УДК 539.192 (043.3)

Метод координатной функции Фока, производящая функция, интегральные соотношения

Климко Г.Т.
Донецкий национальный технический университет
gtklimko@mail.ru

Abstract

Klimko G. "The Fock coordinate wave function method, the generate function, the integral relations" *The Fock coordinate wave function method and the generate function method* [1, 2]*, which connected with first one, are applied to the model of Schrödinger non relativistic quantum mechanics. The connection of all reduced density matrix space components of arbitrary order p (RDM-p) with the RDM-p for Fock spatial functions are established by the generate function method. Their cyclic symmetry condition is applied to get the total integral relations between such RDM-p of different orders for any locations of the Fock spatial function variables, which are integrated. The universal generate function method allows us to extract from it the additional restrictions on spatial components of the RDM* [3 - 5]*. It also allows us to reproduce the select rules for the spin perturbation matrix elements between the pure spin states. Some physical consequences of these rules are discussed.*

Keywords: Schrödinger function, density matrix, integral relations.

Введение

Нетривиальные интегральные соотношения открыты в работе [3], как необходимые и достаточные условия представимости пространственных компонент РМП-2 матрицами плотности координатных функций Фока. Они и обобщения их позволяют получать спиновые и зарядовые плотности из зарядовых плотностей большей частичности [3 – 7], включая полное конфигурационное взаимодействие [8]. Отделение спина в РМП-2 с определением её «главных» бесспиновых компонент опирались в фундаментальной работе [3] на технику Н. Н. Боголюбова для получения операторных рекуррентных коммутационных соотношений. Их применения аналогичны теореме Вигнера – Эккарта. В [3] проблема *N*-представимости РМП-2 чистым спиновым состоянием сведена к её реализации функцией Фока. Интересно, что в [4, 5] вычислением матричных элементов определённых перестановок зарядовые и спиновые распределения РМП-2 выражены через отдельные строки и столбцы матриц Матсена и Пошусты.

Гарриман в [9] отметил нетривиальность получения спиновой плотности из двух частичной зарядовой плотности. Но ранее это было сделано в [3] и применено в [4]. Такими соотношениями [3, 5, 6] исключаются спиновые переменные из теории, и операторы спиновых распределений в рамках "квантовой механики без спина" в [7] строятся из бесспиновых генераторов унитарной группы. Усреднение по функциям Фока представлений ортогональной группы даёт обоснование ОХФ теория Рутана [10] и явные выражения [11 – 14] для коэффициентов векторной связи её состояний. Такие и другие инварианты [12 – 15], учитывающие симметрию задачи, применены в [14, 16] для исследования структуры спектров открытой оболочки, включая случайное вырождение атомных термов.

Универсальный метод изучения структуры РМП-*p* чистых спиновых состояний даёт производящая функция Фока [1, 2]. Этим методом здесь установлена связь всех пространственных компонент РМП-*p* с матрицами плотности соответствующих функций Фока без интегрирования по координатам частиц, связанным с разными «спиновыми множителями». В [3] интегрирование проводилось для РМП-2.

В общем виде такие интегралы изучаются здесь с другой целью. Они являются источником нетривиальных интегральных соотношений между спиновыми и зарядовыми плотностями РМП-*p* разной частичности. Интеграл такого типа для РМП-2 связан в [3] с необходимым условием определённого значения спина состояния.

Начнём с изложения метода Фока [1].

Производящая функция Фока

В.А. Фок в [1, 2] записал волновую функцию Ψ_{sM} со спином s и его проекцией M

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\Psi_{s,M} &= M\cdot\Psi_{s,M}\ , \\ \hat{S}_\pm\Psi_{s,M} &= \sqrt{s(s+1)-M(M\pm1)}\cdot\Psi_{s,M\pm1}\ , \\ \hat{S}^2\Psi_{s,M} &= s(s+1)\cdot\Psi_{s,M}\ , \end{aligned} \qquad (1)$$

в виде, содержащем явное отделение функции пространственных координат Φ_s или функции $\Phi_{i_{n+s+1},\dots,i_N}(1,2,\dots,N)$ со знаковым множителем. Последняя удобная в применениях метода Фока.

$$\Psi_{sS}(r,\alpha,\beta)=\binom{N}{n+s}^{\frac{1}{2}}\hat{A}_N\left\{[\alpha\cdots\alpha]_{n+s}\cdot[\beta\cdots\beta]_{n-s}\times\right.$$
$$\left.\times\Phi(1,2,...,n+s|n+s+1,...,N)\right\}=$$
$$=\binom{N}{n+s}^{-\frac{1}{2}}\sum_{\{i_{n+s+1},...i_N\}}\Phi_{i_{n+s+1},...i_N}(1,2,...,N)\times$$
$$\times\alpha(i_1)\cdots\alpha(i_{n+s})\cdot\beta(i_{n+s+1})\cdots\beta(i_N). \tag{2}$$

Здесь, как и в [3 – 8, 11 – 15], координаты частиц обозначены их номерами, $\hat{A}_N^2=\hat{A}_N$ – антисимметризатор, спиновые функции α и β ортонормированные и $\langle\Phi_s|\Phi_s\rangle=\langle\Psi_{sM}|\Psi_{sM}\rangle=1$. Тождества (1) гарантируют три условия Фока для Φ_s [1]. Это её *антисимметрия* $\Phi_s=\Phi(1, 2, ..., n+s|n+s+1,..., N)=\hat{A}_{n+s}\Phi_s=\hat{A}_{n-s}\Phi_s$ в каждом наборе переменных, разделенных чертой, и условие *циклической симметрии*, запрещающее антисимметризацию Φ_s по $n+s+1$ - ой частицам, $\hat{A}_{n+s+1}\Phi_s=0$. Черту в функции Фока Φ_s вправо сдвигать нельзя. Её "смещение" влево даёт координатные функции $\Phi_{sM}=\Phi(1, 2,\ldots, n+M|n+M+1,\ldots, N)$ состояний Ψ_{sM} с проекцией спина $-s\le M<s$. Сдвиг черты влево более, чем на $2s$ координат, снова запрещено *условием циклической симметрии* функции Фока [1].

