ЖУРНАЛ СТРУКТУРНОЙ ХИМИИ

Том 28, № 5 *Сентябрь — октябрь* *1987 г.*

УДК 539.19 + 541.67

Г. Т. КЛИМКО, А. В. ЛУЗАНОВ

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИНОВЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ В УНИТАРНОМ ФОРМАЛИЗМЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Рассмотрена задача вычисления одно- и двухчастичных спиновых плотностей, необходимых в расчетах спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий. Предлагаемое решение ориентировано на применение вычислительных алгоритмов, использующих представления унитарной группы, и заключается в явных выражениях для матричных элементов операторов спиновых плотностей через средние от произведений бесспиновых генераторов. Тем самым снимается существовавшая ранее проблема определения спиновых характеристик молекул в рамках унитарного формализма.

ВВЕДЕНИЕ

Использование в квантовой химии представлений унитарной группы $U(r)$ позволило развить эффективную технику вычисления матричных элементов гамильтониана между конфигурациями заданной спиновой мультиплетности. В ее основе лежат явные выражения для матричных элементов бесспиновых генераторов E_{ij} группы $U(r)$ в базисе Гельфанда — Цейтлина, простая связь последних с бесспиновым гамильтонианом [1, 2] и графическая техника вычислений, развитая в основном Шавиттом [3]. Но до последнего времени не существовало столь же непосредственных правил вычисления в терминах E_{ij} собственно спиновых эффектов (например, тензора СТВ, D- и E-параметров расщепления в нулевом поле и др. [4]). Это связано с невозможностью прямого конструирования спиновых операторов из бесспиновых E_{ij}.

В связи с этим авторы работ [5—9] отошли от первоначальной методики и пытались обобщить унитарный подход Палдуса — Шавитта на операторы, зависящие от спина. Это не только усложнило и отдалило практическое решение задачи, но и лишило универсальности весь формализм бесспиновых генераторов.

Тем не менее бесспиновые генераторы применимы и при вычислении спиновых свойств, что в случае одноэлектронной спиновой плотности было продемонстрировано в [10]. В этой работе дано полное явное решение задачи вычисления основных спиновых плотностей в терминах только бесспиновых E_{ij}. Мы используем полученные ранее [11—13] выражения для спиновых плотностей через зарядовые распределения.

1. СПИНОВЫЕ ПЛОТНОСТИ И ИХ СВЯЗЬ С ЗАРЯДОВЫМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯМИ

Определим сначала, следуя Мак-Вини и Мицуно [14], основные для теории молекул спиновые распределения. Одноэлектронная спиновая плотность $Q(1)$ и двухэлектронные — спин-орбитальная $Q(12)$ и спин-спиновая $W(12)$ — плотности N-электронного состояния $|\Psi\rangle = |\Psi(1 \ldots N)\rangle$ со спином s и проекцией $s_z = s$ отождествляются соответственно с бесспиновыми операторами [14, 15]

$$Q(1) = \mathrm{tr}^{(\sigma)}_{(1)}\rho^{\Psi}_1(1)\,\sigma_z(1),\ \ \mathrm{tr}_{(1)}Q(1) = 2s, \tag{1}$$

$$Q(12) = \mathrm{tr}^{(\sigma)}_{(1,2)}\rho^{\Psi}_2(12)\,\sigma_z(1), \tag{2}$$

$$W(12) = \frac{1}{2}\,\mathrm{tr}^{(\sigma)}_{(1,2)}\rho^{\Psi}_2(12)\,[3\sigma_z(1)\,\sigma_z(2) - \vec{\sigma}(1)\cdot\vec{\sigma}(2)], \tag{3}$$

где $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ — матрицы Паули; ρ^{Ψ}_k — k-частичная матрица плотности для $|\Psi\rangle$:

$$\rho^{\Psi}_k(1\,\ldots\,k) = \binom{N}{k}\mathrm{Sp}_{(k+1\ldots N)}|\,\Psi(1\,\ldots\,N)\rangle\langle\Psi(1\,\ldots\,N)\,|. \tag{4}$$

Здесь и далее $\mathrm{tr}^{(\sigma)}$ — свертка по спиновым степеням свободы; tr — свертка по бесспиновым степеням свободы, так что полная свертка $\mathrm{Sp} = \mathrm{tr}^{(\sigma)}\mathrm{tr}$.

