] и, конечно, они согласуются с хорошо известными спектрохими-

ческими представлениями. Имеет место и понижение валентности атомов С и О, но по непонятной причине для дикарбонильной молекулы глиоксаля метод CIS этого не отражает.

Таблица 5. Индексы V_A^{RHF} валентности в основном хартри-фоковском состоянии, изменение валентности ΔV_A^{CIS} при возбуждении в схеме CIS, изменение атомного заряда Δq_A^{CIS} и атомный индекс локали-

Молекула	Atom (A)	$V_A^{\rm RHF}$	ΔV_A^{CIS}	Δq_A^{CIS}	L_A^{CIS}
Муравьиная	1	2.380	-0.308	0.502	0.556
кислота	2	4.270	-0.423	-0.595	0.320
	3	2.329	-0.078	0.115	0.083
	4	1.004	-0.029	0.074	0.037
	5	0.928	-0.010	0.075	0.004
акролеин	1	2.348	-0.207	0.440	0.553
_	2	4.215	-0.252	-0.481	0.273
	3	4.181	-0.031	0.077	0.050
	4	4.069	-0.023	-0.137	0.075
	5	1.009	-0.036	0.092	0.046
	6	0.999	-0.001	0.004	0.002
	7	1.002	-0.001	0.003	0.002
	8	1.005	-0.001	0.001	0.001
глиоксаль	1	2.390	0.004	0.134	0.301

зации возбуждения L_A^{CIS} для соединений с карбонильной группой

2	4.194	-0.004	-0.188	0.172
3	0.983	0.020	0.054	0.027

Я

я

4-2. Индексы связи и валентности в радикалах

Системы с ненулевым электронным спином (свободные радикалы и полирадикалы, ионрадикалы, триплетные уровни молекул и др.) обладают, как известно, рядом специфических электронных характеристик. Например, к зарядовому распределению добавляется спиновая плотность, значения которой на отдельных атомах извлекаются из экспериментов ЭПР. В случае триплетных состояний молекул спектры ЭПР позволяют изучить также эффекты анизотропии спинового спаривания (расщепление в нулевом поле). Соответственно и определение реализованной валентности атома в радикальных системах требует явного учета спиновых эффектов. На это обстоятельство было обращено внимание в нашей работе [8], где подчеркивалось, что для N-электронной системы сумма атомных валентных индексов при полном распаривании должна исчезать. В традиционном методе сумма всех 2-центровых и одноцентровых индексов связи равна 2 N [47] независимо от значения спина S электронного состояния. Это же следует и из соотношений (4.31), (4.29), (4.13) и условия полноты проекторов (4.14). В то же время введенное в [8] описание атомных валентностей в терминах индексов спинового спаривания (диагональных элементов обменной двухэлектронной плотности в базисе АО) отвечало нужному условию. Однако появившимся при этом индексам связи не удалось придать традиционной химической интерпретации. Стоит заметить, что и индексы спинового спаривания, и спиновые корреляторы, рассмотренные в [8], были независимо исследованы соответственно в [64] и в [65], но в указанных работах проблема последовательного вычисления валентностей для спиновых систем вообще не обсуждалась. Теперь же, располагая общим подходом построения многоцентровых индексов связи с помощью неприводимых плотностей, мы попытаемся дать универсальную схему вычислений, которая для нулевого спина, т.е. для случая синглетных состояний, автоматически перейдет в полученные ранее выражения (4.40) - (4.33).

Подчеркнем, что зависимость от спина электронного состояния говорит, что индекс атомной валентности – это, вообще говоря, уже спиновая характеристика электронного состояния. Поэтому решение поставленной задачи лежит в анализе не только зарядовых, но и спиновых многочастичных распределений. Но сразу не очевидно, какое спиновое распределение требуется взять. Давно установлено, что в общем случае k – электронное спиновое распределение не может быть однозначно построено при значении k > 2 [66]. В появившейся впоследствии статье с Г.Е. Вайманом [56] мы показали, что тем не менее всегда есть один такой вид многочастичного спинового распределения, который строится однозначно и последовательной редукцией которого получается традиционная одночастичная матрица спиновой плотности Q. Отметим также совместную работу с М.М. Местечкиным и Г.Е. Вайманом [67], где был дан исчерпывающий анализ спиновой структуры 2-RDM. В [68] представлено ее развитие на основе теории вейлевского преобразования квантово-механических операторов.

