

О способах вывода, неоднозначности интегральных соотношений между спиновыми и зарядовыми плотностями и о следствиях из них

Г. Т. Климко

Донецкий национальный технический университет

gtklimko@mail.ru

Аннотация

Получены интегральные соотношения между спиновыми и зарядовыми плотностями с разной формой записи. Их эквивалентность доказана применением изученных свойств плотностей, зависящих только от пространственных координат. Результаты дополняют методы квантовой механики без спина способами их получения и тестирования. Для значений свёрток двух-, трёх- и четырёх-частичных матриц зарядовой плотности с транспозициями, действующими на них с одной стороны, установлен физический смысл. Эти точные результаты применимы для проверки принадлежности модельных функций, их зарядовых и спиновых плотностей чистому спинового состоянию.

Введение

Скрытые возможности и координатной [1], и производящей [2] функций Фока, обобщённой на редуцированные матрицы плотности порядка p (РМП- p) в [3], изучались в [3–11].

Производящая функция Фока для РМП- p между состояниями $\Psi_{s'M'}$ и $\Psi_{s'M}$ со спином, s' , s , и проекцией, $-s' \leq M' \leq s'$, $-s \leq M \leq s$, соответственно, даёт общую связь, $L_{s',v,\tau}^{(p)}$, - её пространственной компоненты с $\mu = M' - M$, стоящей при спиновом множителе РМП- p , с её главными компонентами, $L_{s',v,\tau}^{(p)}$, (17) в [11].

Компонента $L_{s',v,\tau}^{(p)}$ для функций Фока $\Phi_{s'}$ и Φ_s :

$$\begin{aligned} L_{s',v,\tau\tau'}^{(p)}(\{i\}_{\tau} * \{j\}_{p-\tau} | \{i'\}_{\tau'} * \{j'\}_{p-\tau'}) = \\ = L_{s',v,\tau}^{(p)} = \frac{\sqrt{(n+s')(n-s')(n+s)(n-s)!}}{p!(n+s'-\tau)(n-p-s'+\tau)!} \times \\ Sp_r^{2n-p} \left\{ \Phi_{s'}(\dots \{i\}_{\tau} | \{j\}_{p-\tau} \dots) \Phi_s^*(\dots \{i'\}_{\tau'} | \{j'\}_{p-\tau'} \dots) \right\}. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь $v = s' - s = \tau - \tau'$, и пространственные не штрихованные и штрихованные координаты частиц, стоящие до и после черты в функциях $\Phi_{s'}$ и Φ_s , указаны их номерами: $\{i\}_{\tau} \cup \{j\}_{p-\tau} = \{1, 2, \dots, p\}$ и $\{i'\}_{\tau'} \cup \{j'\}_{p-\tau'} = \{1', 2', \dots, p'\}$, как в [11].

Следующий результат [11] – это общее интегральное соотношение (ОИС), получен из условий циклической симметрии $\Phi_{s'}$ и Φ_s . Оно выражает свёртку РМП- q , определяемой (1), но с q вместо p , по координатам $q - p = (k + l + u + u')$ частиц, когда часть из них, $\{k\}$ и $\{l\}$, расположена в $\Phi_{s'}$ и в Φ_s одинаково, $\{k\}$ – до и $\{l\}$ – после черты, а интегрируемые переменные других частиц, $\{u\}$ и $\{u'\}$, расположены в них не одинаково – по разные стороны от черты, через РМП $L_{s',v,\tau}^{(p)}$. В, $L_{s',v,\tau}^{(p)}$, τ и $\tau' = \tau - v$ частиц

из наборов $\{\{i\} \cup \{j\}\}_p$ и $\{\{i'\} \cup \{j'\}\}_{p'}$ стоят в $\Phi_{s'}$ и Φ_s до черты, и возможные значения τ в них ограничены, $\max\{0, v, \rho - u'\} \leq \tau \leq \min\{\rho, \rho' + v\}$.

Антисимметрию $L_{s',v,\tau}^{(p)}$ для наборов $\{i\}_{\rho}$ и $\{i'\}_{\rho'}$

восстанавливают антисимметризаторы, $\hat{A}_{\rho}$, $\hat{A}_{\rho'}$, в правой части формулы (35) из [11]. В левой части ОИС её имеет интегрируемая РМП- q :

$$\begin{aligned} L_{s',v,t}^{(q)}[u,u'] = L_{s',v,t}^{(q)} \left(\{k\} \{u\} \{i\}_{\rho} * \{j\}_{p-\rho} \{u'\} \{l\} \right) \\ \left(\{k\} \{u'\} \{i'\}_{\rho'} * \{j\}_{p-\rho'} \{u\} \{l\} \right) = \frac{\sqrt{(n+s')(n-s')!}}{q!(n+s'-t)!} \times \\ \frac{\sqrt{(n+s)(n-s)!}}{(n-q-s'+t)!} Sp_r^{N-q} \left\{ \Phi_{s'}(\{k\} \{u\} \{i\}_{\rho} | \{j\}_{p-\rho} \{u'\} \{l\}) \right. \\ \left. \times \Phi_s^*(\{k\} \{u'\} \{i'\}_{\rho'} | \{u\} \{j\}_{p-\rho'} \{l\}) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

В (2) числа $t = k + u + \rho$ и $t' = k + u' + \rho'$ заменяют τ и τ' из (1), $v = \tau - \tau' = t - t'$, и в обозначении совокупностей, $\{k\}$, $\{l\}$, $\{u\}$, $\{u'\}$, из интегрируемых переменных в скобках указан их размер, координаты такого числа частиц.