В свою очередь, k-электронная зарядовая плотность $R(1\,\ldots\,k)$ — это оператор

$$R(1\,\ldots\,k) = \mathrm{tr}^{(\sigma)}_{(1\ldots k)}\rho^{\Psi}_k(1\,\ldots\,k) \tag{5}$$

с рекуррентной связью

$$\mathrm{tr}_{(k+1)}R(1\,\ldots\,k+1) = \frac{N-k}{k+1}R(1\,\ldots\,k). \tag{6}$$

Тогда для спиновой плотности (1) на основе результатов [11] (см. также [16—19]) имеем

$$Q(1) = \frac{1}{s+1}\left[\left(2 - \frac{N}{2}\right)R(1) - 2\mathrm{tr}_{(2)}P^0_{12}R(12)\right], \tag{7}$$

где P^0_{12} — бесспиновая транспозиция $1 \leftrightarrow 2$. Аналогичные соотношения для (2), (3) таковы [12, 13]:

$$Q(12) = \frac{1}{s+1}\left[(2 - N/2)\,R(12) - P^0_{12}R(12) - 3\mathrm{tr}_{(3)}P^0_{13}R(123)\right], \tag{8}$$

$$\begin{aligned} W(12) = \frac{3\left(I - P^0_{12}\right)}{4\,(s+1)(2s+3)}\,&[\lambda R(12) + 3\nu\,\mathrm{tr}_{(3)}P^0_{13}R(123) + \\ &+ 12\mathrm{tr}_{(3,4)}P^0_{13}P^0_{24}R(1234)]\left(I - P^0_{12}\right), \end{aligned} \tag{9}$$

где $\lambda = (N/2 - 3)^2 - s(s+1)/3$, $\nu = N - 7$.

Теперь понятен путь, ведущий к записи спиновых плотностей (1)—(3) через генераторы. Действительно, зарядовые плотности (5) — это средние значения бесспиновых операторов [14]. Поскольку последние всегда можно разложить по базисному набору генераторов E_{ij}, учет (7)—(9) ведет к решению поставленной задачи. При этом, кроме известных выражений для $R(1)$ и $R(12)$ через E_{ij}, в (8) и (9) необходимы также $R(1\,\ldots\,k)$ с $k > 2$, сведение которых к бесспиновым генераторам рассмотрено ниже.

2. ЗАРЯДОВЫЕ ПЛОТНОСТИ В ТЕРМИНАХ ГЕНЕРАТОРОВ

Чтобы прояснить общий прием перехода от матриц зарядовых распределений к средним от генераторов, остановимся сначала на элементарном случае одноэлектронной плотности $R(1)$ с матричными элементами

$$R_{ji} = \langle\chi_j(1)|R(1)|\chi_i(1)\rangle \tag{10}$$

в базисе r ортонормированных бесспиновых функций $\{\chi_i\}_{1\leqslant i\leqslant r}$. Из (10) следует

$$R_{ji} = \mathrm{tr}_{(1)} R(1)|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_j(1)|,$$

что с учетом (4) и (5) для $k = 1$ приведет к

$$R_{ji} = N\,\mathrm{Sp}_{(1\ldots N)}\,|\Psi(1\ldots N)\rangle\langle\Psi(1\ldots N)|\cdot|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_j(1)|. \quad (11)$$

В силу тождественности частиц диаду $|\chi_i(1)\rangle\langle\chi_j(1)|$ можно заменить на $|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_j(l)|$ с произвольным $l = 1, 2, \ldots, N$ и придать (11) симметричный вид

$$R_{ji} = \mathrm{Sp}_{(1\ldots N)}|\Psi(1\ldots N)\rangle\langle\Psi(1\ldots N)|E_{ij} = \\ = \langle\Psi(1\ldots N)|E_{ij}|\Psi(1\ldots N)\rangle. \quad (12)$$