Появление в (2) функций Фока с множителем ± 1, $\Phi_{i_{n+s+1},...,i_N}(1,2,...,N)=(-1)^{\varepsilon(P_{\{i\}_{n+s}})}$ $\cdot\Phi(i_1, i_2,\ldots, i_{n+s}|i_{n+s+1},\ldots, i_N)$, связано с разложением антисимметризатора $\hat{A}_N$

$$\hat{A}_N=\binom{N}{k}^{-1}\times$$
$$\times\sum_{\{i\}_k}(-1)^{\sum_{\nu=1}^{k}i_\nu-k(k+1)/2}\hat{P}_{\{i\}_k}\hat{A}_k\hat{A}_{N-k}, \tag{3}$$

и с условиями *антисимметрии* функций Фока. Перестановка $\hat{P}_{\{i\}_k}$ перемещает частицы $\{i\}_k$ в первый антисимметризуемый набор, а её чётность, $\varepsilon(P_{\ldots})$, равна числу инверсий, возвращающих всем номерам натуральный порядок, если и в первом, и во втором наборах частиц они упорядочены в порядке роста их номеров.

Условия Фока определяют функциональные свойства $\Psi_{sS}(r,\alpha,\beta)$, связанные с заменой спиновых множителей, α, β, их линейной комбинацией [1, 5]. Это *свойство инвариантности* при замене *любого* множителя β_i на $\beta_i+\xi\cdot\alpha_i$,

$$\Psi_{sS}(r,\alpha,\beta+\xi\alpha)=\Psi_s(r,\alpha,\beta), \tag{4}$$

и *свойство производящей функции* для Ψ_{sM}, когда в (2) все α_i заменяются суммой $\alpha_i+\zeta\cdot\beta_i$

$$\Psi_{sS}(r,\alpha+\zeta\beta,\beta)=\Psi_s(r,\alpha+\zeta\beta,\{\beta+$$
$$+\xi(\alpha+\zeta\beta)\})=\sum_{M=-s}^{s}\zeta^{s-M}\binom{2s}{s+M}^{\frac{1}{2}}\times$$
$$\times\Psi_{sM}(x_1,x_2,...,x_N). \tag{5}$$

Здесь ξ и ζ – произвольные параметры. В тождестве (5) универсальность свойства (4) отражена фигурной скобкой. Все компоненты Ψ_{sM}, появляющиеся в (5), удовлетворяют равенствам (1). Численный множитель в правой части (5) связан с применением второго условия (1) и из ортонормировки всех функций, следующей из него. То есть $<\Psi_{s'M'}|\Psi_{sM}>=1$ для $s=s'$ и $M=M'$ или равна нулю, если иначе. Тогда и левая, и правая части (5) нормированы на $(1+\zeta^2)^{2s}$, а функции Ψ_{sM} выражаются через Φ_{sM}, как в (2),

$$\Psi_{sM}(r,\alpha,\beta)=\binom{N}{n+M}^{\frac{1}{2}}\hat{A}_N\left\{[\alpha\cdots]_{n+M}\cdot[\beta\cdots]_{n-M}\times\right.$$
$$\left.\times\Phi_{sM}(1,2,...,n+M|n+M+1,...,N)\right\}. \tag{6}$$

Нормированные на 1 функции Φ_{sM} связаны с Φ_s

$$\Phi_{sM}(1,...|...,N)=\left(\binom{n-M}{n-s}\binom{n+s}{n+M}\Big/\binom{2s}{s+M}\right)^{\frac{1}{2}}\times$$
$$\times\hat{A}_{n-M}\Phi_s(1,2,...,n+s|n+s+1,...,N). \tag{7}$$

Производящая функция для всех компонент РМП-p, включая переходные по спину [5], является следствием свойств (4), (5)

$$P^{(p)}_{s'\zeta,s\zeta'}(x_1,...,x_p|x'_1,...,x'_p)=\binom{N}{p}\times$$
$$\times Sp^{N-p}\left\{\Psi_{s'}(r,\alpha+\zeta\beta,\beta)\cdot\Psi_s^*(r,\alpha+\zeta'\beta,\beta)\right\}=$$
$$=\sum_{M'=-s'}^{s'}\zeta^{s'-M'}\binom{2s'}{s'+M'}^{\frac{1}{2}}\times \tag{8}$$
$$\times\sum_{M=\max\{-s,-M'-p\}}^{\min\{s,M'+p\}}\zeta'^{s-M}\binom{2s}{s+M}^{\frac{1}{2}}\Gamma^{(p)}_{s'M',sM}.$$

РМП-p не равна нулю только при $p\ge|s'-s|$ (см. (16)). В определении РМП-p (8) $Sp^{2n-p}\{\ldots\}$ обозначает интегрирование по всем координатам $2n-p$ частиц, $\Gamma^{(p)}_{s'M',sM}$ - переходные по проекции спина РМП-p. В значениях пределов суммы учтено ограничение $|\mu|=|M'-M|\le p$. Применяя в (6), как и в (2), вместо антисимметризаторов функции со знаковым множителем, ортонормировку α и β и свойства симметрии Φ_{sM} при

Климко Г.Т.
Донецький національний технічний університет

возврате по (3), для $N = p$, к $\hat{A}'_p$ и $\hat{A}_p$, действующим на штрихованные и не штрихованные переменные, получим связь РМП-p $\Gamma^{(p)}_{s'M',sM}$ из (8) с РМП-p $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$ координатных функций $\Phi_{s'M'}$ и Θ_{sM}, где $\nu = s' - s$ и $\mu = M' - M = t - t'$,

$$\Gamma^{(p)}_{s'M',sM}(x_1,...,x_p \mid x'_1,...,x'_p) = \hat{A}_p \hat{A}'_p \times$$
$$\times \sum_{t=a_M}^{b_M} \binom{p}{t}\binom{p}{t-\mu} \cdot L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}(1,2,...,t * t+1,..., p \mid$$
$$\mid 1',2',...,(t-\mu)' * (t-\mu+1)',..., p) \times$$
$$\times \left\langle \sigma \middle| p\{1,2,...\}_t \right\rangle \left\langle p\{1',2',...\}_{t-\mu} \middle| \sigma' \right\rangle . \tag{9}$$

Контра- и ковариантные спиноры обозначены

$$\left\langle \sigma \middle| p\{1,...,t\}_t \right\rangle = \alpha(1)\cdot\alpha(2)\cdots\alpha(t) \times$$
$$\times \beta(t+1)\cdot\beta(t+2)\cdots\beta(p),$$
$$\left\langle p\{1',2',...\}_{t-\mu} \middle| \sigma' \right\rangle = \alpha^+(1')\cdots\alpha^+((t-\mu)') \times$$
$$\times \beta^+((t-\mu+1)')\cdot\beta((t-\mu+2)')\cdots\beta(p'), \tag{10}$$