Если $u = u' = 0$ и $k + l = q - p$, ОИС даёт обычную свёртку (21) из [11] для РМП- q функций Фока, а при $\{u\} \neq \emptyset$ и/или $\{u'\} \neq \emptyset$, – даёт нетривиальное интегральное соотношение (НИС).

Эта работа продолжает статью [11].

Здесь предложен способ получения связи тензорных пространственных компонент РМП- p , $R_{(\gamma)\omega}^{(p)0}$, со свёртками от пространственных компонент, РМП- q , для тех же состояний, но большей частичности, $q > p$, того же или другого ранга, среди которых могут быть и только зарядовые плотности. Обнаружена для $p \geq 2$ множественность форм их записи. Установлена причина этого. Показано, что их разные формы записи эквивалентные.

Задача “квантовой механики без спина” [12] решена здесь методом координатной функции Фока [1 – 11], в котором из функций Фока строят и спинные плотности, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)0}$, с $\omega \neq 0$, и зарядовую плотность, $R_{sM}^{(p)}$, с $\omega = 0$:

$$R_{sM}^{(p)}(1, \dots, p|1', \dots, p') = R_{(\gamma)0}^{(p)0} = \sum_{\tau} (p!)^{-1} \cdot \binom{p}{\tau} \cdot \sum_{Q \in \pi_p} \bar{Q} \cdot L_{s,0,\tau}^{(p)}(1, \dots, \tau * \dots, p|1', \dots, \tau' * \dots, p') \cdot \bar{Q}^+.$$

Она не зависит от M . (В (19) из [11] $\binom{p}{\tau}$ нет.)

Ранее методом Фока получены в [3, 5] разложения по матрицам Матсена-Пошусты [13] для одно- и двухчастичных зарядовых, ρ_s и $R_s = R$, спинной, $d_{ss} = d$, спин-орбитальной, $D_{ss} = D$, и спин-спинной, $F_{ss} = F$, плотностей. Они замещают вычисления сумм с одно и двух частичными генеалогическими коэффициентами для группы перестановок.

Частные случаи НИС

При $p = 2$, $s' = s$, $u = u'$, $\rho = \rho' = 1, 2$, ОИС (35) из [11] для РМП функций Фока $\Phi_{s'}$ и Φ_s воспроизводят вспомогательные интегральные соотношения (5.6) – (5.8) из [4]. Полная свёртка в (2) с $q = 2n$, $s' = s$ и $u = u'$, когда функции отличаются u транспозициями, даёт тождества

$$Sp_r^{2n} \{L_{s,0,0,(00)}^{(2n)[u,u]}\} = \binom{n+s}{u}^{-1}, \quad u \leq n-s. \quad (4)$$

Если $\langle \Phi_s | \Phi_s \rangle = 1$, они гарантируют нормировку функций Φ_{sM} , (7) в [11], для $-s < M < s$:

$$\langle \Phi_{sM} | \Phi_{sM} \rangle = \binom{n-M}{n-s} \cdot \binom{n+s}{n+M} \cdot \binom{2s}{s+M}^{-1} \times \times \langle \hat{A}_{n-M} \Phi_s | \hat{A}_{n-M} \Phi_s \rangle = 1. \quad (5)$$

Значение (5) получим, если учтем разложение (3) из [11] для $\hat{A}_{n-M} = (\hat{A}_{n-M})^2$, действующих в (5) на координаты $n-s$ последних частиц, ИС (4) и тождество (17.26) из [14]:

$$\min_{u=0}^{n-s, s-M} (-1)^u \binom{n+s-u}{n-s-u} \cdot \binom{s-M}{u} = \binom{n+M}{n-s}, \quad (5')$$

$$\langle \Phi_s | \hat{A}_{n-M} \Phi_s \rangle = \binom{n-M}{n-s}^{-1} \cdot \min_{u=0}^{n-s, s-M} (-1)^u \times \times \binom{n-s}{u} \cdot \binom{s-M}{u} \cdot \binom{n+s}{u}^{-1} = \binom{n-M}{n-s}^{-1} \binom{n+s}{n+M}^{-1} \binom{2s}{s+M}.$$

Ниже применены следующие частные случаи ОИС, связывающие свёртки (2) с (1).

Для $q = 3$, $p = 2$, $k = l = 0$, $[u, u'] = [1, 0]$ или $[0, 1]$ общее интегральное соотношение (ОИС)

переходит в равенства:

$$Sp_3 \{L_{s,0,1,(0,1)}^{(3)[1,0]}\} = Sp_3 \{L_{s,0,1,(1,0)}^{(3)[0,1]}\} = -\frac{1}{3} L_{s,0,0}^{(2)}; \quad (6)$$

$$Sp_3 \{L_{s,0,2,(1,2)}^{(3)[1,0]}\} = -\frac{2}{3} L_{s,0,1}^{(2)} \hat{A}_{1'2'}; \quad (6')$$

$$Sp_3 \{L_{s,0,2,(2,1)}^{(3)[0,1]}\} = -\frac{2}{3} \hat{A}_{12} L_{s,0,1}^{(2)}.$$

Действуют, $\hat{A}_{12}$, $\hat{A}_{1'2'}$, на не штрихованные, штрихованные, координаты, соответственно.

