

УДК 519.19

**ПОЛУКАНОНИЧЕСКИЕ МО В МЕТОДЕ ВАРЬИРУЕМОЙ ОТКРЫТОЙ ОБОЛОЧКИ  
И В РОДСТВЕННЫХ ПОДХОДАХ****А.В. Лузанов***НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины, г. Харьков*  
E-mail: avluzanov@gmail.com*Статья поступила 17 апреля 2013 г.**С доработки — 20 июля 2013 г.*

Показано, что схемы самосогласования, развитые ранее в ЖСХ, **30**, № 5, с. 3 (1986), относятся к классу полуканонических орбитальных схем. По построению они явно включают в итерационный процесс лишь часть канонических орбиталей купмансовского типа. В частности, в рамках ограниченного метода Хартри—Фока для невырожденного случая изучена полуканоническая вариационная схема, опирающаяся на матричные конструкции неограниченного метода Хартри—Фока. Исправлены ошибки, имевшиеся в процитированной работе при описании схемы варьируемой открытой оболочки. Дано ее возможное обобщение на рутановский случай вырождения и рассмотрены конкретные примеры низкоспиновых и высокоспиновых состояний с нарушением ауфбау-принципа заполнения.

**Ключевые слова:** ограниченный метод Хартри—Фока, теория Рутана, канонические МО, теорема Купманса, ауфбау-принцип.

**ВВЕДЕНИЕ**

В квантовой химии радикалов и высокоспиновых состояний молекул теория открытых электронных оболочек по Рутану [1] остается активной областью исследований. В основе теории Рутана лежит одноэлектронное приближение хартри-фоковского типа, обычно называемое ROHF (ограниченный метод Хартри—Фока). К хорошо известным монографиям и обзорам [2—8] добавим ряд статей [9—18], в которых рассматриваются некоторые важные аспекты теории Рутана. Одним из таких аспектов, обретшим новую жизнь, является теорема Купманса.

На специфические трудности теоремы для открытых оболочек было обращено внимание еще в [1], и все последующие десятилетия теорема Купманса оставалась в поле зрения исследователей. Но лишь недавно в серии статей [16—18] внесена ясность в фундаментальную проблему теории — как для ROHF корректно построить фокиан, автоматически порождающий купмансовские, т.е. физически осмысленные орбитальные энергии. Интерес автора к данной тематике вызван одной прежней работой [19], где теорема Купманса непосредственно включалась в одну из итерационных процедур получения решений ROHF. К сожалению, для высокоспиновых систем некоторые соотношения в этой статье (уравнения (15) и (16) в [19]) не справедливы и их следует подправить. Следует также понять, каким образом самосогласованный подход [19] может быть распространен на общий случай, допускающий вырождение в открытой оболочке. Кроме того, в свете упомянутых выше новых достижений теории ROHF возникает необходимость реинтерпретации всего нашего подхода. Всем этим определяются основные задачи данной статьи — уточнить формализм [19] и обобщить его на случай вырождения. Используемый в названии данной статьи термин "полуканонический" детализируется по ходу

изложения. Этот термин тесно связан с формализмом полностью канонических уравнений РОНФ, предложенных в [16]. В цитируемой статье обобщенный фокиан генерирует весь спектр купмансовских энергий, что существенно отличает метод [16] от большинства существующих вариантов РОНФ. Вычислительные схемы, лишь частично включающие в итерационный процесс купмансовские (канонические) орбитали, будем называть в статье полуканоническими схемами. Отметим, что до недавнего времени общая строгая теория купмансовского спектра для орбитально-вырожденных термов отсутствовала, и лишь в работе [20] появилось сообщение о полном решении задачи. Как будет видно из дальнейшего обсуждения, в нашей работе купмансовские самосогласованные орбитали корректным образом строятся только для невырожденных состояний электронной оболочки. В то же время предлагаемое обобщение вариационных уравнений работы [19] вполне корректно в рамках стандартной теории орбитально-вырожденных термов по Рутану.

### УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ЗАМКНУТОЙ ПОДОБОЛОЧКИ РУТАНОВСКОГО СОСТОЯНИЯ

Следуя [19], проанализируем выражение для энергии РОНФ, выделяя в нем вклады, связанные с энергией присоединения электронов к закрытой (замкнутой) подоболочке. В рассматриваемом приближении многоэлектронная система естественно разбивается на две независимые подсистемы (подоболочки). Первая относится к замкнутой синглетной подоболочке с числом электронных пар  $n_c$ . С ней связывается  $2n_c$ -электронный слэтеровский детерминант с парным заполнением орбиталей (обозначим его через  $|\Phi_c\rangle$ ). По построению  $|\Phi_c\rangle$  является полностью симметричным. Вторая подсистема является собственно открытой (незамкнутой) подоболочкой, и в общем случае она содержит неспаренные электроны. При наличии орбитального вырождения с открытой подоболочкой обычно связывают ансамбль волновых функций, усредняемых по Рутану. Для высокоспиновых состояний с полузаполненной открытой подоболочкой соответствующая волновая функция  $|\Phi_o\rangle$  также допускает представление слэтеровским детерминантом. Различая две подсистемы латинскими буквами "с" и "о", мы следуем обозначениям Рутана. В его же обозначениях набор векторов  $|\phi_k\rangle$  представляет орбитали замкнутой подоболочки, а набор  $|\phi_m\rangle$  — открытой.

