

УДК 530.145;536.7;539.19**Многоконфигурационное приближение и матрица плотности****Киселёв А.Г.**, Скороход Е.П.

Решение многоэлектронной задачи в атомной и молекулярной физике осуществляется с помощью метода матрицы плотности. Вводится эффективный гамильтониан. Для любой выбранной пары электронов спектр этого оператора можно представить набором собственных значений энергии и собственных волновых функций. Многоконфигурационное приближение, моделирующее волновую функцию всей n – электронной системы многодетерминантной суммой, более детально описывает матрицы плотности и позволяет выяснить некоторые их свойства. Новая формулировка n – электронной задачи позволяет резко сократить трудоёмкость численного решения таких задач.

метод матрицы плотности, редуцированная матрица плотности второго порядка, многоконфигурационное взаимодействие, n – электронная задача, спектральное разложение матриц плотности.

1. Введение

В начале развития квантовой механики было введено понятие матрицы плотности [1, 2]. Как отмечено в [3, 4], метод матрицы плотности (ММП) более перспективен по сравнению с методом шредингеровских волновых функций, традиционно используемых в задачах квантовой механики (таких как потенциальная яма, атом водорода и т.д. [5-8, 11]), но уступал последнему из-за отсутствия аналитически изученного уравнения.

С развитием численных методов в рамках статистического подхода ММП стал активно использоваться при изучении кооперативных явлений, таких как сверхпроводимость, сверхтекучесть, ферромагнетизм, в теоретической физике атомов и молекул, теории многоэлектронных систем [3, 4, 8, 12, 13].

Статистический оператор, определяющий плотность вероятности и задаваемый обычно в матричной форме для того, чтобы вычислить средние значения любой физической величины, в квантовой статистической механике называют матрицей плотности (МП).

Статистическое описание многочастичной системы осуществляется при помощи N – частичной матрицы плотности, или статистического оператора $\hat{\rho}$, который может быть определён из основных принципов статистической физики [9] и в состоянии термодинамического равновесия имеет вид $\hat{\rho} = A e^{-\beta \hat{H}}$. Здесь оператор \hat{H} – гамильтониан системы, β – обратная температура. Эволюция такой динамической системы обуславливается уравнением Лиувилля

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad \text{где } [\hat{H}, \hat{\rho}] \text{ – скобки Пуассона [6, 7].} \quad (1.1)$$

Как отмечается в [4, 8], практическое значение имеют теории, позволяющие установить одно- и двух-частичные матрицы плотности. Уравнения для этих МП могут быть, вообще говоря, приближёнными. Для получения этих уравнений кроме фундаментальных принципов необходимы дополнительные условия, при помощи которых от “цепочки” МП можно “оторвать” одну или две первых матриц плотности. В связи с этим возникла так называемая проблема “ N – представимости” [3, 4 (гл.1)], впервые сформулированная Колманом [10]. Им же была высказана идея о том, что состояние ψ , описывающее многоэлектронную систему, состоящую из N идентичных фермионов, можно представлять с помощью редуцированной матрицы плотности (РМП) 2-го порядка, которая определяется как функция четырёх состояний (начальных и конечных штрихованных)

$$D^2(12, 1'2') = \int \psi(123 \dots N) \psi^*(1'2'3' \dots N') d(3 \dots N). \quad (1.2)$$

Как пишет Колман в [4 (гл.1)] – “Подсказка оказалась в рассмотрении гелия, я понял, что надо было только выбрать $D^2(12, 1'2')$, чтобы минимизировать вышестоящее выражение любой квантовой системы идентичных N фермионов, а затем получить энергию уровня”. Этот математический объект оказался очень важным для N – электронной задачи. Он интерпретируется как ядро интегрального оператора D^2 , преобразующего произвольную функцию f на двумерном пространстве как

$$D^2 f(12) = \int D^2(12, 1'2') f(1'2') d(1'2') \quad (1.3)$$

Если система состоит из N электронов, а гамильтониан H включает в рассмотрение взаимодействия двух частиц, то суммарная энергия основного уровня системы может быть выражена с помощью РМП-2 как

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{N}{2} (K D^2). \quad (1.4)$$

Гамильтониан всей системы H можно представить с помощью операторов вторичного квантования: (a_i , a_j – операторы уничтожения, a_k^+ , a_l^+ – операторы рождения),

$$H = \sum_{klij} H_{klij} a_k^+ a_l^+ a_j a_i, \quad (1.5)$$

а редуцированный гамильтониан K записать как

$$K = H(1) + H(2) + (N - 1)H(12). \quad (1.6)$$

Здесь $H(i)$ описывает взаимодействие между фиксированной частицей i и фиксированной средой (кулоновское поле ядра), а $H(12)$ относится к взаимодействию i – ой и j – ой частиц.

Трактовка коэффициентов в (1.4) и (1.5) различна в работах [3, 4]. Так русская школа [3, 12] предпочитают формулировку в терминах «чисел заполнения» в отличие от авторов [4 (гл.1, 3), 10, 14]., которые используют понятия вторичного квантования.

Теоретические исследования, относящиеся к ММП, успешно продвигались в 60-е годы прошлого столетия (обзоры в [3, 4]) и сыграли важную роль как в становлении квантовых задач физики и химии молекул, так и их алгоритмизации. В последнее десятилетие развитие математических и вычислительных методов в экономике (в частности, по теории управления) способствовало значительным достижениям в формировании специальной формы оптимизации – комбинаторной оптимизации, известной как полуопределённое программирование. Минимизация энергии основного уровня с учётом редуцированной матрицы плотности (РМП) относится к такому классу задач. В 2001 и 2002 независимо авторами [15] и [16] были применены алгоритмы теории управления и комбинаторной оптимизации к решению многоэлектронных задач атомов и молекул.

2. Эффективный гамильтониан

Конкретизируем многоэлектронную задачу в рамках предложенных А.Г. Киселёвым понятий – эффективного двухчастичного гамильтониана и разработанных им, соответствующих спектральных разложений, которые с физической точки зрения нагляднее.

Рассмотрим оператор n -электронной квантовой системы в виде атома или молекулы, H – гамильтониан. Его можно разделить на три слагаемых (по количеству электронных координат в каждом слагаемом гамильтониана: для ядра – это “0” электронов, для водородоподобного атома – “1”, взаимодействие двух электронов – “2”)

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^n H_1(i) + \sum_{i<j}^n H_2(i, j). \quad (2.1)$$

Здесь H_0 – оператор кинетической энергии и кулоновского взаимодействия ядер, H_1 – оператор кинетической энергии и потенциальной энергии в поле ядер одного электрона, находящегося в точке r_i , $H_2(i, j)$ – потенциал кулоновского взаимодействия пары электронов, находящихся в точках r_i и r_j . Как и в (1.5) – (1.6) оператор n -электронной системы H можно представить в виде суммы

$$H = \sum_{i<j}^n H_e(i, j), \quad (2.2)$$

где оператор

$$H_e(i, j) = \frac{2}{n(n-1)} H_0 + \frac{1}{n-1} [H_1(i) + H_1(j)] + H_2(i, j) \quad (2.3)$$

назовём *эффективным двухчастичным гамильтонианом*.

