

УДК 519.19

## О ПРАВИЛЕ В. И. АРНОЛЬДА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЯХ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ И В РОДСТВЕННЫХ ОБЛАСТЯХ

А. В. Лузанов

Описаны истоки ряда квантовохимических идей с позиций принципа Арнольда о неверном именовании приписывании известных теорем. В качестве примеров неправильного атрибутирования берутся теоремы Хиллераса-Ундгейма-Макдональда, Карлсона-Келлера, неравенства Белла и др. В статье используется также ослабленный принцип Арнольда, означающий забвение или незнание первоначальных публикаций. С этой точки зрения рассмотрены некоторые важные статьи М. М. Местечкина. Подробно обсуждена роль в квантовой химии так называемого сингулярного разложения (SVD), в частности, использование SVD для анализа возбужденных состояний квазиодноэлектронного типа.

**Ключевые слова:** эпонимический принцип, ослабленное правило Арнольда, матрицы плотности, сингулярное разложение, возбужденные состояния.

### 1. Введение

В своих технических средствах наука использует не только законы с четко обозначенными границами применимости, но и множество правил, действенность которых обычно очерчена не вполне ясно. Скажем, мы говорим о Периодическом законе Менделеева – фундаменте химии, но говорим не о законах, а о правилах Гунда, которые действительно выполняются далеко не всегда. Естественно, что количество новых правил нарастает намного стремительнее, чем число новых законов. Но во всем многообразии законов и правил особенно выделяется небольшое количество общезначимых принципов, науковедческих тоже, вплоть до, казалось бы, шуточных, таких как законы Паркинсона или принцип Питера. Приведем менее известное правило Тойнби “*В вопросах религии очень легко ввести человечество в заблуждение и очень трудно вывести из него*”. В преобразованной форме это правило и другие из упомянутых принципов вполне приложимы к научной деятельности, и к ним присоединяется множество дополнительных.

Одним из них является некий “эпонимический принцип”, данный В. И. Арнольдом в его научно-популярной книге [1]:

*Если какой-либо объект носит чье-либо имя, то это не имя первооткрывателя.* (1)

Примеры, совершенно неожиданные для большинства физиков, привел в свое время сам Арнольд в книге о Ньюtone и его современниках [2], где сообщалось, что первоначальная идея закона всемирного тяготения на самом деле принадлежит Гуку, а не Ньюtone. Впрочем начинать можно было бы уже с теоремы Пифагора. Историки науки давно усомнились в его авторстве (см. [1] и [3], стр. 139). Более свежий пример дает Хаббловский закон расширения Вселенной, который следовало бы называть законом Леметра [4].

В данной заметке мы попытаемся проследить, насколько “чувствительно” работает правило Арнольда в области квантовой химии и в сопредельных сферах и как сильно оно влияло и влияет на историческую панораму теоретической химии. Заметим, что все эти далеко не праздные моменты истории науки имеют и социо-психологические аспекты, определяющие среди прочего эффективность и мотивацию труда исследователя. Неслучайно статья ведущих химиков-теоретиков Балабана, Шляйера и Рзепы об истории ароматичности (с зазывающим названием “Крокер, а не Армит с Робинсомом произвел на свет электронный ароматический секстет”) опубликована в престижнейшем химическом журнале – Chemical Review [5]. В настоящей статье само правило Арнольда мы будем толковать несколько расширенно, полагая, что слово “объект” в формулировке (1) – это любой конкретный результат, традиционно приписываемый научным сообществом какому-то или каким-то авторам.

## 2. Примеры из квантовой механики

Характерным примером служит так называемая теорема Хиллерааса-Ундгейма-Макдональда о разделении собственных чисел окаймленных матриц [6,7]. Из ссылок видно, что Макдональд лишь переоткрыл ее, не зная о недавней публикации Хиллерааса и его ученика. Но более интересно то, что на самом деле за 100 лет до Хиллерааса эта важная теорема лет была известна Коши. Сам факт ее многократного переоткрытия можно понять. В то время, когда с появлением квантовой механики необычайно оживился интерес к алгебре матриц и операторов, в этой области фактически не было основательных руководств и обзоров. Наиболее известные из них [8-12] несколько запоздали, хотя и сослужили добрую службу тем, кто пришел уже после первопроходцев.

Рассматриваемая теорема о разделении играет фундаментальную роль для линейных вариационных задач. Более точно, пусть  $A$  - матрица заданной размерности  $r$  с собственными числами  $\lambda_j(A)$  и пусть  $B$  - одна из возможных диагональных ее подматриц размерности  $n \leq r$  с собственными числами  $\lambda_j(B)$ . При этом собственные числа располагаются в возрастающем порядке. Проще описать случай матрицы  $A$ , полученной окаймлением  $B$ , т.е. когда  $r = n + 1$ . Тогда в согласии с теоремой

$$\lambda_1(A) \leq \lambda_1(B) \leq \lambda_2(A) \leq \lambda_2(B) \leq \dots \leq \lambda_n(B) \leq \lambda_{n+1}(A). \quad (2)$$

Из (2) видно, что расширение "активного" пространства оператора приводит к понижению минимального собственного числа и к повышению максимального (вариационный принцип). Сам Макдональд в конце статьи признается, что Бейтман (весьма известный математик) обратил его внимание на аналогичный результат Эрмита. Но более старший Коши получил его еще раньше - в 1829 г. О неравенствах (2) часто говорят и как о теореме отделения Пуанкаре. Подробную историю неравенств Коши (2) можно найти на стр. 230 книги Маршалла и Олкина [13]. Справедливо также обратное утверждение - лемма Мирского, данная в [13] на стр. 231.

Приведем теперь другой фундаментальный для многоэлектронной теории общий результат. Его обычно называют теоремой Карлсона-Келлера [14]. Суть ее состоит в том, что многочастичную систему всегда можно разбить на две взаимно дополняющие части  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$ , и тогда полная волновая функция  $\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y})$  представима билинейным разложением по волновым функциям подсистем:

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \sum_{i,j} c_{i,j} \varphi_i(\mathbf{X}) \Phi_j(\mathbf{Y}). \quad (3)$$

Такое разложение становится наиболее сжатым, т.е. представимым в "диагональной" форме

$$\Psi(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \sum_i c_i \varphi_i(\mathbf{X}) \Phi_i(\mathbf{Y}), \quad (4)$$

только при особом выборе базисных функций каждой из подсистем,  $\{\varphi_i(\mathbf{X})\}$  и соответственно  $\{\Phi_j(\mathbf{Y})\}$ . Эти базисные функции должны быть собственными для матриц плотности этих подсистем (детальный анализ см. в монографии Местечкина [15]). Удивительно в статье [14] то, что ее авторы ссылаются и на классическую книгу фон Неймана о математическом аппарате квантовой механики [16]. Но ведь в этой книге есть все необходимое - сжатое билинейное разложение (4) и его связь с матрицами плотности (стр. 311-317). При этом сам фон Нейман ссылается и на основополагающую работу Шмидта [17] по теории интегральных ядер. Поэтому куда более законным было бы назвать весь результат теоремой фон Неймана-Шмидта, а не теоремой Карлсона-Келлера. Но традиция неверного атрибутирования остается, хотя в книге Колемана и Юкалова [18] (стр. 42) дань Шмидту все же воздается. Фактически у Шмидта и фон Неймана соответствующее построение было ни чем иным, как сингулярным разложением интегрального ядра оператора, что подробнее мы обсудим в разделе 6.