Здесь и появляется генератор E_{ij} как одночастичный оператор (см. также [5])

$$E_{ij} = \sum_{1\leqslant l\leqslant N} |\chi_i(l)\rangle\langle\chi_j(l)|. \quad (13)$$

Действительно, выражение (13) дает точную реализацию генератора $\overset{+}{a}_{i\alpha}a_{j\alpha} + \overset{+}{a}_{i\beta}a_{j\beta}$ в пространстве N-электронных функций $\left(\overset{+}{a}_{i\alpha}\right.$ — оператор рождения электрона в состоянии $|\chi_i\rangle$ со спином вверх). В частности, из определения (13) следует основное коммутационное соотношение

$$E_{i_1j_1}E_{i_2j_2} - E_{i_2j_2}E_{i_1j_1} = E_{i_1j_2}\delta_{i_2j_1} - \delta_{i_1j_2}E_{i_2j_1}. \quad (14)$$

Для перехода от (12) к общему случаю зададим матричные элементы (5) величинами, аналогичными (10),

$$R_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k} = \langle\chi_{j_1}(1)\ldots\chi_{j_k}(k)|R(1\ldots k)|\chi_{i_1}(1)\ldots\chi_{i_k}(k)\rangle. \quad (15)$$

Тем же способом, что и в (12), устанавливается эквивалентность (15) среднему значению по состоянию $|\Psi\rangle$

$$R_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k} = \langle\Psi|\widehat{R}_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k}|\Psi\rangle \quad (16)$$

от k-частичного бесспинового оператора

$$\widehat{R}_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k} = \sum_{1\leqslant l_1<\ldots<l_k\leqslant N} X(l_1\ldots l_k), \quad (17)$$

$$X(l_1\ldots l_k) = |\chi_{i_1}(l_1)\ldots\chi_{i_k}(l_k)\rangle\langle\chi_{j_k}(l_1)\ldots\chi_{j_k}(l_k)|. \quad (18)$$

Чтобы найти связь этих операторов с генераторами (13), запишем для (17) рекуррентное соотношение по k, исходя при этом из известной формулы разбиения произведения упорядоченных сумм [20, с. 332]

$$\sum_{1\leqslant l_1<\ldots<l_k\leqslant N} X(l_1\ldots l_k)\sum_{1\leqslant l\leqslant N} Y(l) = \sum_{1\leqslant l_1<\ldots<l_k\leqslant N} X(l_1\ldots l_k)[Y(l_1) + \\ + \ldots + Y(l_k)] + \sum_{1\leqslant l_1<\ldots<l_{k+1}\leqslant N}[X(l_1\ldots l_k)Y(l_{k+1}) + \\ + X(l_1\ldots l_{k-1}l_{k+1})Y(l_k) + \ldots + X(l_2\ldots l_{k+1})Y(l_1)]. \quad (19)$$

Положим в (19)

$$Y(l) = |\chi_{i_{k+1}}(l)\rangle\langle\chi_{j_{k+1}}(l)|, \quad \sum_{1\leqslant l\leqslant N} Y(l) = E_{i_{k+1},j_{k+1}}. \quad (20)$$

Ясно, что $X(l_1\ldots l_k)$ — произведение k коммутирующих множителей вида $Y(l)$. Поэтому вторая сумма в правой части (19) дает $k+1$ одинаковых членов $\widehat{R}_{j_1\ldots j_{k+1},i_1\ldots i_{k+1}}$ по типу (17). После учета (20) и равенства

$$|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_j(l)|Y(l) = \delta_{i_{k+1},j}|\chi_i(l)\rangle\langle\chi_{j_{k+1}}(l)|$$

получаем искомое представление

$$\widehat{R}_{j_1\ldots j_{k+1},i_1\ldots i_{k+1}}=\frac{1}{k+1}\Big(\widehat{R}_{j_1\ldots j_k,i_1\ldots i_k}E_{i_{k+1},j_{k+1}}-$$
$$-\delta_{i_{k+1},j_1}\widehat{R}_{j_{k+1}j_2\ldots j_k,i_1\ldots i_k}-\delta_{i_{k+1},j_2}\widehat{R}_{j_1j_{k+1}\ldots j_k,i_1\ldots i_k}-$$
$$-\ldots-\delta_{i_{k+1},j_k}\widehat{R}_{j_1\ldots j_{k-1}j_{k+1},i_1\ldots i_k}\Big)=$$
$$=\frac{1}{(k+1)!}E_{i_1j_1}\prod_{\nu=2}^{k+1}\left(E_{i_\nu j_\nu}-\sum_{\mu=1}^{\nu-1}\delta_{i_\nu j_\mu}P_{j_\nu j_\mu}\right). \tag{21}$$