Полную волновую функцию  $|\Psi\rangle$  данной задачи можно представить в виде антисимметризованного произведения  $|\Phi_c\rangle$  и  $|\Phi_o\rangle$  (или ансамбля таких произведений), так что к  $|\Psi\rangle$  применима теория сильно ортогональных групповых функций по Мак-Вини [2]. Для таких функций вычисление энергии проводится достаточно просто. В частности, для так называемых рутановских термов, введенных в [1], электронная энергия  $E$  в рассматриваемом приближении записывается в виде

$$E = \text{Tr}(h + H_c)\rho_c + f \text{Tr}[h + H_o + 2(2J_c - K_c)]\rho_o. \quad (1)$$

Первый член в (1) относится к закрытой подоболочке, а второй — к открытой и к ее взаимодействию с закрытой. Везде далее мы будем использовать термин "оболочка" как равнозначный термину "подоболочка". Всюду  $\rho_c$  обозначает проектор на орбитали замкнутой оболочки, а  $\rho_o$  — проектор на допустимые орбитали открытой. Кроме того,  $h$  — одноэлектронный гамильтониан остова, и далее используется обычная сокращенная запись:

$$J_c = \hat{J}(\rho_c), \quad K_c = \hat{K}(\rho_c), \quad J_o = \hat{J}(\rho_o), \quad K_o = \hat{K}(\rho_o), \quad (2)$$

где  $\hat{J}$  и  $\hat{K}$  — кулоновский и обменный супероператоры, стандартным образом действующие на свои матричные аргументы (см., например, стр. 171 в [2] или стр. 17 в [4]). Появившиеся в (1) операторы  $H_c$  и  $H_o$  — это экранированные гамильтонианы остова для закрытой и открытой оболочек:

$$H_c = h + 2J_c - K_c, \quad H_o = h + f(2aJ_o - bK_o). \quad (3)$$

В последнем из них фигурируют характерные рутановские параметры открытой оболочки — специальные коэффициенты спаривания (coupling coefficients)  $a$  и  $b$  и дробное число заполнения  $f \equiv N_o/(2\dim\gamma)$ . Здесь  $N_o$  — число электронов заполняющих открытую оболочку;  $\dim\gamma$  — размерность пространства орбиталей, соотносимого с открытой оболочкой (обычно это крат-

ность вырождения соответствующего неприводимого представления  $\gamma$  группы симметрии ядерного остова). Полную размерность орбитального базиса (т.е. число используемых АО) будем обозначать символом  $\dim \text{АО}$ . Заметим, что теория коэффициентов спаривания составляет дополнительную весьма нетривиальную часть теории Рутана и ее обобщений (см. обзоры [ 4, 8 ]). Мы будем считать  $a$  и  $b$  известными.

Проекторы на закрытую и, соответственно, на открытую подоболочки задаются обычным образом:

$$\rho_c = \sum_{k=1}^{n_c} |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k|, \quad \rho_o = \sum_{m=n_c+1}^{n_c+\dim\gamma} |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|. \quad (4)$$

Существенным для них является условие сильной ортогональности подоболочек:  $\rho_c\rho_o = 0$  или в более удобной форме  $\rho_o = (I - \rho_c)\rho_o(I - \rho_c)$ . Оно гарантирует спиновую чистоту волновой функции ROHF. Из него в терминах вариаций  $\delta\rho_o$  и  $\delta\rho_c$  находим

$$\delta\rho_o = (I - \rho_c)\delta\rho_o(I - \rho_c) - (\delta\rho_c\rho_o + \rho_o\delta\rho_c). \quad (5)$$

Продельвая нужные вычисления, получаем вклад в  $\delta E$ , линейно зависящий от  $\delta\rho_c$  и имеющий вид матричного следа  $2\text{Tr}\delta\rho_c F_c^{\text{ROHF}}$ . При этом появляется следующий фокиан  $F_c^{\text{ROHF}}$  для замкнутой оболочки:

$$F_c^{\text{ROHF}} = H_c + f[2J_o - K_o - \rho_o(H_o + 2J_c - K_c) - (H_o + 2J_c - K_c)\rho_o]. \quad (6)$$

Как следствие, орбитали  $|\varphi_k\rangle$  находятся обычной диагонализацией вида

$$F_c^{\text{ROHF}} |\varphi_k\rangle = \varepsilon_k |\varphi_k\rangle, \quad k=1, \dots, n_c. \quad (7)$$

Для частного случая орбитально-невыврожденного высокоспинового состояния рутановские параметры

$$f=1/2, \quad a=1, \quad b=2, \quad (8)$$

причем  $\dim\gamma = 2s$ , где  $s$  — спин состояния, так что (6) и (7) переходят в уравнение (14) из [ 19 ].