В последнее время оживился интерес к этой теореме в связи с квантовой теорией информации и эффектами квантового запутывания (см., например, [19-21]). Квантовая теория информации дает еще одно неожиданное подтверждение правила Арнольда. Знаменитые неравенства Бэлла для корреляторов наблюдаемых величин [22], как выяснено Питовским [23], были выве-

дены Дж. Булем [24] за 100 лет до Бэлла в контексте проблемы построения совместных вероятностных распределений (см. также [25,26]).

Этими тремя примерами весьма общих теорем квантовой механики мы ограничим обсуждение тех красноречивых случаев, где общность результата, т. е. его справедливость за пределами собственно физики, явно указывала, что результат скорее всего уже известен математикам как своего рода метатеоретикам естественных наук. Но в дальнейшем мы убедимся, что и более частные квантовохимические результаты и методы могут быть разведаны в математических шкатулках из седой старины.

### 3. Скрытые “прекурсоры” квантовохимического реквизита

Начнем с общеизвестного и весьма распространенного метода ортогонализации базисных наборов в квантовой химии. Это - симметричная ортогонализация, обычно называемая левдиновской ортогонализацией [27]. Здесь автор позволит небольшое отступление о временах, когда в студенческие годы он вместе со своим сокурсником, ныне покойным Юрой Симоненко, штудировал статью Левдина, как и многие другие мастерски написанные работы последнего. Еще более сильное влияние на автора оказал новаторский труд Н. Н. Боголюбова по статистической механике [28], тогда существовавший только в оригинальной украинской версии (лишь впоследствии появились переводы на русский и английский). В процессе изучения книги Боголюбова вдруг выяснилось, что в ней уже содержалось разложение в матричный ряд, эквивалентный левдиновской процедуре на основе обратного корня  $S^{-1/2}$  ( $S$  - матрица неортогональности). Однако при более внимательном чтении статьи самого Левдина и работ по близкой тематике нетрудно понять, что метод симметричной ортогонализации (в виде первых членов ряда для  $S^{-1/2}$ ) был еще раньше предложен Ландшоффом [29]. Важно, что Левдин придал процедуре самый общий вид, прямо введя  $S^{-1/2}$ . Поэтому симметричную ортогонализацию лучше было бы называть ортогонализацией по Ландшоффу–Левдину. Подчеркнем нетривиальную ценность симметричной ортогонализации, особенно по сравнению с процессом ортогонализации Грама-Шмидта (точнее, процессом ортогонализации Лапласа-Грама-Шмидта). В последнем результаты существенно зависят от того, какой вектор выбран первым в цепочке последовательных преобразований к ортогональному базису. Как следствие, векторы Грама-Шмидта не дают базиса, отвечающего симметрии молекул (подробный анализ см. в книге И. Майера [30]).

Другой важный базис атомных орбиталей (в основном для расчета магнитных свойств) – это базис калибровочно-инвариантных атомных орбиталей (GIAO в англоязычной литературе). В квантовой химии их называют лондоновскими орбиталями, поскольку считалось, что в явном виде они появились в новаторской работе Ф. Лондона по  $\pi$ -электронному магнетизму [31]. Однако в последнее время в современной литературе по магнетизму, особенно для углеродных нанотрубок, графенов и мезоскопических структур, читатель обнаружит, что физики, работающие в приближении сильной связи (твердотельный аналог метода Хюккеля), намного чаще говорят о преобразовании Пайерлса (the Peierls substitution) и о фазовом множителе Пайерса (the Peierls phase factor), чем о GIAO. Выясняется, что идейно близкая статья Р. Пайерлса о квантовом диамагнетизме в твердом теле [32] появилась почти за 5 лет до появления соответствующей работы Лондона. Например, известная формула Лондона для хюккелевской матрицы в магнитном поле (уравнение (7) в [31]) вполне отвечает формуле 52(a) в статье [32]. Случай подобного переоткрытия кажется непонятным, если учесть, что в 30-тые годы прошлого века не было того оглушающего потока статей, что иной раз парализует современного исследователя. Известно, что Лондон и Пайерлс знали друг друга. Однако учтем и то, что в те предгрозовые годы очень многие немецкие ученые еврейской национальности поначалу были просто выдвинуты из своей родины новым германским порядком, а немногих оставшихся, таких как известный математик Хаусдорф, ждала гибель. Среди беженцев поневоле оказался и Лондон, работавший над упомянутой статьей уже во Франции. Контакты были прерваны, хотя изредка Лондон и Пайерлс виделись, например, в институте Бора в 1936 г. И только потом, после войны Лондон завершил свою феноменологию сверхпроводимости и сверхтекучести и написал знаменитую монографию о сверхтекучести, и в ней вновь использовались конструкции, близкие к его

GIAO, но работа Пайерлса так и не всплыла в ссылках Лондона. Пайерлс как теоретик диамагнетизма и поныне остается неизвестным большинству квантовых химиков.

Вернемся к замечательной книге Боголюбова [28]. В ней в разделе 4, параграф 11, описан весьма общий метод расчета спектра коллективных одночастичных возбуждений по методу приближенного вторичного квантования. Метод был разработан в диссертации талантливейшего боголюбовского ученика С. В. Тябликова. Несколько лет спустя сходный, более частный, хотя и весьма физичный подход был изобретен Бомом и Пайнсом, и он получил каноническое название метода хаотических фаз (RPA) [33]. В книге [28] мы находим также и первые квантовые динамические уравнения для редуцированных матриц плотности (так называемая цепочка Боголюбова). Впоследствии эти уравнения переоткрывались либо под названием обобщенных условий Бриллюэна [34], либо как антиэрмитовы уравнения общей теории так называемого редуцированного уравнения Шредингера (Contracted Schrödinger Equations, или CSE) [35]. Что же касается собственно уравнений CSE, то впервые они появились не в работе Х. Накатсуи [36], обычно цитируемой, а в статьях Л. Н. Лабзовского и его аспиранта М. А. Камеля [37]. В те же годы некоторые частные случаи CSE конструировались нами при изучении теории конфигурационного взаимодействия и спиновых свойств молекул [38,39]. В дальнейшем на основе обобщенной боголюбовской идеологии была разработана специальная ковариантная техника вычислений матриц плотности, минуя метод вторичного квантования и диаграмматику (см. книгу [40] и недавние статьи [41,42]). Поразительно, что несмотря на почти полувековое существование английской версии боголюбовской книги [28], основные ее идеи большей частью неизвестны химикам-теоретикам. Заметим, что и многие работы классика квантовой теории - В. А. Фока - остаются вне поля зрения западных коллег, что можно объяснить и тем, что английский перевод [43] трудов Фока появился сравнительно недавно, но он все еще мало известен, несмотря на попытки, в том числе наши собственные [42], пропагандировать фоковское наследие.

#### 4. Ослабленное правило Арнольда

В процессе изложения мы как-то незаметно перешли от именных результатов к цитированию как таковому. И здесь правило Арнольда тоже действует, но в своей естественно ослабленной форме. Сформулируем его так:

*С ненулевой долей вероятности опубликованный результат повторяет чей-то прежний.*

Разумеется, полного повторения практически не бывает. Однако идейное сходство, подчас разительное, случается статистически много чаще хотя бы потому, что текущие статьи с их куда более частными результатами печатаются непрерывно. Небесполезно ознакомиться с типичными способами цитирования, в шуточно-ироничной форме описанными в статье Ю. Н. Демкова [44].

