

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.182.5

**ОБ ЭНТРОПИЙНЫХ ИНВАРИАНТАХ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ**

© 2006 А. В. Лузанов

Предложен новый энтропийный индекс, характеризующий многоконфигурационный характер волновых функций молекул. Метод основан на прямом использовании полных матриц плотности подсистем электронов со спином вверх и со спином вниз. Представлен ряд неэмпирических вычислений энтропии для малых молекулярных систем. Проведено сравнение предложенного многоэлектронного индекса энтропии с известным одноэлектронным энтропийным индексом. Показано, что многоэлектронная энтропия отражает сложность электронной оболочки молекулы на более глубоком уровне ее описания.

Понятие энтропии, давно вышедшее за пределы термодинамики и статистики, стало также важным, хотя и формальным, объектом в современной квантовой теории молекул. История появления энтропийных величин для характеристики молекулярных волновых функций начинается, по-видимому, с работ, представленных в обзоре [1]. В этих исследованиях построение многоэлектронного аналога энтропии Гиббса основывалось на прямом использовании квадрата модуля волновой функции как вероятностного распределения. В дальнейшем рядом авторов исследовались родственные величины в импульсном представлении. Довольно показательно то, что в последнее время тема энтропийного анализа многоэлектронных состояний молекул звучит очень часто [2-12]. Поэтому данной заметкой мы попытаемся дополнить недавний наш обзор [13], посвященный электронным инвариантам молекул, где некоторые энтропийные индексы (например, логарифмы индекса коллективности) рассматривались с иными акцентами. В настоящей работе, кроме сжатого обзора последних публикаций на эту тему, предлагается также новый энтропийный инвариант и на примере малых молекул проводится сравнение между электронными инвариантами различных типов.

В случае энтропийного анализа акцент на применении именно инвариантов особенно уместен в связи с классическим неравенством фон-Неймана [14, 15]. Оно утверждает, что из всех возможных представлений диагональное представление матрицы плотности дает нижнюю оценку соответствующей энтропии. Для заданного оператора плотности  $\Gamma$  квантовая энтропия по фон Нейману с точностью до положительного множителя совпадает с операторным аналогом гиббсовской энтропии:

$$S[\Gamma] = -\text{Tr} \Gamma \ln \Gamma \quad (1)$$

Величины типа  $S[\Gamma]$  будем называть энтропийными инвариантами, если в качестве  $\Gamma$  выступает любой неотрицательно определенный оператор (не обязательно нормированный на 1, что обычно требуют от  $\Gamma$ ).

Фундаментальным для энтропии является свойство экстенсивности (аддитивность). Поэтому корректно определенный энтропийный инвариант обязательно должен удовлетворять требованию аддитивности (или аддитивной сепарабельности, как чаще говорят в квантовой химии). Инвариантом такого рода, в частности, является одноэлектронная величина

$$S[\rho_1^\Psi] = -\text{Tr}_{(1)} \rho_1^\Psi \ln \rho_1^\Psi, \quad (2)$$

где  $\rho_1^\Psi$  - одночастичная матрица плотности состояния  $N$ -электронного состояния  $\Psi$ ; она упоминалась еще в [16]. Отметим также, что для возбужденных состояний молекул инвариант (2) изучался численно в диссертации одного из аспирантов [17] автора. Там же было указано, что (3) есть мера электронной корреляции и для основного состояния (если выйти за рамки хартри-фоковской модели). Однако явных численных оценок этой меры корреляции, а следовательно, и косвенной степени многоконфигурационности, мы в то время не провели. Подчеркнем, что обобщение формулы (2) на старшие матрицы плотности, например, на 2-электронную

плотность  $\rho_2^\Psi$  (это также допускалось в [17]) строго говоря не является корректным из-за невыполнимости для  $\rho_2^\Psi$  требования аддитивной сепарабельности. Таким образом, проблема корректного определения энтропии молекулы на многоэлектронном уровне описания "прямолинейными" методами не решается.