Можно записать фокиан  $F_c^{\text{ROHF}}$  компактнее, выделяя в нем операторы

$$F_c = H_c + f(2J_o - K_o), \quad F_o = f(H_o + 2J_c - K_c), \quad (9)$$

часто используемые и в общей теории (см., например, [ 1 ] и [ 16 ]). Тогда фокиан предстает в виде

$$F_c^{\text{ROHF}} = F_c - \rho_o F_o - F_o \rho_o, \quad (10)$$

а полная энергия —

$$E = \text{Tr}(h + H_c)\rho_c + \text{Tr}[fH_c + F_o]\rho_o. \quad (11)$$

Кроме того, из (10) легко выводится блочная структура фокиана. Матричные структуры подобного рода традиционно используются в ROHF для сравнения различных подходов (см., например, [ 4, 15, 16 ]). Блоки матриц при этом строят, естественным образом разбивая все орбитальное пространство на подпространство дважды заполненных орбиталей (проектор  $\rho_c$ ), подпространство орбиталей открытой оболочки (проектор  $\rho_o$ ) и дополнительное подпространство виртуальных МО (проектор  $\rho_v = I - \rho_c - \rho_o$ ). В условно-блочном виде фокиан (10) имеет вид

$$F_c^{\text{ROHF}} = \begin{pmatrix} F_c & F_c - F_o & F_c \\ F_c - F_o & F_c - 2F_o & F_c - F_o \\ F_c & F_c - F_o & F_c \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где для простоты в каждом блоке снимаются индексы подпространств (например, последний диагональный блок в (12) — это  $(F_c)_{v,v}$ ).

#### УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВАРИРУЕМОЙ ОТКРЫТОЙ ПОДОБОЛОЧКИ

Предполагая замкнутую оболочку заданной, запишем теперь уравнения для орбиталей собственно открытой оболочки. Для этого минимизируем (1) или (11) по матричной переменной  $\rho_o$  при фиксированном решении для  $\rho_c$ . Простые выкладки дают соответствующую вариацию

$\text{Tr} \delta \rho_c F_c^{\text{ROHF}}$ , где

$$F_o^{\text{ROHF}} = 2(I - \rho_c) F_o (I - \rho_c) \quad (13)$$

— фокиан открытой оболочки, действующий в пространстве, ортогональном орбиталам закрытой оболочки. Его блочная структура весьма проста:

$$F_o^{\text{ROHF}} = 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & F_o & F_o \\ 0 & F_o & F_o \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Очевидно, что МО открытой оболочки порождаются решением задачи на собственные значения:

$$F_o^{\text{ROHF}} |\varphi_m\rangle = \varepsilon_m |\varphi_m\rangle, \quad m = n_c + 1, \dots, n_c + \dim \gamma. \quad (15)$$

Рассмотрим самый простой невырожденный случай (8). Тогда  $H_o = h + J_o - K_o$ , и получаем известное отождествление

$$2F_o = F_\alpha, \quad (16)$$

где  $F_\alpha$  — обычный фокиан для  $\alpha$ -оболочки неограниченного метода Хартри—Фока (UHF в стандартной номенклатуре). Вместо проекторов (4) в UHF, как известно, вводятся проекторы на заполненные орбитали  $\alpha$ - и  $\beta$ -оболочек:

$$\rho_\alpha = \rho_c + \rho_o, \quad \rho_\beta = \rho_c. \quad (17)$$

При этом фокианы  $F_\alpha$  и  $F_\beta$  определяются непосредственно в терминах проекторов (17):

$$F_\alpha = h + \hat{J}(\rho_\alpha + \rho_\beta) - \hat{K}(\rho_\alpha), \quad F_\beta = h + \hat{J}(\rho_\alpha + \rho_\beta) - \hat{K}(\rho_\beta). \quad (18)$$

Все это ведет к более прозрачной формуле

$$F_o^{\text{ROHF}} = (I - \rho_c) F_\alpha (I - \rho_c), \quad (19)$$

так что  $\varepsilon_m = \langle \varphi_m | F_\alpha | \varphi_m \rangle$ . Таким образом, для невырожденного термина все орбитали собственно открытой оболочки с учетом (15) строятся по ходу самосогласования как купмансовские орбитали (подробнее в следующем разделе). Поэтому данный в [19] метод мы называем методом варьируемой открытой оболочки. Этим термином подчеркивается подчиненная (ведомая) роль  $\rho_o$  по сравнению с ведущей ролью проектора  $\rho_c$  во всей схеме расчетов по (6), (7), (9), (10) и (13).

Для дублетного ( $s = 1/2$ ) невырожденного термина имеем  $\rho_o = |\varphi_m\rangle\langle\varphi_m|$ , где  $m = n_c + 1$ . В силу тождества  $J_o|\varphi_m\rangle = K_o|\varphi_m\rangle$  энергия  $\varepsilon_m$  удаления единственного неспаренного электрона определяется подходящим собственным числом фокиана синглетной подоболочки в виртуальном для нее орбитальном подпространстве:  $\varepsilon_m = \langle \varphi_m | H_c | \varphi_m \rangle$  и  $|\varphi_m\rangle = (I - \rho_c)|\varphi_m\rangle$ . Для невырожденного случая этот факт послужил в [19] отправной точкой при формулировке метода варьируемой открытой оболочки на основе функционала (13) из статьи [19].

