

УДК 519.19

**ОБЩАЯ ФОРМА ПОЛНОГО ОДНОЭЛЕКТРОННОГО ГАМИЛЬТониАНА  
В ОГРАНИЧЕННОМ МЕТОДЕ ХАРТРИ—ФОКА ДЛЯ ОТКРЫТЫХ ОБОЛОЧЕК****Б.Н. Плахутин**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*  
E-mail: plakhutin@catalysis.ru

*Статья поступила 31 октября 2013 г.*

Структура эффективного одноэлектронного гамильтониана  $\hat{R}$  в уравнении Хартри—Фока  $\hat{R}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$  обсуждалась во многих работах. Наиболее общие определения  $\hat{R}$ , удовлетворяющие всем необходимым условиям, налагаемым вариационным принципом для энергии в системах с открытыми оболочками, были получены в работах Дядюши, Куприевича и Хирао, Накатсуджи. В данной работе показано, что эти определения не могут быть согласованы с дополнительными вариационными условиями, налагаемыми теоремой Купманса. Предложена более общая форма  $\hat{R}$ , которая позволяет сочетать вариационные условия, налагаемые на искомые орбитали вариационным принципом и теоремой Купманса.

**Ключевые слова:** ограниченный метод Хартри—Фока, вариационный принцип, теоремы Купманса и Бриллюэна, общее выражение для хартри-фоковского гамильтониана.

**ВВЕДЕНИЕ**

Основы метода Хартри—Фока для систем с открытыми электронными оболочками, удовлетворяющего требованию спиновой чистоты для волновой функции, были заложены в классической работе Рутана [ 1 ]. В последующем были предложены многочисленные переформулировки и обобщения этого метода (см. монографии [ 2—4 ] и обзор [ 5 ]). Современная формулировка этого метода, называемого ограниченным методом Хартри—Фока (restricted open-shell Hartree—Fock method, ROHF), основана на представлении полной электронной энергии в форме

$$E_{\text{ROHF}} = 2\sum_i f_i H_{ii} + \sum_i \sum_j f_i f_j (2a_{ij} J_{ij} - b_{ij} K_{ij}), \quad (1)$$

которая включает только кулоновские  $J_{ij}$  и обменные  $K_{ij}$  интегралы и не включает трех- и четырехиндексные интегралы межэлектронного взаимодействия  $\langle ij|kl\rangle$ . В ур. (1) и далее индексы  $i$  и  $j$  относятся к занятым орбиталям;  $f_i$  — число заполнения орбитали  $\phi_i$  ( $f_i = 1$  — для орбиталей замкнутой оболочки,  $0 < f_i < 1$  — для орбиталей открытой оболочки и  $f_i = 0$  — для виртуальных орбиталей);  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  — специфические коэффициенты (coupling coefficients), характеризующие электронную конфигурацию и терм исследуемой системы [ 1 ].

Применение вариационного принципа к функционалу энергии (1) при дополнительных условиях ортонормировки орбиталей  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$  дает известные уравнения Эйлера [ 6 ]:

$$\hat{F}_i | \phi_i \rangle = \sum_j | \phi_j \rangle \theta_{ji}, \quad (2a)$$

$$\langle \phi_i | \hat{F}_i = \sum_j \langle \phi_j | \theta_{ij}, \quad (2b)$$

где  $\theta_{ji} = \langle \phi_j | \hat{F}_i | \phi_i \rangle$  суть множители Лагранжа, удовлетворяющие условию

$$\theta_{ji} = \theta_{ij}^*, \quad (3)$$

или, в более подробной записи,  $\theta_{ji} = \langle \phi_j | \hat{F}_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i | \hat{F}_j | \phi_j \rangle^* = \langle \phi_j | \hat{F}_j | \phi_i \rangle$ , и  $\hat{F}_i$  — оператор Фока [ 6 ]

$$\hat{F}_i = f_i(\hat{h} + \sum_j f_j(2a_{ij}\hat{J}_j - b_{ij}\hat{K}_j)), \quad (4)$$

выраженный в терминах эрмитовых одноэлектронного  $\hat{h}$ , кулоновского  $\hat{J}_j$  и обменного  $\hat{K}_j$  операторов [ 1 ].