Новый импульс по применению одноэлектронного инварианта (2) дала работа [2], где  $S[\rho_1^\Psi]$  предлагалось коррелировать с энергией электронной корреляции. Дальнейшее развитие этой темы можно найти в [3]. Близкие по характеру величины, которые будем называть энтропиеподобными инвариантами, вводились в [13,18,19] в связи с анализом степени многоконфигурационности коррелированных электронных состояний молекул. В частности, в [19] был введен логарифмический индекс

$$N_{eff}^\kappa = -\frac{2}{\ln 2} \ln(\text{Tr}_{(1\dots n)} \mathbf{X}(1\dots n)^4), \quad (3)$$

где  $\mathbf{X}(1\dots n)$  - "волновой" оператор, отвечающий заданной бесспиновой синглетной волновой функции  $2n$  электронов [20-22]. Подобно другому логарифмическому индексу

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

рассмотренному в [13] (здесь  $c_0$  - коэффициент при однодетерминантной компоненте  $\Phi$  многоконфигурационной функции  $\Psi$ ), индекс (3) выражает количественно меру сложности электронного состояния на многоэлектронном уровне; детальнее общее понятие сложности и ее связь с энтропией обсуждается в [23, 24]. В то же время и (3), и (4) по своему оценивают эффективное число распаренных электронов (подробнее см. [13]). Отметим, что индексы (2), (3) являются полными инвариантами, т. е, сохраняют свое значение в любом представлении, избранном для  $\Psi$ , тогда как (4) - это неполный инвариант, зависящий от выбора "референтного" (опорного) детерминанта  $\Phi$ , т.е пространства заполненных спин-орбиталей.

Ниже для многоконфигурационной функции общего вида, по-видимому, впервые предлагается собственно многоэлектронный энтропийный индекс, который, в отличие от (3), (4) мы сможем определить в точном соответствии с формулой фон-Неймана. При этом он окажется для  $\Psi$  и полным инвариантом. Фактически речь идет о прямом использовании квадрата  $\mathbf{X}(1\dots n)^2$  волнового оператора  $\mathbf{X}(1\dots n)$  как  $n$ -электронной матрицы плотности  $\Gamma_n^\alpha$  подсистемы электронов со спинами "вверх". В случае синглетных состояний матрице плотности  $\Gamma_n^\beta$  для спинов "вниз" отвечает тот же оператор  $\mathbf{X}(1\dots n)^2$ . При этом естественная нормировка

$$\text{Tr}_{(1\dots n)} \mathbf{X}(1\dots n)^2 = 1 \quad (5)$$

обеспечивает и нормировку  $\Psi$  на 1. Тогда допустимо непосредственное использование определения (1), если в нем отождествить  $\Gamma$  с  $n$ -электронной матрицей плотности

$$\Gamma_n^\alpha = \Gamma_n^\beta = \mathbf{X}(1\dots n)^2 \quad (6)$$

Таким образом, величина

$$S_{[N]}^\Gamma = -\frac{2}{\ln 2} \text{Tr}_{(1\dots n)} [\mathbf{X}(1\dots n)^2 \ln \mathbf{X}(1\dots n)^2] \quad (7)$$

и есть искомый энтропийный инвариант для произвольного многоконфигурационного состояния четноэлектронной системы ( $N = 2n$ ). Коэффициент 2 в (7) учитывает одинаковость вклада спинов "вверх" и спинов "вниз", а знаменатель  $\ln 2$  отвечает обычному измерению шенноновской энтропии в битах.

В случае нечетноэлектронных, т.е. радикальных, состояний волновой оператор оказывается прямоугольным, и вместо (5), (6) нужно использовать более общие выражения [19,20]

$$\text{Tr}_{(1\dots n-s)} \mathbf{X}^T \mathbf{X} = 1, \quad (8)$$

$$\Gamma_{n+s}^\alpha = \mathbf{X} \mathbf{X}^T, \quad \Gamma_{n-s}^\beta = \mathbf{X}^T \mathbf{X}, \quad (9)$$

где  $s$  - спин состояния и  $n = N/2$  - полуцелое число. Тогда

$$S_{[N]}^{\Gamma} = -\frac{1}{\ln 2} \left\{ \text{Tr}_{(1\dots n+s)} [\Gamma_{n+s}^{\alpha} \ln \Gamma_{n+s}^{\alpha}] + \text{Tr}_{(1\dots n-s)} [\Gamma_{n-s}^{\beta} \ln \Gamma_{n-s}^{\beta}] \right\}. \quad (10)$$

