

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 Γ 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 Γ выступает любой неотрицательно определенный оператор (не обязательно нормированный на 1, что обычно требуют от Γ).

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 ρ_1^Ψ - одночастичная матрица плотности состояния N -электронного состояния Ψ ; 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 ρ_2^Ψ (это также допускалось в [17]) строго говоря не является корректным из-за невыполнимости для ρ_2^Ψ 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 Φ многоконфигурационной функции Ψ), 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 Ψ , тогда как (4) - это неполный инвариант, зависящий от выбора "референтного" (опорного) детерминанта Φ , 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 Ψ 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 Γ_n^α подсистемы электронов со спинами "вверх". В случае синглетных состояний матрице плотности Γ_n^β 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 Ψ на 1. Тогда допустимо непосредственное использование определения (1), если в нем отождествить Γ 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 Γ_{n+s}^{α} и Γ_{n-s}^{β} 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 Γ_1^{α} , Γ_1^{β} - бесспиновые компоненты матрицы плотности ρ_1^{Ψ} . 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}^{κ} 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 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 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}^{κ} 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}^{κ} 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 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 МО 1s-типа.

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