Мы вновь ограничимся теоретической химией и рассмотрим сначала хорошо известную идею об альтернантных углеводородах, принадлежащую одному из основоположников квантовой химии Ч. Коулсону. Сама идея вызрела у Коулсона (математика по происхождению) в процессе изучения ненасыщенных сопряженных молекул методом Хюккеля [45]. В статье [46] было предложено разделить такие молекулы на два класса - альтернантные углеводороды (АУ) и неальтернантные углеводороды. По определению АУ имеют углеродный скелет такой, что его атомы можно разбить на два набора, причем атомы одного набора соседствуют только с атомами другого набора. В те годы связь метода Хюккеля (существенно топологического по своей природе) с теорией графов по сути не осознавалась. В противном случае многое было бы просто понято уже из первой монографии по теории графов – книги Д. Кёнига [47]. В теории графов графы, изоморфные АУ - это не что иное, как двудольные (bipartite) графы, они же - бихроматические графы, т.е. раскрашиваются двумя краскам. Их основные свойства были даны Кёнигом в 1914-15 гг. (полную библиографию см. в [48]). Почти 100-летней давности теорема Кёнигом такова – бихроматический граф не содержит циклов нечетной длины (см. также книгу Бержа [49], стр. 39). Коулсон не сомневался в справедливости этого вполне наглядного утверждения, но все же формального обоснования не давал – фактически данное свойство было принято в [46] за определение АУ. В дальнейшем упомянутая связь с теорией графов дала основу целого графо-топологического направления в теоретической химии, восходящего к известным работам Кэли и Пойа.

### 5. Анализ выбранных работ Местечкина

Поскольку настоящая статья посвящена юбилею М. М. Местечкина, создателю школы украинских квантовых химиков, то вполне уместно проследить, как ослабленное правило Арнольда работало в случае работ Михаила Марковича. Начнем с предложенного в [50] итерационного процесса, которым строится некая инволютивная матрица  $Y$  (т.е.  $Y^2 = I$ ), связанная с обычной идемпотентной матрицей плотности  $\rho = \rho^2$  соотношением  $\rho = (I + Y)/2$ . Процесс этот сам по себе простой:

$$Y_{v+1} = \frac{3}{2}Y_v - \frac{1}{2}(Y_v)^3, \quad (5)$$

и математики о нем в общем-то знали - см., например, книгу [51], в терминах которой  $Y$  соответствует знаковой матричной функцией, а процесс алла (5) связывается со статьей Г. Шульца (G. Schulz), опубликованной в довольно редком журнале в 1933. Но даже в [51] нет полного анализа всех условий сходимости именно процесса (5) и нет упоминания о весьма важном факте устойчивости (5) к ошибкам округления. Факт устойчивости был открыт Местечкиным и доказан в его книге [15]. Все это дает основание назвать (5) процессом Шульца-Местечкина. Здесь стоит еще упомянуть, что близкие по характеру итерации проводятся в известной (более ранней) процедуре “идемпотнизации” по Мак-Вини. Условия сходимости процесса Мак-Вини, однако, не вполне эквивалентны тем, что обнаружены в [15,50] для процесса Шульца-Местечкина. Сам же Мак-Вини условия сходимости своего процесса не рассматривал, но они изучены в обстоятельной книге [52] (стр. 472), в которой родственные результаты Местечкина не упомянуты.

Другая принципиальная задача, которую М. М. Местечкин решал совместно со своим учителем М. Г. Веселовым [53], относилась к полуэмпирической теории  $\pi$ -электронных систем на основе метода Паризера-Парра-Попла. В статье [53] впервые было дано обоснование приближения нулевого дифференциального перекрывания. Появившаяся позже статья Инги Фишер-Ялмарс [54] в значительной мере повторяет построение Веселова-Местечкина, но именно на статью Фишер-Ялмарс в основном и ссылаются. Впрочем, работы русскоязычных (советских) авторов игнорировались слишком часто, и видимо не только по политическим причинам.

Одним из самых ценных результатов Местечкина является его фундаментальная теорема [55] о так называемых дырочных матрицах плотности. Заметим, что термин “дырочная матрица плотности”, который прижился в общей теории многоэлектронных систем, неудачен, так как он не отвечает настоящим – “физическим” - дырочным и дырочно-частичным матрицам плотности для молекул, детально изученным, например, в [56]. Следуя последней работе, мы предпочтем “дырочные” матрицы плотности из работ [55,57,58] называть дуальными матрицами плотности.

Более подробно, для заданной  $N$ -электронной волновой функции  $|\Psi(1\dots N)\rangle$  определим операцию дуального сопряжения

$$|*\Psi\rangle = \binom{r}{N}^{1/2} \langle \Psi(1\dots N | \Omega(1\dots N \dots r)\rangle, \quad (6)$$

которая соответствует введенной Ходжем  $*$ -операции полилинейной алгебры [59]. Здесь  $r \leq N$  - размерность несущего пространства спин-орбиталей, а  $|\Omega(1\dots r)\rangle$  - единственно возможный (“максимальный”) слэтеровский детерминант для  $r$  электронов. В этих терминах вектор  $|*\Psi\rangle$  естественно отождествить с дуальной по отношению к  $|\Psi\rangle$  волновой функцией для  $M$  электронов, где  $M \equiv r - N$ . Матрицы плотности для дуальной функции (6) в общем виде и были вычислены в [55].

Постфактум упрощенное описание вывода достигается с помощью символического метода, известного в теории инвариантов. В боголюбовских обозначениях  $k$ -частичная матрица плотности  $D_k^{*\Psi}$  для  $|*\Psi\rangle$  сводится к операторной свертке вида

$$D_k^{*\Psi} = \binom{M}{k} \text{Tr}_{(k+1\dots M)} |*\Psi(1\dots M)\rangle \langle *\Psi(1\dots M)|. \quad (7)$$

Возьмем в качестве  $|\Psi(1\dots N)\rangle$  в (6) однодетерминантную функцию  $|\Phi(1\dots N)\rangle$ . Матрицы плотности для нее компактно выражаются через стандартную одноэлектронную матрицу плотности Дирака-Фока – проекционный идемпотент  $\rho$  ранга  $N$ :

$$D_k^\Phi = A_k \rho(1) \dots \rho(r), \quad (8)$$

где  $A_k$  обозначает  $k$ -электронный антисимметризатор. Нетрудно понять, что для  $|\Phi\rangle$  дуальная функция  $|\Phi^*\rangle$  есть тоже детерминант, но составленный исключительно из вакантных спин-орбиталей, причем аналогом  $\rho$  служит дополнительная к  $\rho$  проекционная матрица  $\rho_* = I - \rho$ , что ведет к

$$D_k^{*\Phi} = A_k \rho_*(1) \dots \rho_*(r). \quad (9)$$

Подставляя в это выражение  $\rho_* = I - \rho$  и пользуясь полиномиальной теоремой, находим

$$D_k^{*\Phi} = A_k \sum_l (-1)^l \binom{k}{l} D_l^\Phi A_k. \quad (10)$$

Теперь в согласии с символическим методом заменяем факторизованный “аргумент”  $|\Phi\rangle$  (антисимметризованное произведение спин-орбиталей) общим поливектором  $|\Psi\rangle$  и получаем

$$D_k^{*\Psi} = A_k \sum_l (-1)^l \binom{k}{l} D_l^\Psi A_k. \quad (11)$$

Это и есть то, что следовало бы называть формулой Местечкина для дуальных матриц плотности. Через год после публикации в [50] формулы (11) появилась статья математика Мэри Рускаи [58], по сути повторяющая наиболее существенные моменты из [55]. Мы вынуждены и в этом случае констатировать игнорирование (или незнание) статьи [55] в опубликованных впоследствии работах по данной тематике.