В последней формуле подстановки $P_{j_\nu j_\mu}$ действуют на индексы операторов, стоящих в произведении слева. При осуществлении рекурсии в (21) учтено, что в согласии с (12) $\widehat{R}_{j_1i_1}=E_{i_1j_1}$.

При частных значениях k (21) дает представление для бесспиновых операторов, отвечающих матричным элементам (16), например,

$$\widehat{R}_{j_1j_2,i_1i_2}=\frac{1}{2}\left(E_{i_1j_1}E_{i_2j_2}-E_{i_1j_2}\delta_{i_2j_1}\right), \tag{22}$$

$$\widehat{R}_{j_1j_2j_3,i_1i_2i_3}=\frac{1}{3}\left(\widehat{R}_{j_1j_2,i_1i_2}E_{i_3j_3}-\widehat{R}_{j_3j_2,i_1i_2}\delta_{i_3j_1}-\widehat{R}_{j_1j_3,i_1i_2}\delta_{i_3j_2}\right) \tag{23}$$

и т. д. Таким образом, мы располагаем всеми необходимыми представлениями зарядовых плотностей через генераторы E_{ij}.

Заметим, что выражения (21)—(23) для операторов $\widehat{R}$ определяются только тождественностью частиц, а фермионный характер многоэлектронной системы связан со свойствами вектора состояния $|\Psi\rangle$ в (16).

3. ОКОНЧАТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для матричных элементов Q_{ji} одночастичной спиновой плотности $Q(1)$ выражение в терминах E_{ij} получается [10] непосредственным использованием (7) и (22)

$$\begin{gathered}Q_{ji}\equiv\langle\chi_j\,|\,Q(1)\,|\,\chi_i\rangle=\langle\Psi\,|\,\widehat{Q}_{ji}\,|\,\Psi\rangle,\\ \widehat{Q}_{ji}=\frac{1}{s+1}\left(bE_{ij}-E^{(2)}_{ji}\right),\quad b=r+2-\frac{N}{2},\end{gathered} \tag{24}$$

где появляется матричный квадрат генераторов

$$E^{(2)}_{ij}=\sum_{k=1}^{r}E_{ik}E_{kj}. \tag{25}$$

Формула (24) элементарно решает задачу вычисления спиновой плотности с помощью матричных элементов бесспиновых генераторов E_{ij} и их произведений.

Получение соответствующих формул для (2) и (3) связано с использованием выражений (16) и (21)—(23) для $R_{j_1j_2j_3,i_1i_2i_3}$ и $R_{j_1\ldots j_4,i_1\ldots i_4}$ при вычислении матричных элементов $Q_{j_1j_2,i_1i_2}$, $W_{j_1j_2,i_1i_2}$ от (8) и (9). После несложных преобразований для спин-орбитальной плотности (2), (8) получаем

$$\begin{gathered}Q_{j_1j_2,i_1i_2}=\langle\Psi\,|\,\widehat{Q}_{j_1j_2,i_1i_2}\,|\,\Psi\rangle,\\ \widehat{Q}_{j_1j_2,i_1i_2}=\frac{1}{s+1}\left[b\widehat{R}_{j_1j_2,i_1i_2}-\frac{1}{2}\left(E_{i_1j_1}E_{i_2j_2}-E^{(2)}_{i_1j_2}\delta_{i_2j_1}\right)\right].\end{gathered} \tag{26}$$

Учет (22) и перегруппировка слагаемых позволяют выделить в (26) операторы (24), и окончательный результат приобретает компактный вид

$$Q_{j_1j_2,i_1i_2} = \frac{1}{2}\left(\widehat{Q}_{j_1i_1}E_{i_2j_2} - \delta_{i_2j_1}\widehat{Q}_{j_2i_1}\right). \qquad (27)$$