Воспользуемся утверждением, имеющим место для квазистационарных систем в рамках квантовой кинематики на гильбертовом пространстве [7]. Для любой выбранной пары электронов спектр оператора $H_e(1, 2)$ можно представить набором $\{\varepsilon_k, w_k(1, 2)\}$ собственных значений энергии ε_k и собственных волновых функций $w_k(1, 2)$. Пусть $\{\varepsilon_k, w_k(1, 2)\}$ – спектр оператора $H_e(1, 2)$, т.е. полная система его собственных функций

$$H_e(1, 2) w_k(1, 2) = \varepsilon_k w_k(1, 2) \quad (2.4)$$

Подобно тому, как матрица плотности однозначно определяется её спектром, спектр $\{\varepsilon_k, w_k(1, 2)\}$ оператора $H_e(1, 2)$ однозначно определяет сам оператор. Следуя обозначениям Дирака, это запишется как

$$H_e(1, 2) = \sum_k |w_k(1, 2)\rangle \varepsilon_k \langle w_k(1, 2)|. \quad (2.5)$$

Полный же гамильтониан системы (2.2) будет

$$H = \sum_{i<j}^n \sum_k |w_k(i, j)\rangle \varepsilon_k \langle w_k(i, j)|. \quad (2.6)$$

Формулы (2.1) и (2.6) – это разные формы представления одного и того же оператора – дифференциальная и интегральная.

Заметим, что Колман [4 (гл.1)], написав выражение (1.4), обращает особое внимание на его нетривиальность и правильную трактовку, впервые формулирует проблему “ N – представимости”. В выражении (1.4) утверждается, что среднюю энергию системы можно

выразить с помощью ψ с одной стороны и через матрицу РПМ-2 с другой стороны. В данной работе средняя энергия основного уровня системы выражается как

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_k v_k \varepsilon_k, \quad (2.7)$$

(суммы собственных значений эффективного гамильтониана, умноженных на числа заполнения).

Из условия непрерывности (1.1) допускается, что гамильтониан квантово-механической системы полностью определяет все статистические и динамические свойства этой системы, включая реакцию на внешнее возмущение, а в случае, когда скобка Пуассона равна нулю, все её стационарные состояния [3, 6, 8]. Таким образом, утверждение, что полный гамильтониан (2.2) квазистационарной системы однозначно определяется спектром (2.4) эффективного двухчастичного гамильтониана H_e , позволяет считать – **полное решение двухчастичной задачи (2.4) полностью определяет все свойства n -электронной системы.**

Не будем подробно останавливаться на безупречном выполнении этого утверждения, относящего к проблеме “ N – представимости“ [3, (с.58)]. Их строгость сводится к поиску необходимых и достаточных условий, каковыми являются требования эрмитовости, антисимметрии, положительной определённости. Перечисленные условия могут оказаться не достаточными. Могут существовать такие редуцированные матрицы плотности, которые удовлетворяют перечисленным условиям, но которым не отвечает волновая функция [3, (с.58)]. Однако эти проблемы, уходящие в теорию выпуклых множеств, имеют абстрактный характер и, надо надеется, не помешают практическому решению многоэлектронной задачи применительно к атомной физике.

Следует отметить, что спектр эффективного двухчастичного оператора $H_e(12)$, удовлетворяющего (2.4), $\{\varepsilon_k, w_k(12)\}$ интересен ещё и тем, что его собственные функции $w_k(12)$ одновременно являются собственными функциями матрицы плотности второго порядка, МП-2 (или редуцированной матриц плотности, РМП-2, в интерпретации [3,4]) всей n -электронной равновесной системы в стационарном состоянии $\psi(123..n)$. В этом случае МП-2 запишется как

$$\rho(12, 1'2') = \frac{n(n-1)}{2} \int \psi(123..n) \psi^*(1'2'3'..n) d\xi_3 d\xi_4 .. d\xi_n = \sum_k v_k(12) v_k \psi_k^*(1'2')$$

$$0 \leq v_k \leq 1, \quad \sum_k v_k = \frac{n(n-1)}{2} \quad (2.8)$$

Здесь ν_k – числа заполнения уровней (или термов) оператора H_e в этом состоянии. Разные стационарные состояния отличаются разными векторами чисел заполнения, спектр же оператора H_e общий для всех состояний.

3. МП-1 и МП-2 и средняя энергия системы

Для n – электронной системы в стационарном состоянии $\psi(1\ 2\ \dots\ n)$ определим матрицы плотности первого МП-1 и второго МП-2 порядков

$$\rho_1(1, 1') = \rho(\xi_1, \xi_1' = n \int \psi(\xi_1 \xi_2 \xi_3 \dots) \psi^*(\xi_1', \xi_2', \xi_3' \dots) d\xi_2 d\xi_3 \dots \quad (3.1)$$

$$\rho_2(1\ 2, 1'\ 2') = \rho(\xi_1 \xi_2, \xi_1' \xi_2' = \frac{n(n-1)}{2} \int \psi(\xi_1 \xi_2 \xi_3 \dots) \psi^*(\xi_1', \xi_2', \xi_3' \dots) d\xi_3 \dots \quad (3.2)$$

Здесь и далее интегрирование по ξ подразумевает интегрирование по координате r и суммирование по спиновой переменной σ . Термин “матрицы” для МП-1 (ρ_1) и для МП-2 (ρ_2) употребляются потому, что переменные ρ_1 и ρ_2 “разбиваются” на две группы – левые и правые, подобно индексам в матрице.

Один из основных постулатов квантовой механики [2 (с.236)] состоит в том, что матрица плотности полностью определяет физическое состояние системы, и среднее значение любой физической величины, которой отвечает оператор \hat{H} в состоянии, характеризуемом матрицей плотности. Энергия системы вычисляется как

$$\vec{H} = E = Sp(H\rho). \quad (3.3)$$

С учётом (2.1) и (2.3) имеем

$$\begin{aligned} E &= H_0 + \int d\xi_1 [H_1(1) \rho_1(1, 1')]_{1=1'} + \int d\xi_1 d\xi_2 [H_2(1\ 2) \rho_2(1\ 2, 1'2')]_{1'2'=12} = \\ &= \int d\xi_1 d\xi_2 [H_e(1\ 2) \rho_2(1\ 2, 1'2')]_{1'2'=12} = Sp(H_e \rho_2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

где
$$H_e(i\ j) = \frac{2}{n(n-1)} H_0 + \frac{1}{n-1} [H_1(1) + H_1(2)] + H_2(12). \quad (3.5)$$

Полная энергия стационарного состояния n – электронной системы есть

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_k \nu_k \varepsilon_k \quad (3.6)$$

Для любого оператора f , соответствующего физической величине, с введением двухчастичного эффективного оператора, вида $f = f_0 + \sum_{i=1}^n f_1(i) + \sum_{i<j}^n f_2(i\ j) = \sum_{i<j}^n f_e(i\ j)$,

можно записать $\langle \psi | f | \psi \rangle = \sum_k \nu_k \langle w_k(12) | f_e(12) | w_k(12) \rangle$, где эффективный оператор

$$f_e(ij) = \frac{2}{n(n-1)} f_0 + \frac{1}{n-1} [f_1(i) + f_1(J)] + f_2(ij), \quad (3.7)$$

представляется с помощью $w_k(ij)$ – волновых функций (2.6) и чисел заполнения ν_k .

