РАЗРАБОТКА НОВОГО МЕТОДА ПОСТРЕНИЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Смоленский Е.А, Черных А.В, Чувылкин Н.Д.
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Смоленский Е.А.
Черных А.В.
Чувылкин Н.Д
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Предлагается новый квантово-химический подход, который основан на углубленном анализе симметрии и узлов многоэлектронных волновых функций, подчиняющихся принципу Паули.

Два фундаментальных положения составляют платформу метода (МВФ):

Обобщение [1] теоремы Куранта–Гильберта на случай точной нерелятивистской МВФ Ψ для электронного состояния с заданным спином.

Оригинальная гипотеза [2], согласно которой принцип Паули следует трактовать, как запрет для двух электронов с одинаковыми спинами находиться на одной и той же эквипотенциальной поверхности в конфигурационном пространстве.

Устанавливать a priori некоторые узловые многообразия МВФ (в том числе для вырожденных состояний) позволяет предложенный недавно [3] обобщенный теоретико-графовый формализм, при использовании которого узлы МВФ классифицируются с точностью до эквивалентности и при этом конфигурационное пространство разбивается на минимальное число областей постоянства знака.

Фермиевская корреляция электронов с параллельными спинами, обусловленная принципом Паули и соотносящаяся с геометрией узловых многообразий МВФ, занимает особое положение [4,5]. Вызывает интерес новый тип корреляционных эффектов, названных геометрическими [4], которые тесно связаны с минимумами электронной плотности в возбужденных состояниях двухэлектронного атома. Вследствие этих эффектов оказываются запрещенными, казалось бы, вполне приемлемые электронные конфигурации, так как происходит «выталкивание» одного из электронов из внутренних трехмерных областей координатного пространства при нахождении другого электрона на определенном расстоянии от атомного ядра.

Результаты детального анализа хартри-фоковских волновых функций атома бериллия [6] свидетельствуют, что при проведении конкретных квантово-химических расчетов не исключено появление ложных узлов у получаемых функций вследствие неполноты и специфики базиса, ограничений по сходимости итерационной процедуры и т. п. Вместе с тем необходимо иметь в виду и то, что даже если предпринятые поиски принципиально новых направлений в современной квантовой химии окажутся не во всем одинаково успешными, в целом все же данный раздел науки дополнительно обогатится полезным опытом разработок неизведанных путей и подходов.

Литература

1. *Смоленский Е.А., Станкевич И.В..* // Теор. Мат. Физика. 1991. Т.88. С.46.
2. *Смоленский Е.А* // ДАН СССР. 1989. Т. 304. С. 595.
3. *Maximoff S.N., Shpilkin S.A., Smolenskii E.A* // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. P. 2250.
4. *Смоленский Е.А., Максимов С.Н., Шпилькин С.А.* // ДАН. 2004. Т. 65. С. 394.
5. *Смоленский Е.А., Максимов С.Н., Шпилькин С.А.* // ДАН. 1998. Т. 187. С. 362.
6. *Hachmann J., Galek P.T.A., Yanai T., Chan G.K.-L., Handy N.C.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 55. P. 392