В этой форме записи легко проводится редукция типа (6) для $k = 1$

$$\sum_{l=1}^{r} \widehat{Q}_{jl,il} = \frac{N-1}{2}\widehat{Q}_{ji}, \qquad (28)$$

так как из (13) следует $\left(I = \sum_{i=1}^{r} |\chi_i\rangle\langle\chi_i|\right)$

$$\sum_{l=1}^{r} E_{ll} = N \cdot I. \qquad (29)$$

Аналогично строится спин-спиновая плотность (3), (9)

$$W_{j_1j_2,i_1i_2} = \langle\Psi|\widehat{W}_{j_1j_2,i_1i_2} + \widehat{W}_{j_2j_1,i_2i_1} - \widehat{W}_{j_2j_1,i_1i_2} - \widehat{W}_{j_1j_2,i_1i_2}|\Psi\rangle, \qquad (30)$$

$$\widehat{W}_{j_1j_2,i_1i_2} = \frac{1}{8(2s+3)}\{3\left[(s+1)\widehat{Q}_{j_1i_1}\widehat{Q}_{j_2i_2} - \left(sE_{i_1j_2} + \widehat{Q}_{j_2i_1}\right)\delta_{i_2j_1}\right] - $$
$$- 2s\widehat{R}_{j_1j_2,i_1i_2}\}. \qquad (31)$$

Для перехода к матричным элементам плотности (3) в форме (30), (31) недостаточно применения (9), (16) и (21)—(24). Здесь существенно использование следующих из условия спиновой чистоты тождеств (П.10) для конструкций, обобщающих (25). Вывод подобных соотношений и некоторые их применения вынесены в Приложение.

Отметим, что общим для всех рассмотренных спиновых плотностей является появление комбинации генераторов в виде оператора $\widehat{Q}_{ij}$, которому с учетом (14), (25) и (29) можно придать форму

$$\widehat{Q}_{ji} = \frac{1}{s+1}\left[N\delta_{ij} - \left(2 - \frac{N}{2}\right)E_{ij} - \sum_{l=1}^{r} E_{lj}E_{il}\right] \qquad (32)$$

с коэффициентами, не содержащими r. Поэтому имело бы смысл, исходя из [3], развить более специализированную графическую технику вычисления переходных величин $\langle [m]|\widehat{Q}_{ji}|[m']\rangle$, где $|[m]\rangle$ — базисный вектор, в каноническом представлении $U(r)$, отвечающий схеме Гельфанда — Цейтлина $[m]$ (см. [21, с. 335]). Таким образом, вычисление спиновых плотностей и соответствующих молекулярных свойств, определяемых спином, может основываться на уже разработанной методике получения матричных элементов бесспиновых генераторов, и нет необходимости в ее обобщении на группы $U(2r)$ унитарных преобразований в базисе спин-орбиталей.

Авторы признательны Г. Е. Вайману и М. М. Местечкину за полезные обсуждения работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

При вычислении матричных элементов (24), (26) и (31) возникают конструкции, представляющие собой аналог матричной степени генераторов

$$E_{ij}^{(p)} = \sum_{k_1,k_2,\ldots,k_{p-1}=1}^{r} E_{ik_1}E_{k_1k_2}\ldots E_{k_{p-1},j}, \quad E_{ij}^{(0)} = \delta_{ij}, \qquad (\text{П.1})$$

а также инварианты алгебры группы $U(r)$ — операторы Казимира [22, 23]

$$C_p = \sum_{i=1}^{r} E_{ii}^{(p)}, \quad 0 \leqslant p \leqslant r. \qquad (\text{П.2})$$

Последние коммутируют со всеми генераторами и диагональны в базисе неприводимого представления группы $U(r)$, а операторы (II.1) имеют те же трансформационные свойства, что и E_{ij}, и удовлетворяют обобщенным коммутационным соотношениям

$$E^{(p)}_{i_1j_1}E^{(q)}_{i_2j_2}-E^{(q)}_{i_2j_2}E^{(p)}_{i_1j_1}=\sum_{u>v}\left(E^{(u)}_{i_1j_2}E^{(v)}_{i_2j_1}-E^{(v)}_{i_1j_2}E^{(u)}_{i_2j_1}\right), \tag{II.3}$$

$$u+v=p+q-1;\quad u\geqslant\max(p,\,q).$$

В справедливости (II.3) можно убедиться последовательным применением (14).

