

УДК 539.192

## ОБ ОДНОЙ ПРОЦЕДУРЕ СПИНОВОЙ АДАПТАЦИИ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

© 2008 В. В.Иванов<sup>1</sup>

В статье описана процедура нахождения адаптированных по спину уравнений теории связанных кластеров. Процедура основана на первоначальном построении диаграмм и, затем, трансформации их в уравнения, основанные на генераторах унитарной группы.

Диаграммная техника является, по видимому, одним из самых эффективных и компактных способов представления уравнений теории связанных кластеров (Coupled Cluster, CC) [1]. Основным элементом диаграмм является так называемая “фермионная линия” которая представляет собой графический эквивалент спин-орбитали. Таким образом, конкретная диаграмма, вообще говоря, не соответствует какому либо определенному спину, поскольку последнее предполагает уравнения оперирующие суперпозициями электронных конфигураций. Последовательная реализация такого подхода означает практический переход к уравнениям, которые зависят от орбитальных индексов. В настоящей работе мы опишем процедуру построения адаптированных по спину уравнений, опираясь на первоначальное диаграммное представление.

Первые формулировки адаптированной по спину теории CC были сделаны в работах Палдуса [2]. Его подход начинается с общего выражения для правильных по спину двукратно возбужденных конфигураций, соответствующих синглетному состоянию ( $S = 0$ ). Им была рассмотрена конфигурация двух частиц (particle-particle, pp) и двух дырок (hole-hole, hh). Сначала описывалось спаривание спинов pp и hh. При этом вводилось промежуточное квантовое число ( $s_c$ ). Явный расчет коэффициентов связывания приводит к двум ортогональным, дважды возбужденным, адаптированным по спину конфигурациям синглетного состояния. Каждая из этих конфигураций соответствует своей схеме спаривания с синглетным  $s_c = 0$  и триплетным  $s_c = 1$  промежуточным квантовым числом:

$$\left| \begin{matrix} ab \\ ij \end{matrix} (0) \right\rangle = \frac{1}{2} \left( \left| \begin{matrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\alpha j_\beta \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\beta j_\alpha \end{matrix} \right\rangle - \left| \begin{matrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\alpha j_\beta \end{matrix} \right\rangle - \left| \begin{matrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\beta j_\alpha \end{matrix} \right\rangle \right), \quad (1)$$

$$\left| \begin{matrix} ab \\ ij \end{matrix} (1) \right\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} \left( 2 \left| \begin{matrix} a_\alpha b_\alpha \\ i_\alpha j_\alpha \end{matrix} \right\rangle + 2 \left| \begin{matrix} a_\beta b_\beta \\ i_\beta j_\beta \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\alpha j_\beta \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\beta j_\alpha \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} a_\beta b_\alpha \\ i_\alpha j_\beta \end{matrix} \right\rangle + \left| \begin{matrix} a_\alpha b_\beta \\ i_\beta j_\alpha \end{matrix} \right\rangle \right). \quad (2)$$

В этих выражениях (и дальше по тексту) индексы  $i$  и  $j$  соответствуют занятым орбитальям в хартри-фоковском состоянии, а индексы  $a$  и  $b$  – вакантным. Существенная особенность метода Палдуса – использование диаграмм Голдстоуна-Гугенгольца в спин-орбитальном представлении и, затем, их трансформация в явные адаптированные по спину формы путем прямого интегрирования уравнений по спиновым переменным. Чтобы проводить манипуляции с зависимыми от спина диаграммами, Палдус использовал графическую технику спиновой алгебры Юциса [3]. Две дважды возбужденные, взаимно ортогональные конфигурации, которые возникают при спиновой адаптации, ведут к появлению двух различных амплитудных матриц теории CC:  $t(0)$  и  $t(1)$ . Первая из них является симметричной относительно перестановки орбитальных индексов:

$$t_{ij}^{ab}(0) = t_{ij}^{ba}(0) = t_{ji}^{ab}(0) = t_{ji}^{ba}(0), \quad (3)$$

а вторая – антисимметричной:

$$t_{ij}^{ab}(1) = -t_{ij}^{ba}(1) = -t_{ji}^{ab}(1) = t_{ji}^{ba}(1). \quad (4)$$