а РМП-p между функциями $\Phi_{s'M'}$ и Θ_{sM} равны

$$L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t} = \frac{\sqrt{(n+M')!(n-M')!(n+M)!(n-M)!}}{p!(n+M'-t)!(n-p-M'+t)!} \times$$
$$\times Sp_r^{N-p}\left\{\Phi_{s'M'}(...,1,2,...t|t+1,...,p,...) \times\right.$$
$$\left.\times \Theta^*_{sM}\left(...,1',...,(t-\mu)' \middle| (t-\mu+1)',...,p',...\right)\right\}. \tag{11}$$

В (9) $b_{M'} - a_{M'} + 1$ разных $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$, где

$$a_{M'} = \max\{0,\mu,p-n+M'\},$$
$$b_{M'} = \min\{p,p+\mu,n+M'\}. \tag{12}$$

Интегрируемые переменные в (11) расположены одинаково. Смещение на первые позиции влево переменных, стоящих в функциях от черты слева, даст множитель $(-1)^{(2t-\mu)(s'+M'-t)}$. Обозначения $\Phi_{s'M'}$ и Θ_{sM} подчёркивают их возможное отличие не только значениями спинов.

Плотности (9), (11) обладают всеми свойствами РМП-p [17, 18] за исключением её антисимметрии, которая распространяется в них на группы аргументов, разделенных “*”, или вертикальной чертой. Это связанно со свойствами антисимметрии функций Фока [1, 2, 3].

Непосредственное применение (2) в производящей функции (8) или учёт в (11) равенств (7), не даёт быстрый результат, устанавливающий связь РМП-p $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$ для $\Phi_{s'M'}$ и Θ_{sM} с $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$ для $\Phi_{s'}$ и Θ_s, где $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$ равны (11) с $M'=s'$, $M=s$ и $\nu=s'-s=\tau-\tau'$:

$$L^{(p)}_{s,\nu,\tau} = \frac{\sqrt{(n+s')!(n-s')!(n+s)!(n-s)!}}{p!(n+s'-\tau)!(n-p-s'+\tau)!} \times$$
$$\times Sp_r^{N-p}\left\{\Phi_{s'}(...,1,2,...,\tau|\tau+1,...,p,...) \times\right.$$
$$\left.\times \Theta^*_s\left(...,1',...,(\tau-\nu)' \middle| (\tau-\nu+1)',...,p',...\right)\right\}. \tag{13}$$

Проблема связана с появлением одинаковых интегрируемых переменных в функциях Фока по разные стороны от черты [3]. Это усложняет и проверку нормировки функций (7).

Для РМП-p метод производящей функции становится конструктивным, если в определении (8) учесть свойство (4) и для произвольных в (4) и (5) параметров ξ, ξ' и ζ, ζ' ввести связи: $\xi = -\zeta'(1+\zeta\zeta')^{-1}$, $\xi' = -\zeta(1+\zeta\zeta')^{-1}$. Такой выбор ξ и ξ' заменяет в *производящей функции* (8) спины α и β на ортогональные, но не нормированные, спиновые множители :

$$\alpha_\zeta = \alpha+\zeta\beta, \quad \alpha_{\zeta'} = \alpha+\zeta'\beta,$$
$$\beta_{\zeta'} = \beta-\zeta'\alpha, \quad \beta_\zeta = \beta-\zeta\alpha. \tag{14}$$

$$Sp_\sigma \alpha_\zeta \beta_\zeta{}^+ = Sp_\sigma \beta_{\zeta'}\alpha_{\zeta'}{}^+ = 0,$$
$$Sp_\sigma \alpha_\zeta \alpha_{\zeta'}{}^+ = Sp_\sigma \beta_{\zeta'}\beta_\zeta{}^+ = 1+\zeta\zeta', \tag{15}$$

и дополнительно умножает её на $(1+\zeta\zeta')^{s+s'-N}$.

Условия ортогональности (15) сводят вычисление РМП-p (8) между функциями (5) к повторению результатов (9) – (13) для состояний с $M'=s$, $M=s$, $\mu = \nu$ и $t = \tau$. Но теперь появляются степени $(1+\zeta\zeta')$, множители (14), зависящие от ζ и ζ', на соответствующих местах вместо α и β, и *ограничение* на порядок РМП-p, при $s' \neq s$,

$$P^{(p)}_{s'\zeta,s\zeta'}\left(x_1,...,x_p \middle| x'_1,...,x'_p\right) = \hat{A}_p \hat{A}'_p \times$$
$$\times \sum_{\tau=a_{s'}}^{b_{s'}} \binom{p}{\tau}\binom{p}{\tau-\nu} \cdot L^{(p)}_{s\nu,\tau}(1,2,...,\tau * \tau+1,..., p \mid$$
$$\mid 1',2',...,(\tau-\nu)' * (\tau-\nu+1)',..., p') \times$$
$$\times (1+\zeta\zeta')^{s+s'-p} \cdot \{\alpha_\zeta \cdots \alpha_\zeta\}_\tau \cdot \{\beta_{\zeta'} \cdots \beta_{\zeta'}\}_{p-\tau} \times$$
$$\times \left\{\alpha^+_{\zeta'} \cdots \alpha^+_{\zeta'}\right\}_{\tau-\nu} \cdot \left\{\beta^+_\zeta \cdots \beta^+_\zeta\right\}_{p-\tau+\nu}, \quad p \geq |s'-s|. \tag{16}$$

Числа слагаемых в (16) и плотностей (13) равны $m = b_{s'} - a_{s'} + 1 = \min\{p-|\nu|, n-s', n-s, 2n-p\}+1$, где границы $a_{s'}$ и $b_{s'}$ для τ определяются (12) с $\mu = \nu = s'-s$ и $M'=s'$. Из (16) следует $p \geq |\nu|$, как в правиле треугольника для спинов.