Для проверки нормировочных соотношений и редукционных формул из [11] типа

$$\sum_{l=1}^{r}W_{il,jl}=(s-1/2)\,Q_{ij} \tag{II.4}$$

потребуются собственные числа c_p операторов Казимира и рекуррентные формулы для $E^{(p)}_{ij}\,|\Psi\rangle$.

Из (29) видно, что $c_1=N$. Для определения c_2 воспользуемся тождеством

$$\sum_{1\leqslant k<l\leqslant N}P^0_{kl}=\sum_{1\leqslant k<l\leqslant N}\ \sum_{i,j=1}^{r}|\,\chi_i(k)\,\chi_j(l)\rangle\langle\chi_i(l)\,\chi_j(k)\,|=\frac{1}{2}\,(C_2-rc_1). \tag{II.5}$$

При вычислении собственного значения оператора в левой части (II.5) применим формулу Фока — Дирака

$$\sum_{1\leqslant k<l\leqslant N}P^0_{kl}\,|\,\Psi\rangle=\left(N-\frac{N^2}{4}-s\,(s+1)\right)|\,\Psi\rangle \tag{II.6}$$

для чистой по спину функции $|\,\Psi\,\rangle$ $(S^2\,|\,\Psi\,\rangle=s(s+1)\,|\,\Psi\,\rangle)$. Тогда из (II.5) и (II.6) следует

$$c_2=Nb-2s(s+1),\quad b=r+2-N/2. \tag{II.7}$$

Далее нам потребуется оператор

$$\widehat{B}_{i_1i_2i_3,j_1j_2j_3}=\sum_{k\neq l\neq m}S^0_{klm}\,|\,\chi_{i_1}(k)\,\chi_{i_2}(l)\,\chi_{i_3}(m)\rangle\langle\chi_{j_1}(k)\,\chi_{j_2}(l)\,\chi_{j_3}(m)\,|, \tag{II.8}$$

где S^0_{klm} — бесспиновый симметризатор по частицам k, l, m. Результат действия бесспинового оператора (II.8) на $|\Psi\rangle$ всегда равен нулю — либо вследствие невозможности симметризации координатной функции в $|\Psi\rangle$, принадлежащей двухстолбцовому $[2^{N/2-s},\,1^{2s}]$ представлению $U(r)$ по координатам более чем двух частиц, либо из-за отсутствия любой из ортонормированных орбиталей $|\,\chi_{j_1}\rangle$, $|\,\chi_{j_2}\rangle$, $|\chi_{j_3}\rangle$ в разложении $|\Psi(1\ldots N)\rangle$ по функциям $\{\chi_i\}_{1\leqslant i\leqslant r}$. Подобно (II.5) оператор (II.8) можно представить через произведение генераторов E_{ij}. После свертки в тождестве

$$\widehat{B}_{i_1i_2i_3,j_1j_2j_3}\,|\,\Psi\rangle=0 \tag{II.9}$$

по индексам $j_1=i_2$ и $j_2=i_3$ получим

$$E^{(3)}_{ij}\,|\,\Psi\rangle=\left\{(2b-1)\,E^{(2)}_{ij}+[s\,(s+1)-b\,(b-1)]\,E_{ij}\right\}|\,\Psi\rangle. \tag{II.10}$$

Полная свертка в (II.10) с учетом уже полученных значений c_1 и c_2 дает

$$c_3=Nb^2+s(s+1)(N+2-4b). \tag{II.11}$$

Степень p матричных произведений генераторов в (II.10) можно повысить умножением слева обеих частей на $E^{(p-3)}_{i_1i}$ и суммированием

$$E^{(p)}_{ij}\,|\,\Psi\rangle=\left\{(2b-1)\,E^{(p-1)}_{ij}+[s\,(s+1)-b\,(b-1)]\,E^{(p-2)}_{ij}\right\}|\,\Psi\rangle. \tag{II.12}$$