Теперь ясно, как следует действовать – нужно лишь повторить все наше прежнее построение неприводимых компонент операторов для случая однозначной k – электронной матрицы спиновой плотности (сокращенно SDM). Исходную SDM будем обозначать через $Q_k^{spin} = Q_k^{spin} (1...k)$. При этом

$$Q \equiv Q_1^{spin} . \tag{4.41}$$

Как бесспиновый оператор Q_k^{spin} есть «коэффициент» при спин-тензорном операторе $T_k^0(1...k)$, определенном формулой (74) в [56]:

$$Q_k^{spin}(1...k) = \operatorname{Tr}_{(1...k)}^{(\sigma)} T_k^0(1...k) \rho_k^{\Psi}(1...k) \, .$$

В частности, SDM -оператор Q_2^{spin} (в [56, 67] обозначался через W_2) в точности отвечает функции анизотропии спаривания спинов по Мак-Вини [2].

Соответствующие неприводимые спиновые матрицы плотности (сокращенно ISDM) строятся из Q_k^{spin} с учетом редукционных соотношений, которые доказаны в [56]:

$$\operatorname{Tr}_{(k+1)} Q_{k+1}^{spin}(1...k) = \frac{2S-k}{k+1} Q_k^{spin}(1...k), \qquad (4.42)$$

$$\operatorname{Tr}_{(1\dots k)} Q_k^{spin}(1\dots k) = \binom{2S}{k}, \qquad (4.43)$$

Как видно, 2S - формальный аналог числа электронов N в формулах (4.2), (4.3).

В случае метода МО для ненулевого спина (ROHF в современной номенклатуре) нетрудно установить общую формулу, выражающую SDM через одноэлектронную матрицу спиновой плотности Q^{ROHF} :

$$Q_k^{spin}[\text{ROHF}] = A_k^0 Q^{\text{ROHF}}(1) \dots Q^{\text{ROHF}}(k)$$
(4.44)

где A_k^0 - бесспиновый k – электронный антисимметризатор.

Конструируем теперь ISDM по рецепту (4.4) - (4.10), обозначая через $\pi_k^{spin}(1...k) \equiv \pi_k^{spin}$ неприводимую компоненту оператора Q_k^{spin} . При построении имеет место отождествление $\pi_1^{spin} = Q$, так что

$$\operatorname{Tr} \pi_1^{spin} = 2S \,. \tag{4.45}$$

Основные ISDM имеют вид

$$\pi_2^{spin} = 2! Q_2^{spin} - \pi_1^{spin}(1) \pi_1^{spin}(2) , \qquad (4.46)$$

$$\pi_3^{spin} = 3! Q_3^{spin} - \pi_1^{spin}(1) \pi_1^{spin}(2) \pi_1^{spin}(3) - \{\pi_2^{spin}(12) \pi_1^{spin}(3)\}_{symm}.$$
(4.47)

Обратные соотношения также очевидны

$$Q_1^{spin}(1) = \pi_1^{spin}(1) , \qquad (4.48)$$

$$Q_2^{spin} = \pi_1^{spin}(1) \,\pi_1^{spin}(2) + \pi_2^{spin} \tag{4.49}$$

и т.д. Аналоги редукций (4.11), (4.12) принимают вид

$$\operatorname{Tr}_{k+1} \pi_{k+1}^{spin} (1...k+1) = -k\pi_k^{spin} (1...k), \qquad (4.50)$$

$$\operatorname{Tr}_{1...k} \pi_{k}^{spin}(1...k) = (-1)^{k-1} 2S(k-1)! .$$
(4.51)

Другие полезные соотношения воспроизводятся столь же простым переобозначением соответствующих величин в формулах раздела 4.1, например,

$$\kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{spin} = -2\,\pi_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{spin}\,.\tag{4.52}$$

Однако интерпретация индекса (4.52) совсем иная. Будучи 2-центровым индексом связи распаренных спинов, локализованных на атомах A и B, он вносит вообще говоря дестабилизацию в межатомную связь. Поэтому полный индекс связи $\kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{tot}$ мы зададим соотношением

$$\kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{tot} = \kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle} - \kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{spin} .$$
(4.53)

В согласии с нормировочными соотношениями (4.13), (4.51) имеем требуемое правило сумм

$$\sum_{A,B} \kappa_{\langle\langle A,B\rangle\rangle}^{tot} = 2(N-2S)$$
(4.54)

При полном распаривании спинов ($S = S_{max} = N/2$) сумма (4.54) как и все индексы (4.52) исчезают. В этом принципиальное отличие полных индексов связи (4.52) от полученных ранее (4.31), исходя только из зарядовых матриц плотности. Соотношения для многоцентровых индексов связи аналогичны и здесь они не выписываются.