Можно было бы обсудить и другие случаи неосведомленности коллег с достижениями Местечкина, например, в теории самосогласования, для которой в 1965 им была разработана теория независимых вариационных параметров [60] и получено новое нелинейное уравнение самосогласования. Через 40 лет весьма близкий по духу алгоритм был построен в статье М. Хэд-Гордона и сотр. [61].

## 6. Сингулярное разложение в электронных задачах

Важность сингулярного разложения матриц и операторов долго не осознавалась в квантовой химии, так как в реальных задачах обычно работают с эрмитовыми и симметричными матрицами. Для них хорошо известно фундаментальное спектральное разложение, дающее наиболее компактное представление и технически эквивалентное диагонализации матрицы. Поэтому квантовым химикам не сразу стало понятно, что и любые недиагональные (неэрмитовы) блоки, например, матрицы межгрупповых интегралов перекрытия, также допускают специфическую диагонализацию, которая в математике была уже известна как сингулярное разложение (SVD). Однако о последнем не знало и большинство практиков-вычислителей, так что химики-теоретики просто переоткрыли SVD в начале 60-тых годов.

Речь идет о так называемой теории соответствующих орбиталей, предложенной Амосом и Холлом [62]. Одновременно аналог SVD для недиагонального блока матрицы перекрытия появился в работе Голебиевского [63] (формула (9)) в контексте теории гибридных атомных орбиталей по Маррелу. В то время внутренняя связь работ [62] и [63] и их связь с SVD остались незамеченными. Сама же история SVD в математике насчитывает более 120 лет (начиная по крайней мере с Сильвестра [64] и др.), и она кратко описана в книге [13] на стр. 503. В расширенном издании книги Гантмахера [65] теорема об SVD неточно приписывалась Ланцошу [66],

который полагал, что обнаружил новое представление, которое он назвал "generalized principal-axes transformation" (обобщенное приведение к главным осям).

Теория SVD может быть методически просто изложена следующим образом [67]. Пусть  $Z$  есть, вообще говоря, неэрмитова матрица, имеющая для простоты полный ранг  $r$ . Представим ее в виде

$$Z = U |Z|, \quad (12)$$

где введен операторный модуль

$$|Z| = (Z^+ Z)^{1/2}, \quad (13)$$

а  $U$ , как легко видеть, - это унитарный оператор вида

$$U = Z |Z|^{-1}. \quad (14)$$

Последнее есть одна из форм полярного разложения матриц. Теперь запишем для (13) обычное спектральное разложение, исходя из набора собственных векторов  $\{|\alpha\rangle\}$  и собственных значений  $\{\mu_\alpha\}$ , получаемых из уравнения

$$Z^+ Z |\alpha\rangle = \mu_\alpha |\alpha\rangle. \quad (15)$$

В этих обозначениях

$$|Z| = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha|, \quad (16)$$

и формула (12) сразу ведет к SVD

$$Z = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha^*\rangle \langle \alpha|, \quad (17)$$

где по определению векторы  $|\alpha^*\rangle = U |\alpha\rangle$  заведомо ортонормированы в силу унитарности матрицы  $U$  вида (14). Остается проверить, что векторы  $|\alpha^*\rangle$  - собственные для матрицы  $Z Z^+$  с теми же собственными числами  $\mu_\alpha$ . Величины  $\sqrt{\mu_\alpha}$  называют по Сильвестру каноническими множителями, а чаще - сингулярными числами матрицы. Иногда и собственные векторы  $|\alpha^*\rangle$  и  $|\alpha\rangle$  называют сингулярными векторами.

Имеется множество общих математических задач, таких как интегральные уравнения, псевдообращение матриц и метод главных компонент Пирсона [68], задачи Прокруста [69] и пр. - все они решаются на основе SVD. Родственные задачи сделали SVD очень популярным и в квантовой химии, особенно в последнее время, хотя подчеркнем еще раз, что в квантовой механике SVD появилось впервые в книге фон Неймана [16] для матрицы коэффициентов разложения  $\|c_{i,j}\|$  (в обозначениях раздела 6 нашей статьи). Удивительно, однако, что теория SVD все же отсутствует у Левдина в изложении им элементов линейной алгебры для теоретиков [70].

Помимо указанных работ Амоса-Холла и Голебиевского, для более сложных, собственно многоэлектронных задач техника SVD поначалу применялась крайне редко. Одно из первых таких применений к конфигурационному взаимодействию (CI) было дано в нашей работе около 40 лет назад [71], где изучалась стандартная модель CIS, учитывающая только однократно возбужденные конфигурации. Ниже мы рассмотрим чуть подробнее ряд публикаций по "электронному" анализу CIS и родственного подхода RPA.

CIS как модель низших возбужденных состояний легко преобразуется к матричному виду. Для синглетных состояний это обнаружил еще Мак-Вини, а в более общем виде Местечкин (подробнее см. [15]). Последний ввел эрмитову переходную матрицу плотности, которую обозначал через  $D$  (не стоит путать ее с собственно матрицами плотности типа (7)). Упрощая ситуацию, скажем, что Мак-Вини брал собственно одноэлектронную переходную матрицу, скажем  $d$ , а Местечкин - эрмитову компоненту  $D = d + d^+$ . Последний выбор более эффективен для полуэмпирических численных процедур. Однако для общего исследования CIS предпочти-

тельное именно матрица  $d$ , и для наших целей ее целесообразно переобозначить, например, так:

$$\tau \equiv d. \quad (18)$$

Хорошо известно, что заданной однократно возбужденной конфигурации  $|\Phi_{i \rightarrow a}\rangle$  соответствует переходная матрица  $\tau$  в виде диады:  $\tau = |\varphi_a\rangle\langle\varphi_i|$ . Общему методу CIS отвечает полная волновая функция

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^r C_{ai} |\Phi_{i \rightarrow a}\rangle \quad (19)$$

( $C_{ai}$  - конфигурационные коэффициенты), и тогда полная одноэлектронная переходная матрица - это

$$\tau = \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^r C_{ai} |\varphi_a\rangle\langle\varphi_i|. \quad (20)$$

Очевидно, что матрица (20) неэрмитова, более того она нильпотентна ( $\tau^2 = 0$ ). В наших работах последнего времени  $\tau$  иногда называется фундаментальным нильпотентом (подобно тому как вслед за Левдиным  $\rho$  называют фундаментальным идемпотентом).