Как обычно, в теории связанных кластеров, начальное приближение для CC расчета может быть получено из соответствующим образом сформулированной теории возмущений. Так, эле-

<sup>1</sup> E-mail: [vivanov@univer.kharkov.ua](mailto:vivanov@univer.kharkov.ua)

ментарные вычисления с (1) и (2) дают следующие выражения для амплитудных матриц начального приближения (теория возмущений второго порядка):

$$t_{ij}^{ab}(0) = -\frac{[ai | bj] + [aj | bi]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (5)$$

и

$$t_{ij}^{ab}(1) = \sqrt{3} \frac{[ai | bj] - [aj | bi]}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_b$ ,  $\varepsilon_i$ ,  $\varepsilon_j$  – хартри-фоковские энергии молекулярных орбиталей, а интегралы  $[ai | bj] = \langle ab | ij \rangle$  зависят от орбитальных индексов. Введение двух амплитудных матриц приводит к сдвоенной системе уравнений метода CC с учетом двукратных возбуждений – CCD. Процедура спиновой адаптации естественным образом распространяется также на метод точно учитывающий однократные и двукратные возбуждения (CC singles and doubles, CCSD) [4], мультиреференсные подходы CC [5], и теории линейного отклика CC [6].

Пожалуй, наиболее элегантный подход к нахождению адаптированных по спину CC уравнений дается в рамках метода унитарных групп (unitary group approach, UGA). Общая формулировка представления унитарных групп для метода конфигурационного взаимодействия была найдена Палдусом [7]. CC UGA для состояний с замкнутой электронной оболочкой (в настоящей работе мы будем рассматривать синглетное состояние) использует кластерный *анзац* в стандартной форме:

$$|\Psi_{CC}\rangle = \exp(T)|0\rangle. \quad (7)$$

Спин-орбитальное представление для оператора  $T$ , в методе CCSD имеет вид:

$$T = T_1 + T_2 = \sum_{i,a} t_i^a a_a^+ a_i + \sum_{\substack{i>j \\ a>b}} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_i a_b^+ a_j. \quad (8)$$

В (8) операторы вида  $a_a^+$  и  $a_i$  – операторы вторичного квантования для соответствующих спин-орбитальных состояний  $(a,i)$ , а  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$  – кластерные амплитуды. При этом  $|0\rangle$  – референсное хартри-фоковское состояние. В терминах UGA, выражения для кластерных операторов  $T_1$  и  $T_2$  можно записать в виде<sup>2</sup>:

$$T_1 = \sum_{i,a} t_i^a E_{ai}, \quad (9)$$

$$T_2 = \sum_{(i,a)>(j,b)} t_{ij}^{ab} E_{ai} E_{bj}. \quad (10)$$

В этом случае  $E_{ai}$  и  $E_{bj}$  – генераторы унитарной группы, имеющие соответствующее представление в терминах вторичного квантования. Например для  $E_{ai}$ :

$$E_{ai} = a_{a\alpha}^+ a_{i\alpha} + a_{a\beta}^+ a_{i\beta}. \quad (11)$$

В выражении (11) операторы вторичного квантования “порождают” и “уничтожают” электроны в соответствующем спиновом ( $\alpha$  и  $\beta$ ) состоянии для орбиталей  $a$  и  $i$ .

Отметим несколько важных свойств UGA генераторов. Важнейшим из них является коммутационное соотношение (см. например [8])

$$[E_{rs}, E_{tu}] = \delta_{st} E_{ru} - \delta_{ru} E_{ts}. \quad (12)$$

Здесь индексы  $r$ ,  $s$ ,  $t$ ,  $u$  соответствуют и занятым и вакантным орбиталам. Соотношение

$$E_{ii}|0\rangle = 2|0\rangle, \quad (13)$$

соответствует числу заполнения  $i$ -той занятой орбитали. Элементарно доказываются также соотношения:

<sup>2</sup> Следует отметить, что это не единственный способ представления операторов  $T$  в форме UGA. Ряд вариантов для различных спиновых состояний представлен в работах Палдуса.

$$E_{ij}|0\rangle = 0, \quad i \neq j \quad (14)$$

и

$$E_{ab}|0\rangle = 0. \quad (15)$$

Подчеркнем, что операторы  $E_{ai}$  и  $E_{bj}$  действуют на бесспиновое референсное состояние  $|0\rangle$ , которое зависит только от пространственных функций и соответствующих чисел заполнения, которые равны 2 для занятых орбиталей  $i, j, k, l, \dots$  и 0 для вакантных  $a, b, c, d, \dots$