Отсюда видно, что кроме спектра $\{\varepsilon_k, w_k(12)\}$ для расчётов нужно знать вектора чисел заполнения ν_k в стационарных состояниях. Размерность соответствующей спектральной задачи определяется числом одновременно учитываемых уровней (термов) оператора H_e .

Следовательно, знание матриц плотности ρ_1 и ρ_2 , зависящих только от двух и четырёх переменных, достаточно для определения средних значений одночастичных и двухчастичных физических операторов.

Не лишнее отметить, что все эти формулы являются точными. Приближения возникают тогда, когда мы ограничиваем спектр H_e конечным числом термов.

4. Свойства матриц плотности

Из определения (3.1) и (3.2) следует, что обе матрицы – эрмитовые

$$\rho_1(1, 1') = \rho_1^*(1', 1); \quad \rho_2(12, 1' 2') = \rho_2^*(1' 2', 12) \quad (4.1)$$

Принцип Паули $\psi(\xi_1, \xi_2, \dots) = -\psi(\xi_2, \xi_1, \dots)$ приводит к соотношениям

$$\rho_2(11, 1' 2') = \rho_2(12, 1' 1') \quad \rho_2(12, 1' 2') = -\rho_2(21, 1' 2') = -\rho_2(12, 2' 1') = \rho_2(21, 2' 1') \quad (4.2)$$

Условие нормировки, выполняемое для ψ , приводит к равенствам

$$\int d\xi_1 \rho_1(1, 1) = n, \quad (4.3)$$

$$\int d\xi_1 d\xi_2 \rho_2(12, 12) = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (4.4)$$

Матрицы ρ_1 и ρ_2 зависимы друг от друга. МП-2 ρ_2 однозначно определяет матрицу ρ_1

$$\frac{n-1}{n} \rho_1(1, 1') = \int \rho_2(12, 1'2) d\xi_2. \quad (4.5)$$

5. Спектральное разложение матриц плотности

Сопоставим матрицам ρ_1 (3.1) и ρ_2 (3.2) интегральные операторы $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_2$, ядрами которых являются матрицы ρ_1 и ρ_2

$$\hat{\rho}_1 \varphi_1 = \int \rho_1(\xi, \xi') \varphi_1(\xi') d\xi', \quad (5.1)$$

$$\hat{\rho}_2 \varphi_2 = \int \rho_2(12, 1'2') \varphi_2(1'2') d\xi_1' d\xi_2' . \quad (5.2)$$

Согласно (4.1) интегральные операторы $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_2$ — эрмитовы операторы

$$\hat{\rho}_1^+ = \hat{\rho}_1 , \quad \hat{\rho}_2^+ = \hat{\rho}_2 , \quad (5.3)$$

так как

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\rho}_1 \varphi \rangle &= \int d\xi_1 \psi^*(1) \rho_1(1, 1') \varphi(1') d\xi_1' = \\ &= \int \left[\int d\xi_1' \rho_1(1', 1) \psi(1') \right]^* \varphi(1') d\xi_1' = \langle \hat{\rho}_1 \psi | \varphi \rangle = \langle \hat{\rho}_1^+ \psi | \varphi \rangle \end{aligned}$$

и аналогично для $\hat{\rho}_2$.

Определим **собственные функции** операторов $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_2$

$$(\hat{\rho}_1 u_k)_1 = u_k(1) * n_k ; \quad \langle u_k | u_p \rangle = \delta_{kp} \quad (5.4)$$

$$(\hat{\rho}_2 w_k)_{12} = w_k(12) * \nu_k ; \quad \langle w_k | w_p \rangle = \delta_{kp} . \quad (5.5)$$

Так как $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_2$ — эрмитовы операторы, то собственные числа n_k и ν_k — действительные числа. Матрицы плотности ρ_1 и ρ_2 выражаются через их спектры $\{n_k, u_k\}$ и $\{\nu_k, w_k\}$ суммами

$$\rho_1(1, 1') = \sum_k n_k * u_k(1) * u_k^*(1') , \quad (5.6)$$

$$\rho_2(12, 1'2') = \sum_k \nu_k * w_k(12) * w_k^*(1'2') . \quad (5.7)$$

Двухчастичные собственные функции $w_k(12)$ подчиняются принципу Паули

$$w_k(12) = -w_k(21) \quad (5.8)$$

т.е. они меняют знак при перестановке аргументов. Это — следствие соотношений (4.2) и (5.7). Из условий нормировки (4.3), (4.4) следуют равенства

$$\sum_k n_k = n ; \quad \sum_k \nu_k = \frac{n(n-1)}{2} \quad (5.9)$$

Сумма собственных чисел матрицы плотности ρ_1 равна числу электронов, а матрицы ρ_2 — числу пар электронов. Сами собственные числа n_k и ν_k лежат в диапазоне

$$0 \leq n_k \leq 1 ; \quad 0 \leq \nu_k \leq \frac{n(n-1)}{2} . \quad (5.10)$$

Действительно, $\langle \varphi_1 | \hat{\rho}_1 \varphi_1 \rangle = \int d\xi_1 \varphi_1^*(1) \rho_1(1, 1') \varphi_1(1') d\xi_1' =$

$$= n \int d\xi_1 d\xi_1' \varphi_1^*(1) \varphi_1(1') \psi(12\dots) \psi^*(1'2'\dots) d\xi_2 \dots d\xi_n = n \int d\xi_2 \dots d\xi_n \left| \int d\xi_1 \varphi_1(1) \psi(123\dots) \right|^2 \geq 0$$

Аналогично,
$$\langle \varphi_2 | \hat{\rho}_2 \varphi_2 \rangle = \frac{n(n-1)}{2} \int d\xi_3 \dots d\xi_n \left| \int d\xi_1 d\xi_2 \varphi_2(1 2) \psi(1 2 3 \dots) \right|^2 \geq 0$$

С другой стороны, согласно неравенству Коши-Буняковского,

$$\left| \int d\xi_3 \dots d\xi_n \int d\xi_1 \varphi_1(1) \psi(1 2 \dots) \right|^2 \leq \int d\xi_3 \dots d\xi_n \int d\xi_1 |\varphi_1(1)|^2 * \int d\xi_1 |\psi(1 2 \dots)|^2 = \int d\xi_1 |\varphi_1(1)|^2$$

и аналогично
$$\langle \varphi_2 | \hat{\rho}_2 \varphi_2 \rangle \leq \frac{n(n-1)}{2} \int d\xi_1 d\xi_2 |\varphi_2(1 2)|^2 .$$

Следовательно,
$$0 \leq \langle \varphi_1 | \hat{\rho}_1 \varphi_1 \rangle \leq n \int d\xi_1 |\varphi_1(1)|^2$$

$$0 \leq \langle \varphi_2 | \hat{\rho}_2 \varphi_2 \rangle \leq \frac{n(n-1)}{2} \int d\xi_1 d\xi_2 |\varphi_2(1 2)|^2 .$$

Это означает, что операторы $\hat{\rho}_1$ и $\hat{\rho}_2$ — ограниченные и неотрицательно определённые.