Задача матричного анализа метода CIS, которую удалось нам решить в [71] вместе с А. А. Сухоруковым и В. Э. Уманским, изначально состояла в том, как сделать весь анализ неким ковариантным способом, т. е. так, чтобы устранить произвол в выборе занятых  $\{|\varphi_i\rangle\}$  и виртуальных  $\{|\varphi_a\rangle\}$  МО. Было замечено, что  $\tau$  в (20) (т.е. матрица  $d$  в [71]) допускает максимально компактное представление с помощью пары унитарных преобразований порознь заполненных и виртуальных орбиталей. В своих рассуждениях мы опирались на книгу [65], уже тогда ставшую непревзойденной классикой по матричному исчислению. Была использована теорема факторизации на стр. 253 этой книги - это и было в точности SVD, хотя данная факторизация тогда так не называлась. Среди прикладников-нематематиков термин "разложение по сингулярным числам", т.е. SVD, стал особенно популярным после книги Уилкинсона и Райнша по алгоритмам линейной алгебры [72]. В наших собственных работах термин "SVD" использовался лишь от случая к случаю [21,67,73-75].

Следуя общей SVD-формуле (17), перепишем ее для  $\tau$  (см. также обзор [76]):

$$\tau = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\alpha^*\rangle\langle\alpha|. \quad (21)$$

В этом случае  $\tau^+\tau$  формирует набор собственных векторов  $\{|\alpha\rangle\}$ , которые очевидно лежат в подпространстве заполненных МО. Соответственно,  $\tau\tau^+$  формирует набор собственных векторов  $\{|\alpha^*\rangle\}$ , которые принадлежат подпространству виртуальных МО. Это значит, что теперь каждой диаде  $|\alpha^*\rangle\langle\alpha|$  отвечает элементарное возбуждение  $|\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle$ , и волновая функция CIS максимально компактизируется:

$$|\Psi^{\text{CIS}}\rangle = \sum_{\alpha=1}^r \sqrt{\mu_\alpha} |\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle. \quad (22)$$

Более того, так как одноэлектронная матрица плотности для CIS оказывается равной  $D_1^{\text{CIS}} = \rho + \tau\tau^+ - \tau^+\tau$ , то сразу становится ясным, что наборы

$$\{|\alpha^*\rangle\}, \{|\alpha\rangle\} \quad (23)$$

есть не что иное, как натуральные (по Левдину) орбитали для модели CIS. По этой причине в [71] конфигурация вида  $|\Phi_{\alpha^* \rightarrow \alpha}\rangle$  была названа натуральной конфигурацией, а числа  $\mu_\alpha$  и  $1 - \mu_\alpha$  - натуральными числами заполнения. Дальнейшее развитие подхода представлено в [67,76,77].

Далее стоит обратиться к библиографическим аспектам, демонстрирующим и здесь справедливость ослабленного правила Арнольда. Первоначальные публикации [71,76] по анализу возбужденных состояний были известны в основном специалистам из Восточной Европы, их чаще цитировали и использовали коллеги из Польши и ГДР (см. ссылки в [67,77]). Как обычно, теоретики “с другого берега” (термин Герцена) долгое время не знали указанных публикаций. В последнее десятилетие в связи с теорией функционала плотности (DFT) возрос интерес к CIS и особенно к модели RPA и ее аналогу для DFT - методу TDDFT (все они параметризуются своими нильпотентами структуры (20)). И не столь уж удивительно, что представление SVD типа (21) наконец-то было переоткрыто – сначала в [78]. В этой статье Р. Мартин и сотр. назвали орбитальные наборы, подобные нашим натуральным орбиталам (23), натуральными переходными орбиталями, видя в них новые орбитальные конструкции квантовой химии возбужденных состояний. Неожиданным было и третье пришествие SVD (21) - через 4 года после статьи [78]. В статье И. Майера [79] дан аналог выражения (21) и некоторые численные иллюстрации, а П. Сурьян в [80] поясняет, что наборы (23) – это натуральные орбитали метода CIS. Несмотря на то, что все эти результаты были известны (приоритет статьи-предшественницы [71] виден из способа цитирования этой специальной SVD-техники в современных работах [81-83]), столь устойчивое воспроизведение идей-близнецов можно воспринимать и как свидетельство особой важности SVD и натуральных (сингулярных) орбиталей для переходных процессов в квантовой химии. Укажем также на недавние работы [84-86] по эффективному использованию SVD для приближенного решения и интерпретации многоэлектронной задачи в рамках намного более сложных электронных моделей, прежде всего основанных на теории связанных кластеров.

## 7. Заключение

Мы попытались трактовать содержательные аппаратные аспекты теории в их переплетении с, казалось бы, эфемерными психологическими проблемами цитирования и признания/непризнания родственных работ. Уясняя истоки многообразных случаев нецитирования, не стоит, конечно, игнорировать нарастающую пересыщенность информацией и технические трудности доступа к литературе, особенно к русскоязычной. Сам же Арнольд, однако, усматривал иной раз если не злую волю, то определенную нечестность некоторых своих дальних коллег ([1], стр. 69). Действительно, для самых главных физическо-математических российских журналов (и прежних советских тоже) существовали и существуют высококачественные англоязычные версии, чего, кстати, не скажешь об английских переводах, например, журнала “Теоретическая и экспериментальная химия”. Поэтому у математиков заимствования порой могли быть и осознанные.

Крайне интересные психологические моменты отношений различных ученых (от геометров до биологов) можно почерпнуть из уникальных исторических свидетельств, добытых Магдой и Иштваном Харгитари и опубликованных ими в форме сотен интервью [87]. На основании такого живого материала (см. также сайт <http://www.quantum-chemistry-history.com/>) и с учетом презумпции невиновности автор поостерегся бы искать нечто заведомо злонамеренное в отношении западных коллег к работам квантовых химиков из СССР. Последующий после распада СССР опыт публикации статей даже в англоязычной среде показывает, что для более эффективного распространения полученных результатов важны и даже очень важны прямые контакты с коллегами, участие в конференциях и т.д.

В любом случае на многих примерах выше (их нетрудно множить, привлекая нецитированные работы других коллег) мы видим, что почти систематическое пренебрежение работами советских исследователей, независимо от причин, его породивших, существенно замедлило прогресс теории и сослужило плохую службу квантовой химии.

В заключение стоит отметить несколько ценных книг и статей последнего периода по истории и философии квантовой химии [88-94]. К ним следует добавить ряд публикаций российских и некоторых западных теоретиков по истории науки, которые посвящены наиболее драматическим моментам – травле в тоталитарном государстве целых направлений [95], например, теории резонанса в химии (инспирирована статьей [96], подробнее см. [95,97-99]). Не умолчим и о случившихся фактах физического истребления (в 30-тые годы прошлого века), и о специфи-

ческом социальном подавлении (по национальному признаку тоже [87]) носителей упомянутых спорных или новаторских идей. Для химиков-теоретиков особенно интересна выразительно названная статья М. А. Ковнера [100] “Мои репрессированные учителя”, которая посвящена Гельману, Румеру и Сыркину. Наши учителя и предшественники по науке, как видно, страдали не только из-за недооценки своих работ, но и из-за печальной памяти “свинцовых мерзостей” коммунистического периода. Все это вместе с другими, более светлыми сторонами “квантово-химической” жизни отечественных теоретиков прошлого вполне заслуживает пристального внимания и требует изучения в совсем ином ключе, чем тот, что был здесь представлен.

### Благодарность

Данная статья посвящена 80-летию юбилею Михаила Марковича Местечкина. Эта заметка – слишком малая дань, которую автор в свои годы может принести на святилище той школы химиков-теоретиков, которую создал Михаил Маркович. И конечно же, ученики искренне желают своему Учителю неизменно оставаться для них воодушевляющим образцом служения и преданности науке независимо от расточаемых ею наград.