Как впервые показано Рутаном, система связанных уравнений (2)—(3) может быть представлена в форме обобщенного уравнения Хартри—Фока

$$\hat{R} | \phi_i \rangle = \varepsilon_i | \phi_i \rangle, \quad (5)$$

где  $\hat{R}$  — полный одноэлектронный гамильтониан, называемый также единым связывающим оператором. Аналитическое выражение для  $\hat{R}$  было получено Рутаном для систем с одной открытой оболочкой.

Наиболее общие определения  $\hat{R}$ , применимые для любого некратного (не повторяющегося) термина в системе, включающей произвольное число открытых оболочек с различными числами заполнения, были получены независимо в работах Дядюши и Куприевича [ 7 ] и Хирао и Накатсуджи [ 8 ]. Определения [ 7, 8 ] не равны друг другу (см. ниже), тем не менее они полностью эквивалентны с точки зрения вариационного принципа, выражаемого уравнениями Эйлера (2)—(3).

В данной работе показано, что определения  $\hat{R}$  [ 7, 8 ] не могут быть согласованы с дополнительными вариационными условиями, налагаемыми теоремой Купманса [ 9 ]. Предложена более общая форма  $\hat{R}$ , которая позволяет сочетать вариационные условия, налагаемые на искомые орбитали вариационным принципом и теоремой Купманса.

#### ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП И СТРУКТУРА ГАМИЛЬТониАНА В МЕТОДЕ RONF (КРАТКИЙ ОБЗОР)

Для упрощения последующих формул будем обозначать орбитали замкнутой, открытой и виртуальной оболочек индексами  $(k, l)$ ,  $(m, n)$  и  $(u, v)$  соответственно, а индексы  $(i, j)$  будут относиться, как и ранее, ко всем занятым орбиталиам. Соответствующие орбитальные подпространства (оболочки) будут обозначаться буквами с (closed), о (open) и v (virtual), так что  $c = \{\phi_k\}$ ,  $o = \{\phi_m\}$  и  $v = \{\phi_u\}$ . Для обозначения орбиталей из любого набора будем использовать индексы  $(p, q)$ .

Определения  $\hat{R}$ , полученные в работах [ 7, 8 ], после приведения к одинаковым обозначениям и перегруппировки членов могут быть представлены в следующей единой форме, включающей три различных вклада:

$$\hat{R} = \hat{R}_{(1)} + \hat{R}_{(2)} + \hat{R}_{(3)}, \quad (6)$$

$$\hat{R}_{(1)} = \sum_i \tau_i [(I - \rho)\hat{F}_i \rho^i + \rho^i \hat{F}_i (I - \rho)], \quad (7)$$

$$\hat{R}_{(2)} = \sum_i \sum_j \lambda_{ij} \rho^j (\hat{F}_i - \hat{F}_j) \rho^i, \quad (8)$$

а член  $\hat{R}_{(3)}$ , анализ которого является основной целью нашего исследования и который является существенно различным в определениях [ 7, 8 ], обсуждается ниже. В ур. (7)—(8):

$$\rho^i = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|, \quad \rho = \sum_i \rho^i = \sum_k \rho^k + \sum_m \rho^m, \quad (9)$$

$$I - \rho = \sum_u \rho^u, \quad (10)$$

$\hat{F}_i$  — оператор Фока (4),  $\tau_i$  и  $\lambda_{ij}$  ( $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$ ) — произвольные ненулевые числа. Отметим здесь, что в оригинальных определениях  $\hat{R}$  [7, 8] число произвольных ненулевых коэффициентов является различным. Выбор коэффициентов в ур. (7)—(8) в целом соответствует подходу [8]. Отметим также, что в работах [7, 8] разделения полного гамильтониана  $\hat{R}$  на три составляющие (6) в явном виде дано не было. Смысл такого разделения станет ясным из нижеследующего.