В случаях с $q = 4$ и $p = 2$, при ненулевом значении u и/или u' , для свёртки $L_{s,v,t(\rho\rho')}^{(4)[u,u']}$ по координатам третьей и четвёртой частиц, когда $k = 0$, $l = 1$ и $s' = s$, из ОИС следуют частные ИС:

$$Sp_{34} \{L_{s,0,1,(0,1)}^{(4)[1,0]}\} = Sp_{34} \{L_{s,0,1,(1,0)}^{(4)[0,1]}\} = -\frac{n-s-2}{12} L_{s,0,0}^{(2)};$$

$$Sp_{34} \{L_{s,0,2,(0,2)}^{(4)[2,0]}\} = Sp_{34} \{L_{s,0,2,(2,0)}^{(4)[0,2]}\} = \frac{1}{6} L_{s,0,0}^{(2)}; \quad (7)$$

$$Sp_{34} \{L_{s,0,2,(1,1)}^{(4)[1,1]}\} = \frac{1}{12} [(n-s-1) L_{s,0,1}^{(2)} - L_{s,0,0}^{(2)}],$$

а для $k = 1$ и $l = 0$ оно же даёт тождества:

$$Sp_{34} \{L_{s,0,3,(1,2)}^{(4)[1,0]}\} = -\frac{n+s-2}{6} L_{s,0,1}^{(2)} \hat{A}_{1'2'};$$

$$Sp_{34} \{L_{s,0,3,(2,1)}^{(4)[0,1]}\} = -\frac{n+s-2}{6} \hat{A}_{12} L_{s,0,1}^{(2)}. \quad (7')$$

НИС для тензорных компонент

Преобразования от РМП- p функций Фока $L_{s,v,\tau}^{(p)}$ (1) к тензорным компонентам РМП $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu}$, как в (18) из [11], обратимые. То есть РМП- p , $L_{s,v,\tau}^{(p)}$, так же однозначно разложимы по компонентам, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\nu}$ с $\mu = \nu$, той же частичности.

Так, для всех компонент РМП-1 [3 – 5]:

$$L_{s,0,1}^{(1)} = L_+ = \frac{\rho_s + s d_{ss}}{2}; \quad L_{s,0,0}^{(1)} = L_- = \frac{\rho_s + s d_{ss}}{2}; \quad (8)$$

$$L_{s,-1,0}^{(1)} = l^{(-1)} = \sqrt{2s(2s-1)} \cdot d_{s-1,s},$$

как суммы зарядовой, $\rho_s = R_s^{(1)}$, и спинной, d_s , плотности. И с учётом симметрии диагональных по спину тензорных компонент РМП-2 в $L_{s,v,\tau}^{(2)}$

$$R' = 'R, \text{ (или } R = 'R'), \quad (9)$$

$$D + 'D + D' + 'D' = 0, \quad (9')$$

$$F = -'F = -F' = 'F', \quad (9'')$$

$$L_{s,0,2}^{(2)} = L_+ = \frac{R - R' + s(2s-1)F}{6} - \frac{s(D' + 'D)}{4};$$

$$L_{s,0,0}^{(1)} = L_- = \frac{R - R' + s(2s-1)F}{6} + \frac{s(D' + 'D)}{4}; \quad (10)$$

$$L_{s,0,1}^{(2)} = \frac{1}{2} K = \frac{2R + R' - s(2s-1)F}{6} + \frac{s(D - 'D')}{4}.$$

В (9) – (10) штрихи слева и/или справа от R, D и

F обозначают перестановки штрихованных и/или не штрихованных координат. Из (9) – (9'') следует: зарядовая плотность бисимметричная, спин-орбитальную плотность симметризовать нельзя одновременно по не штрихованным и по штрихованным переменным, а спин-спиновая плотность антисимметричная в обоих наборах переменных. Множитель $1/2$ при K в (10) согласован с (3).

ОИС, связывающее, $L_{s,v,t(\rho\rho')}^{(q)[u,u']}$ с $L_{s,v,\tau}^{(p)}$ и такие равенства, как (3), (8) – (10), дают ИС между тензорными компонентами РМП разных по рангу и частичности. Процедура вывода. Под знаком свёртки по координатам $q - p$ частиц плотности, $R_{(\gamma)\omega}^{(q)\nu}$, разложим по, $L_{s,v,\tau}^{(q)}$, и для интегралов с ними применить ОИС [11], а затем от РМП, $L_{s,v,\tau}^{(p)}$, вернёмся к, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\nu}$. Выполним это, и уравнения, связывающие свёртки от, $R_{(\gamma')\omega}^{(q)\nu}$, с комбинациями, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\nu}$, в базисе, $L_{s,v,\tau}^{(p)}$, который является общим для их левых и правых частей, будут итогом этих преобразований.

Связь каждой компоненты РМП- p с комбинацией нетривиальных свёрток РМП- p будет решением системы линейных уравнений. В частности, решение для, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)\nu}$, будет зависеть только от зарядовых плотностей (3), если тензорные компоненты с $q > p$ в каждой свёртке по координатам $q - p$ частиц любого уравнения системы имеют ранг, $\omega \equiv 0$. Так решаем задачи “квантовой механики без спина”. Разрешимы ли они такими методами (без явного учёта спина)? Однозначны ли результаты так получаемые в ней? Физическая причина для математической неоднозначности решений обсуждается ниже.