С учетом изоспектральности  $\Gamma_{n+s}^{\alpha}$  и  $\Gamma_{n-s}^{\beta}$  представление (10) ведет к общему определению энтропии  $N$ -электронной волновой функции в нашем подходе:

$$S_{[N]}^{\Gamma} = -\frac{2}{\ln 2} \text{Tr}_{(1\dots n-s)} [\mathbf{X}^T \mathbf{X} \ln \mathbf{X}^T \mathbf{X}]. \quad (11)$$

В нем энтропия представляет собой явный алгебраический инвариант волнового оператора.

Теперь сравним два внешне близких выражения  $S[\rho_1^{\Psi}]$  (2) и  $S_{[N]}^{\Gamma}$  (11). Обратим сначала внимание на разные математические "механизмы", обеспечивающие аддитивность этих индексов. Если аддитивность индекса  $S_{[N]}^{\Gamma}$  - следствие мультипликативной сепарабельности волнового оператора  $\mathbf{X}$  [19,21], то аддитивность в  $S[\rho_1^{\Psi}]$  - следствие известной аддитивной сепарабельности одноэлектронной матрицы плотности. Чтобы сравнивать численные значения этих индексов, выразим (2) в битах, сведя задачу к бесспиновому выражению. Модифицированное таким образом выражение для одноэлектронной энтропии обозначим через  $S_{[1]}^{\Gamma}$ , полагая

$$S_{[1]}^{\Gamma} = -\frac{1}{\ln 2} \text{Tr}_{(1)} [\Gamma_1^{\alpha} \ln \Gamma_1^{\alpha} + \Gamma_1^{\beta} \ln \Gamma_1^{\beta}], \quad (12)$$

где  $\Gamma_1^{\alpha}$ ,  $\Gamma_1^{\beta}$  - бесспиновые компоненты матрицы плотности  $\rho_1^{\Psi}$ . Последние непосредственно выводятся из (9):

$$\Gamma_1^{\alpha} = (n+s) \text{Tr}_{(2\dots n+s)} \mathbf{X} \mathbf{X}^T, \quad \Gamma_1^{\beta} = (n-s) \text{Tr}_{(2\dots n-s)} \mathbf{X}^T \mathbf{X}. \quad (13)$$

Это позволяет рассматривать и  $S_{[1]}^{\Gamma}$  как специальный инвариант волнового оператора  $\mathbf{X}$ . На практике вычисление (13), а следовательно, и одноэлектронной энтропии (12) намного проще, чем многоэлектронной энтропии (11), поскольку одноэлектронная матрица плотности относительно легко строится для большинства моделей без явного построения  $\mathbf{X}$ . Но в случае точного конечномерного описания, получаемого методом полного конфигурационного взаимодействия (метод FCI в английской аббревиатуре), формулы (12, 13) являются рабочими соотношениями в численной реализации. Насколько значительны отличия между рассматриваемыми двумя индексами, а также родственным энтропиеподобным индексом  $N_{eff}^{\kappa}$  показывают конкретные расчеты.

В табл. 1 такое сопоставление проведено для некоторых простых молекулярных систем, изученных в рамках схемы FCI с использованием стандартного поповского базиса 6-31G. Для обычных молекул равновесная геометрия (символ  $Re$  в Табл.) бралась экспериментальной (по справочникам Герцберга), а для кластера  $[\text{H}_6]^{\#}$ , моделирующего переходное состояние (седловая точка на поверхности потенциальной энергии) - из работы [25]; данные для молекула  $\text{BeH}_2$  и переходное состояние соответствующей реакции внедрения описаны в [26,19] ( $[\text{BeH}_2]^{\#}$  отвечает точке E в табл.3 из [19]). Кроме того, изучался линейный кластер - цепочка  $\text{H}_6$  симметрии  $D_{\infty h}$  с расстоянием между соседними атомами в исходном кластере  $R_{\text{H-H}}=1$  ангстрем. В таблице добавление (stretched) означает, что длина всех связей была увеличена в 4 раза.