Составляющие  $\hat{R}_{(1)}$  и  $\hat{R}_{(2)}$  — это основные вклады в  $\hat{R}$ , которые получены из вариационного принципа (2)—(3). Член  $\hat{R}_{(3)}$  включает все остальные (невариационные) вклады в  $\hat{R}$ . В определении [7] этот член имеет вид

$$\hat{R}_{(3)} = \sum_p \rho^p \hat{B} \rho^p, \quad (11)$$

где  $\hat{B}$  — произвольный ненулевой оператор, и суммирование в (11) производится по всем орбиталиям (занятым и вакантным). В определении [8] составляющая  $\hat{R}_{(3)}$  имеет иной вид:

$$\hat{R}_{(3)} = \sum_i \rho^i \hat{F}_i \rho^i + \sum_u \sum_w \sum_i \rho^u \hat{F}_i \rho^w. \quad (12)$$

Прежде чем обсуждать определения  $\hat{R}_{(3)}$  (11)—(12), покажем связь составляющих  $\hat{R}_{(1)}$  и  $\hat{R}_{(2)}$  с исходными уравнениями Эйлера (2)—(3). Это необходимо для того, чтобы убедиться, во-первых, в физической эквивалентности определений  $\hat{R}$  [7, 8], и во-вторых, что определения составляющей  $\hat{R}_{(3)}$  (11)—(12) действительно не вытекают из вариационного принципа. Уравнение (2а) может быть представлено в следующих эквивалентных формах:

$$\hat{F}_i |\phi_i\rangle = \sum_j |\phi_j\rangle\langle\phi_j| \hat{F}_i |\phi_i\rangle = \rho \hat{F}_i |\phi_i\rangle, \quad (13a)$$

$$(I - \rho) \hat{F}_i |\phi_i\rangle = 0, \quad (13b)$$

$$(I - \rho) \hat{F}_i \rho^i = 0. \quad (13c)$$

Аналогичное рассмотрение ур. (2b) дает

$$\rho^i \hat{F}_i (I - \rho) = 0. \quad (14)$$

Из (13) и (14) следует, что уравнения Эйлера (2) выражают вариационные условия между занятыми и виртуальными орбиталиями. В соответствии с этими условиями матричные элементы  $\langle\phi_u | \hat{F}_i | \phi_i\rangle = \langle\phi_i | \hat{F}_i | \phi_u\rangle^*$  должны обращаться в нуль при достижении самосогласования. Нетрудно видеть, что условия (13)—(14) включены явным образом в составляющую  $\hat{R}_{(1)}$  полного одноэлектронного гамильтониана (6).

Условие эрмитовости лагранжевых множителей (3) может быть представлено в эквивалентных формах

$$\langle\phi_j | \hat{F}_i - \hat{F}_j | \phi_i\rangle = 0, \quad (15a)$$

$$\rho^j (\hat{F}_i - \hat{F}_j) \rho^i = 0, \quad (15b)$$

из которых следует, что ур. (3) выражает вариационные условия между занятыми орбиталиями. Эти условия включены в составляющую  $\hat{R}_{(2)}$  (8). Из ур. (15) следует, что составляющая  $\hat{R}_{(2)}$  является нетривиальной только в системах с открытыми оболочками. Для систем с замкнутой оболочкой все операторы Фока  $\hat{F}_i$  равны между собой и, следовательно,  $\hat{R}_{(2)} \equiv 0$ .

Из ур. (13)—(15) следует, что определение ХФ гамильтониана  $\hat{R}$  в форме (6)—(8) включает в себя *все необходимые вариационные условия*, налагаемые уравнениями Эйлера (2), (3). Это определение, впервые полученное в работе Дядюши и Куприевича [7] и позднее и независимо в работе Хирао и Накатсуджи [8], сыграло существенную роль в разработке общей формулировки метода RОНФ и впоследствии метода МК ССП [2]. К сожалению, работа [7] оставалась в течение длительного времени неизвестной на Западе, и поэтому дискуссии по общей структуре гамильтониана в методе RОНФ продолжались еще длительное время (вплоть до публикации статьи [8]). Подробная библиография по этой проблеме, охватывающая период с 1960 по 1976 г., приведена в монографии [2].