Полагая $\varphi_1 = u_k$ и $\varphi_2 = w_k$, получим неравенства (5.10). Собственные числа n_k и v_k не превосходят единицы.

Согласно (4.5) матрица плотности ρ_1 однозначно определяется матрицей ρ_2 , и, следовательно, её спектр $\{n_k, u_k\}$ однозначно определяется спектром $\{v_k, w_k\}$. Уравнение связи (4.5) после подстановки (5.7) приобретает вид

$$\sum_k n_k u_k(1) u_k^*(1') = \frac{2}{n-1} \sum_k v_k \int w_k(1 2) w_k^*(1' 2) d\xi_2 \quad (5.11)$$

6. Многоконфигурационное приближение

Понятие конфигурация часто встречается в физике. В квантовой механике используется выражение конфигурационное представление (координатное представление) [5] (способ описания вектора состояния квантовомеханической системы, в котором в качестве наблюдаемых физических величин используются координаты r_i , а волновая функция зависит от координат $\psi(r_1, \dots, r_n)$). В атомной физике — понятие конфигурация [17 (с.37)] (состояния атома, описываемые заданными главным n и орбитальным l квантовыми числами, которым соответствует радиальная волновая функция). В спектроскопии существует понятие наложение конфигураций (суперпозиция, например, s и d состояний). В [18, (с.64)] рассматривается конфигурационное взаимодействие. Применяя бесконечный полный набор спин-орбиталей (см. ниже) и образуя линейную комбинацию всех детерминантов, которые можно построить, выбирая n спин-орбиталей из этого бесконечного набора всеми возможными путями, можно получит бесконечный ряд детерминантов,

образующих точное решение уравнения Шредингера. Таким путём можно получить довольно хорошее приближение – многоконфигурационное приближение.

Напомним, что одноэлектронные волновые функции, включающие спиновые переменные наряду координатами, называют [18] спин-орбиталями. Гайзенберг [17, 18] показал, что для атома гелия правильными (в соответствии со спектрами) волновыми функциями являются симметричная, (взятая со знаком плюс, спины направлены в противоположные стороны, суммарный спин $S=0$, синглет), и антисимметричная (со знаком минус, $S=1$, триплет) комбинации из спин-орбиталей $u_1(1)u_2(2) \pm u_2(1)u_1(2)$.

Антисимметричную волновую функцию можно представить в виде определителя

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

Гайзенберг обобщил это соотношение, выбрав в качестве волновой функции n -электронной задачи антисимметричную комбинацию спин-орбиталей. Каждая волновая функция (детерминантная), допускаемая принципом Паули, представляется антисимметричной комбинацией спин-орбиталей и может быть записана в виде определителя (детерминанта Слэтера)

$$\begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_1(n) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_n(1) & u_n(2) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

где u_i означает i -ю спин-орбиталь, а её аргументы (координаты и спин) обозначены как $1, 2, \dots, n$.

Используя метод многоконфигурационного взаимодействия [18], многоконфигурационное приближение, моделирующее волновую функцию всей n -электронной системы многодетерминантной суммой, рассмотрим процедуру перехода от приближённого описания к точному.

Пусть $\psi_k(\xi)$, $k=1, \dots, m$ – базисный набор из $m \geq n$ ортонормированных одноэлектронных спин-орбиталей. Рассмотрим n -частичную волновую функцию $\psi_m(1 2 \dots n)$ в виде суммы

$$\psi_m(1 2 \dots n) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^m \varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) \dots \varphi_{\alpha_n}(n) G(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n) \quad (6.1)$$

При $m \Rightarrow \infty$ система функций $\varphi_k(\xi)$ становится полной и этот ряд точно представляет полную волновую функцию ψ n -электронной системы. Из принципа Паули следует, что коэффициенты $G(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)$ антисимметричны относительно перестановки любой пары индексов, условие нормировки даёт соотношение

$$\sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^m |G(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)|^2 = 1 \quad (6.2)$$

В суммах (6.1)- (6.2) отличны от нуля только те слагаемые, для которых все индексы $(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)$ различны, причём перестановка индексов меняет только знак величины G

$$G(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n) = G(P(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n))(-1)^{e(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)},$$

где P – оператор перестановки индексов в упорядочную по номеру последовательность, а $e(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)$ – чётность перестановки. Суммирование (6.1) проведём в два этапа. Сначала выберем некоторую совокупность n различных индексов из m (C_n^m вариантов), затем сделаем все возможные $n!$ перестановок индексов внутри выбранной группы

$$\psi_m(1 2 \dots n) = \sum_{[\alpha]} G(P\{\alpha\}) \sum_{P\{\alpha\}} \varphi_{\alpha_1}(1) \varphi_{\alpha_2}(2) \dots \varphi_{\alpha_n}(n) (-1)^{e(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)}.$$

Введём
$$C_\alpha = \sqrt{n!} G(P(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n)), \quad (6.3)$$

тогда
$$\psi_m(1 2 \dots n) = \sum_{\alpha} C_\alpha \phi_\alpha, \quad \phi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{n!}} \varphi^\alpha, \quad \sum_{\alpha} |C_\alpha|^2 = 1, \quad (6.4)$$

здесь φ^α обозначен детерминант Слэтера [18, (с.62)], построенной по выборке $[\alpha]$

$$[\alpha] \equiv [\varphi_{\alpha_1}, \varphi_{\alpha_2}, \dots, \varphi_{\alpha_n}]; \quad \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_n$$

n различных функций из базисного набора. Сумма берётся по всем возможным C_n^m выборкам. Коэффициенты C_α произвольны. Представление (6.4) является основой метода многоконфигурационного приближения.

Стандартный подход [11, 18] к многоэлектронной задаче заключается в вариации функционала энергии

$$E = \langle \psi_m | H | \psi_m \rangle = \sum_{ab} C_a^* \langle \phi_a | H | \phi_b \rangle C_b$$

По коэффициентам при детерминанте C_a при фиксированном одноэлектронном базисе с условием $\sum_a |C_a|^2 = 1$. Это приводит к уравнению на собственные значения

$$\sum_b \langle \phi_a | H | \phi_b \rangle C_b = C_a \cdot E.$$

Основной недостаток этого уравнения заключается в очень большой размерности матрицы $\langle \phi_a | H | \phi_b \rangle$, равной $[C_n^m, C_n^m]$. Используя метод матриц плотности, размерность матрицы спектрального уравнения можно снизить до $[C_2^m, C_2^m]$, это эквивалентно сведению многоэлектронной задачи к двухэлектронной.

Для этой модели легко вычисляются в явном виде все матрицы плотности.