Производящая функция (16) даёт связь РМП-p $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$ (11) с $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$ (13). Чтобы извлечь её, нужно в (16) разложить множители, зависящие от ζ и ζ', и объединить все слагаемые с равными степенями $\zeta^{s'-M'}\zeta'^{s-M}$, как в (8). Приравнивая в таких слагаемых и в (8), (9), и в (16) пространственные плотности, спиновые множители, которых имеют одинаковые произведения спиноров (10), получим эту связь

$$L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t} = \hat{A}_t\hat{A}_{p-t}\hat{A}'_{t'}\hat{A}'_{p-t'}\left[\binom{2s}{s+M}\binom{2s'}{s'+M'}\right]^{-\frac{1}{2}} \times$$

$$\times\sum_{\tau,k,k'}(-1)^{\mu-\nu}\binom{t}{\tau-k}\binom{t'}{\tau'-k'}\binom{p-t}{k}\binom{p-t'}{k'}\times$$

$$\times\binom{s+s'-p}{s+M+\tau-t-k-k'}\left(\hat{\tilde{P}}_{t+k}\right)^{k}\left(\hat{\tilde{P}}'_{t'+k'}\right)^{k'}L^{(p)}_{s,\nu,\tau}\,. \qquad (17)$$

Здесь k и k' числа спиновых функций α_ζ и $\alpha^+_{\zeta'}$ от не штрихованных и штрихованных переменных, которые в (16) вследствие (14) заменяются на β и β^+, соответственно. В (17) нет чисел l и l', обозначающих количества функций $\beta_{\zeta'}$ и β^+_ζ, заменённых вследствие (14) на α и α^+. Учтена их связь с индексами t и $t' = t - \mu$. Другие параметры: $\nu = s' - s$, $\tau' = \tau - \nu$, $\mu = M' - M$. Пределы суммы по τ естественные, для $p < |\nu|$ в (17) нет слагаемых. Антисимметрию по t, $p - t$, $t' = t - \mu$ и $p - t' = p - t + \mu$ переменным, разделенным в $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$ знаком "*", восстанавливают антисимметризатры, $\hat{A}_t$, $\hat{A}_{p-t}$, $\hat{A}'_{t'}$, $\hat{A}'_{p-t'}$. Симметрия функций Фока, $\Phi_{s'}$ и Θ_s, учтена и в суммах по τ, k, k', и в циклических перестановках $\hat{\tilde{P}}_{t+k}$ и $\hat{\tilde{P}}'_{t'+k'}$ первых $t+k$ не штрихованных и $t'+k'$ штрихованных переменных. Они включают знаковые множители $(-1)^{t+k+1}$ и $(-1)^{t'+k'+1}$.

Переход в разложении РМП-p (9) от спиноров (10) к спиновым тензорам $\hat{T}^{(p)\mu}_{(\gamma)}$ заменяет плотности $L^{(p)}_{s\nu,M\mu,t}$ (11) на компоненты $R^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}$ ранга ω, образуя свёртку ранга 0,

$$\Gamma^{(p)}\left(x_1,\ldots,x_p\middle|x'_1,x'_2,\ldots,x'_p\right) = \sum_{(\gamma)\omega\mu} R^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}\cdot\hat{T}^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}\,. \qquad (18)$$

Для заданных p и μ число "независимых" компонент $R^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}$ в разложении (11) не больше числа допустимых значений рангов спиновых тензоров. Но кроме неравенства $|\mu| \le \omega \le p$, их число ограничивает и теорема Гарримана [9]. Она устанавливает связь РМП-p $R^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}$ с разными возможными "схемами сложения спиновых моментов (γ)" с одной "стандартной" компонентой $R^{(p)\mu}_{(\gamma_0)\omega}$ со схемой сложения: $(\gamma_o) = \left(1^{p-\omega}\hat{t}^{\,\omega}_+\right)$ и теми же значениями ω и μ.

В работе [19] показано, что "теорема Гарримана следует непосредственно из алгебры перестановок [20, 21, 22] и эквивалентности сопряженных представлений группы вращений [21, стр. 165]". Свёртка (18) связана с сопряжённым линейным преобразованием координатного и спинового базисов. Число различных плотностей, из которых строятся тензора $R^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}$, равно числу $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$, вследствие (17). Компоненты R, $R + 2R'$, $D, 'D', D' - 'D$, стоящие в РМП-2 при тензорах $\hat{I}$, $\hat{T}_0$, $1\times\hat{t}_1$, $\hat{t}_1\times 1$, $\hat{T}_1$, связаны с двух частичной зарядовой R и спин орбитальной D плотностями. Эта связь получена в [3 – 5] отделением спиновых переменных в РМП-2 с последующим переходом к свёртке (18). Особенность доказательства общего результата в [19] заключена в достаточности наличия лишь тензоров $\hat{T}^{(p)\mu}_{(\gamma)\omega}$ ранга ω в свертке (18).

Связь $R^{(p)0}_{(\gamma_0)0} = R^{(p)}_{sM}$ с РМП-p (13), следует из (16). Она бисимметрична, то есть включает только перестановки $\hat{Q} = \hat{Q}'$:

$$R^{(p)}_{sM}\left(1,\ldots,p\middle|1',\ldots,p'\right) = R^{(p)}_{sM,sM}\left(1,2,\ldots,p\right|$$
$$\left|1',2',\ldots,p'\right) = \sum_{\tau}(p!)^{-1}\sum_{Q\in\pi_p}\hat{Q}^{r}\times \qquad (19)$$
$$\times L^{(p)}_{s,0,\tau}\left(1,\ldots,\tau^*\ldots,p\middle|1',\ldots,\tau'^*\ldots,p'\right)\cdot\hat{Q}^{r'},$$

Производящая функция для R

$$Sp^p_\sigma\left\{P^{(p)}_{s'\zeta,s\zeta'}\right\} = \delta_{s',s}\cdot\sum_{M'}\sum_{M}\delta_{M',M}\times$$
$$\times\left(\zeta\zeta'\right)^{s-M}\binom{2s}{s+M}\cdot R^{(p)}_{sM}\,, \qquad (20)$$

следует из (8) или (16) после «интегрирования» по спиновым переменным. Вследствие ортогональности спиновых множителей (15) от разложения (3) для $\hat{A}_p$ и $\hat{A}'_p$ остаются $\hat{P}_{\{i\}_k} = \hat{P}'_{\{i\}_k}$ с $k = \tau$. Свойства антисимметрии РМП-p $L^{(p)}_{s,0,\tau}$ восстанавливают в (19) сумму по $\hat{Q} = \hat{Q}' \in \pi_p$. Из (19), (20) следует известная в приложениях теории групп [22] независимость $R^{(p)}_{sM}$ от M.