Кратко рассмотрим вычислительный аспект метода. Наиболее просты расчеты связевых индексов для дублетных радикальных состояний, когда S = 1/2. Тогда, как показано в [56], исчезают все SDM, кроме (4.41), а следовательно и все ISDM, кроме (4.48). Поэтому модификация расчетов для дублетных состояний достаточно проста. Например,

$$\pi_2^{spin} = -\pi_1^{spin}(1)\pi_1^{spin}(2), \qquad (4.55)$$

так что

$$\kappa_{AB}^{tot} = \kappa_{AB} - 2 Q_A Q_B, \qquad (4.56)$$

где Q_A - одноэлектронная спиновая плотность на атоме A. Однако уже для триплетных состояний необходимо дополнительно вычислять и двухэлектронную функцию анизотропии спаривания спинов Q_2^{spin} .

Таблица 6. Спиновые плотности Q_H на атоме водорода, двухцентровые бесспиновые κ_{AH} и полные κ_{AH}^{tot} 2-центровые индексы связи для дублетных состояний гидридов АН в методах ROHF и FCI

(7 (210)

Раликал	ROHF			FCI		
(терм)	<i>Q_H к</i>	AH K	tot AH	$Q_H \kappa_A$	$_{H}$ κ_{A}^{to}	t H
BeH $(^{2}\Sigma^{+})$	0.021	1.010	0.989	0.068	1.014	0.887
$CH(^{2}\Pi_{r})$	0	1.031	1.031	-0.032	0.885	0.951
$OH(^{2}\Pi_{i})$	0	0.928	0.928	-0.044	0.773	0.865

В табл. 6 даны иллюстрации предложенной схемы вычисления 2-центровых индексов для простейших радикалов АН (в этом случае индекс связи и атомные валентности совпадают). Как и следовало ожидать, хартри-фоковское приближение в основном переоценивает значение валентного индекса, но важно и то, что только исправленные на спиновые эффекты полные связевые индексы κ_{AH}^{tot} (последний столбец в табл. 6) дают значения, по-видимому, наиболее приемлемые с химической точки зрения.

Я

5. Заключение

Представленное в работе построение новых электронных инвариантов молекул и радикалов можно рассматривать и как своего рода римейк старого обзора [7] и его продолжения в статье [8]. Внешне персонажи кажутся прежними – многоконфигурационный характер и числа коллективности, индексы локализации и индексы атомной валентности, спиновые индексы. Но теперь к ним добавились идейные родственники, о которых раньше мало кто что знал. Это, например, - эффективные числа распаренных электронов и многоцентровые индексы связи.

Существенно изменились и декорации – кроме метода полного конфигурационного взаимодействия FCI, который в [8] применялся только на уровне π – электронной схемы, теперь привлечены неэмпирическая версия FCI и ряд приближений, вошедших в силу в последнее десятилетие (прежде всего расчетные схемы теории связанных кластеров CCD и CCSD). Новое развитие старого сюжета – поиска ясности там, где ее сложнее всего достичь – осуществляется в работе привнесением нового инструментария. И здесь наиболее важным нам представляется введение в обиход специальных объектов - неприводимых многочастичных плотностей, тесно связанных с фундаментальными величинами теории вероятности – кумулянтными моментами.

Но тем не менее мы остались верными и старой работе, в ряде принципиальных моментов сохранив привязанность к матричному реквизиту ковариантной квантовой химии. На наш взгляд все это позволило представить более детальную, чем было сделано раньше, схему анализа многоэлектронных волновых функций, и дело теперь, казалось бы, за малым, т.е. вполне реальным, - привлечь внимание жаждущих нового исследователей к развитию и воплощению данного подхода в конкретные числа для анализа уже более сложных, чем в самой работе, современных химических задач. Справедливости ради следует признать сотрудничество с новыми коллегами О.А Жиколом и О.В. Преждой вполне плодотворным. И все же нынешнее время оставляет мало надежд на живое развитие нашего сюжета, ибо трудно вообразить, что теперь к

этой задаче еще присоединятся, как тогда 30 лет назад, такие же истинные энтузиасты квантовой химии, как упомянутые в работе мои товарищи по университету, коллеги и ученики Андрей Сухоруков, Виталий Уманский, Геннадий Вайман (Донецк), Володя Педаш и Юра Педаш. Всем им и посвящается данная итоговая работа.