Матрица плотности первого порядка

$$\rho_1(1, 1') = \sum_k^m \sum_p^m \varphi_k(1) n_{kp} \varphi_p^*(1'), \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} n_{kp} &= n \sum_{lm..t} G_{klm..t} G_{plm..t}^* = (-1)^{e_1} \sum_{a,b} C_a \bar{\delta}(ak, bp) C_b^* = \\ &= (-1)^{k+p} \sum_{lm..t} C_{[klm..t]} C_{[plm..t]}^* \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$n_{kk} = \sum_a |C_a|^2 \bar{\delta}(ak, ak), \quad \sum_k n_{kk} = n \quad (6.7)$$

Матрица плотности второго порядка

$$\rho_2(12, 1' 2') = \frac{1}{2} \sum_{k < s}^m \sum_{p < q}^m M_{12, ks}^\varphi v_{ks, pq} M_{pq, 1' 2'}^{\varphi+} \quad (6.8)$$

$$\begin{aligned} v_{ks, pq} &= n(n-1) \sum_{mn..t} G_{ksmn..t} G_{pqmn..t} = (-1)^{e_2} \sum_{a,b} C_a \bar{\delta}(aks, bpq) C_b^* = \\ &= (-1)^{k+s+p+q} \sum_{lm..t} C_{[kslm..t]} C_{[pqlm..t]} \end{aligned} \quad (6.9)$$

$$v_{ks, pq} = \sum_a |C_a|^2 \bar{\delta}(aks, aks) \quad \sum_{k < s} v_{ks, ks} = \frac{n(n-1)}{2} \quad (6.10)$$

Матрица плотности g – порядка

$$\begin{aligned} \rho_g(12..g, 1' 2'..g') &= \frac{1}{g!} \sum_{k < s < \dots}^m \sum_{p < q < \dots}^m M_{12..g, ks..}^\varphi \mu_{ks.., pq..} M_{pq.., 1' 2'..g'} \\ \mu_{ks.., ps..} &= (-1)^{e_g} \sum_{a,b} C_a \bar{\delta}(aks.., bps..) C_b^* = \\ &= (-1)^{k+s+\dots+p+q+\dots} \sum_{lm..t} C_{[lks..lm..t]} C_{[ps..lm..t]}^*, \\ \sum \mu_{ks.., ks..} &= C_g^n. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Здесь используются обозначения

$$M_{1,p}^\varphi = \varphi_p(1); \quad M_{12,pq}^\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_p(1) & \varphi_q(1) \\ \varphi_p(2) & \varphi_q(2) \end{vmatrix}; \quad M_{12\dots g,pq\dots s}^\varphi = \begin{vmatrix} \varphi_p(1) & \varphi_q(1) & \dots & \varphi_s(1) \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \varphi_p(g) & \varphi_q(g) & \dots & \varphi_s(g) \end{vmatrix};$$

$$e_1 = k + p; \quad e_2 = k + s + p + q; \quad e_g = k + s + \dots + p + q + \dots;$$

$\bar{\delta}_{(a_{k s \dots b p q \dots})} = 1$, если $(\varphi_k, \varphi_s, \dots)$ принадлежит выборке $[a]$, а $(\varphi_p, \varphi_q, \dots)$ принадлежит выборке $[b]$ и если выборка $[a]$ после вычёркивания функций $(\varphi_k, \varphi_s, \dots)$ совпадает с выборкой $[b]$ после вычёркивания из неё функций $(\varphi_p, \varphi_q, \dots)$ и равно нулю в противном

случае. Система функций $\frac{1}{\sqrt{g!}} M_{12\dots g,pq\dots s}^\varphi$ ортонормированна

$$\frac{1}{\sqrt{g!}} \langle M_{12\dots g,pq\dots s}^\varphi | M_{12\dots g,mn\dots t}^\varphi \rangle = \delta_{(pq\dots g, mn\dots t)}.$$

Функционал энергии в этих обозначениях

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \sum_{k < s}^m \sum_{p < q}^m \nu_{k s, p q} \langle M_{12,pq}^\varphi | H_e | M_{12,ks}^\varphi \rangle = \\ &= H_0 + \sum_{k,p}^m n_{k p} \langle \varphi_p | H_1 | \varphi_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{k < s}^m \sum_{p < q}^m \nu_{k s, p q} \langle M_{12,pq}^\varphi | H_2(12) | M_{12,ks}^\varphi \rangle \end{aligned} \quad (6.12)$$

Приведём эрмитовы матрицы \hat{n} и \hat{v} размерностью $m * m$ и

$M * M$, $M = \frac{m(m-1)}{2}$ к диагональным формам

$$\hat{n} = \hat{U} * \hat{n}_\lambda * \hat{U}^+; \quad \hat{v} = \hat{V} * \hat{v}_\lambda * \hat{V}^+, \quad (6.13)$$

где \hat{U} и \hat{V} – унитарные, а \hat{n}_λ и \hat{v}_λ – диагональные матрицы. Введём два новых базисных набора функций

$$u_k(1) = \sum_{p=1}^m \varphi_p(1) U_{pk}, \quad w_{k s}(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p < q} M_{12,pq}^\varphi V_{pq,ks}. \quad (6.14)$$

Здесь мы раздвоили индекс у матрицы \hat{V} . В силу ортонормированности наборов $\varphi_k(1)$ и

$\frac{1}{\sqrt{2}} M_{12,pq}^\varphi$ функции $u_k(1)$ и $w_{k s}(12)$ также ортонормированы

$$\langle u_k(1) | u_p(1) \rangle = \delta_{k p}, \quad \langle w_{k s}(12) | w_{p q}(12) \rangle = \delta_{k p} \delta_{s q} \quad (6.15)$$

Тогда матрица плотности и функционал энергии принимает форму

$$\rho_1(1, 1') = \sum_{k=1}^m n_k u_k(1) u_k^*(1'); \quad \rho_2(1, 2, 1', 2') = \sum_{k < s}^m v_{k s} w_{k s}(1, 2) w_{k s}^*(1', 2')$$

$$E = \sum_{k < s}^m v_{k s} \langle w_{k s}(1, 2) | H_e(1, 2) | w_{k s}(1, 2) \rangle = \quad (6.16)$$

$$= H_0 + \sum_{k=1}^m n_k \langle u_k(1) | H_1 | u_k(1) \rangle + \sum_{k < s}^m v_{k s} \langle w_{k s}(1, 2) | H_2(1, 2) | w_{k s}(1, 2) \rangle$$

При любых коэффициентах C_a функции $u_k(1)$ и $w_{k s}(1, 2)$ являются собственными функциями матриц плотности первого и второго порядков с собственными значениями n_k и $v_{k s}$. Заметим, что эти формулы справедливы для любой совокупности коэффициентов C_a в разложении (6.4), а также для любой ортонормированной системы m функций $\varphi_k(\xi)$. При этом собственные числа n_k и $v_{k s}$ определяются только коэффициентами C_a в разложении (6.4), а собственные функции $u_k(1)$ и $w_{k s}(1, 2)$ – коэффициентами C_a и базисными функциями $\varphi_k(\xi)$.

От соответствующих формул строгой теории (2.4) и (3.1) эти формулы отличаются лишь ограниченным размером одноэлектронного (m) и двухэлектронного $\left(\frac{m(m-1)}{2}\right)$ базисов и раздвоением индекса двухэлектронной функции w_k в связи с тем, что она организуется из двухиндексного минора второго порядка $M_{1,2,k s}^\varphi$. Увеличивая размер базиса φ_k до бесконечности, мы приходим к выводу, что многоконfigurационное приближение с увеличением размерности базиса становится эквивалентным методу матриц плотности.