Интегральные соотношения

Редукция матриц плотности (8) или (13), связывающая РМП большего и меньшего порядка, следует из их определения. Так, проинтегрировав q–частичную РМП (13) по координатам $q - p$ частиц, получим РМП-р

Климко Г.Т.
Донецький національний технічний університет

$$L^{(p)}_{s,\nu,\tau} = \frac{q!(n+s'-\bar{\tau})!(n-s'-q+\bar{\tau})!}{p!(n+s'-\tau)!(n-s'-p+\tau)!}\times$$
$$\times Sp_r^{q-p}\left\{L^{(q)}_{s,\nu,\bar{\tau}}\right\}. \tag{21}$$

В (21) $\bar{\tau}-\tau$ координат из $q-p$ интегрируемых переменных стоят перед “*”, как в (16).

Редукция РМП-q $L^{(q)}_{s,\nu,\bar{\tau}}$ усложнится, если интегрируемые переменные в $\Phi_{s'}$ и Θ_s расположены неодинаково, по разные стороны от черты. Можно ли результат такого интегрирования свести к величинам $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$ меньшего порядка? Пример с РМП-2 положительный [3]. Решая эту задачу в общем случае, удобно вначале взять правые части РМП-p $L^{(p)}_{s,\nu,\tau}$ (13) без нормирующего множителя, обозначив их

$$I^{(p)}_{s,\nu,\tau,\tau-\nu} = Sp_r^{2n-p}\Big\{\Phi_{s'}\Big(\ldots\{i\}_\tau\Big|\{j\}_{p-\tau}\ldots\Big)\times$$
$$\times\Theta_s^*\Big(\ldots\{i'\}_{\tau-\nu}\Big|\{j'\}_{p-\tau+\nu}\ldots\Big)\Big\}. \tag{22}$$

Свободные переменные объединены в совокупности соответствующего размера. Плотности РМП-p, в которых интегрируемые переменные расположены в функциях Фока неодинаково, обозначим $I^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}$. В них индексы $(u,\ u')$ указывают размеры одинаковых совокупностей интегрируемых переменных, оказавшихся по разные стороны от черты в $\Phi_{s'}$ и Θ_s^*,

$$I^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}\Big(\{i\}_\rho*\{j\}_{p-\rho}\Big|\{i'\}_{\rho'}*\{j'\}_{p-\rho'}\Big)=$$
$$Sp_r^{2n-p}\Big\{\Phi_{s'}\Big(\ldots\{\ldots\}_u,\{i\}_\rho\Big|\{j\}_{p-\rho},\{\ldots\}_{u'}\ldots\Big)\times$$
$$\times\Theta_s^*\Big(\ldots\{\ldots\}_{u'},\{i'\}_{\rho'}\Big|\{j'\}_{p-\rho'},\{\ldots\}_u\ldots\Big)\Big\}. \tag{23}$$

Индексы зависимые, $\nu=\rho+u-\rho'-u'=s'-s$.

Свести (23) к (22) позволяет *условие циклической симметрии*. Чтобы не следить за порядком переменных в $\Phi_{s'}$ и Θ_s и за зависящим от него знаком ± 1 функций Фока, заменим их на $\Phi_{i_{n+s'+1},\ldots,i_N}(1,2,\ldots,N)$ и $\Theta_{i_{n+s+1},\ldots,i_N}(1,2,\ldots,N)$, как в (2), обозначив $\overline{\Phi}_{s'}(1,\ldots,n+s'|n+s'+1,\ldots,N)$ и $\overline{\Theta}_s$, соответственно. Их симметричность в индексах, разделенных чертой, делает “симметричным” и *условие циклической симметрии*

$$\left[1+\sum_{i_1\in\{\ldots\}}\hat{\overline{P}}_{\bar{i},i_1}+\sum_{i_1\in\{\ldots\}_u}\hat{\overline{P}}_{\bar{i},i_1}+\sum_{i_1\in\{i\}_\rho}\hat{\overline{P}}_{\bar{i},i_1}\right]\times$$
$$\times\overline{\Phi}_{s'}\Big(\{\ldots\},\{\ldots\}_u,\{i\}_\rho\Big|\{j\}_{p-\rho},\{\bar{i},\ldots\}_{u'},\ldots\Big)\equiv 0, \tag{24}$$

переносящее переменную $\bar{i}$ через черту, $\hat{\overline{P}}$ – перестановки со знаковым множителем.

Если тождество (24) применить к плотности $\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}$ для функций $\overline{\Phi}_{s'}$ и $\overline{\Theta}_s$ в (23),

$$\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}\Big(\{i\}_\rho*\{j\}_{p-\rho}\Big|\{i'\}_{\rho'}*\{j'\}_{p-\rho'}\Big)=$$
$$Sp_r^{2n-p}\Big\{\overline{\Phi}_{s'}\Big(\ldots\{\ldots\}_u,\{i\}_\rho\Big|\{j\}_{p-\rho},\{\ldots\}_{u'}\ldots\Big)\times \tag{25}$$
$$\times\overline{\Theta}_s^*\Big(\ldots\{\ldots\}_{u'},\{i'\}_{\rho'}\Big|\{j'\}_{p-\rho'},\{\ldots\}_u\ldots\Big)\Big\},$$

то получим рекуррентное соотношение

$$0=a_1\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}+u\bar{I}^{(p)(u-1,u'-1)}_{s,\nu,\rho,\rho'}+$$
$$+\sum_{i_1\in\{i\}_\rho}\bar{I}^{(p)(u,u'-1)}_{s,\nu,\rho-1,\rho'}\Big(\Big\{\{i\}_\rho\backslash i_1\Big\}_{\rho-1}* \tag{26}$$
$$*\Big\{\{j\}_{p-\rho}i_1\Big\}_{p-\rho+1}\Big|\{i'\}_{\rho'}*\{j'\}_{p-\rho'}\Big).$$

Здесь введено обозначение

$$a_i=n+s'-u-\rho+i=$$
$$=n+s-u'-\rho'+i. \tag{27}$$

В тождестве (26) $u'>0$. Применение *условия циклической симметрии* (24) с $\overline{\Theta}_s$ при $u>0$ даёт повторение (26) для u и $\rho'>0$.