### Литература

1. В. И. Арнольд, Что такое математика? (МЦНМО. М. 2002).
2. В. И. Арнольд, Гюйгенс и Барроу, Ньютон и Гук (Наука. М.1989).
3. Ван дер Варден, Пробуждающаяся наука. Математика древнего Египта, Вавилона и Греции (Физматгиз. М. 1959).
4. M. Livio, Nature 479, 171 (2011).
5. A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, Chem. Rev. 105, 3436 (2005).
6. E. A. Hylleraas, B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).
7. J. K. L. MacDonald, Phys. Rev. 43, 830 (1933).
8. О. Шрейер, Е. Шпернер, Теория матриц (ОНТИ. М. 1936).
9. J. H. M. Wedderburn, Lectures on matrices (AMS. Providence. 1934).
10. С. С. MacDuffee, The Theory of Matrices (Chelsea. New York. 1946).
11. Ф. Р. Гантмахер, Теория матриц (Гостехиздат. М. 1953 /1-е изд./).
12. М. Маркус, Х. Минк, Обзор по теории матриц и матричных неравенств (Наука. М. 1972).
13. А. Маршалл, И. Олкин. Неравенства: теория мажоризации и ее приложения (Мир. М. 1983).
14. B. C. Carlson, J. M. Keller, Phys. Rev. 121, 659 (1961).
15. М. М. Местечкин, Метод матрицы плотности в теории молекул (Наукова думка. Киев. 1977).
16. Дж. фон Нейман, Математические основы квантовой механики (Наука. М. 1964).
17. E. Schmidt, Math. Ann. 63, 433 (1907).
18. J. A. Coleman, V. J. Yukalov, Reduced Density Matrices: Coulson Challenge (Springer. New York, 2000).
19. J. Audretsch, Entangled Systems: New Directions in Quantum Physics (Wiley-VCH. Weinheim. 2007).
20. G. Jaeger, Entanglement, Information, and the Interpretation of Quantum Mechanics (Springer. Weinheim. 2009).
21. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007); A. V. Luzanov, J. Chem. Phys. 129, 094103 (2008).
22. S. Bell. Physics (N.Y.) 1, 195 (1964); J. S. Bell, Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics (Cambridge University Press. N.Y. 1987).
23. I. Pitowsky, Brit. J. Phil. Sci. 45, 95 (1994).
24. G. Boole, Phil. Trans. Roy. Soc. 152, 225 (1862).
25. А. Ю. Хренников, Теор. матем. физ. 157, 99 (2008)
26. М. Г. Иванов, Как понимать квантовую механику (МФТИ. М. 2010).
27. P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
28. М. М. Боголюбов, Лекції з квантової статистики (Радянська школа. К. 1949).

29. R. Landshoff, *Z. Phys.* 102, 201 (1936).
30. I. Mayer, *Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry* (Kluwer/Plenum. New York. 2003).
31. F. London, *J. Phys. Rad.* 8, 397 (1937).
32. R. Peierls, *Z. Phys.* 80, 763 (1933).
33. D. Bohm, D. Pines, *Phys. Rev.* 82, 625 (1951).
34. W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* 64, 383 (1979).
35. D. A. Mazziotti, *Phys. Rev. A* 57, 4219 (1998).
36. H. Nakatsuji, *Phys. Rev. A* 14, 41 (1976).
37. М. А. Камель, Л. Н. Лабзовский, *Теор. и эксперим. химия* 9, 579 (1973); M. A. Kamel, L. N. Labzowsky, *Int. J. Quantum Chem.* 9, 35 (1975).
38. А. В. Лузанов, *Теор. и эксперим. химия* 11, 3 (1975).
39. Г. Е. Вайман, А. В. Лузанов, М. М. Местечкин, *Теор. матем. физ.* 28, 634 (1976).
40. А. В. Лузанов, *Ковариантные методы и электронные модели молекул* (Фолио. Харьков. 1998).
41. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 108, 671 (2008).
42. A. V. Luzanov, *Int. J. Quantum Chem.* 111, 4042 (2011).
43. V. A. Fock, *Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory* (Chapman and Hall/CRC. London. 2004).
44. Ю. Н. Демков, *Наука и жизнь* № 12, 138 (1973).
45. C. A. Coulson, S. Rushbrooke, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 36, 193 (1940).
46. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 191, 39 (1947).
47. D. König, *Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen: Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe* (Akad.-Verlag. Leipzig. 1936).
48. A. S. Asratian, T. M. J. Denley, R. Haggkvist, *Bipartite Graphs and their Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
49. К. Берж, *Теория графов и ее применение* (ИЛ. М. 1962).
50. М. М. Местечкин, О. Д. Сидоркин, *Журн. структур. химии* 6, 436 (1965).
51. N. J. Higham, *Function of Matrices: Theory and Computation* (SIAM. Philadelphia. 2008).
52. T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley. New York, 2000).
53. М. Г. Веселов, М. М. Местечкин, *Литовск. физич. сб.* 3, 269 (1963).
54. I. Fisher-Hjalmars, *J. Chem. Phys.* 42, 1962 (1965).
55. М. М. Местечкин, *Теор. матем. физ.* 1, 287 (1969).
56. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 124, 224109 (2006).
57. C. Garrod, J. K. Percus, *J. Math. Phys.* 5, 1756 (1964).
58. M. B. Ruskai, *J. Math. Phys.* 11, 3218 (1970).
59. J. E. Marsden, T. Ratiu, R. Abraham, *Manifolds, Tensor Analysis and Applications* (Springer. New York. 2001).
60. М. М. Местечкин, *Теор. и эксперим. химия* 1, 595 (1965).
61. W. Z. Liang, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 120, 10379 (2004).
62. A. T. Amos, G. G Hall, *Proc. R. Soc. (London) A* 263, 483 (1961).
63. A. Golebiewski, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1849 (1961).
64. J. J. Sylvester, in *The Collected Mathematical Papers of James Joseph Sylvester* (Cambridge University Press. Cambridge. 1912). Vol. IV (1882-1897), pp. 638-640.
65. Ф. Р. Гантмахер, *Теория матриц* (Наука. М. 1967 /3-е изд./).
66. C. Lanczos, *Amer. Math. Monthly* 65, 665 (1958).
67. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 110, 902 (2010).
68. I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis* (Springer. New York. 2002).
69. J. C. Gower, G. B. Dijkstra, *Procrustes problems* (Oxford University Press. New York. 2004).
70. P.-O. Löwdin, *Linear Algebra for Quantum Theory* (Wiley. New York. 1998).
71. А. В. Лузанов, А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский, *Теор. и эксперим. химия* 10, 354 (1974).