Литература

- 1. Местечкин М.М. Хим. физика. 1991. Т.11. №5. С. 582-587.
- 2. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М: Мир, 1972. 580 с.
- Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. Киев: Наук. думка, 1977. 352 с.
- 4. Местечкин М.М., Вайман Г.Е., Климо В., Тиньо Й. Расширенный метод Хартри-Фока и его применение к молекулам. Киев: Наук. думка, 1983. 136 с.
- 5. Лузанов А.В. Ковариантные методы и электронные модели молекул. Харьков: Фолио, 1998. 256 с.
- 6. Лузанов А.В., Сухоруков А.А., Уманский В.Э. Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. №4. С. 456-464
- 7. Лузанов А.В. Усп. химии. 1980. Т. 49 № 11. С. 2086-2117.
- Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Сулейман М. Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. №5. С. 513-525.
- 9. Френкель Я.И. Волновая механика. Ч.2. М: ОНТИ, 1934. 716 с.
- 10. Клементи Э. Журн. структур. химии. 1969. Т. 19. № 2. С. 354-399.
- 11. Боголюбов Н.Н. Лекції з квантової статистики. Київ: Радянська школа, 1949. 228 с.
- 12. Лузанов А.В. Многоэлектронная задача в квантовой химии. Отв. ред. М.М.Местечкин. Киев: Наук. Думка, 1987. С. 53-65.
- 13. Лузанов А.В. Физика многочастичных систем. 1989. № 16. С. 53-81.
- 14. Löwdin P.-O. Phys. Rev. 1955. V.97. P. 1474-1520.
- 15. Лузанов А.В. Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9 № 6. С. 723-732.
- 16. Лузанов А.В. Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11 № 1. С. 3-9
- 17. Лузанов А.В. Теорет. и математ. физика. 1977. Т. 30 № 3. С. 361-369.
- 18. Лузанов А.В. Физика молекул. 1981. №10. С. 65-96.
- Paldus J. Methods in Computational Molecular Physics. Eds. S.Wilson and G.Diercksen. N. Y: Plenum Press, 1992. P. 99-194.
- 20. Ehara M., Ishida M., Toyota K., Nakatsuji H. Reviews in Modern Quantum Chemistry. Ed. K.D. Sen. Singapore: World Scientific, 2002. P. 293-319.
- 21. Блейзо Ж.-П., Рипка Ж. Квантовая теория конечных систем. Киев: Феникс, 1998. 480 с.
- 22. Лузанов А.В., Педаш В.Ф. Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. №4. С. 436-441.
- 23. Лузанов А.В. Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 769-779.
- 24. Лузанов А.В., Уманский В.Э. Теорет. и эксперим. химия. 1977. Т. 13. №2. С. 217-220.
- 25. Kutzelnigg, W., Smith Jr., V.H. Int. J. Quant. Chem. 1968. V. 2. P. 531-552.
- 26. Kutzelnigg W., Smith Jr., V.H. Int. J. Quant. Chem. 1968. V. 2. P. 553-562.
- 27. Takatsuka, K., Fueno, T., Yamaguchi K. J. Theor. Chem. Acta 1978. V. 48. P. 175-183.
- 28. Takatsuka K., Fueno T. J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 661-669.
- 29. Bochicchio R.C. J. Mol. Struct. (Theochem) 1991. V. 228. P. 209-225.
- 30. Lain L, Torre A., Bochicchio R.C., Ponec R. Chem. Phys. Lett. 2001. V. 346. P. 283-287.
- 31. Staroverov V.N., Davidson E.R. Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 77. P. 316-323.
- 32. Staroverov V.N., Davidson E.R. Chem. Phys. Lett. 2000.V. 330. P. 161-168.
- 33. Grobe R., Rzazewski K., Eberly J.H. J. Phys. B: At Mol Phys. 1994. V. 27. P. L503-508.
- 34. Luzanov A.V., Zhikol O.A. Int. J. Quant. Chem. 2005. V.105. № 2 ; http:// qcc.ru /~fock/proceedings /913.
- 35. Примас Г. Современная квантовая химия. Т. 2. М.: Мир, 1968. С. 48-77.
- 36. Amos T., Woodward M. J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 119-129.
- 37. Лузанов А.В. Теорет. и математ. физика. 1977. Т. 30. № 3. С. 361-369.
- 38. Mitrushenkov A.O., Fano G., Ortolani F. etc. J. Chem Phys. 2001. V. 115. P. 6815-6821.
- 39. Crawford T.D., Shaeffer III H.F. Reviews in Computational Chemistry. 2000. Vol. 14. P. 33 136.