Для $u=0$ второе слагаемое в (26) исчезает, его u' кратное применение в (25) восстанавливает $\bar{I}^{(p)(0,0)}_{s,\nu,\tau,\tau-\nu}=\bar{I}^{(p)}_{s,\nu,\rho-u',\rho'}$ с $\rho'=\rho-u'-\nu$

$$\bar{I}^{(p)(0,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}=\begin{cases}(-1)^{u'}\begin{pmatrix}a_{u'}\\u'\end{pmatrix}^{-1}\sum\limits_{\{i\}_{u'}}\bar{I}^{(p)}_{s,\nu,\rho-u',\rho'},\\ 0,\ \text{если}\ \ u'>\rho\ ,\end{cases} \tag{28}$$

и с суммой по допустимым совокупностям:

$$\sum_{\{i\}_{u'}}\bar{I}^{(p)}_{s,\nu,\rho-u',\rho'}=\sum_{\{i\}_{u'}\in\{i\}_\rho}\bar{I}^{(p)}_{s,\nu,\rho-u',\rho'}\Big(\{i\}_\rho\setminus\{i\}_{u'}*$$
$$*\{j\}_{p-\rho},\{i\}_{u'}\Big|\{i'\}_{\rho'}*\{j'\}_{p-\rho'}\Big). \tag{29}$$

Ноль получим, когда в (28) $a_{u'}$ достигнет значения $n+s'+1$ и в (26) с $u=\rho=0$ исчезает и третье слагаемое в случае $\nu=s'-s<0$.

Если в (25) верно $u\ge u'>0$, то после u' кратного применения (26) получим

$$a_1\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,\nu,\rho,\rho'}=(-1)^{u'}\sum_{\kappa=0}^{\min\{u',\rho\}}\frac{a_1!}{(a_{u'})!}\times$$
$$\times\frac{u!u'!}{(u'-\kappa)!(u-u'+\kappa)!}\sum_{\{i\}_\kappa}\bar{I}^{(p)(u-u'+\kappa,0)}_{s,\nu,\rho-\kappa,\rho'}\ . \tag{30}$$

Слагаемые с $\kappa>\rho$ исчезают по той же причине, что и в равенстве (28) с $u'>\rho$. Когда первый верхний индекс положительный, $u > 0$, перейти к плотностям $\bar{I}^{(p)(00)}_{s,v,\tau} = \bar{I}^{(p)}_{s,v,\tau}$ в (30) позволяет равенство, аналогичное (28). В него войдут значения u, ρ, отвечающие правой части в (30), и вычисляемое для них a_u (27).

Возвращаясь в конечном выражении к определению (27) для a_u с первоначальными значениями параметров, получаем

$$a_1\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,v,\rho,\rho'} = \sum_{\kappa=0}^{\min\{u',\rho,\rho-v\}} (-1)^{u+\kappa} a_1! \times \\ \times \frac{u!u'!}{(a_{u+\kappa})!(u'-\kappa)!} \sum_{\{i\}_\kappa} \sum_{\{i'\}_{u-u'+\kappa}} \bar{I}^{(p)}_{s,v,\rho-\kappa}, \tag{31}$$

Равенство $u+\rho-u'-\rho'=s'-s=v$ в (31) учтено.

В случае $u \le u'$ аналогичное (31) тождество получается применением условия (30) к $\{\ldots\}_u$. Оно объединяется с (31) введением

$$\delta = u - u' = \rho' - \rho + v\,. \tag{32}$$

В нём $\delta \le 0$. Его преобразование к “форме” (31) с тем же верхним пределом и с нижним пределом $-\delta = \rho - \rho' - v$ вместо нуля осуществляется после замены, согласно (32), u, ρ' на u', ρ и κ на $\kappa'=\kappa-\delta$. Значение $\max\{0,-\delta\}$ для нижнего предела объединяет соотношения в одно

$$a_1\bar{I}^{(p)(u,u')}_{s,v,\rho,\rho'} = \sum_{\kappa=\max\{0,-\delta\}}^{\min\{u',\rho,\rho-v\}} (-1)^{u+\kappa} a_1! \times \\ \times \frac{u!u'!}{(a_{u+\kappa})!(u'-\kappa)!} \sum_{\{i\}_\kappa} \sum_{\{i'\}_{\kappa+\delta}} \bar{I}^{(p)}_{s,v,\rho-\kappa}\,. \tag{33}$$

Обобщая (33), учтём редукцию (21). Обозначив $\bar{I}^{(q)[u,u']}_{s,v,v+k+u}$ плотность с $q=p+u+u'+k+l$, интегрируем её по $u+u'+k+l \le 2n-p$ переменным, $k+l$ переменных из которых расположены в функциях одинаково относительно черты. При этом совокупности $\{\ldots\}_u$ и $\{\ldots\}_{u'}$ из u и u' интегрируемых переменных остаются по разные стороны от черты в функциях Фока со знаковым множителем, как в (25). В обозначении, введенном выше, это отмечено индексом $[u,u']$. Учёт (21), (31) для указанной редукции, а также (13), (25) для перехода к нормированным РМП, ведёт к *общему интегральному соотношению*

$$a_1(a_{-k})!\,Sp^{q-p}\,\overline{L}^{(q)[u,u']}_{s,v,t}\Big(\{\ldots\}_k\{\ldots\}_u\{i\}_\rho * \\ \{j\}_{p-\rho}\{\ldots\}_{u'}\{\ldots\}_l \Big| \{\ldots\}_k\{\ldots\}_{u'}\{i'\}_{\rho'} * \\ \{j'\}_{p-\rho'}\{\ldots\}_u\{\ldots\}_l\Big) = \frac{p!a_1!u!u'!}{q!(n-s-v-q+t)!} \times \\ \times \sum_t (-1)^{q-\tau-k} \cdot \frac{(n-s-v-p+\tau)!}{(u'-\rho+\tau)!} \times \\ \times \sum_{\{i\}_\tau \in \{i\}_\rho} \sum_{\{i'\}_{\tau-v} \in \{i'\}_{\rho'}} \overline{L}^{(p)}_{s,v,\tau}\Big(\{i\}_\tau * \{j\}_{p-\tau}\Big| \\ \Big|\{i'\}_{\tau-v} * \{j'\}_{p-\tau+v}\Big). \tag{34}$$

В нём пределы суммирования по $\tau(=\rho-\kappa)$, где κ из (33), естественные. Для РМП-*p* $\overline{L}^{(p)}_{s,v,\tau}$, входящих в (34), не нужно заботиться о положении переменных в каждой совокупности.