К сожалению, аналог уравнений (13), (15), (16) — формула (15) в статье [19] — был представлен в [19] с неправильным кулоновско-обменным вкладом в экранированный гамильтониан  $H_o = h + J_o - K_o$  (была записана конструкция  $(J_o - K_o)/2$  вместо  $J_o - K_o$ ). Вследствие этого последующая формула (16) в [19] в общем случае тоже неверна. Записанные теперь уравнения (13), (15) и (16) дают корректные результаты. Эти уравнения справедливы и для рутановских термов, для которых  $H_o$  нужно вычислять как в (3). Что же касается формулы (16) из цитируемой работы, то она легко подправляется (рассматривается невырожденный случай). Обозначим вспомогательные орбитальные энергии через  $\tilde{\varepsilon}_m = \varepsilon_m - \langle \varphi_m | J_o - K_o | \varphi_m \rangle / 2$ . Тогда в правильной записи полная энергия сводится к энергии замкнутой подоболочки плюс сумма определенных выше одноэлектронных энергий:

$$E = \text{Tr}(h + H_c)\rho_c + \sum_{m=1}^{2s} \tilde{\varepsilon}_{n_c+m}, \quad (20)$$

что непосредственно следует из (1). Конкретные вычисления показывают, что выше записан-

ный алгоритм воспроизводит численные результаты, получаемые в традиционных схемах самосогласования для рутановских термов.

### КУПМАНСОВСКИЕ И ЭФФЕКТИВНЫЕ ОРБИТАЛЬНЫЕ ЭНЕРГИИ

В квантовой химии наиболее осмысленными считаются те орбитальные энергии, которые лучше всего передают энергетику присоединения или отрыва электрона. Для систем с замкнутой оболочкой в ограниченном методе Хартри—Фока нет никаких проблем — работает обычная теорема Купманса. При этом приближение замороженных орбиталей позволяет связать хартри-фоковские орбитальные энергии с наблюдаемыми ионизацией и электронным сродством. Однако ситуация, как известно, намного сложнее в случае открытой оболочки. Анализируя метод варьируемой открытой оболочки, будем сравнивать результаты с выражениями для орбитальных энергий из [ 16 ], где дано, по-видимому, исчерпывающее рассмотрение. При этом мы ограничимся лишь случаем орбитально невырожденных термов и основными "купмансовскими" процессами — ионизацией и присоединением электрона в приближении замороженных орбиталей.

Проанализируем сначала купмансовскую модель "β-ионизации" — отрыв β-электрона от замкнутой подоболочки. По определению потенциал ионизации равен  $\Delta E$  — отрицательному значению разности энергий молекулы и некоторого ее катионного состояния. Последнее в исследуемом случае отвечает молекуле с дыркой в замкнутой оболочке (подоболочке). При стартовых матрицах (4) в исходной задаче переходим к катиону, проводя замены:  $\rho_c \rightarrow \rho_c - |\phi\rangle\langle\phi|$ ,  $\rho_o \rightarrow \rho_o + |\phi\rangle\langle\phi|$ , где  $|\phi\rangle$  — искомая орбиталь, принадлежащая замкнутой оболочке. Далее для катиона вычисляем энергию (1) на орбиталях ROHF и в результате получаем  $\Delta E = -\langle\phi|F_\beta|\phi\rangle$ , где  $F_\beta = H_c + J_o$ . Очевидно, экстремум квадратичной формы  $\langle\phi|F_\beta|\phi\rangle$  достигается на собственных числах матрицы  $F_\beta$  в подпространстве орбиталей замкнутой оболочки. В итоге потенциалы β-ионизации,  $I_k \equiv -\varepsilon_k^{\text{koop}}$ , определяются собственными числами задачи

$$H_\beta^{\text{koop}} |\phi_k\rangle = I_k |\phi_k\rangle, \quad k=1, \dots, n_c, \quad (21)$$

$$H_\beta^{\text{koop}} = -\rho_c(H_c + J_o)\rho_c. \quad (22)$$

Уравнения (16) и (17) согласуются с формулой (33) из статьи [ 16 ]. Мы видим, что в нашей схеме, как и в большинстве вычислительных схем ROHF, даже проектирование "рабочего" фокиана (6) на орбитали замкнутой оболочки, т.е. построение матрицы  $\rho_c F_c^{\text{ROHF}} \rho_c$ , не ведет к купмансовскому спектру β-ионизации. В этой связи отметим, что для невырожденного случая в статье [ 16 ] было дано последовательное определение единого фокиана, автоматически порождающего спектр всех купмансовских энергий. Полученные уравнения были названы авторами каноническими. Первые явные попытки строить канонические орбитали из фокианов открытой оболочки были описаны в [ 21 ], но полного решения при этом получено не было.

С позиций работы [ 16 ] наш подход [ 19 ] можно отождествить лишь с частично каноническим ("полуканоническим") вариационным методом. Это следует из элементарного анализа ниже "α-ионизации" — процесса удаления электрона из открытой оболочки. Отрыв из открытой оболочки в терминах орбитальных проекторов описывается заменой  $\rho_\alpha \rightarrow \rho_\alpha - |\phi\rangle\langle\phi|$ , что влечет равенство  $\Delta E = -\langle\phi|F_\alpha|\phi\rangle$ , где  $|\phi\rangle$  принадлежит подпространству орбиталей открытой оболочки. Очевидно, что собственные числа матрицы —  $\rho_o F_\alpha \rho_o$  определяют энергетику α-ионизации. В дополнение изучим "α-сродство" — процесс захвата виртуальными МО электрона со спином вверх. Аналогичные вычисления показывают, что сродство действительно описывается спектром матрицы  $(I - \rho_\alpha)F_\alpha(I - \rho_\alpha)$ , где, согласно (17) и (18),  $F_\alpha = H_o + 2J_c - K_c$ . Оба рассмотренных α-процесса вбираются единой спектральной задачей для матрицы

$$H_\alpha^{\text{koop}} = (I - \rho_c)F_\alpha(I - \rho_c). \quad (23)$$

Она в точности согласуется с уравнениями (13), (15) и (19), используемыми в схеме самосогласования по методу варьируемой открытой оболочки. Это и оправдывает интерпретацию нашего