Волновая функция с определенной спиновой мультиплетностью должна быть собственной функцией операторов  $S^2$  и  $S_z$ . Поскольку предполагается, что референсный детерминант соответствует заданному спину, спиновые свойства точной волновой функции (7) должны определяться кластерными операторами. Чтобы сгенерировать чистое по спину состояние, кластерные операторы  $T_1$  и  $T_2$  должны коммутировать с  $S^2$  и  $S_z$ :

$$[S^2, T_i] = [S_z, T_i] = 0, \quad i = 1, 2. \quad (16)$$

Форма операторов (9) и (10) гарантирует соотношения (16), поскольку элементарные генераторы  $E_{ai}$  коммутируют с  $S_z$  и операторами повышения  $S_+$  и понижения  $S_-$  спина:

$$[S_-, E_{ai}] = [S_+, E_{ai}] = 0. \quad (17)$$

UGA форма кластерного оператора (10) ведет также к соответствующим симметричным свойствам матрицы амплитуд:

$$t_{ij}^{ab} = t_{ji}^{ba} \neq t_{ji}^{ab}. \quad (18)$$

Явные выражения для энергии и амплитуд можно получить проектированием уравнения Шредингера на референсное состояние

$$\langle 0 | H - E_{CCSD} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0, \quad (19)$$

и электронно-возбужденные конфигурации соответственно. Такие адаптированные по спину конфигурации в методе CCSD порождаются действием элементарных генераторов на  $\langle 0 |$ :  $\langle 0 E_{ia} |$  и  $\langle 0 E_{ia} E_{jb} |$ . Тогда CCSD уравнения для амплитуд в самом общем виде принимают форму:

$$\langle 0 E_{ia} | H - E_{CCSD} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0, \quad (20)$$

$$\langle 0 E_{ia} E_{jb} | H - E_{CCSD} | \exp(T_1 + T_2) | 0 \rangle = 0. \quad (21)$$

В трех последних уравнениях используется стандартное UGA выражение для гамильтониана [8]:

$$H = \sum_{r,s} h_{rs} E_{rs} + \frac{1}{2} \sum_{r,s,t,u} [rs | tu] (E_{rs} E_{tu} - \delta_{st} E_{ru}), \quad (22)$$

где  $h_{rs}$  и  $[rs | tu]$  – одноэлектронные и двухэлектронные интегралы соответственно. Нахождение детальных выражений для (19), (20) и (21) ведет к адаптированным по спину CC уравнениям для состояний с замкнутой оболочкой. Общий метод манипуляции произведениями генераторов следует из коммутационного соотношения (12). Кроме того, Матсеном [9], в рамках подхода “бесспиновая квантовая химия”, была разработана специфическая диаграммная техника. Произведение генераторов, которое не включает генераторы типа “частица-частица” и/или “дырка-дырка”, классифицируются как элементарные и вычисляются с помощью диаграмм. Если же строка генераторов содержит подобные элементы, то для их удаления используется коммутационное соотношение (12). В диаграммном методе Матсена каждый генератор представлен вертексом (вершиной) с входящей и исходящей линиями. Например, оператор  $E_{rs}$  изображается в виде:



Величины матричных элементов в методе унитарных групп определяются как произведение:

$$\langle 0 | E_{rs} E_{tu} \dots E_{vh} | 0 \rangle = (-1)^{N_i + N_h} 2^{N_i}, \quad (23)$$

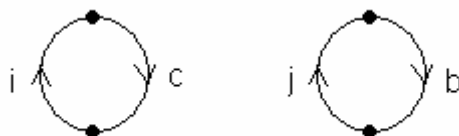
где  $N_i$  и  $N_h$  – числа циклов и дырочных линий на диаграмме. Отметим, что необходимым условием неравенства нулю строки генераторов (23) является цикличность соответствующей диаграммы. В качестве примера рассмотрим величину матричного элемента следующей строки:

$$\langle 0 | E_{ia} E_{jb} E_{ac} E_{kj} E_{ci} E_{bk} | 0 \rangle. \quad (24)$$