Формулы (6.12) и (6.16) показывают, что с увеличением точности описания (ростом m) из базисного набора и коэффициентов $v_{k s, p q}$ формируются новые объекты – двухэлектронные волновые функции $w_{k s}(1, 2)$ и числа заполнения $v_{k s}$, которые выступают независимо от порождающего их базисного набора φ_k и коэффициентов C_a и которые дают точное описание n – электронной системы.

Несмотря на эквивалентность подходов, многоконfigurационное приближение более детально описывает матрицы плотности и позволяет выяснить некоторые их свойства.

Из формулы (6.11) следует, что все диагональные элементы

$$\mu_{k s \dots k s \dots} = (-1)^{e_s} \sum_a |C_a|^2 \bar{\delta}_{(a k s \dots, a k s \dots)}$$

ограничены нулём и единицей

$$0 \leq n_{kk} \leq 1; \quad 0 \leq \nu_{ks,ks} \leq 1; \quad 0 \leq \mu_{ks\dots ks} \leq 1, \quad (6.17)$$

Причём значение единица достигается лишь в том случае, когда орбиталь φ_k , пара $\varphi_k \varphi_s$, множество $(\varphi_k, \varphi_s \dots)$ входит в каждый из детерминантов суммы (6.4); коэффициенты C_a всех прочих детерминантов равны нулю. Формулы (6.6) и (6.9) показывают, что двухмерные матрицы \hat{n} и $\hat{\nu}$ являются матрицами Грамма, т.е. их элементы являются скалярными произведениями систем векторов \vec{a}_k, \vec{b}_{ks}

$$\begin{aligned} n_{kk} &= (\vec{a}_k | \vec{a}_k); & (\vec{a}_k)_{lmn\dots t} &= \sqrt{n} G_{klmn\dots t}; & |\vec{a}_k|^2 &= n_{kk} \leq 1; \\ \nu_{ks,pq} &= (\vec{b}_{pq} | \vec{b}_{ks}); & (\vec{b}_{ks})_{mn\dots t} &= \sqrt{n(n-1)} G_{ksmn\dots t}; & |\vec{b}_{ks}|^2 &= \nu_{ks,ks} \leq 1 \end{aligned} \quad (6.18)$$

Отсюда следует, что все матричные элементы по модулю не превосходят единицы

$$|n_{kk}| \leq 1; \quad |\nu_{ks,pq}| \leq 1; \quad |\mu_{ks\dots pq}| \leq 1 \quad (6.19)$$

Если некоторый диагональный элемент одной из матриц равен нулю, то нулю равны вся соответствующая строка и столбец матрицы. Матрицы \hat{n} , $\hat{\nu}$, $\hat{\mu}$ – эрмитовы, ранг каждой из матриц равен числу её ненулевых диагональных элементов.

Матрица $\nu_{ks,pq}$ однозначно определяет матрицу n_{kp}

$$(n-1)n_{kp} = \sum_{s=1}^m \nu_{ks,ps}; \quad (n-1)n_{kk} = \sum_{s=1}^m \nu_{ks,ks} \quad (6.20)$$

где при $k > s$ или при $p > q$ справедливо $\nu_{ks,pq} = -\nu_{sk,pq} = -\nu_{ks,qp}$.

Если для некоторого k $n_{kk} = 0$, то равны нулю все $\nu_{ks,ks}$ при $s = 1 \dots m$.

Выражение для матриц плотности можно сделать более компактными, если обозначить одним символом R совокупность координат $(12\dots g) \equiv R$ и одним символом k совокупность индексов $(k < s < \dots) \equiv k$. Тогда матрица плотности порядка g будет

$$\rho(12\dots g, 1' 2' \dots g') = (\hat{\rho})_{R,R'},$$

функционал энергии E записывается в виде

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \hat{F} \hat{\mu} \hat{F}^+; & F_{RK} &= \frac{1}{\sqrt{g!}} M_{12\dots g, ks\dots}; & \hat{S}_F &= \langle \hat{F} | \hat{F} \rangle = \hat{F}^+ \hat{F} = \hat{E}; \\ \hat{\mu}^+ &= \hat{\mu}; & |\mu_{KL}| &\leq 1; & Sp(\hat{\mu}) &= C_g^n \\ E &= Sp(H_e \hat{\rho}_2) = Sp(\hat{\nu} \hat{H}); & \hat{H} &= \langle \hat{F}_2 | H_e | \hat{F}_2 \rangle, \end{aligned} \quad (6.21)$$

где F_{RK} – ортонормированные наборы функций, \hat{E} – единичная матрица соответствующей размерности, а матрицы $\hat{\mu}$ – эрмитовы и ограничены.

Приведём эрмитовы матрицы $\hat{\mu}$ унитарным преобразованием \hat{U} к диагональному виду $\hat{\mu}_\lambda$, $\hat{\mu} = \hat{U}\hat{\mu}_\lambda\hat{U}^+$ (каждая матрица приводится своим преобразованием). Тогда

$$\hat{\rho} = \hat{\phi}\hat{\mu}_\lambda\hat{\phi}^+; \quad \hat{\phi} = \hat{F}\hat{U}; \quad \hat{S}_\phi = \langle \hat{\phi} | \hat{\phi} \rangle = \hat{\phi}^+\hat{\phi} = \hat{E}; \quad Sp(\hat{\mu}_\lambda) = Sp(\hat{\mu}) = C_g^n; \quad (6.22)$$

$$E = Sp(H_e\hat{\rho}_2) = Sp(\hat{v}_\lambda\hat{H}) = \sum_K v_K H_{KK}; \quad H_{KK} = \langle w_K | H_e | w_K \rangle; \quad \hat{w} = \hat{\phi}_2; \quad \hat{v} = \hat{\mu}_2$$

где новые наборы функций ϕ_{RK} также ортонормированны.

Для матрицы плотности первого порядка унитарное преобразование $\hat{\phi} = \hat{F}\hat{U}$ эквивалентно унитарному вращению исходного базиса $\varphi(1k)$, так как в этом случае $F(1k) = \varphi(1k)$. Но в любом базисе диагональные элементы $0 < n_{kk} \leq 1$, следовательно, собственные значения матрицы $\hat{\mu}$ первого порядка (она обозначена как \hat{n}) не превышает единицы. Сказать что-либо определённое о собственных значениях матриц $\hat{\mu}$ второго и более высокого порядка при произвольных коэффициентах при детерминантах C_a нельзя.

Далее мы увидим, что доля матрицы второго порядка собственные значения также не превосходят единицы, но этим свойством обладает матрица \hat{v} не произвольной волновой функции (6.1), а только той $\psi(1..n)$, которая является стационарным решением уравнения Шредингера.