72. Дж. Х. Уилкинсон, С. Райнш, Справочник алгоритмов на языке Алгол. Линейная алгебра (Машиностроение. М. 1976).
73. А. В. Лузанов, Теор. и эксперим. химия. 17, 293 (1981).
74. A. V. Luzanov, A. D. Bochevarov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 361, 43 (2001).
75. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, Int. J. Quantum Chem. 104, 167 (2005).
76. А. В. Лузанов, Усп. химии 49, 2086 (1980).
77. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 415-449.
78. R. L. Martin, J. Chem. Phys. 118, 4775 (2003).
79. I. Mayer, Chem. Phys. Lett. 437, 284 (2007).
80. P. R. Surján, Chem. Phys. Lett. 439, 393 (2007).
81. J. M. Herbert, L. D. Jacobson, Int. Rev. Phys. Chem. 30, 1 (2011).
82. R. A. Mata, H. Stoll, J. Chem. Phys. 134, 034122 (2011).
83. B. Helmich, C. Hättig, J. Chem. Phys. 135, 214106 (2011).
84. T. Kinoshita, O. Hino, R. Bartlett, J. Chem. Phys. 119, 7756 (2003).
85. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, J. Chem. Phys. 125, 154106 (2006).
86. F. Bell, D. S. Lambrecht, M. Head-Gordon, Mol. Phys. 108, 2759 (2010).
87. I. Hargittai, M. Hargittai, Candid Science I–VI. (Oxford University Press & Imperial College Press. London. 2000–2006).
88. M. J. Nye, From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines (University of California Press. Berkeley. 1993).
89. K. Gavroglu, Fritz London: A Scientific Biography (Cambridge University Press. New. York. 1995).
90. H. Hettema, Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers (World Scientific. Singapore. 2000).
91. A. Karachalios, Erich Hückel (1896 –1980): From Physics to Quantum Chemistry (Springer. New York. 2010).
92. K. Gavroglu, A. Simoes, Neither Physics nor Chemistry: A history of quantum chemistry (MIT Press. Cambridge, MA. 2011).
93. I. Hargittai, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 1-31.
94. J. N. Murrell, Int. J. Quantum Chem. 112, 2875 (2012).
95. Л. Р. Грэхэм, Естествознание, философия и науки о человеческом поведении в Советском Союзе (М. Политиздат. 1991).
96. В. М. Татевский, М. И. Шахпаранов, Вопросы философии №3, 176 (1949); V. M. Tatevskii, M. I. Shakhparanov, J Chem Education 29, 13 (1952).
97. Н. М. Сергеев, Химия и жизнь № 9, 66 (1988).
98. А. С. Сонин, Вестник РАН 61, №8, 96 (1991).
99. А. А. Печенкин, Философские исследования № 4, 372 (1993) ; A. A. Pechenkin, Lull 18, 135(1995).
100. М. А. Ковнер, Вопросы истории естествознания и техники № 4, 108 (1997).

### References

1. V. I Arnol'd, Чтo такое математика? (MCNMO. М. 2002).
2. V. I. Arnold, Huygens and Barrow, Newton and Hooke: pioneers in mathematical analysis and catastrophe theory from evolvents to quasicrystals (Birkhauser. Boston. 1990).
3. B. L. van der Waerden, Ontwakende Wetenschap. Egyptische, Babilonysche en Crieakse Wiskunde (Noordhoff. Groningen. 1950).
4. M. Livio, Nature 479, 171 (2011).
5. A. T. Balaban, P. v. R. Schleyer, H. S. Rzepa, Chem. Rev. 105, 3436(2005).
6. E. A. Hylleraas, B. Undheim, Z. Phys. 65, 759 (1930).
7. J. K. L. MacDonald, Phys. Rev. 43, 830 (1933).
8. O. Schreier, E. Sperner, Vorlesungen über Matrizen (Teubner. Berlin. 1932).

9. J. H. M. Wedderburn, Lectures on matrices (AMS. Providence. 1934).
10. C. C. MacDuffee, The Theory of Matrices (Chelsea. New York. 1946).
11. F. R. Gantmacher, The Theory of Matrices (Chelsea: New York. 1960).
12. M. Marcus, H. Minc, A Survey of Matrix Theory and Matrix Inequalities (Allyn and Bacon. Boston. 1964).
13. A. W. Marshall, I. Olkin, Inequalities: Theory of Majorization and Its Applications (Academic Press. New York. 1979).
14. B. C. Carlson, J. M. Keller, Phys. Rev. 121, 659 (1961).
15. M. M. Mestechkin, Metod matricy' plotnosti v teorii molekul (Naukova dumka. Kiev. 1977).
16. J. von Neumann, Mathematical Foundations of Quantum Mechanics (Princeton University Press. Princeton. 1955).
17. E. Schmidt, Math. Ann. 63, 433 (1907).
18. J. A. Coleman, V. J. Yukalov, Reduced Density Matrices: Coulson Challenge (Springer. New York, 2000).
19. J. Audretsch, Entangled Systems: New Directions in Quantum Physics (Wiley-VCH. Weinheim. 2007).
20. G. Jaeger, Entanglement, Information, and the Interpretation of Quantum Mechanics (Springer. Weinheim. 2009).
21. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, Mol. Phys. 105, 2879 (2007); A. V. Luzanov, J. Chem. Phys. 129, 094103 (2008).
22. S. Bell. Physics (N.Y.) 1, 195 (1964); J. S. Bell, Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics (Cambridge University Press. N.Y. 1987).
23. I. Pitowsky, Brit. J. Phil. Sci. 45, 95 (1994).
24. G. Boole, Phil. Trans. Roy. Soc. 152, 225 (1862).
25. A. Yu. Hrennikov, Teor. matem. fiz. 157, 99 (2008).
26. M. G. Ivanov, Kak ponimat' kvantovuyu mehaniku (MFTI. M. 2010).
27. P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. 18, 365 (1950).
28. N. N. Bogolubov, Lectures on Quantum Statistics (Gordon and Breach. New York. 1967).
29. R. Landshoff, Z. Phys. 102, 201 (1936).
30. I. Mayer, Simple Theorems, Proofs, and Derivations in Quantum Chemistry (Kluwer/Plenum. New York. 2003).
31. F. London, J. Phys. Rad. 8, 397 (1937).
32. R. Peierls, Z. Phys. 80, 763 (1933).
33. D. Bohm, D. Pines, Phys. Rev. 82, 625 (1951).
34. W. Kutzelnigg, Chem. Phys. Lett. 64, 383 (1979).
35. D. A. Mazziotti, Phys. Rev. A 57, 4219 (1998).
36. H. Nakatsuji, Phys. Rev. A 14, 41 (1976).
37. M. A. Kamel', L. N. Labzovskii, Theor. Exp. Chem. 9, 453 (1975); M. A. Kamel, L. N. Labzovsky, Int. J. Quantum Chem. 9, 35 (1975).
38. A. V. Luzanov, Theor. Exp. Chem. 11, 1 (1975).
39. G. E. Vaiman, A. V. Luzanov, M. M. Mestechkin, Theor. Math. Phys. 28, 634 (1976).
40. A. V. Luzanov, Kovariantny'e metody' i e'lektronny'e modeli molekul (Folio. Har'kov. 1998).
41. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. 108, 671 (2008).
42. A. V. Luzanov, Int. J. Quantum Chem. 111, 4042 (2011).
43. V. A. Fock, Selected Works: Quantum Mechanics and Quantum Field Theory (Chapman and Hall/CRC. London. 2004).
44. Yu. N. Demkov, Nauka i jizn' № 12, 138 (1973).
45. C. A. Coulson, S. Rushbrooke, Proc. Camb. Phil. Soc. 36, 193 (1940).
46. C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. (London) A 191, 39 (1947).
47. D. König, Theorie der Endlichen und Unendlichen Graphen: Kombinatorische Topologie der Streckenkomplexe (Akad. Verlag Leipzig. 1936).
48. A. S. Asratian, T. M. J. Denley, R. Haggkvist, Bipartite Graphs and their Applications (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
49. C. Berge, Theorie des graphes et ses applications (Dunod. Paris. 1958).
50. M. M. Mestechkin, O. D. Sidorkin, J. Struct. Chem. 6, 409(1966).