Соответственно обобщается и (II.11)

$$c_p=(2b-1)c_{p-1}+[s(s+1)-b(b-1)]c_{p-2}. \tag{II.13}$$

Для частных случаев $s=0$ и $s=N/2$ из (II.13) легко воспроизводятся формулы (19) из [24], а именно

$$c_p^{(s=0)}=Nb^{p-1},\quad c_p^{(s=N/2)}=N\,(b-1)^{p-1}.$$

Соотношение (II.10) непосредственно использовалось при установлении формул (30) и (31) для анизотропии спаривания спинов. При проверке всех тождеств (3) и (4) из [11], гарантирующих спиновую чистоту состояния, кроме (II.7) и (II.10), применялись (II.12) и (II.13) для $p = 4$. Исключение составляют условия исчезновения спиновой плотности (24) в синглетном состоянии и спин-спиновой плотности (30) в синглетном и дублетном состояниях [4, с. 71; 24]. Они дают дополнительные соотношения вида

$$\langle \Psi | bE_{ij} - E_{ij}^{(2)} | \Psi \rangle = 0, \quad s = 0,$$

которые не следуют из (II.7)—(II.13).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Matsen F. A.* Int. J. Quant. Chem., 1974, S8, 379.
2. *Paldus J.* In: Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives. V. 2/Ed. H. Eyring., 1976, p. 131.
3. *Shavitt I.* Int. J. Quant. Chem., 1977, S11, 131; 1978, S12, 5.
4. *Жидомиров Г. М., Счастнев П. В., Чувылкин Н. Д.* Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров.— Новосибирск: Наука, 1978.
5. *Patterson C. W., Harter W. G.* Int. J. Quant. Chem., 1977, S11, 445.
6. The unitary group for the evaluation of electronic energy matrix elements. Lecture notes in chemistry, N 22/Ed. J. Hinze, 1981.— 371 p.
7. *Pickup B. T., Mukhopannyay A.* Int. J. Quant. Chem., 1984, **26**, 101.
8. *Gould M. D., Chandler G. S.* Int. J. Quant. Chem., 1984, **25**, 1089.
9. *Gould M. D., Chandler G. S.* Int. J. Quant. Chem., 1985, **27**, 787.
10. *Лузанов А. В.* Теор. и эксперим. химия, 1985, **21**, 344.
11. *Вайман Г. Е., Лузанов А. В., Местечкин М. М.* Теор. и мат. физика, 1976, 28, 65.
12. *Лузанов А. В.* Физика молекул, 1981, вып. 10, 65.
13. *Luzanov A. V., Whyman G. E.* Int. J. Quant. Chem., 1981, **20**, 1179.
14. *McWeeny R., Mizuno Y.* Proc. Roy. Soc., 1961, A259, *1299*, 554.
15. *McWeeny R., Kutzelnigg W.* Int. J. Quant. Chem., 1968, **2**, 187.
16. *Лузанов А. В.* Тезисы докл. VI Всесоюз. совещ. по квантовой химии.— Кишинев, Штиинца, 1975, с. 116.
17. *Okado T., Fueno T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, **48**, 2025.
18. *Mestechkin M. M., Klimko G. T.* Int. J. Quant. Chem., 1978, **13**, 579.
19. *Harriman J. E.* Int. J. Quant. Chem., 1979, **15**, 611.
20. *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды в трех томах. Т. 2.— Киев: Наук. думка, 1970.
21. *Барут А., Рончка Р.* Теория представлений групп и ее приложения. Т. 1.— М.: Мир, 1980.
22. *Переломов А. М., Попов В. С.* Ядер. физика, 1966, **3**, 924.
23. *Попов В. С., Переломов А. М.* Ядер. физика, 1968, **7**, 460.
24. *Klimko G. T., Mestechkin M. M., Whyman G. E.* Int. J. Quant. Chem., 1980, **17**, 415.

Харьковский государственный университет

Статья поступила 11 апреля 1986 г.