Возможность из зарядовых плотностей большей частичности, $R_s^{(q)}$, получать, $R_{(1^{p-\omega} \dots)}^{(p)0}$, с $q = p + \omega$, показана алгеброй спинов в [6]. А что любую, $R_{(\gamma)\omega}^{(p)0}$, можно получить из главной компоненты, $R_{(1^{p-\omega} \dots)}^{(p)0}$, ранга ω перестановками только внутри её «наборов» из штрихованных и/или не штрихованных координат, в общем виде доказано в [15].

Неоднозначность записи ИС с $R_{(\gamma)\omega}^{(p)0}$ в [6] не обсуждалась. Объясним, в чём её причины. Перестановочная симметрия пространственных компонент РМП- p ограничена принципом Паули. Он эквивалентен “характеру симметрии и антисимметрии” Хунда [16] шредингеровской функции, и применению в “квантовой механике без спина” [12, 14] двухстолбцовых схем Юнга. Вследствие этого пространственные тензорные компоненты симметризовать по координатам более, чем двух электронов нельзя. Функцию Фока и антисимметризовать по координатам

более, чем $n + s$ частиц нельзя. Это порождает линейные зависимости между двух частичными плотностями, полученными свёрткой тензорных компонент большей частичности. Так, зарядовая плотность, $R_{(1^3)0}^{(3)0}$, симметризованная только по её не штрихованным, или по штрихованным, координатам частиц, как и её свёртка по координатам любой частицы, уже равна нулю:

$$Sp_3 \left\{ \sum_{P \in \pi_3} \hat{P} \cdot R_{(1^3)0}^{(3)0} = \sum_{P' \in \pi_3} R_{(1^3)0}^{(3)0} \cdot \hat{P}' \equiv 0 \right\}. \quad (11)$$

Учитывая в (11) бисимметричность зарядовой плотности $R_{(1^3)0}^{(3)0}$ (3) и свойство редукции:

$$R(1,2|1',2') = \frac{3}{N-2} Sp_3 \left\{ \sum_{P \in \pi_3} R_{(1^3)0}^{(3)0}(1,2,3|1',2',3) \right\}, \quad (12)$$

для нетривиальной свёртки плотности, $R_{(1^3)0}^{(3)0}$,

$$Q = Sp_3 \left\{ \hat{P}_{23} R_{(1^3)0}^{(3)0}(1,2,3|1',2',3) \right\} = Sp_3 \left\{ R_{(1^3)0}^{(3)0}(1,2,3|1',3,2') \right\} = Q(1,2|1',2'), \quad (13)$$

из (11) следует «линейная» зависимость

$$\frac{N-2}{3} \cdot (R + R') + Q + 'Q + Q' + 'Q' = 0. \quad (14)$$

Штрихи указывают перестановки переменных, как в (10), $N=2n$ – число частиц в системе.

Тождество (14) подтверждается, если в нём перейти к РМП (1) для функций Фока. Переход для Q (13) следует из НИС (6), (6') и учёта (3) для, $R_s^{(3)}$, для R, D, F они известны [4]:

$$Q(1,2|1',2') = -\frac{n+s-2}{3} L_+ - \frac{n-s-3}{6} K - \frac{1}{6} (K' + 'K) - \frac{n+s-1}{6} 'K' - \frac{n-s-4}{3} L_-. \quad (15)$$

$$R = L_+ + \frac{1}{2} (K + 'K') + L_-; \\ D = \frac{1}{s} \left[L_+ + \frac{1}{2} (K - 'K') - L_- \right]; \\ F = \frac{1}{s(2s-1)} \left[L_+ - \frac{1}{2} (K - K' - 'K + 'K') + L_- \right]. \quad (16)$$

Плотности, R, D, F и Q , дополняют свёртки по координатам частиц 3 и 4 от зарядовой плотности, $R_s^{(4)} = R_{(1^4)0}^{(4)0}$, (3), которые отличают односторонние транспозиции, на них действующие:

$$V(1,2|1',2') = Sp_{3,4} \left\{ R_{(1^4)0}^{(4)0}(1,2,4,3|1',2',3,4) \right\}; \\ W(1,2|1',2') = Sp_{3,4} \left\{ R_{(1^4)0}^{(4)0}(3,4,1,2|1',2',3,4) \right\}. \quad (17)$$

Учёт в правой части первой свёртки (17) формулы (3), НИС (7) с $\rho = \rho'$, и редукции (21) [11] дают для V разложение, сводящееся к линейной комбинации R и R' . Плотность W не зависит от R и Q . Это следует, например, из действия $\hat{P}^r$ на РМП-4, $\Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_4 | x'_1, \dots, x'_4)$ [11] в спин-орбитальном пространстве, $x = (r, \sigma)$:

$$\hat{P}^r \Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_4 | x'_1, \dots, x'_4) = \sum_{(\gamma)\omega\mu} \hat{P}^r R_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu} \cdot \hat{T}_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu}. \quad (18)$$

Тензор, $\hat{T}_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu}$, зависит от спиновых координат.

Действия, $\hat{P}^r = \hat{P}_{3,4}^r$, $\hat{P}^r = \hat{P}_{1,3}^r \hat{P}_{2,4}^r$, переносятся в (18) на спиновые координаты частиц вследствие антисимметрии $\Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_4 | x'_1, \dots, x'_4)$ отдельно в каждом наборе её координат, и свёртка по координатам частиц 3 и 4 ведёт к РМП-2:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(2)} &= Sp_{3,4}^{r,\sigma} \left\{ \hat{P}^r \Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_4 | x'_1, \dots, x'_4) \right\} = \\ &= Sp_{3,4}^{r,\sigma} \left\{ \sum_{(\gamma)\omega\mu} (\mp 1) R_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu} \cdot \hat{P}^\sigma \hat{T}_{(\gamma)\omega}^{(p)\mu} \right\}. \end{aligned} \quad (18')$$

Знак зависит от чётности перестановки.