51. N. J. Higham, *Function of Matrices: Theory and Computation* (SIAM. Philadelphia. 2008).
52. T. Helgaker, P. Jorgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (Wiley. New York, 2000).
53. M. G. Veselov, M. M. Mestechkin, *Litovsk. fizich. sb.* 3, 269 (1963).
54. I. Fisher-Hjalmars, *J. Chem. Phys.* 42, 1962 (1965).
55. M. M. Mestechkin, *Theor. Math. Phys.* 1, 221 (1969).
56. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 124, 224109 (2006).
57. C. Garrod, J. K. Percus, *J. Math. Phys.* 5, 1756 (1964).
58. M. B. Ruskai, *J. Math. Phys.* 11, 3218 (1970).
59. J. E. Mardsen, T. Ratiu, R. Abraham, *Manifolds, Tensor Analysis and Applications* (Springer. New York. 2001).
60. M. M. Mestechkin, *Theor. Exp. Chem.* 1, 388 (1967).
61. W. Z. Liang, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* 120, 10379 (2004).
62. A. T. Amos, G. G. Hall, *Proc. R. Soc. (London) A* 263, 483 (1961).
63. A. Gołębiewski, *Trans. Faraday Soc.* 57, 1849 (1961).
64. J. J. Sylvester, in *The Collected Mathematical Papers of James Joseph Sylvester* (Cambridge University Press. Cambridge. 1912). Vol. IV (1882-1897), pp. 638-640.
65. F. R. Gantmaher *Teoriya matric* (Nauka. M. 1967 /3-e izd./).
66. S. Lanczos, *Amer. Math. Monthly* 65, 665 (1958).
67. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 110, 902 (2010)
68. I.T. Jolliffe, *Principal Component Analysis* (Springer. New York. 2002).
69. J. C. Gower, G. B. Dijkstra, *Procrustes problems* (Oxford University Press. New York. 2004).
70. P.-O. Löwdin, *Linear Algebra for Quantum Theory* (Wiley. New York. 1998).
71. A. V. Luzanov, A. A. Sukhorukov, V. É. Umanskii, *Theor. Exp. Chem.* 10, 354 (1976).
72. J. H. Wilkinson, C. Reinsch, *Handbook for Automatic Computation: Linear algebra* (Springer. Berlin. 1971).
73. A. V. Luzanov *Theor. Exp. Chem.* 17, 227 (1982).
74. A. V. Luzanov, A. D. Bochevarov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 361, 43 (2001).
75. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, *Int. J. Quantum Chem.* 104, 167 (2005).
76. A. V. Luzanov, *Russ. Chem. Rev.* 49, 1033 (1980).
77. A. V. Luzanov, O. A. Zhikol, in *Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends* Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 415-449.
78. R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 118, 4775 (2003).
79. I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* 437, 284 (2007).
80. P. R. Surján, *Chem. Phys. Lett.* 439, 393 (2007).
81. J. M. Herbert, L. D. Jacobson, *Int. Rev. Phys. Chem.* 30, 1 (2011).
82. R. A. Mata, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* 134, 034122 (2011).
83. B. Helmich, C. Hättig, *J. Chem. Phys.* 135, 214106 (2011).
84. T. Kinoshita, O. Hino, R. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 119, 7756 (2003).
85. A. V. Luzanov, O. V. Prezhdo, *J. Chem. Phys.* 125, 154106 (2006).
86. F. Bell, D. S. Lambrecht, M. Head-Gordon, *Mol. Phys.* 108, 2759 (2010).
87. I. Hargittai, M. Hargittai, *Candid Science I-VI*. (Oxford University Press & Imperial College Press. London. 2000-2006).
88. M. J. Nye, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry: Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines* (University of California Press. Berkeley. 1993).
89. K. Gavroglu, *Fritz London: A Scientific Biography* (Cambridge University Press. New. York. 1995).
90. H. Hettema, *Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers* (World Scientific. Singapore. 2000).
91. A. Karachalios, *Erich Hückel (1896 –1980): From Physics to Quantum Chemistry* (Springer. New York. 2010).
92. K. Gavroglu, A. Simoes, *Neither Physics nor Chemistry: A history of quantum chemistry* (MIT Press. Cambridge, MA. 2011).

93. I. Hargittai, in Practical Aspects of Computational Chemistry I: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends Edited by J. Leszczynski and M. K. Shukla (Springer. New York. 2012). pp. 1-31.
94. J. N. Murrell, Int. J. Quantum Chem. 112, 2875 (2012).
95. L. R. Graham, Science, Philosophy, and Human Behavior in the Soviet Union (Columbia University Press. New York. 1987).
96. V. M. Tatevskiy, M. I. SHahparonov, Voprosy' filosofii №3, 176 (1949); V. M. Tatevskii, M. I. Shakhparanov, J Chem Education 29, 13 (1952).
97. N. M. Sergeev, Himiya i jizn' № 9, 66 (1988).
98. A. S. Sonin, Vestnik RAN 61, №8, 96 (1991).
99. A. A. Pechenkin, Filosofskie issledovaniya № 4, 372 (1993); A. A. Pechenkin, Lull 18, 135 (1995).
100. M. A. Kovner, Voprosy' istorii estestvoznaniya i tehniki № 4, 108 (1997).

*Поступила в редакцию 27 июня 2012 г.*

А. В. Лузанов. Про правило В. І. Арнольда та його застосування в квантовій хімії та споріднених галузях.

Розглянуто витоки деяких квантовохімічних ідей з точки зору принципу Арнольда про хибне іменне приписування відомих теорем. Як приклади помилкової атрибуції беруться теореми Хіллерааса-Ундгейма-Макдональда, Карлсона-Келлера, нерівності Белла та інше. У статті використовується також послаблений принцип Арнольда, котрий означає забуття або незнання первинних публікацій. З цієї точки зору розглянуто деякі важливі статті М. М. Местечкіна. Детально обговорено роль у квантовій хімії так званого сингулярного розкладу (SVD), зокрема використання SVD для аналізу квазіодноелектронних збуджених станів.

**Ключові слова:** епонімічний принцип, послаблене правило за Арнольдом, матриці густини, сингулярний розклад, збуджені стани.

A. V. Luzanov. About a V. Arnold's principle and its application to quantum chemistry and related fields.

The background of some quantum-chemical ideas is given from viewpoint of the Arnold principle about an erroneous attribution of the known theorems ("if a notion bears a personal name, then this name is not the name of the discoverer"). We consider a few examples of wrong attribution, such as the Hilleraas-Undgejm-MacDonald theorem, Carlson-Keller theorem, Bell's inequalities etc. In the paper we also apply the Arnold weakened principle which means forgetting or ignorance of initial publications. From this point of view, several important articles of Mestechkin are considered. We discuss in detail the role of the so-called singular-value decomposition (SVD) for quantum chemistry problems. In particular, the use of SVD for the quasi-one-electron excited state model is specified.

**Key words:** eponymic principle, the Arnold weakened principle, density matrices, singular-value decomposition, excited states.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).