Операторы типа “дырка-дырка” и “частица-частица” в этой строке ( $E_{kj}$  и  $E_{ac}$ ) можно удалить посредством (12), что приводит к выражению

$$-\langle 0 | E_{ic} E_{jb} E_{ci} E_{bj} | 0 \rangle. \quad (25)$$

Соответствующее диаграммное представление строки (25) имеет вид:



Согласно (23) этой диаграмме соответствует выражение:

$$-(-1)^{2+2} 2^2 = -4. \quad (26)$$

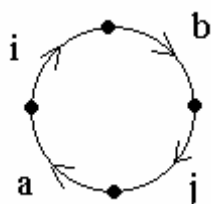
Необходимо подчеркнуть, что различные синглетные, дважды возбужденные конфигурации, которые порождаются  $T_2$ , вообще говоря, не являются взаимно ортогональными. Очевидно, что действие произведений типа  $E_{ai} E_{bj}$  на  $|0\rangle$  приводит к конфигурации:

$$E_{ai} E_{bj} |0\rangle = \begin{vmatrix} a_\alpha & b_\alpha \\ i_\alpha & j_\alpha \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_\beta & b_\beta \\ i_\beta & j_\beta \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_\alpha & b_\beta \\ i_\alpha & j_\beta \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_\beta & b_\alpha \\ i_\beta & j_\alpha \end{vmatrix}. \quad (27)$$

Эта функция является линейной комбинацией двух взаимно ортогональных функций – (1) и (2):

$$E_{ai} E_{bj} |0\rangle = \sqrt{3} \begin{vmatrix} ab \\ ij \end{vmatrix} (1) - \begin{vmatrix} ab \\ ij \end{vmatrix} (0). \quad (28)$$

Перестановка индексов занятых или вакантных орбиталей (27) ведет к новой конфигурации, которая не тождественна, но и не ортогональна исходной. Так, для пары конфигураций  $E_{bj} E_{ai} |0\rangle$  и  $E_{bi} E_{aj} |0\rangle$  можно вычислить произведение:



$$\langle 0 | E_{ib} E_{ja} E_{bj} E_{ai} | 0 \rangle = (-1)^{1+2} 2^1 = -2. \quad (29)$$

Набор конфигураций более высокой ( $>2$ ) кратности оказываются линейно-зависимым и переполненным. В принципе проблема нахождения детальных UGA CC выражений может быть разрешена несколькими путями.

1. Можно использовать генераторный базис строя вычислительные уравнения с учетом неортогональности различных конфигураций. При этом кластерные амплитуды  $t_{ij}^{ab}$  и  $t_{ij}^{ba}$  представляют различные электронные конфигурации и обязаны давать соответствующие (различные) вклады. Недостатком такого подхода является возможное нарушение сходимости итерационного процесса, поскольку формально разные (но не ортогональные) конфигурации могут давать близкие по величине вклады в соответствующие амплитуды.

2. Согласно Ежерскому и Палдусу [10] операторы унитарной группы предоставляют натуральный базис для общей теории СС. Операторы двукратных возбуждений (для синглетных состояний) формируют два оператора, которые могут быть получены посредством симметризации и антисимметризации произведения генераторов, соответствующих однократным возбуждениям:

$${}^+ E_{ij}^{ab} = \frac{1}{2} (E_{ia} E_{jb} + E_{ja} E_{ib}), \quad (30)$$

и

$${}^- E_{ij}^{ab} = \frac{1}{2} (E_{ia} E_{jb} - E_{ja} E_{ib}). \quad (31)$$

Проекция уравнения Шредингера на  $\langle 0 | {}^+ E_{ij}^{ab}$  и  $\langle 0 | {}^- E_{ij}^{ab}$  дает два СС уравнения подобные тем, которые возникают при проектировании на суперпозиции (1) и (2). В случае явного включения трехэлектронных (и выше) возбуждений произведение генераторов  $E_{ia} E_{jb} E_{kc} \dots$  можно должным образом симметризовать с использованием оператора Вигнера.