Дальнейшие упрощения связаны с возвращением к стандартным РМП-*p* $L^{(p)}_{s,v,\tau}$ (13) и с учётом знака $(-1)^{p(u+u')+uu'}$, появляющегося в левой части (34) после упорядочения переменных в соответствующих совокупностях. Заменив в (34) суммы по всем совокупностям координат $\{i\}_\tau$ и $\{i'\}_{\tau-v}$, принадлежащим $\{i'\}_\rho$ и $\{i'\}_{\rho'}$, на действие антисимметризаторов, получаем *общее интегральное соотношение*, обобщающее (21), (33) и (34), в виде :

$$a_1(-1)^{p(u+u')+uu'}\,Sp^{q-p}L^{(q)[u,u']}_{s,v,t}(\ldots,1,2,\ldots,\rho \\ *\rho+1,\ldots,p,\ldots|\ldots,1',2',\ldots,(\rho')'*(\rho'+1)',\ldots \\ \ldots,p',\ldots) = \frac{p!a_1!u!u'!}{q!(a_{-k})!(n-s-v-q+t)!} \times \\ \times \sum_\tau (-1)^{q-\tau-k} \cdot \frac{(n-s-v-p+\tau)!}{(u'-\rho+\tau)!} \times \\ \times \binom{\rho}{\tau}\binom{\rho'}{\tau-v} \widehat{A}_\rho \widehat{A}'_{\rho'} \cdot L^{(p)}_{s,v,\tau}, \quad t = k+u+g. \tag{35}$$

Здесь проявляется универсальность метода координатной функции Фока [1]. Он позволяет устанавливать явную связь компонент одного ранга в РМП-*p* (18) [3, 5], что связано с теоремой Гарримана [9, 19], и получать выражения для всех возможных компонент РМП-*p* из РМП-*q*, большей частичности *q*, с помощью интегральных соотношений (35). Он дает также ограничения на возможные нулевые или «равные» значения тензорных компонент РМП-*p* произвольного ранга *ω* в (18) подобно теореме Вигнера – Эккарта [21, 24].

Климко Г.Т.
Донецький національний технічний університет

Следствия

Переход от РМП-*p* функций Фока (13) к тензорам $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu}$ в (18) не изменяет числа m "независимых" среди них. В $m = b_{s'} - a_{s'} + 1$ учтены условия антисимметрии функций Фока.

Но число m и число возможных рангов ω тензоров в (18) могут не совпадать. Так, уже при $p - |\nu| > \min\{n - s', n - s, 2n - p\}$ число m становится меньше числа рангов ω, допустимых правилом треугольника: $|s' - s| = |\nu| \le \omega \le \max\{s' + s, p\}$. Например, при больших значениях спинов, когда $s' + s \ge N - 1$, в разложении (18) для РМП-2 допустимы слагаемые с ω = 2, 1 и 0, при $s' = s$, но в (16) $m = b_{s'} - a_{s'} + 1$ = 1. Для этих случаев в методе Фока все плотности $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu}$ в (18) определяются РМП-*p* $L_{s,\nu,\tau}^{(p)} = L_{n,0,2}^{(2)}$ и $L_{n,-1,1}^{(p)}$, когда $s' = s = n$ и $s' = s - 1 = n - 1$, соответственно. В обозначениях из [3, 5] это ведёт к тождествам для зарядовой *R*, спин орбитальной *D* и спин спиновой *F* плотностей

$$\begin{pmatrix} N \\ 2 \end{pmatrix} \cdot F_{n,n} = \frac{N}{2} \cdot D_{n,n} = R_{n,n}; \qquad (36)$$
$$(N-2) \cdot F_{n-1,n} = D_{n-1,n} - {}' D_{n-1,n}$$

Штрих слева (или справа) от символа плотности обозначает инверсию не штрихованных (или штрихованных) координат 1-ой и 2-ой частиц.

Условие циклической симметрии также снижает число "независимых" компонент, делая его меньше m для некоторых значений s', s и p.

Так производящие функции для РМП-*p* (8), (16) и (20), существование которых связано с *условием циклической симметрии*, естественным образом включают и случаи с $s' + s < p$. Например, функции $P_{s\zeta,s\zeta'}^{(2)}$, $P_{s-1\zeta,s\zeta'}^{(2)}$, $P_{s-2\zeta,s\zeta'}^{(2)}$ имеют в этих случаях отрицательные степени $(1 + \zeta\zeta')^{s'+s-p}$ параметров ζ и ζ' в то время, как производящая функция (8) их содержать не должна. Поэтому правые части $P_{s\zeta,s\zeta'}^{(2)}$ для s = = 0, ½ и $P_{s-1\zeta,s\zeta'}^{(2)}$ для s = 1 должны делиться на $(1 + \zeta\zeta')^{2-2s}$ и $(1 + \zeta\zeta')^{3-2s}$, соответственно. Это возможно только при выполнении следующих тождеств, в кратких обозначениях из [3, 5],

$$L_+ = L_- = \hat{A}_2 K = \hat{A}_2' K, \quad K = K', \quad \text{при } s = 0;$$
$$L_+ + L_- - 2\hat{A}_2 \hat{A}_2' K = 0, \quad \text{при } s = \frac{1}{2};$$
$$\hat{A}_2 \hat{A}_2' \left(L_-^{(-1)} - L_+^{(-1)} \right) = 0, \quad \text{при } s = \frac{1}{2}. \qquad (37)$$

Здесь $L_+ = L_{s,0,2}^{(2)}$, $L_- = L_{s,0,0}^{(2)}$, $K = L_{s,0,1}^{(2)}$, с $s' = s$, и $L_+^{(-1)} = L_{s,-1,1}^{(2)}$, $L_-^{(-1)} = L_{s,-1,0}^{(2)}$, с $s' = s - 1$. Выполнение (37) ведёт к отсутствию в (18) спин орбитальной и спин спиновой плотностей, $D_{s's}$ и $F_{s's}$ в обозначениях из [3, 5],

$$D_{0,0} = F_{0,0} = F_{1/2,1/2} = F_{0,1} = F_{1,0} = 0. \qquad (38)$$

А для зарядовой плотности $R_{sM} = R_s$, при s = 0 и s = ½, получается "специальное" выражение

$$R_s = 3\hat{A}_2 \hat{A}_2' K + \hat{S}_2 \hat{S}_2' K. \qquad (39)$$

Здесь $\hat{S}_2$ и $\hat{S}_2'$ – симметризаторы по штрихованным и не штрихованным переменным.

Отсутствие в свёртке (18) для РМП-2 определённых слагаемых, согласно (37), эквивалентно правилам отбора, то есть теореме Вигнера – Эккарта, для матричных элементов оператора РМП [18, 23, 24]. Они связаны здесь с условиями симметрии функций Фока.