подхода как метода получения полуканонических орбиталей, генерирующих только часть купмансовского спектра (для орбитально невырожденных термов). Заметим, что в несколько ином смысле термин "полуканонические орбитали" давно употребляется в квантовой химии [10] (см. также [15]). Обычно полуканонические ("semicanonical") МО определяются как независимые наборы собственных векторов для двух диагональных блоков фокиана — его проекций отдельно на заполненные и отдельно на вакантные МО.

Практически для всех методик ROHF вопросы сходимости остаются актуальными, поскольку для нелинейной оптимизации, скорее всего, не существует универсально сходящихся алгоритмов. В частности, вопрос об использовании канонических уравнений из [16] для итерационных схем ROHF находится в стадии обсуждения, не лишеного полемичности [15, 22]. Анализ сходимости не входит в задачу статьи. Но заметим, что независимо от схемы самосогласования на практике полезно отслеживать весь купмансовский спектр, проводя обычную диагонализацию матриц (22) и (23).

В этой связи уместно кратко обсудить известное затруднение одноэлектронного приближения — ауфбау-принцип (aufbau principle). Он заключается в последовательном заполнении электронной оболочки по возрастанию орбитальных энергий. Обычно в качестве орбитальных энергий берут энергии хартри-фоковских канонических МО. Для систем с открытой оболочкой это правило нарушается достаточно часто, особенно для молекул с переходными элементами [23, 24]. В [4, 25] предложен один из способов вычисления эффективных орбитальных энергий, согласованных с ауфбау-принципом. Мы последуем близкому приему, вводя эффективные энергии  $\varepsilon_k^{\text{eff}}$  и  $\varepsilon_m^{\text{eff}}$  как собственные числа двух специальных фокианов:

$$F_c^{\text{eff}} = (\rho_c h \rho_c + F_c^{\text{ROHF}}) / 2, \quad F_o^{\text{eff}} = f \rho_o h \rho_o + F_o^{\text{ROHF}} / 2. \quad (24)$$

Полная энергия рутановского термина теперь имеет такой же вид, как и для независимых частиц двух сортов:

$$E = 2 \sum_{k=1}^{n_c} \varepsilon_k^{\text{eff}} + \sum_{m=1}^{\text{dim}y} \varepsilon_{n_c+m}^{\text{eff}}. \quad (25)$$

Использование конструкций (24) иногда полезно и для практических расчетов открытооболочечных систем. Судя по предварительным данным, самосогласование на основе (24) подчас предпочтительнее, чем с помощью основных фокианов (10) и (13). По крайней мере, эффективные фокианы (24) следует иметь в виду для трудных случаев сходимости в ROHF.

#### ПОЛУКАНОНИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ROHF ПО ТИПУ UHF

Обратимся теперь к другому варианту теории — описанию открытой оболочки с помощью вариационных UHF-образных уравнений ROHF (сокращенно ROHF//UHF). По-видимому, впервые уравнения такого рода предложены в [19]. В дальнейшем в литературе появились другие UHF-образные формулировки ROHF [10, 14, 15]. Схема ROHF//UHF кажется наиболее подходящей при отборе вариационных уравнений с орбитальными энергиями, приближающимися к купмансовским. Кратко рассмотрим ее. Исходим из стандартного выражения для электронной энергии метода UHF:

$$E = \text{Tr}[(h + F_\alpha)\rho_\alpha + (h + F_\beta)\rho_\beta] / 2. \quad (26)$$

Это же выражение применимо и для ROHF при отсутствии вырождения. Необходимые проекторы  $\rho_\alpha$  и  $\rho_\beta$  строятся, как в (17). Дополнительное условие  $\rho_c \rho_o = 0$  можно переписать в виде  $\rho_\beta = \rho_\alpha \rho_\beta \rho_\alpha$ . Отсюда находим  $\delta \rho_\beta = \rho_\alpha \delta \rho_\beta \rho_\alpha + (I - \rho_\beta) \delta \rho_\alpha \rho_\beta + \rho_\beta \delta \rho_\alpha (I - \rho_\beta)$ . В итоге из равенства  $\delta E = \text{Tr}(F_\alpha \delta \rho_\alpha + F_\beta \delta \rho_\beta)$  получаем матричную формулировку ROHF//UHF [19]:

$$F_\alpha^{\text{ROHF}} |\varphi_j\rangle = \varepsilon_j^\alpha |\varphi_j\rangle, \quad F_\beta^{\text{ROHF}} |\varphi_k\rangle = \varepsilon_k^\beta |\varphi_k\rangle, \quad (27)$$

где

$$F_\alpha^{\text{ROHF}} = F_\alpha + (I - \rho_\beta) F_\beta \rho_\beta + \rho_\beta F_\beta (I - \rho_\beta), \quad F_\beta^{\text{ROHF}} = \rho_\alpha F_\beta \rho_\alpha. \quad (28)$$