Транспозиции, переставляющие спины, представимы через произведение их спиновых тензоров:

$$\hat{P}_{3,4}^\sigma = -\frac{1}{2} \left[1 + 4 \sum_{\mu=-1}^1 \hat{t}_1^\mu(\sigma_3) \cdot \hat{t}_1^{\mu+}(\sigma_4) \right]. \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{1,3}^\sigma \cdot \hat{P}_{2,4}^\sigma &= \frac{1}{4} \left[1 + 4 \sum_{\mu=-1}^1 \hat{t}_1^\mu(\sigma_1) \cdot \hat{t}_1^{\mu+}(\sigma_3) \right] \times \\ &\times \left[1 + 4 \sum_{\mu=-1}^1 \hat{t}_1^\mu(\sigma_2) \cdot \hat{t}_1^{\mu+}(\sigma_4) \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Свёртка (18') даёт разный результат с $\hat{P}_{3,4}^\sigma$ (19) и с $\hat{P}_{1,3}^\sigma \cdot \hat{P}_{2,4}^\sigma$ (20). Для V в (17), свёртка по спинам σ_3 и σ_4 включает всю транспозицию (19). Она инвариантна при вращениях в спиновом пространстве, и ранг ω слагаемых в (18') не изменит. Для W (17) свёртка по σ_3 и σ_4 в РМП-4 (18') затрагивает не все переменные из (20). В ней произведение тензоров “разрываются”, и свёртки с $\hat{t}_1^{\pm 1}(\sigma_3) \cdot \hat{t}_1^{\pm 1}(\sigma_4) \approx \hat{T}_{1^2}^{(2)\pm 2}$ из слагаемых (18') изменяют, по правилу треугольника для спинов, ранги ω спиновых тензоров с $\omega \geq 2$ до $\omega \pm 2$, а с множителем $R_s^{(4)} = R_{1^4}^{(4)0}$ до $\omega + 2 = 2$, порождая появление в разложении (18) тензора второго ранга. Аналогично из $Sp_3^{r,\sigma} \{ \hat{P}_{2,3}^r \Gamma^{(3)} \}$ следуют изменения ранга на единицу, $\Delta\omega \leq 1$.

И есть основания, что в рамках методов квантовой механики без спина, применяя лишь плотности (17) можем из зарядовых плотностей большей частичности получить все спиновые плотности. Действительно, применяя (3), и НИС (7), (7') для W в (17) получаем и её разложение по РМП (1) для функций Фока, и её свойства:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{3!} \left\{ \binom{n+s-2}{2} L_+ + \frac{(n+s-1)(n-s-3)+2}{4} (K + 'K') + \right. \\ &\left. + \frac{3n+s-5}{4} (K' + 'K) + \binom{n-s-4}{2} L_- \right\} = W(1, 2 | 1', 2'); \quad (21) \\ &W(1, 2 | 1', 2') = W(2, 1 | 2', 1'). \end{aligned}$$

Получение распределений для спинов из зарядовых плотностей

Коэффициенты $\mathbf{x}^T = (x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6)$ разложения плотностей (16) по плотностям из левой части (14), определяемым зарядовыми плотностями $R_s^{(2)}$ и $R_s^{(3)}$, в базисе РМП L_+ , K , $'K$, K' , $'K'$ и L_- , определяем из системы:

$$\mathbf{T} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (22)$$

в которой вектор коэффициентов разложения R , D или F (16), $\mathbf{b}^T = (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6)$, задан в том же базисе, и матрица, $\mathbf{T} = \mathbf{T}_5$, в (22) равна:

$$\mathbf{T}_5 = \begin{pmatrix} 1 & -1 & \alpha & -\alpha & -\alpha & \alpha \\ \frac{1}{2} & 0 & \beta & -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & \gamma \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{6} & \beta & \gamma & -\frac{1}{6} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{6} & \gamma & \beta & -\frac{1}{6} \\ \frac{1}{2} & 0 & \gamma & -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & \beta \\ 1 & -1 & \delta & -\delta & -\delta & \delta \end{pmatrix}; \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{n+s-2}{3} = 2\gamma + \frac{1}{3}; \\ \beta &= -\frac{n-s-3}{6}; \quad \gamma = -\frac{n+s-1}{6}; \\ \delta &= -\frac{n-s-4}{3} = 2\beta + \frac{1}{3}; \quad \det(\mathbf{T}_5) = 0. \end{aligned}$$

Её столбцы дают разложения для R , R' , Q , $'Q$, Q' , $'Q'$ в том же базисе. Из-за (14) её ранг равен 5 и система (22), (23) разрешима, если:

$$b_1 - 2b_2 + 2b_3 + 2b_4 - 2b_5 + b_6 = 0. \quad (24)$$

Её решения – это очевидное $R \equiv R$ и разложение D по R , R' , Q , $'Q$, Q' , $'Q'$:

$$D(1,2|1',2') = \left(x \cdot \frac{2n-2}{3} - \frac{n-2}{s(s+1)} \right) \cdot R + \\ + \left(x \cdot \frac{2n-2}{3} - \frac{1}{s(s+1)} \right) \cdot R' + \\ + x \cdot (Q + 'Q + Q') + \left(x - \frac{3}{s(s+1)} \right) \cdot 'Q', \quad (25)$$

с произвольным, $x = x_3 = x_4 = x_5 = \frac{3}{s(s+1)} + x_6$, и

$$x_1 = x \cdot \frac{2n-2}{3} - \frac{n-2}{s(s+1)}, \quad x_2 = x \cdot \frac{2n-2}{3} - \frac{1}{s(s+1)}.$$

При $x = 0$ из (25) следует

$$D = \frac{1}{s(s+1)} \left[(2-n)R - 'R - 3Sp_3 \{ \hat{P}_{13} R_s^{(3)} \} \right]. \quad (26)$$

Решение (25) включает множество форм записи, дающих получение спин-орбитальной плотности из зарядовых плотностей. Причина, проясненная выше, следует из принципа Паули.