- 40. Bartlett R.J., Stanton J.F. Reviews in Computational Chemistry. Vol. 5 / eds.. K.B Lipkowitz and D.R.Boyd. N.Y.: VCH Publishers, 1994. P. 65 169.
- 41. Bartlett R.J. Modern Electronic Structure Theory. Vol. 2 of Advanced Series in Physical Chemistry / Ed. D.R.Yarcony. Singapore: World Scientific, 1995. P. 1047 1131.
- 42. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф. Теорет. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 4. С. 387-391.
- 43. Борисова Н.П., Семенов С.Г. Вестник ЛГУ. Физика, химия. 1973. № 16. С. 119-124.
- 44. Armstrong D.K., Perkins P.G., Stewart J. J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. V. 1973. P. 2273-2277.
- 45. Giambiagi M. S. de, Giambiagi S.M., Jorge F. Theor. Chim. Acta 1985. V. 68. P. 337-341.
- 46. Wiberg K.B. Tetrahedron 1968. V.24. P. 1083-1096.
- 47. Sannigrahi A.B. Adv. Chem. Phys. 1992. V.23. P. 302-351.
- 48. Sannigrahi A.B., Kar T. J. Mol. Struct. (Theochem) 2000. V. 496. P. 1-17.
- 49. Yamasaki T., Goddard W.A. III J. Phys. Chem. A 1998. V. 102. P. 2919-2933.
- 50. Fradera X, Austen M.A., Bader R.F.W. J. Phys. Chem. A 1999. V.103. P. 304-314.
- 51. Ponec R., Cooper D.L. Int. J. Quant. Chem. 2004. V. 97. P. 1002-1011.
- 52. Лузанов А.В. XII Респ. конф. по физ. химии (Одесса, окт. 1980). Тезисы докл. 1980. Ч.1. С. 196.
- 53. Лузанов А.В. Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 1. С. 3-11.
- 54. Лузанов А.В. Журн. структур. химии. 2002. Т. 43, № 2. С. 207-213.
- 55. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. Int. J. Quant. Chem. 2005. V. 102. P. 582.
- 56. Luzanov A.V., Whyman G.E. Int. J. Quant. Chem. 1981. V. 20. P. 1179-1199.
- 57. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т.1. М. Мир,1978. 405 с.
- 58. Ruedenberg K. Rev. Mod. Phys. 1962. V. 34. P. 326-376.
- 59. Ponec R., Uhlik F.I. Croat. Chem. Acta 1996. V. 69. P. 941-954.
- 60. Mayer I. Chem. Phys. Lett. 1983. V. 97. P. 270-274.
- 61. Ван Кампен Н.Г. Стохастические процессы в химии и физике. М.: Высшая школа. 1990. 376 с.
- 62. Luzanov A.V., Wulfov A.L., Krouglov V.O. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 197. P. 614-619.
- 63. Лузанов А.В., Педаш В.Ф. Опт. и спектроскопия. 1977. Т. 43. №1. С. 176-178.
- 64. Ponec R., Strand M. Int. J. Quant. Chem. 1994. V. 50. P. 43-53.
- 65. Clark A.E., Davidson E.R. J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 7382-7392.
- 66. Harriman J. Int. J. Quant. Chem. 1979. V. 15. P. 611-643.
- 67. Вайман Г.Е., Лузанов А.В., Местечкин М.М. Теорет. и математ. физика. 1976. Т. 28 № 1. С. 65-79.
- 68. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. Int. J. Quant. Chem. 2004. V .96. P. 474-482.
- Я

Поступила в редакцию 15 августа 2004 г.

Kharkov University Bulletin 2004. Nº697. Chemical Series Issue. 11 (34). A.V. Luzanov. Electronic Invariants for Molecular Systems.

New results of using a consistent operator approach to many-electron systems (covariant quantum chemistry) are given for problems of a pictorical interpretation of molecular wavefunctions. Modified schemes of collectivity analysis for multi-configurational states are presented as based on evaluating effective numbers of unpaired electrons. The latter quantities are roughly estimated for typical coupled cluster approximations such as CCD and CCSD. Counterparts of cumulants are introduced for charge and spin distribution functions with aim to define in a general form multicenter bond indices. Some numerical illustration given in the paper allow to understand an importance of including electron correlation for the adequate description of interatomic interaction in molecules. In particular, 2- and 3- center bond indices are quite sensitive to errors in approximated wavefunctions when studying even simple atomic clusters.