Для этих фокианов аналоги условно-блочных представлений (12) и (14) имеют вид:

$$F_{\alpha}^{\text{ROHF}} = \begin{pmatrix} F_{\alpha} & F_{\alpha} + F_{\beta} & F_{\alpha} + F_{\beta} \\ F_{\alpha} + F_{\beta} & F_{\alpha} & F_{\alpha} \\ F_{\alpha} + F_{\beta} & F_{\alpha} & F_{\alpha} \end{pmatrix}, \quad F_{\beta}^{\text{ROHF}} = \begin{pmatrix} F_{\beta} & F_{\beta} & 0 \\ F_{\beta} & F_{\beta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (29)$$

Очевидно, что нижняя часть спектра матрицы  $F_{\beta}^{\text{ROHF}}$ , отвечающая замкнутой подоболочке, с точностью до знака эквивалентна спектру энергий в задаче (21). Кроме того, верхняя часть спектра матрицы  $F_{\alpha}^{\text{ROHF}}$ , т.е. набор виртуальных энергий  $\{\varepsilon_{n_c+2s+1}^{\alpha}, \dots, \varepsilon_{\text{dimAO}}^{\alpha}\}$ , совпадает с ненулевым спектром матрицы  $(I - \rho_{\alpha})F_{\alpha}(I - \rho_{\alpha})$ . Таким образом, в рассматриваемом методе самосогласования участвует почти весь купмансовский спектр — исключается только небольшая его часть для открытой оболочки с неспаренными спинами. Поэтому для невырожденных состояний схема ROHF/UHF из [19] также может быть причислена к классу полуканонических вариационных методов теории открытой оболочки. Как видно, в этом методе ведущую роль играет  $\alpha$ -оболочка (проектор  $\rho_{\alpha}$ ), а закрытая оболочка (проектор  $\rho_0 = \rho_{\beta}$ ) является ведомой (подстраиваемой). По нашему опыту ROHF/UHF чаще всего обеспечивает лучшую сходимость, чем метод варьируемой открытой оболочки из той же статьи [19].

### НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ

На примерах нескольких малых систем (см. таблицу) рассмотрим различия между купмансовскими орбитальными энергиями  $\varepsilon^{\text{koop}} = \{\varepsilon_k, \varepsilon_m\}$  и эффективными энергиями  $\varepsilon^{\text{eff}} = \{\varepsilon_k^{\text{eff}}, \varepsilon_m^{\text{eff}}\}$ , формально соотносимыми с ауфбау-принципом. При этом обозначения  $\varepsilon^{\text{koop}}$  и  $\varepsilon^{\text{eff}}$  в таблице отвечают спектральным задачам для (22), (23) и (24) соответственно.

Расчеты ROHF по описанным выше методикам проводили для остальных систем в стандартном базисе 6-31G. Использовали специализированную программу, составленную для среды Mathematica 5.2. Все энергии выражены в атомных единицах. В таблице черта отделяет орбитальные энергии закрытой оболочки от орбитальных энергий открытой оболочки. Жирным шрифтом даны значения  $\varepsilon_m$  или  $\varepsilon_m^{\text{eff}}$ , нарушающие принцип заполнения. Молекула HNO в нижайшем квинтетном состоянии (основной ее терм синглетный) служила в качестве тестовой. Необходимый для сравнения соответствующий одноэлектронный спектр взят из [17]. Геометрическая структура для триплетного состояния карбеновой системы винилидена CCH<sub>2</sub> заимствована из [26]. Для дублетного термина смешанного атомного кластера Be<sub>2</sub>B симметрии C<sub>2v</sub>, оптимальная геометрия получена в схеме CCSD/6-311+G(d) по программе Gaussian 03.

Из таблицы видим, что  $\varepsilon^{\text{eff}}$ -спектр приводит к существенно более глубоким орбитальным энергиям, чем  $\varepsilon^{\text{ROHF}}$ -спектр, что неудивительно — в эффективные фокианы (24) по сути на рав-

*Орбитальные купмансовские энергии ( $\varepsilon^{\text{koop}}$ ) и эффективные орбитальные энергии ( $\varepsilon^{\text{eff}}$ ) для электронных состояний молекул с открытой оболочкой в схеме ROHF/6-31G*

№	$\varepsilon^{\text{koop}}$ [HNO( $^5A'$ )]	$\varepsilon^{\text{eff}}$ [HNO( $^5A'$ )]	$\varepsilon^{\text{koop}}$ [CCH <sub>2</sub> ( $^3B_2$ )]	$\varepsilon^{\text{eff}}$ [CCH <sub>2</sub> ( $^3B_2$ )]	$\varepsilon^{\text{koop}}$ [Be <sub>2</sub> B( $^2B_1$ )]	$\varepsilon^{\text{eff}}$ [Be <sub>2</sub> B( $^2B_1$ )]
1	-20,7512	-28,0251	-11,2630	-16,2612	-7,6189	-11,1868
2	-15,7117	-22,0881	-11,2587	-16,0401	-4,7011	-7,5381
3	-1,5481	-6,3513	-0,9811	-4,3556	-4,7008	-7,5377
4	-0,9107	-5,1913	-0,6599	-3,4621	-0,5751	-2,8558
5	-0,7196	-5,0385	-0,5845	-3,3097	-0,2876	-2,2771
6	<u>-0,6601</u>	<u>-4,6226</u>	<u>-0,3630</u>	<u>-3,2748</u>	<u>-0,2732</u>	<u>-2,1208</u>
7	<b>-0,9166</b>	<b>-5,1987</b>	<b>-0,6173</b>	<b>-3,3193</b>	-0,2677	<b>-2,1685</b>
8	<b>-0,6753</b>	-4,6193	<b>-0,4037</b>	-3,1772		
9	-0,5762	-4,6083				
10	-0,1388	-2,5583				