Приведём матрицу $\hat{H}(12)$ размером $M * M$ ($M = C_2^m$) к диагональной форме $\hat{H} = \hat{U}\hat{\varepsilon}\hat{U}^+$. Тогда $\langle \hat{\phi}\hat{U} | H_e | \hat{\phi}\hat{U} \rangle = \hat{\varepsilon}$, что означает, что

$$H_e w_{RK} = w_{RK} \varepsilon_K + \gamma_{RK}; \quad w_{RK} = (\hat{\phi}\hat{U})_{RK},$$

где функции w_{RK} ортогональны и ортогональны дабавкам γ_{RK} . При $m \rightarrow \infty$ ортогональная добавка γ_{RK} , обусловленная неполнотой базисных функций, стремится к нулю, функции w_{RK} к собственным функциям оператора H_e , а ε_k к собственным значениям этого оператора. Тогда

$$\hat{\rho}_2 = \hat{w}\hat{v}'\hat{w}; \quad \hat{v}' = U^+vU; \quad \hat{S}_w = \hat{E} \quad (6.23)$$

$$E = Sp(\hat{v}'\hat{\varepsilon}) = \sum_K v'_{KK} \varepsilon_K, \quad \sum_K v'_{KK} = C_2^n$$

В этой форме матрица \hat{v}' не диагональна, функционал энергии зависит только от диагональных её элементов.

Ввиду неопределённости собственных чисел ν_{ks} функционал (6.16) не совсем удобен для вариационной процедуры. Приведём матрицы плотности и функционал энергии к несколько иной форме. Для $\hat{\rho} = \hat{F} \hat{\mu} \hat{F}^+$ представим эрмитову матрицу $\hat{\mu}$ с неотрицательными диагональными элементами в виде $\hat{\mu} = \hat{B} \hat{B}^+$, где матрица \hat{B} – квадратная матрица той же размерности, что и $\hat{\mu}$. Матрицу \hat{B} всегда можно определить методом Холецкого с точностью до унитарного правого множителя. Для эрмитовой $\hat{\mu}$ матрицу \hat{B} можно выбрать также эрмитовой. Тогда

$$\hat{\rho} = \hat{F} \hat{\mu} \hat{F}^+ = (\hat{F}\hat{B})(\hat{F}\hat{B})^+ = \hat{\phi}\hat{\phi}^+, \quad \hat{\phi} = \hat{F}\hat{B}, \quad \hat{S}_\phi = \hat{\phi}^+\hat{\phi} = \hat{B}^+\hat{B} \neq \hat{B}\hat{B}^+ = \hat{\mu}.$$

Для эрмитовой матрицы \hat{B} последнее неравенство превращается в равенство $\hat{S}_\phi = \langle \hat{\phi} | \hat{\phi} \rangle = \hat{\mu}$, из которого видно, что новый набор функций ϕ_{RK} не ортогонален и не нормирован. Отнормируем его, не делая его ортогональным. Введём новые функции

$$w_{RK} = \frac{\phi_{RK}}{\sqrt{\mu_{KK}}}.$$

Тогда матрица плотности $\hat{\rho}_2$ и функционал энергии примут форму

$$\hat{\rho}_2 = \hat{w}\hat{v}_\lambda\hat{w}^+; \quad \rho_2(R, R') = \sum_K \nu_{KK} w_K(R) w_K^*(R'); \quad (6.24)$$

$$E = Sp(H_e \hat{\rho}_2) = \sum_K \nu_{KK} \langle w_K(R) | H_e | w_K(R) \rangle;$$

$$\langle w_K(R) | w_K(R) \rangle = 1, \quad \sum_K \nu_{KK} = C_2^n, \quad 0 \leq \nu_{KK} \leq 1.$$

В этой форме $w_k(R)$ и ν_{kk} не являются спектром матрицы плотности, ибо $w_k(R)$ не ортогональны. Важное отличие этих формул от (6.23) в том, что здесь $0 \leq \nu_{KK} \leq 1$, ибо ν_{kk} – это диагональные элементы матрицы $\hat{\mu}$. При любых фиксированных коэффициентах ν_{kk} экстремум энергии E достигается на ортогональных $w_k(R)$, являющихся собственными функциями оператора H_e . Тогда $w_k(R)$ и ν_{kk} становятся спектром матрицы плотности и собственные числа матрицы плотности второго порядка не будут превосходить единицы. Следовательно, мы показали, что собственные функции $w_k(1, 2)$ двухэлектронного оператора H_e совпадают с собственными функциями матрицы плотности второго порядка системы в стационарных состояниях и что собственные числа матрицы плотности не превосходят единицы.

Заметим, что совокупность функций $w_k(12)$ является общей как для нижнего стационарного состояния, так и для всех возбуждённых стационарных состояний электронной системы, т.к. уравнение (2.4) для $w_k(12)$ $H_e(12)w_k(12) = w_k(12) * \varepsilon_k$

не зависит от номера конкретного уровня. Разные стационарные состояния отличаются только наборами чисел заполнения. Далее, спектр $(w_k(12), \varepsilon_k)$ полностью определяет как оператор $H_e(12) = \sum_k |w_k(12)\rangle \varepsilon_k \langle w_k(12)|$, так и общий гамильтониан системы (2.6)

$H(12\dots n) = \sum_{i<j}^n \sum_k |w_k(i,j)\rangle \varepsilon_k \langle w_k(i,j)|$. Следовательно, в спектре $(w_k(12), \varepsilon_k)$ содержится все сведения о системе, т.е. числа заполнения каждого стационарного уровня и даже полные волновые функции стационарных состояний n -электронной системы.

Пусть известны все $w_k(12)$. Разложим их по полному одноэлектронному ортонормированному базису $\varphi(1k)$ (4.14)

$$w_{k_s}(12) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p<q} M_{12,pq}^\varphi V_{pq,k_s}$$

где V – унитарная матрица

$$V_{pq,k_s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle M_{12,pq}^\varphi | w_{k_s}(12) \rangle.$$

Согласно (4.13) $\hat{v} = \hat{V} * \hat{v}_\lambda * \hat{V}^+$. С другой стороны (4.9)

$$v_{k_s,pq} = (-1)^{k+s+p+q} \sum_{l m \dots t} C_{[k s l m, \dots t]} C_{[p q l m, \dots t]}^*$$

Существенный элемент теории – возможность независимого варьирования собственных чисел и собственных векторов матрицы $v_{k_s,pq}$. Это возможно только в том случае, если каждый элемент этой матрицы можно варьировать независимо от другого элемента.

Вариации $v_{k_s,pq}$ вызваны вариациями коэффициентов C_a при детерминантах

$$v_{k_s,pq} = (-1)^{k+s+p+q} \sum_{l m \dots t} C_{[k s l m, \dots t]} C_{[p q l m, \dots t]}^*.$$

Пусть $v_{k_s,pq}$ общее число базисных функций, n – число электронов. Подсчитаем количество коэффициентов C_a и количество независимых элементов матрицы $v_{k_s,pq}$ при больших m .

$$\text{Число разных } C_a \text{ равно } m(m-1) \dots \frac{(m-n+1)}{n!} \sim \frac{m^n}{n!}$$

$$\text{Число разных индексов } k < s \quad N = \frac{m^2 - m}{2} \sim \frac{m^2}{2}.$$

Матрица $v_{k,s,pq}$ симметрична. Число независимых элементов симметричной матрицы равно

$$\frac{N^2 - N}{2} \sim \frac{N^2}{2} \sim \frac{m^4}{8}.$$

Среднее число коэффициентов. C_a на независимый элемент матрицы

$$k_n \sim \frac{m^n / n!}{m^4 / 8} \sim m^{n-4} * \left(\frac{8}{n!}\right).$$

$$\text{Для } n=3,4,5 \text{ получим} \quad k_3 \sim \frac{4/3}{m}; \quad k_4 \sim \frac{1}{3}; \quad k_5 \sim \frac{m}{15}.$$

Из этой оценки видно, что при $m \rightarrow \infty$ только при $n > 4$ количество разных C_a достаточно для независимой вариации элементов $v_{k,s,pq}$. При $n=3$ ростом m число элементов $v_{k,s,pq}$ растёт быстрее числа коэффициентов C_a , разные $v_{k,s,pq}$ зависимы друг от друга и независимая вариация собственных чисел и векторов матрица невозможна.