Система (22) с матрицей (23) не имеет решения для спин-спиновой плотности F .

После замены плотности $'Q'$ на W в системе (22) её неособенная матрица, $\mathbf{T} = \mathbf{T}_6$, ранг которой 6, равна:

$$\det(\mathbf{T}_6) \neq 0;$$

$$\mathbf{T}_6 = \begin{pmatrix} 1 & -1 & \alpha & -\alpha & -\alpha & \frac{\alpha(3\alpha+1)}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & \beta & \frac{1}{6} & \frac{1}{6} & \frac{18\beta\gamma+1}{12} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{6} & \beta & \gamma & -\frac{2\gamma+\beta}{4} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{6} & \gamma & \beta & -\frac{2\gamma+\beta}{4} \\ \frac{1}{2} & 0 & \gamma & \frac{1}{6} & \frac{1}{6} & \frac{18\beta\gamma+1}{12} \\ 1 & -1 & \delta & -\delta & -\delta & \frac{\delta(3\delta+1)}{4} \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Значения α, β, γ и δ те же, что в (23). Последний столбец (27) – вектор разложения W по РМП-2 функций Фока. Система (22) с $\mathbf{T} = \mathbf{T}_6$ разрешима с любым вектором $\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{b}^T = (b_1, b_2, b_3, b_4, b_5, b_6)$, её решением будет разложение по $R, R', Q, 'Q, Q'$ и W .

Так как для шестого столбца матрицы (27) тождество (24) не выполняется, в решении системы (22) для спин-орбитальной плотности, D , отсутствует, W . Оно равно (25) с $x = \frac{3}{s(s+1)}$:

$$D = \frac{1}{s(s+1)} [n \cdot R + (2n-3) 'R + 3(Q + 'Q + Q')] = \\ = \frac{1}{s(s+1)} [n \cdot R_s^{(2)} + (2n-3) 'R_s^{(2)}] + \\ + \frac{3}{s(s+1)} Sp_3 \{ (1 + \hat{P}_{12} + \hat{P}_{13}) \cdot \hat{P}_{23} \cdot R_s^{(3)} \}. \quad (28)$$

Следуя (14), формулы (25), (26) и (28) для спин-орбитальной плотности D тождественны, и эквивалентны формуле (8) из [7] и результату из [6], полученному в спин-орбитальном подходе.

$$\text{С вектором } \tilde{\mathbf{b}} = \frac{1}{2s(2s-1)} \cdot (2, -1, 1, 1, -1, 2),$$

для F (16), из 2-ой и 5-ой строк системы (22) с $\mathbf{T} = \mathbf{T}_6$ получим: $x_3 = 0$, а из 3-го и 4-го уравнений системы: $x_4 = x_5$, и значения x_1, x_2, x_4 и x_6 разные.

$$F = \frac{\binom{2s+3}{2}^{-1}}{s(2s-1)} \left\{ [s(s+1) - 3(n^2 - 2n - 1)] \cdot R + \right. \\ + 2[s(s+1) - 3(n-2)^2] \cdot R' - \\ \left. - \frac{9}{2}(2n-7)(Q' + 'Q) + 36W \right\}. \quad (29)$$

Согласно (9'') плотность (29) должна быть антисимметричной и в штрихованных, и в нештрихованных переменных. Для плотности, $-(Q' + 'Q)/2$, из (29) выделим симметричную и антисимметричную части с помощью (14):

$$-\frac{Q' + 'Q}{2} = -\frac{Q' + 'Q}{2} + \frac{0}{4} = \frac{-Q' - 'Q}{2} + \\ + \frac{Q + 'Q + Q' + 'Q' + \frac{N-2}{3} \cdot (R + R')}{4} = \\ = \hat{A}_{12} \cdot Q \cdot \hat{A}_{1'2'} + \frac{n-2}{3} \hat{S}_{12} \cdot R \cdot \hat{S}_{1'2'}, \quad (30)$$

где $(\hat{S}_{12})^2 = \hat{S}_{12}$ – симметризатор.

Тождественные преобразования для W , с аналогичным (14) равенством, исключают из (29) симметричную составляющую. Иначе, её отсутствие легко проверить, применив в (29) тождество (30) и разложения для R (16) и W (21). В итоге имеем:

$$F = \frac{3}{s(s+1)(2s-1)(2s+3)} \hat{A}_{12} \{ \lambda \cdot R_s^{(2)} + \\ + \nu \cdot Sp_3 (\hat{P}_{23}^r R_s^{(3)}) + 12 Sp_{3,4} (\hat{P}_{13}^r \hat{P}_{24}^r R_s^{(4)}) \} \hat{A}_{1'2'}. \quad (31)$$

В (31) $\lambda = (n-3)^2 - s(s+1)/3 = x_1 - x_2$, x_1 и x_2 равны численным коэффициентам при R и R' в (29), и $\nu = 3(2n-7)$, как в (9) из [7].