3. Можно сконструировать *биортогональный* базис для проектирования, но кластерные операторы строить по типу (9), (10). Для набора  $n$ -кратно возбужденных конфигураций, полученных с использованием унитарных генераторов  $|\varphi_\mu(n)\rangle$ , можно сформировать набор комплементарных функций,  $|\tilde{\varphi}_\nu(n)\rangle$ , удовлетворяющих условию биортонормальности  $\langle \varphi_\mu(n) | \tilde{\varphi}_\nu(n) \rangle = \delta_{\mu\nu}$ . Для дважды возбужденных конфигураций  $(E_{ai} E_{bj} | 0\rangle$  и  $E_{bi} E_{aj} | 0\rangle)$  нетрудно доказать, что функция  $\frac{1}{6} \langle 0 | (2E_{ia} E_{jb} + E_{ja} E_{ib}) |$  удовлетворяет искомому условию. Обобщая это утверждение проекционный базис для любого набора конфигураций  $s_1, s_2, \dots, s_k, \dots, s_M$  можно построить исходя из условия

$$\begin{cases} a_1 \langle s_1 | s_1 \rangle + a_2 \langle s_1 | s_2 \rangle + \dots + a_M \langle s_1 | s_M \rangle = 0 \\ \dots \dots \dots \\ a_1 \langle s_k | s_1 \rangle + a_2 \langle s_k | s_2 \rangle + \dots + a_M \langle s_k | s_M \rangle = 1 \\ \dots \dots \dots \\ a_1 \langle s_M | s_1 \rangle + a_2 \langle s_M | s_2 \rangle + \dots + a_M \langle s_M | s_M \rangle = 0 \end{cases} \quad (32)$$

При этом полученная суперпозиция  $|\tilde{\varphi}\rangle = a_1 |s_1\rangle + a_2 |s_2\rangle + \dots + a_M |s_M\rangle$  будет ортогональна по отношению ко всем функциям  $|s_1\rangle, |s_2\rangle, \dots, |s_M\rangle$ , кроме одной  $|s_k\rangle$ :  $\langle \tilde{\varphi} | s_k \rangle = 1$ . Если конфигурация  $s_i$  описывается как произведение более чем двух генераторов (такая задача возникает, например, при нахождении уравнений для амплитуд трехкратных возбуждений метода CCSDT) матрица системы (32) оказывается вырожденной. В этом случае подходящая линейная комбинация произведений генераторов может быть найдена как *псевдорешение* системы уравнений (32).

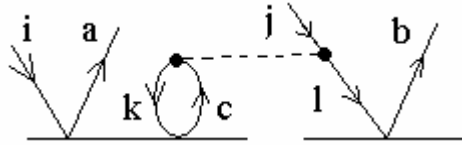
Вышеописанные проекционные схемы соответствуют одному и тому же решению. Однако третий подход представляется наиболее компактным и универсальным. В целом, указанный базис проектирования, дает достаточно гибкий метод спиновой адаптации СС теории, в особенности обычных (монореференсных) теорий для основного состояний. На практике UGA процедура спиновой адаптации может быть проведена путем формальных вычислений (19), (20) и (21). Такой подход, однако, игнорирует достоинства диаграммного представления уравнений. В нашей работе мы исходим из диаграммного метода как наиболее компактного способа представления индивидуальных вкладов в энергию и кластерные амплитуды. Таким образом,

задача перехода к UGA уравнениям – задача трансформации соответствующих диаграмм. Последующие действия направлены на должную симметризацию полученных выражений.

Рассмотрим подробнее нашу процедуру спиновой адаптации уравнений для синглетного состояния. Последовательные шаги можно описать следующим образом.

1. Изобразить СС диаграмму, представляющую вклад в уравнение для амплитуд в спин-орбитальной форме. При этом можно использовать известную диаграммную технику, описанную Бартлеттом в ряде работ.
2. Используя диаграмму, получить явное алгебраическое выражение в терминах СС-амплитуд и одно- и двухэлектронных интегралов, которые индексированы спин-орбитальными метками.
3. Переопределить все спин-орбитальные индексы как бесспиновые орбитальные индексы. В терминах орбитальных индексов открытые линии соответствуют конфигурациям, которые используются в процедуре проектирования (внешние индексы).
4. Найти строку произведений генераторов (с учетом UGA представления гамильтониана (22)) и тем самым определить соответствующий коэффициент связывания. Для вычисления коэффициента связывания можно использовать диаграммную технику Матсена, кратко описанную выше.
5. Вследствие особенных свойств симметрии амплитудных матриц (18) некоторые транспозиции внешних индексов могут приводить к дополнительным вкладам, которые также соответствуют данной диаграмме.