Основные соотношения

1. Разложение n – частичной волновой функции

$$\psi(12\dots n) = \sum_{\alpha 1 \dots \alpha n} G(\alpha 1, \dots, \alpha n) (\psi_{\alpha 1}(1) \psi_{\alpha 2}(2) \dots \psi_{\alpha n}(n)),$$

$$\text{где} \quad G(\alpha 1, \dots, \alpha n) = (-1)^{P(\alpha 1, \dots, \alpha n)} G([\alpha 1, \dots, \alpha n]),$$

$$P(\alpha 1, \dots, \alpha n) \text{ – чётность перестановки } (\alpha 1, \dots, \alpha n),$$

$[\alpha 1, \dots, \alpha n]$ – упорядоченная по возрастанию последовательность индексов.

2. Матрица плотности g – порядка

$$\begin{aligned} \rho_g(12\dots g, 1' 2' \dots g') &= C_g^n \int \psi(1\dots g, g+1\dots n) \psi^*(1' \dots g', g+1\dots n) d\xi_{g+1} \dots d\xi_n = \\ &= \sum_{\alpha 1 \dots \alpha n} \sum_{b 1 \dots b n} C_g^n G(\alpha 1, \dots, \alpha n) G^*(b 1, \dots, b n) \psi_{\alpha 1}(1) \dots \psi_{\alpha_g}(g) \psi_{b 1}^*(1') \dots \psi_{b_g}^*(g') \times \\ &\quad \times \int \psi(g+1, a_{g+1}) \psi^*(g+1, b_{g+1}) d\xi_{g+1} \dots \int \psi(n, a_n) \psi^*(n, b_n) d\xi_n \end{aligned}$$

В силу ортогональности функций $\int \psi(k, a_k) \psi^*(k, b_k) d\xi_k = \delta(a_k, b_k)$ и $\rho_g(12\dots g, 1' 2' \dots g') =$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{g!} \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_g} \sum_{b_1 \dots b_g} \psi_{\alpha_1}(1) \dots \psi_{\alpha_g}(g) \psi_{b_1}^*(1') \dots \psi_{b_g}^*(g') \times \\
&\quad \times A_g^n \sum_{a_g+1 \dots a_n} G(\alpha_1 \dots a_g, a_g+1 \dots \alpha_n) G^*(b_1 \dots b_g, a_g+1 \dots a_n) = \\
&= \frac{1}{g!} \sum_{\alpha_1 < \dots < \alpha_g} \sum_{b_1 < \dots < b_g} \left[\sum_{\pi(\alpha_1 \dots \alpha_g)} \psi_{\alpha_1}(1) \dots \psi_{\alpha_g}(g) (-1)^{P(\alpha_1 \dots \alpha_g)} \right] \times \\
&\quad \times \left[\sum_{\pi(b_1 \dots b_g)} \psi_{b_1}^*(1) \dots \psi_{b_g}^*(g) (-1)^{P(b_1 \dots b_g)} \right] \times \\
&\quad A_g^n \sum_{a_g+1 \dots a_n} G([\alpha_1 \dots a_g], a_g+1 \dots \alpha_n) G^*([b_1 \dots b_g], a_g+1 \dots a_n)
\end{aligned}$$

или $\rho_g(1 \ 2 \dots g, 1' \ 2' \dots g') = \frac{1}{g!} \sum_{\alpha_1 < \dots < \alpha_g} \sum_{b_1 < \dots < b_g} M_{1 \dots g, a_1 \dots a_g}^{\psi} \mu_{a_1 \dots a_g, b_1 \dots b_g} M_{b_1 \dots b_g, 1' \dots g'}^{\psi^+}$,

где $\mu_{a_1 \dots a_g, b_1 \dots b_g} = A_g^n \sum_{a_g+1 \dots a_n} G([\alpha_1 \dots a_g], a_g+1 \dots \alpha_n) G^*([b_1 \dots b_g], a_g+1 \dots a_n)$

В заключении, для читателей, которым смысл выше сказанного оказался неясным, выразимся несколько проще:– разработка рассмотренных методов решения n – электронной задачи квантовой механики позволили бы, например, рассчитать со спектроскопической точностью все уровни энергии всех элементов периодической системы с использованием современного персонального компьютера скажем за один час.

Библиографический список

1. Ландау Л.Д. Das dämpfungsprjblem in der wellenmechanik. – Z. Phys., **45**: 430 (1927)
2. Фон Нейман. Математические основы квантовой механики. – М.:Наука. 1964.
3. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. – Киев, Наукова думка. 1977, 352 с.
4. Reduced-density-matrix mechanics with application to many-electron atoms and molecules. Edited by Mazziotty D.A. Advances in chemical physics v.134. Hoboken, New Jersey in Canada. Wiley-interscience. 2007.
5. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. – М.: Наука, 1976, 664 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивисткая теория. Т.3. – М.: Физматгиз. 1963. 702 с.
7. Тарасов В.Е. Математическое введение в квантовую механику. – М.: Изд-во МАИ, 2000, 331 с.
8. Бондарев Б.В. Метод матриц плотности в квантовой теории кооперативных явлений. – М.: Компания «Спутник». 2001, 250 с.

9. Гиббс Дж.В. Основные принципы статистической механики.– М.: Огиз, 1946.
10. Coleman A.J. Structure of Fermion Density Matrices.– Rev. Mod. Phys.,1963, **35**, p.668,
11. Бете Г., Квантовая механика. М.: Мир. 1965, 333 с.
12. Методы расчёта электронной структуры атомов и молекул. Под ред Веселова М.Г. – Ленинград, Из-во ленинградского ун-та. 1976, 204 с.
13. Местечкин М.М. Матрица плотности в теории многоэлектронных систем. Автореферат на соискание доктора физико-математических наук. Ленинград. 1969, 25 с.
14. Coleman A.J. and Yukalov V.I., Reduced Density Matrices. – *Coulson's Challenge*, Springer-Verlag, New York, 2000.
15. Nakata M., Nakatsaji H., Ehara M., et.al. Variational calculations of fermion 2-order reduced density matrices by semidefinite programming algorithm. – J. Chem. Phys. **114**, 8282, (2001).
16. Mazziotti D.A. Variational minimization of atomic and molecular ground-state energy via two-particle reduced density matrices. – Phys. Rev. A **65**, 062511 (2002).
- 17 Собельман И.И. Введение в теории атомных спектров. М. Физмат.гиз, 1963, 640 с.
- 18 Слэтер Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.

Скороход Елена Пантелеймоновна, ведущий научный сотрудник
Московского авиационного института (национального исследовательского
университета), тел.: 8-909-966-57-57,
e-mail: e.p.skorohod@mail.ru