Обращает внимание, что индекс  $N_{eff}^{\kappa}$  всегда явно ниже собственно энтропийных величин  $S_{[1]}^{\Gamma}$  и  $S_{[N]}^{\Gamma}$ . Последние энтропийные индексы очень близки между собой для равновесной геометрии и даже для переходных состояний. В то же время  $N_{eff}^{\kappa}$  и  $S_{[1]}^{\Gamma}$ , хотя и различаются, имеют одну и ту же асимптотику при полной диссоциации системы на атомы.

Пример кластера из 6 атомов водорода обнаруживает важное отличие многоэлектронной энтропии от остальных индексов. Полная диссоциация линейного кластера  $\text{H}_6$  и полный развал переходного комплекса  $[\text{H}_6]^{\#}$  с симметрией  $D_{6h}$  (система  $[\text{H}_6]^{\#}$  (stretched) в таблице) дает, как и должно быть [19, 21]  $N_{eff}^{\kappa}=6$ , т.е. полное число распаренных электронов независимо от исход-

ной геометрии кластера. Характерно, что и одноэлектронная энтропия наделена тем же свойством - в рассматриваемом случае также имеем  $S_{[1]}^{\Gamma}=6$  для диссоциативного предела, что можно понять исходя из тех же соображений, что и в [21]. Но в этой же задаче многоэлектронная энтропия не имеет простого предела типа числа распаренных электронов. Более того, две различные геометрии кластеров ведут к заведомо различным предельным значениям. При этом распаду кластера  $[H_6]^{\#}$  с симметрией  $D_{6h}$  отвечает большее значение индекса  $S_{[N]}^{\Gamma}$ , чем распаду аналогичного линейного кластера. Более сложный асимптотический характер волновой функции в первом случае по сравнению со вторым отражают и спиновые корреляторы, вычисленные по методу [21]. Аналогичная по духу картина имеет место и для молекул, диссоциирующих на атомные фрагменты с высокоспиновыми состояниями (случай  $CH_2$  (3Re) и  $H_2O$  (3Re) в Табл. 1). Таким образом, введенный выше многоэлектронный индекс энтропии, как реагирующий на тонкости межэлектронных корреляций, представляется более содержательным. Его вычисление, однако, и более сложно даже для моделей, где известно, как строить волновой оператор. Поэтому остается задача не только упростить вычислительную схему, но и существенно модифицировать сам индекс таким образом, чтобы в энтропийный анализ вовлекались более простые вариационные операторы или их фундаментальные компоненты. В этом направлении уже видны некоторые возможности, которые дает общий частично-дырочный анализ многоконфигурационных состояний [27].

**Таблица 1.** Сравнение энтропийных индексов (12), (11) и (3) для молекул и малых атомных кластеров, рассчитанных в схеме FCI / 6-31G. Во второй половине таблицы использована схема FCI с замороженной остоной MO 1s-типа.

System	$S_{[1]}^{\Gamma}$	$S_{[N]}^{\Gamma}$	$N_{eff}^{\kappa}$	System <sup>*)</sup>	$S_{[1]}^{\Gamma}$	$S_{[N]}^{\Gamma}$	$N_{eff}^{\kappa}$
BH (1Re)	1.142	1.137	0.479	C ( $^1D$ )	2.849	2.990	2.188
BH (3Re)	2.765	2.758	2.241	O ( $^1D$ )	2.261	2.769	2.092
BeH <sub>2</sub>	0.541	0.534	0.175	FH (1Re)	0.568	0.450	0.163
[BeH <sub>2</sub> ] <sup>#</sup>	2.470	2.532	1.748	FH (3Re)	2.318	2.241	2.011
H <sub>6</sub>	1.201	1.212	0.505	CH <sub>2</sub> (1Re)	1.130	1.095	0.455
H <sub>6</sub> (stretched)	5.997	6.690	5.582	CH <sub>2</sub> (3Re)	4.439	4.901	4.087
[H <sub>6</sub> ] <sup>#</sup>	0.920	0.864	0.301	H <sub>2</sub> O (1Re)	0.741	0.617	0.224
[H <sub>6</sub> ] <sup>#</sup> (stretched)	5.997	7.022	5.941	H <sub>2</sub> O (3Re)	4.284	4.721	4.006