ных правах входит ничем не экранированный одноэлектронный гамильтониан остова  $h$ . По этой причине  $\varepsilon^{\text{eff}}$ -спектр не может быть связан с наблюдаемыми одноэлектронными процессами. Возьмем, например, молекулу HNO в состоянии  ${}^5A'$ . Для нее прямой метод  $\Delta\text{SCF}$  вычисления первого потенциала  $I_{\text{min}}$  (разность энергий ROHF для состояния  ${}^5A'$  нейтральной молекулы и состояния  ${}^4A''$  катиона) приводит к  $I_{\text{min}} = 0,1164$ . По определению это значение учитывает релаксацию оболочки при ионизации. Значение  $I_{\text{min}}$ , как и следовало ожидать, оказывается достаточно близким к упрощенной (без учета релаксации) купмансовской оценке 0,1388 из таблицы. Интересно, что для рассматриваемого состояния  ${}^5A'$  купмансовский спектр указывает на нарушение ауфбау-принципа для двух из четырех орбиталей открытой оболочки [17] (см. также таблицу).

Рассмотренный пример (см. также работы [23—25, 27]) наталкивает на дополнительные качественные моменты. Очевидно, что нарушение ауфбау-принципа невозможно в системе не взаимодействующих частиц. Для замкнутых оболочек ауфбау-принцип не удовлетворяется на практике только при крайней неадекватности хартри-фоковской модели. Такому типу неадекватности отвечает, как показано в [4], комплексная хартри-фоковская неустойчивость. Для молекул в равновесном состоянии она весьма редка и в реальности ею можно пренебречь. Поэтому нарушение правила заполнения прежде всего может быть связано с открытой оболочкой. Можно ожидать, что чем больше спин, тем более вероятно нарушение ауфбау-принципа даже в системах с умеренной электронной корреляцией. Особенно просто это предположение проверяется для  $\pi$ -электронных систем. Расчеты в стандартной  $\pi$ -параметризации подтверждают наши ожидания. Например, ауфбау-принцип не применим для  $\pi$ -квинтетного состояния гексатриена, а в пентацене он не удовлетворяется даже в триплетном  $\pi$ -состоянии. Подробнее для  $\pi$ -электронов эта задача будет рассмотрена в другом месте. Возвращаясь к таблице, мы замечаем, что в триплетном состоянии винилидена  $\text{CCH}_2$  уровни неспаренных электронов полностью погружены в зону уровней замкнутой оболочки. При этом  $\varepsilon^{\text{eff}}$ -спектр также демонстрирует нарушение ауфбау-принципа. Особый случай представляет молекула  $\text{Be}_2\text{V}$ . В этом случае, как видно из таблицы, ауфбау-принцип нарушает не купмансовская орбиталь неспаренного электрона, а соответствующая собственная орбиталь эффективного фокиана  $F_0^{\text{eff}}$  в (24). Таким образом применение эффективных фокианов (24) (мы лишь обобщили схему, данную в [25]) далеко не всегда гарантирует выполнение обычного правила нормального заполнения орбиталей по возрастанию энергии. Эта задача также требует дополнительного изучения.

В заключение на примере состояния  ${}^5A'$  в HNO рассмотрим полные спектры  $\varepsilon[F_\beta^{\text{ROHF}}]$  и  $\varepsilon[F_\alpha^{\text{ROHF}}]$  фокианов (23) метода ROHF/UHF:

$$\varepsilon[F_\beta^{\text{ROHF}}] = \{-20,7512, -15,7117, -1,5481, -0,9107, -0,7196, -0,6601, \\ -0,0835, 0,1374, 0,1524, 0,3640\};$$

$$\varepsilon[F_\alpha^{\text{ROHF}}] = \{-20,7988, -15,7872, -1,7350, -1,1743, -0,9419, -0,8535, -0,8242, -0,6560, -0,5480, \\ -0,1388, -0,3505, 0,7447, 0,7622, 0,8250, 0,9743, 1,0579, 1,0790, 1,1008, 1,2052, 1,7068\}.$$

Жирным шрифтом отмечены части спектров, совпадающие с купмансовским спектром в [17] ( $\varepsilon^{\text{koop}}$  в нашей таблице). Мы видим, что действительно представленные спектры перекрываются с купмансовским, за исключением почти всего спектра открытой оболочки (для орбиталей с номерами 7÷9). Интересно, что из-за особенностей симметрии десятое собственное число в спектре  $\varepsilon[F_\alpha^{\text{ROHF}}]$  (число **-0,1388**) воспроизводит соответствующее купмансовское значение, относящееся к собственно открытой оболочке. Такие же черты спектров характерны для  $\pi$ -электронных задач.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идея варьируемой открытой оболочки, согласованная с купмансовской моделью ионизации, была ранее формализована в [19] не вполне корректно. Здесь представлен исправленный