Связывающие пространственные тензоры для РМП-1 и РМП-2 ИС даны в [5] на стр. 590, а формулы (49) – (53) из [3] включают в ИС и переходные по спину плотности.

Формулы, выражающие спиновую, (49) из [3], спин-орбитальную, с формой записи (26), и спин-спиновую, как в (31), плотности через зарядовые плотности, оказались удобными для определения операторов спиновых плотностей в базисе генераторов унитарной группы [7]. Там множители, $1/s$ и $1/(s(2s-1))$, отсутствуют по различию в определении плотностей.

Физический смысл ряда ИС

Физический смысл ИС для тензорных пространственных компонент РМП- p различной частичности часто связан со значением их полной свёртки. Такие свёртки для РМП-2 и РМП-1 следуют непосредственно из [3, 5] и из определений зарядовой и спиновой плотностей через РМП нормированной функции Фока:

$$Sp\{\rho_s\} = N, Sp\{d_s\} = 2, Sp\{R_s^{(2)}\} = n(2n-1). \quad (32)$$

Свёртка выражения (49) из [3] даёт тождество

$$Sp_{1,2}\{R'\} = -n \cdot (n-2) - s \cdot (s+1). \quad (33)$$

Из (50) – (53) в [3] следуют

$$\begin{aligned} -Sp_{1,2}\{D'_s\} &= -Sp_{1,2}\{D_s\} = (2n-1) = \\ &= Sp_{1,2}\{D_s\} = Sp_{1,2}\{D'_s\}, Sp_{1,2}\{F_s\} = 1. \end{aligned} \quad (34)$$

Значение $Sp_{1,2}\{K'\} = n-s$ [4] и равенство (33) связаны с принадлежностью функции Фока и плотности R_s состоянию с определённым значением спина. Применив формулу Фока-Дирака [17] для оператора $\hat{S}^2$ и тождество (33) при вычислении его среднего значения, получаем подтверждение этого:

$$\begin{aligned} \langle sM | \hat{S}^2 | sM \rangle &= \langle \Phi_s | -n(n-2) - \sum_{i < j} \hat{P}_{ij} | \Phi_s \rangle = \\ &= -n(n-2) - Sp_{1,2}\{R'\} = s \cdot (s+1). \end{aligned} \quad (35)$$

Транспозиция формулы Фока-Дирака действует на пространственные координаты частиц.

Разложения (15) и (21) по базису РМП-2, полученные для Q (13) и W (17) функций Фока, дают значения соответствующих свёрток:

$$\begin{aligned} Sp_{1,2}\{Q\} &= \frac{3}{2n-2} Sp_{1,2}\{R'\}, \\ Sp_{1,2}\{Q'\} &= Sp_{1,2}\{R_s^{(3)}(2,3,1|1,2,3)\} = \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{n-1}{3} [n \cdot (n-5) + 3s \cdot (s+1)], \\ 6Sp_{1,2}\{W\} &= 6Sp_{1,2}\{R_s^{(4)}(3,4,1,2|1,2,3,4)\} = \\ &= s \cdot (s+1) [2n \cdot (n-5) + s \cdot (s+1) + 6] + \\ &+ n \cdot (n-1) \cdot (n^2 - 5n + 9). \end{aligned} \quad (37)$$

Верные значения свёрток (36), (37), (32) и (33), определяемых зарядовыми плотностями, РМП-2, РМП-3, РМП-4, – гарантия нулевой дисперсии оператора $\hat{S}^2$. Действительно,

$$\begin{aligned} \langle sM | [\hat{S}^2 - s(s+1)]^2 | sM \rangle &= \langle \Phi_s | [-n(n-2) - \\ &- \sum_{i < j} \hat{P}_{ij} - s(s+1)]^2 | \Phi_s \rangle = [n(n-2) + s(s+1)]^2 + \\ &+ 2[n(n-2) + s(s+1)] Sp_{1,2}\{R'\} + \\ &+ 6Sp_{1,2}\{W + Q'\} + Sp_{1,2}\{R\} \equiv 0. \end{aligned} \quad (38)$$

Способ получения зарядовых плотностей $R_s^{(2)}$, $R_s^{(3)}$ и $R_s^{(4)}$, для состояния со спином s и $2n$ -частицами, не влияет на их верные значения.

Заключение

Теоретико-групповые методы построения шредингеровской функции [12, 14] преобладали в её исследованиях, начиная с работы [16]. “Конструирование” шредингеровской функции было отделено от исследований её свойств только после открытия трёх условий Фока [1], гарантирующих её принадлежность к состоянию с определённым полным спином. Условия метода Фока применялись лишь для построения упрощённых шредингеровских функций, в частности, с отделённым электроном и для проверки условий Фока в разных её моделях.

В работах [3 – 10] метод координатной функции Фока получил дальнейшее развитие. Спиновая плотность до работы [4] в нём не рассматривалась. Метод применён к изучению и зарядовых, и спиновых плотностей РМП- p одного состояния в [4, 5, 7]. Распространён он на переходные по спину РМП- p [3], и с учётом пространственных симметрий на нерутановские состояния молекул и атомов в [9, 10], и не тривиальные интегральные соотношения между РМП- p функций Фока различной частичности получены в [11].