### Литература

1. Бочвар Д. А., Станкевич И.В., Чистяков А.Л. Успехи химии. 1974. Т. 43 № 4. С. 655-682.
2. Collins D.M., Z. Naturforsch. 1993. V.48. Teil A. P. 68.
3. Esquivel R.O., Rodriguez A.L., Sagar R.P. et al. Phys. Rev. A 1996. V. 54. No 1. P. 259-265.
4. Zeische P., Gunnarsson O., John W., Beck H. Phys. Rev. B 1997. V. 55. No 16. P. 10270-10277.
5. Gersdorf P., John W., Perdew J. P., Zeische P. Int. J. Quant. Chem. 1997. V. 61, P. 935-941.
6. Yu M., Dolg M., Fulde P., Stoll H. Int. J. Quant. Chem. 1998. V. 67, P. 157-173.
7. Ho M., Schmider H.L. Weaver D.F. et al. Int. J. Quant. Chem. 2000. V. 77, P. 376-382.
8. Harriman J.E. J. Chem. Phys. 1978. V. 69. No 20. P. 661-669
9. R.F. Nalewajski. Int. J. Mol. Sci.. 2002. V. 3, P. 237-259.
10. Sagar R.P., Ramirez J.C., Esquivel R.O. et al. J. Chem. Phys. 2002. V. 116. No 21. P. 9213-9221.
11. Ivanov V.V., Lyakh D.I., Adamowicz L., Mol. Phys. 2005. V. 103. No 15-16. P. 2131-2139.
12. Chatzisavvas K.Ch., Moustakidis Ch.C., Panos C.P. J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 1744111-1 - 1744111-10.
13. Лузанов А.В, Вестник ХГУ. Химия. 2004. №. 626. № 11 (34). С. 195-220.
14. Фон Нейман И.. Математические основы квантовой механики. Москва: Наука, 1964. 368 с.
15. Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. Москва: Наука, 1975. 272 с.

16. Garrod C. in Reports on the Density Matrix Seminar. Queen's University. Kingston. Ontario. 1968. P.63.
17. Мохаммад. С. Инвариантный анализ электронных состояний молекул. - Автореферат дисс, на соиск. уч. ст. канд. хим. наук.// Харьковский гос. университет, Харьков, 1991. 16с.
18. Grobe R., Rzazewski K., Eberly J.H. J. Phys. B: At Mol Phys. 1994. V. 27. P. L503-L508.
19. Luzanov A.V., Zhikol O.A. I. J. Quant. Chem. 2005. V. 104. P. 167-180.
20. Лузанов А.В. Ковариантные методы и электронные модели молекул. Харьков: Фолио, 1998. 256 с.
21. Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф., Сулейман М. Теорет. и эксперим. химия. 1990. Т. 26. №5. С. 513-525.
22. Luzanov A.V., Wulfov A.L., Krouglov V.O. Chem. Phys. Lett. 1992. V. 197. P. 614-619.
23. Crutchfield J. P., Young K. Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. P. 105-108.
24. C. Adami, BioEssays. 2002.V. 24. P 1085-1094.
25. H. Jiao, P. v. R. Schleyer, and M. N. Glukhovtsev, J. Phys. Chem. 1996.V. 100. P. 12299 12304.
26. Mahapatra U.S., Datta B., Mukherjee D. J. Chem. Phys. 1999. V. 110.No 13. P. 6171-6188
27. Luzanov A.V., Prezhdo O.V. J. Chem. Phys. 2006. V. 124. P. 224109-1 - 224109-16; *ibid.* 2006. V. 125. P. 154106-1 - 154106-14

*Поступила в редакцию 15 мая 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. V. Luzanov. On the Entropy Invariants for Many-Electron Wavefunctions.

A new entropy measure is proposed for characterizing multiconfigurational wavefunctions. The method is based on using directly the full density matrices for the spin-up and spin-down electron subsystems. Some *ab initio* illustrations are given for small molecular systems and a comparison is made of the results given by the many-electron entropy measures proposed and the conventional one-electron entropy. It is shown that the many-electron entropy reflects the electronic shell complexity at a deeper level of description.