вариант метода и дано его распространение на случай вырожденной открытой оболочки по Рутану. Показано, что для невырожденных состояний вариационный метод варьируемой открытой оболочки может быть отнесен к классу полуканонических моделей ROHF. В настоящей статье проанализирована также вторая, альтернативная, методика из [ 19 ]. В ней ROHF формулируется как некоторая вариационная UHF-образная схема с навязанным условием спиновой чистоты (метод ROHF/UHF в принятой здесь номенклатуре). Оказалось, что для невырожденных состояний ROHF/UHF также относится к полуканоническим орбитальным моделям. Каждая из двух рассмотренных схем в процессе итераций строит лишь часть купмансовских орбиталей. В то же время в каждой из них (и в методе варьируемой открытой оболочки, и в схеме ROHF/UHF) все виртуальные орбитали удовлетворяют теореме Купманса. Наш численный опыт показывает, что ROHF/UHF обычно предпочтительнее в неэмпирических расчетах самосогласованного поля. Для дальнейших обобщений (возбужденные состояния, квантовая динамика и т.д.) матричный метод ROHF/UHF также представляется более удобным. Остается, однако, неясным как этот подход может быть обобщен на случай вырождения в открытой оболочке. И здесь полезны как полностью каноническая формулировка из работы [ 16 ], так и представленная полуканоническая схема варьируемой открытой оболочки. Эти методы выводятся из фундаментальной рутановской теории [ 1 ], которая по-прежнему остается источником содержательных квантово-химических проблем и их решений.

Автор признателен рецензенту за конструктивный критицизм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. – 1960. – **32**, N 2. – P. 179 – 182.
2. *McWeeny R.* Methods of Molecular Quantum Mechanics. – London: Academic Press, 1992.
3. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983.
4. *Местечкин М.М.* Нестабильность уравнений Хартри—Фока и устойчивость молекул. – Киев: Наукова думка, 1986.
5. *Burden F.R., Wilson R.M.* // Adv. Phys. – 1972. – **21**, N 94. – P. 825 – 915.
6. *Carbo R., Riera J.M.* A General SCF Theory. Lecture Notes in Chemistry. – Berlin: Springer-Verlag, 1978.
7. *Пуньшев В.И., Степанов Н.Ф.* // Современные проблемы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1979. – Т. 2. – С. 319 – 381.
8. *Plakhutin B.N.* In: Reviews in Modern Quantum Chemistry. Vol. 1 / Ed. K.D. Shen. – Singapore: World Scientific, 2001. – P. 16 – 42.
9. *Klimko G.T., Mestechkin M.M.* // Int. J. Quantum Chem. – 1990. – **37**, N 6. – P. 753 – 771.
10. *Knowles P.J., Andrews J.S., Amos R.D. et al.* // Chem. Phys. Lett. – 1991. – **186**, N 2-3. – P. 130 – 136.
11. а) *Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznikov A.V.* // Int. J. Quantum Chem. – 1992. – **41**, N 2. – P. 311 – 326; б) *Plakhutin B.N.* // J. Math. Chem. – 1997. – **22**, N 2-4. – P. 203 – 233.
12. *Friedrichs J., Damianos K., Frank I.* // Chem. Phys. – 2008. – **347**, N 1-3. – P. 17 – 24.
13. *Miranda R.P., Fisher A.J., Stella L., Horsfield A.P.* // Chem. Phys. – 2011. – **134**, N 24. – P. 244101-1 – 244101-10.
14. *Glushkov V.N.* // Int. J. Quantum Chem. – 2004. – **99**, N 4. – P. 236 – 246.
15. *Tsuchimochi T., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. – 2010. – **133**, N 14. – P. 141102-1 – 141102-4.
16. *Plakhutin B.N., Gorelik E.V., Breslavskaya N.N.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 20. – P. 204110-1 – 204110-10.
17. *Plakhutin B.N., Davidson E.R.* // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**, N 45. – P. 12386 – 12395.
18. *Davidson E.R., Plakhutin B.N.* // J. Chem. Phys. – 2010. – **132**, N 18. – P. 184110-1 – 184110-14.
19. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **30**, № 5. – С. 3 – 11.
20. *Plakhutin B.N.* Book of Abstracts, XVII International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics. – Turku, Finland, 2012. – P. 23.
21. *Hillier I.H., Saunders V.R.* // Int. J. Quant. Chem. – 1970. – **4**, N 5. – P. 503 – 518.
22. *Glaesemann K.R., Schmidt M.W.* // J. Phys. Chem. A. – 2010. – **114**, N 33. – P. 8772 – 8777.
23. *Ferreira R.* // Struct. and Bonding. – 1976. – **31**. – P. 1 – 22.
24. *Jørgensen C.K.* // Quimica Nova. – 1988. – **10**, N 1. – P. 10 – 19.
25. *Mestechkin M.M.* // Int. J. Quantum Chem. – 1985. – **27**, N 6. – С. 653 – 664.
26. *Sherrill C.D., Byrd E.F.C., Head-Gordon M.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**, N 4. – P. 1447.
27. *Cristian A.M.C., Shao Y., Krylov A.I.* // J. Phys. Chem. A. – 2004. – **108**, N 31. – P. 6581 – 6588.