Проиллюстрируем действие нашей процедуры. В качестве примера рассмотрим диаграмму, которая появляется как результат проектирования уравнения Шредингера на дважды возбужденную конфигурацию  $\langle \begin{smallmatrix} ab \\ ij \end{smallmatrix} | \text{HT}_2 \text{T}_1 | 0 \rangle$ :



Эта диаграмма включает амплитуды однократно- и двукратно возбужденных конфигураций. Соответствующее алгебраическое выражение имеет вид:

$$- P_A(i/j | a/b) \sum_{c,k,l} (kc || lj) t_{ik}^{ac} t_l^b. \quad (33)$$

Здесь оператор  $P_A(i/j | a/b)$  – антисимметричная транспозиция индексов:

$$P_A(i/j | a/b) = 1 + (-1)^P (a \leftrightarrow b | i \leftrightarrow j). \quad (34)$$

Он соответствует независимой перестановке орбитальных пар  $(a,b)$  и  $(i,j)$ . Знак  $(-1)^P$  определяется четностью транспозиции.

$$(kc || lj) = (kc | lj) - (kj | lc) \quad (35)$$

– антисимметричный двухэлектронный интеграл (спин-орбитальное представление).

Произведение кластерных амплитуд  $t_{ik}^{ac} t_l^b$  и проектирование на  $\frac{1}{2} \langle 0 | E_{ia} E_{jb}$  ведет к следующей строке генераторов (нормировочный множитель  $1/2$  использован для удобства вычислений):

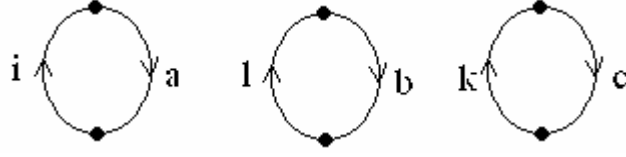
$$\frac{1}{2} \langle 0 | E_{ia} E_{jb} E_{kc} E_{lj} E_{ai} E_{ck} E_{bl} | 0 \rangle. \quad (36)$$

В этом выражении произведение  $E_{kc} E_{lj}$  возникает из UGA-представления гамильтониана (22).

Используя коммутационное соотношение (12), hh-оператор  $E_{ij}$  удаляем из выражения (36):

$$- \frac{1}{2} \langle 0 | E_{ia} E_{lb} E_{kc} E_{ai} E_{ck} E_{bl} | 0 \rangle. \quad (37)$$

Матричный элемент (37) не содержит операторов типа hh или pp и строка генераторов может быть представлена диаграмматически следующим образом:



Прямая оценка алгебраического выражения для диаграмм согласно (23) дает следующий результат:

$$-\frac{1}{2}(-1)^{(3+3)} 2^3 = -4. \quad (38)$$

Таким образом, один из вкладов, связанных с диаграммой, равен  $-4[kc | lj]$ . Здесь интеграл, записанный в квадратных скобках, зависит уже от орбитальных индексов. Иное возможное распределение индексов  $k, c, l, j$  дает обменный вклад

$$\frac{1}{2} \langle 0 | E_{ia} E_{jb} E_{kj} E_{lc} E_{ai} E_{ck} E_{bl} | 0 \rangle, \quad (39)$$

который после удаления  $E_{kj}$  имеет вид:

$$-\frac{1}{2} \langle 0 | E_{ia} E_{kb} E_{lc} E_{ai} E_{ck} E_{bl} | 0 \rangle = -\frac{1}{2}(-1)^{3+2} 2^2 = +2. \quad (40)$$

Следовательно, обменная часть имеет вид:  $+2[kj | lc]$ . Суммируя вклады и принимая во внимание симметрию амплитудной матрицы (18), можно записать следующее выражение

$$-2P(i/j | a/b) \sum_{k,l,c} (2[kc | lj] - [kj | lc]) t_{ik}^{ac} t_l^b, \quad (41)$$