Решения полученных уравнений (22) с матрицами (23) и (27), вследствие разложения пространственных тензорных компонент РМП- p (3), (16) и с учётом в (15), (21) интегральных соотношений из [11] с РМП- p функций Фока, позволили здесь для интегральных соотношений между компонентами РМП- p разного ранга, $\omega = 0, 1, 2$, и частичности, $p = 2, 3, 4$, получить выражения в самом общем виде, т.е. со всеми возможными формами их записи. Здесь во все преобразования и вычисления включены только плотности, зависящими от пространственных координат, что подтверждает универсальность методов “квантовой механики без спина” [1 – 13, 15] и расширяет область их применения.

Все полученные соотношения точные и не зависят от метода построения функции определённого спинового состояния.

Развитый в [3 – 11, 15] метод квантовой механики без спина применим и для построения модельных функций и их пространственных тензорных компонент, и для проверки корректности полученных результатов.

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. Klimko, G. T. Fock coordinate function method for separation of spin variables in transition density matrices / G. T. Klimko, M. M. Mestechkin, G. E. Whyman // Intern. J. Quantum Chem, 1980. – V.17, №3. – P. 415 – 428.

4. Вайман, Г. Е. Отделение спина и метод координатной волновой функции Фока в проблеме N – представимости / Г. Е. Вайман, А. В. Лузанов, М. М. Местечкин // Теорет. и матем. физ., 1976. – Т. 28, №1. – С. 65 – 79.

5. Mestechkin, M. M. Spin-dependent operators in the spin-free quantum chemistry / M. M. Mestechkin, G. T. Klimko // Intern. J. Quantum Chem, 1978. – V. 13, №5. – P. 579 – 596.

6. Luzanov, A.V. Structure and Spin-Purity Conditions for Reduced Density Matrices of Arbitrary Order / A. V. Luzanov, G.E. Whyman // Intern. J. Quantum Chem, 1981. – V. 20, №6. – P. 1179 – 1189.

7. Климко, Г. Т. Решение проблемы определения спиновых свойств молекул в унитарном формализме квантовой химии / Г. Т. Климко, А. В. Лузанов // Журн. структурн. Химии, 1987. – Т. 28, №5. – С. 3 – 9.

8. Климко, Г. Т. Суперпозиция конфигураций и метод координатной функции Фока. / Г. Т. Климко, М. М. Местечкин // Многоэлектронная задача в квантовой химии (Сб. научных трудов). – К.: Наук. думка, 1987. – С. 31 – 43.

9. Klimko, G.T. Roothaan's Open Shell Theory from the Viewpoint of an Orthogonal

Group / G. T. Klimko, M. M. Mestechkin // Intern. J. Quantum Chem., 1990. – V. 37, №5. – P. 753 – 771.

10. Климко, Г. Т. О применимости молекулярных методов для расчётов атомов с открытыми оболочками / Г. Т. Климко // Журн. физич. Химии, 1996. – Т. 70, №4. – С. 667 – 674.

11. Климко, Г. Т. Метод координатной функции Фока, производящая функция, интегральные соотношения / Г. Т. Климко // Системный анализ и информационные технологии в науках о природе и обществе, 2012. - № 1(2) – 2(3). – С. 99 – 106.

12. Каплан, И. Г. Симметрия многоэлектронных систем. – М.: Наука, 1969. – 407 с.

13. Matsen, F.A. Reduced Density Matrices with Application to Physical and Chemical Problems / F. A. Matsen, R. D. Poshusta // Queen's Papers on Pure and Applied Mathematics, 1968. - №11. - P. 20 – 30.

14. Вигнер, Е. Теория групп и её приложения в квантовомеханической теории атомных спектров. – М.: ИЛ., 1961. – 443 с.

15. 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.

16. Hund, F. Symmetriechactere der Termen bei Systemen mit gleichen Partikeln in der Quantenmechanic. – Zeitschrift für Physik (Berlin), 1927. - V.43. - P.788-804.

Климко Г.Т. О способах вывода, неоднозначности интегральных соотношений между спиновыми и зарядовыми плотностями и о следствиях из них. Получены интегральные соотношения между спиновыми и зарядовыми плотностями с разной формой записи. Их эквивалентность доказана применением изученных свойств плотностей, зависящих только от пространственных координат. Результаты дополняют методы квантовой механики без спина способами их получения и тестирования. Для значений свёрток двух-, трёх- и четырёх-частичных матриц зарядовой плотности с транспозициями, действующими на них с одной стороны, установлен физический смысл. Эти точные результаты применимы для проверки принадлежности модельных функций, их зарядовых и спиновых плотностей чистому спиновому состоянию.

Ключевые слова: группа перестановок, квантовая механика без спина, зарядовые и спиновые плотности, интегральные соотношения.

Klimko G.T. On the methods of derivation, the ambiguity of integral relations between spin and charge densities and the consequences of them. Integral relations between spin and charge densities are obtained in various notation forms. Their equivalence is proved using the studied properties of densities that depend only on spatial coordinates. The results complement the methods of spinless quantum mechanics by ways of obtaining and verifying them. For the values of convolutions for two-, three- and four-part charge density matrices with transpositions acting on them from one side, the physical meaning is established. These exact results are applicable to check whether the model function, its charge and spin densities belong to a pure spin state.

Keywords: permutation group, spinless quantum mechanics, charge and spin densities, integral relations.

Статья поступила в редакцию 11.05.2022
Рекомендуется к публикации доцентом Карабчевским В. В.