В частности, из равенств (38) следует, что дипольное спин спиновое взаимодействие не может привести ни к расщеплению синглет триплетных переходов ($F_{0,1} = F_{1,0} = 0$), ни к расщеплению дублетных термов ($F_{1/2,1/2} = 0$). И даже наличие двух частичного спин орбитального взаимодействия не ведёт к перемешиванию синглетных состояний ($F_{0,0} = D_{0,0} = 0$). В итоге, в первом порядке теории возмущений к синглетным состояниям могут "примешиваться" только квинтетные состояния, что возможно под влиянием дипольного спин спинового взаимодействия. Триплетные состояния "примешиваются" только под влиянием спин орбитального взаимодействия. Это точный результат. Он не зависит от вида используемых приближённых функций. Так, отсутствие расщепления в нулевом поле для замкнутых оболочек [25, 26] объясняет $F_{0,0} = 0$. А равенство $F_{1/2,1/2} = 0$ подчёркивает недостаток применяемого при исследовании ЭПР в радикалах неограниченного метода Хартри – Фока. Он даёт не нулевые значения параметров расщепления в нулевом поле для дуплетных состояний, что не верно [27].

Завершая рассмотрение примеров следствий, носящих отчасти обзорный характер, стоит отметить, что эти и другие точные выводы получены в методе функции Фока и его составляющей – методе производящей функции.

Обсуждение особенностей общих интегральных соотношений (35) и следствий из них, включая наличие неоднозначностей в их записи для тензорных компонент и заключений об однозначности результатов их применения, будут опубликованы отдельно.

Литература

1. Фок В.А. О волновых функциях многоэлектронных систем // Журн. Эксперим. и теорет. физ. – 1940. – Т. 10, № 9 – 10. – С. 961 – 979.
2. Фок В.А. Начала квантовой механики. – М.: Наука, 1976. – 376 с.
3. Вайман Г.Е., Лузанов А.В., Местечкин М.М. Отделение спина и метод координатной волновой функции Фока в проблеме N–представимости // Теорет. и матем. физ. – 1976. – Т. 28, № 1. – С. 65 – 79.
4. Mestechkin M.M., Klimko G.T. Spin-dependent operators in the spin-free quantum chemistry // Intern. J. Quantum Chem. – 1978. – V. 13, № 5. – P. 579 – 596.
5. Klimko G.T., Mestechkin M.M., Whyman G.E. Fock coordinate function method for separation of spin variables in transition density matrices // Intern. J. Quantum Chem.-1980. – V. 17, № 3. – P. 415 – 428.
6. Luzanov A.V., Whyman G.E. Structure and Spin – Purity Conditions for Reduced Density Matrices of Arbitrary Order // Intern. J. Quantum Chem. – 1981. – V. 20, № 6. – P. 1179 – 1189.
7. Климко Г.Т., Лузанов А.В. Решение проблемы определения спиновых свойств молекул в унитарном формализме квантовой химии. // Журн. структурн. химии.– 1987. – Т. 28, № 5. – С. 3 – 9.
8. Климко Г.Т., Местечкин М.М. Суперпозиция конфигураций и метод координатной функции Фока. / Многоэлектронная задача в квантовой химии (Сб. научных трудов). – К.: Наук.думка, 1987. – С. 31 – 43.
9. Harriman J. E. Geometry of Density Matrices. III. Spin Components. // Int. J. Quantum. Chem. – 1979. – V. 15, P. 611 – 643.
10. Roothaan C.C.J. Self-Consistent Field Theory for Open Shells of Electronic Systems. // Rev. Mod. Phys. – 1960. – V. 32, № 1. – P. 179 – 186.
11. Местечкин М.М., Климко Г.Т., Кузьмицкий В.А. К обоснованию метода Рутана для открытой оболочки. // Теорет. и эксперим. Химия. – 1984. – Т. 20, № 6. – С. 641 – 649.
12. The Origing of Energy Functional in Roothaan Open Shell RHF Theory / Klimko G.T., Mestechkin M.M., Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M. // Int. J. Quantum. Chem. – 1990. – V. 37, № 1. – P. 35 – 50.
13. Klimko G.T., Mestechkin M.M. Roothaan’s Open Shell Theory from the Viewpoint of an Orthogonal Group. // Int. J. Quantum. Chem. – 1990. – V. 37, № 5. – P. 753 – 771.
14. Климко Г.Т. О применимости молекулярных методов для расчета атомов с открытыми оболочками. // Журн. физич. химии. – 1996. – Т. 70, № 4. – С. 667 – 674.
15. Климко Г.Т. Ортогональная группа в теории матрицы плотности. // Искусственный интеллект. – 1998. – № 2. – С. 80 – 88.
16. Климко Г.Т. К проблеме случайного вырождения термов в *d*-оболочке. // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73, № 3. – С. 507 – 512.
17. Местечкин М.М. Метод матрицы плотности в теории молекул. К.: Наук.думка, 1977. – 352 с.
18. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. – М.: Мир, 1972. – 380 с.
19. Klimko G.T. Recovery of Bases of Group π_{2n} Representation on its Sub-group $\pi_{n\times n}$ and Garriman’s Theorem // Искусственный интеллект. – 2012. – № 2. – С. 69 – 76.
20. Климко Г.Т. Метод координатной функции Фока в теории свойств атомов и молекул, определяемых пространственными распределениями спинов./ диссертация к.ф.-м.н., 010402, теорет. и матем. физика/ – Донецк, 1983. – 201 с.
21. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. Применение теории групп в квантовой механике. – М.: Наука, 1967. – 307 с.
22. Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем.– М.: Наука, 1969. –407 с.
23. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. – М.: Наука, 1977. – 319 с.
24. Юцис А.П., Савукинас А.Ю. Математические основы теории атома. – Вильнюс, Минтис, 1973, – 479 с.
25. McConnell H.M. A theorem on Zero-Field Splittings. – Proc. Natl. Acad. Sci. US, 1959, V. 45, № 2, P. 172 – 174.
26. Шугуров В.К., Цюнайтис Г.К., Юцис А.П. Триплетное расщепление термов атомов с двумя валентными 2p – электронами. – Ж. эксперим. и теор. физ., 1952, Т. 23, № 5, С. 517 – 524.
27. Harriman J.E. The Use of Projection in SCF Spin Density Calculations. – Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Scient., 1967, № 164, P. 139 – 160.

Климко Г.Т.
Донецький національний технічний університет