где  $P$  – оператор симметричной транспозиции орбитальных индексов:

$$P(i/j | a/b) = 1 + (a \leftrightarrow b | i \leftrightarrow j). \quad (42)$$

Когда оператор  $P(i/j | a/b)$  действует на произвольное произведение интегралов и амплитуд  $X_{ij}^{ab}$ , осуществляется два способа расстановки индексов:

$$P(i/j | a/b) X_{ij}^{ab} = X_{ij}^{ab} + X_{ji}^{ba}. \quad (43)$$

Вследствие общих свойств матрицы  $t$  и неортогональности генераторного базисного набора  $\langle 0 | E_{ia} E_{jb}$  обмен частичных (или дырочных) амплитудных индексов порождает дополнительные вклады. Например, в нашем случае  $t_{ik}^{ac} \neq t_{ki}^{ac}$ . Такие дополнительные компоненты также должны быть учтены. А именно, в результате транспозиций возникают следующие комбинации вкладов:

$$t_{ki}^{ac} t_l^b, \quad t_{ik}^{bc} t_l^a, \quad t_{il}^{cb} t_k^a. \quad (44)$$

Вычисление произведения генераторов всех перечисленных компонент дает полное адаптированное по спину выражение, соответствующее указанной диаграмме:

$$+ P(i/j | a/b) \sum_{k,l,c} (2[kc | lj] - [kj | lc]) \left( -2t_{ik}^{ac} t_l^b + t_{ki}^{ac} t_l^b + t_{ik}^{bc} t_l^a + t_{il}^{cb} t_k^a \right). \quad (45)$$

Таким образом, особенностью описанной методики спиновой адаптации является опора на первоначальное диаграммное представление и использование биортогональной проекционной схемы UGA. Это позволяет сохранить наиболее компактное представление для амплитудных уравнений и дает возможность избежать множества дополнительных преобразований (включая оптимизацию полученных алгебраических выражений и процедуры извлечения несвязанных диаграмм). Необходимо лишь должным образом трансформировать каждую диаграмму в алгебраическое выражение, зависящее от орбитальных индексов. Теоретически данная схема может быть использована для получения уравнений метода, точно учитывающего возбуждения *любой* заданной кратности. Описанная схема использовалась нами ранее при разработке неэмпирических СС методов расчета возбужденных состояний [11], и при полуэмпирических расче-

тах дипольных поляризуемостей [12]. Её достоинством также является возможность создания специализированной компьютерной программы для вывода рабочих уравнений.

#### Литература

1. Cizek J. // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P. 4256-4266.
2. Paldus J. // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 67. – P. 303-318; Paldus J. Adams B. G., Čížek J. // Int. J. Quant. Chem. – 1977. – V. 11. – P. 813-848.
3. Юцис А. П., Бандзайтис А. А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс: Минтис, 1965. – 464 с.
4. Piecuch P., Paldus J. // Int. J. Quant Chem. – 1989. – V. 36. – P. 429-453.
5. Piecuch P., Paldus J. // Theor. Chim. Acta. – 1992. – V. 83. – P. 69-103.
6. Kondo A. E., Piecuch P., Paldus J. // J. Chem. Phys. – 1995. – V. 102. – P. 6511-6524.
7. Paldus J. // J. Chem. Phys. – 1974. – V. 61. – P. 5321 - 5330.
8. Paldus J. Unitary Group and many-Electron problem, in Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives. Ed. By H. Eyring, D. Henderson, Academic press, NY, 1976. P. 131-290.
9. Matsen F. A. // Int. J. Quant Chem. – 1987. – V. 32. – P. 87-104.; Matsen F. A. // Adv. in Quant. Chem. – 1978. – V. II. – P. 223-250.
10. Jeziorski B., Paldus J., Jankowski P. // J. Quant Chem. – 1995. – V. 56. – P. 129-155.
11. Adamowicz L., Malrieu J.-P., Ivanov V. V. // Int. J. Mol. Sci. – 2002. – V. 3. – P. 522-549.
12. Иванов В. В., Слега Л. А., Клименко Т. А. // Вісн. Харк. Ун-ту. – 2007. – №770. Хімія. Вип. 15(38), – С. 195-200.

*Поступила в редакцию 1 июня 2008*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). V. V. Ivanov. About procedure of the spin adaptation of the coupled cluster equations.

The procedure of spin adaptation of the coupled cluster equations has been described in the paper. The procedure is based on initial diagrammatic representation with the following transformation into the unitary group equations.