Принципиально важный момент определения ХФ гамильтониана в форме (6)—(8) состоит в том, что вариационные условия, заложенные в  $\hat{R}$ , согласуются с теоремой Бриллюэна [10]. Учитывая важность этого обстоятельства, рассмотрим его подробнее на примере высокоспиновых систем с полузаполненной открытой оболочкой. Такие системы (будем обозначать их буквой  $X$ ) описываются в методе RОНФ однодетерминантной функцией и характеризуются двумя операторами Фока (4),  $\hat{F}_c$  для замкнутой оболочки ( $\hat{F}_k = \hat{F}_c$ ) и  $\hat{F}_o$  для открытой оболочки ( $\hat{F}_m = \hat{F}_c$ ):

$$\hat{F}_c = \hat{h} + (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + f(2\hat{J}_o - \hat{K}_o), \quad (16a)$$

$$\hat{F}_o = f[\hat{h} + (2\hat{J}_c - \hat{K}_c) + f(2a\hat{J}_o - b\hat{K}_o)], \quad (16b)$$

где  $f = 1/2$ ,  $a = 1$ ,  $b = 2$  [1]. Подстановка (16) в уравнения (7) и (8) показывает, что при достижении самосогласования, т.е. при  $\hat{R}_{pq} = \delta_{pq}\varepsilon_p$ , должны выполняться следующие равенства (при произвольных ненулевых  $\tau_i$  и  $\lambda_{ij}$ ):

$$\langle \phi_k | \hat{F}_c | \phi_v \rangle = 0, \quad (17a)$$

$$\langle \phi_m | \hat{F}_o | \phi_v \rangle = 0, \quad (17b)$$

$$\langle \phi_k | \hat{F}_c | \phi_m \rangle = 0. \quad (17c)$$

Эти равенства вытекают также из теоремы Бриллюэна [10], в соответствии с которой матричные элементы  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi^* \rangle$  полного многоэлектронного гамильтониана  $\hat{H}$  на волновых функциях основного  $\Psi_0$  и однократно возбужденных состояний  $\Psi^*$  обращаются в нуль, если  $\Psi_0$  и  $\Psi^*$  построены на хартри-фоковских орбиталях  $\{\phi_p\} = \{\phi_k\} \oplus \{\phi_m\} \oplus \{\phi_u\}$ , оптимальных для основного состояния системы  $X$ . Более подробно связь соотношений (17) с теоремой Бриллюэна обсуждается в работе [8]. Отметим также, что теорема [10] была первоначально сформулирована для систем с замкнутой оболочкой, для которых система уравнений (17) сводится к ур. (17a) с оператором  $\hat{F}_c$  (16) и  $f = 0$ .

### НЕДОСТАТКИ СУЩЕСТВУЮЩИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ $\hat{R}$

Как отмечено выше, вариационные условия (2), (3) полностью включены в определение  $\hat{R}$  (6) в форме  $\hat{R}_{(1)}$  и  $\hat{R}_{(2)}$ . Из этого следует, что составляющая  $\hat{R}_{(3)}$  не связана с вариационным принципом и ее введение в определение (6) обусловлено иными причинами. Обсудим здесь кратко смысл составляющей  $\hat{R}_{(3)}$  и ее определения (11), (12), полученные в работах [7, 8].

Прежде всего отметим, что если в ур. (6) положить  $\hat{R}_{(3)} = 0$ , то все собственные значения ХФ гамильтониана  $\hat{R}$ , т.е. орбитальные энергии, окажутся нулевыми. Это следует из того, что операторы  $\hat{R}_{(1)}$  и  $\hat{R}_{(2)}$  определяют матричные элементы гамильтониана  $\hat{R}$  только между орбиталями из различных оболочек. В полной матрице гамильтониана  $\hat{R}$  все эти элементы являются недиагональными и, следовательно, равны нулю в самосогласованном пределе. Из этого следует, что все собственные значения  $\hat{R}$  при  $\hat{R}_{(3)} = 0$  являются нулевыми. Именно с целью разделе-

ния орбиталей по их собственным значениям и была введена дополнительная *ненулевая* составляющая  $\hat{R}_{(3)}$ . Опуская аргументацию [ 7, 8 ], лежащую в основе определений  $\hat{R}_{(3)}$  (11), (12), остановимся на основных следствиях, вытекающих из этих определений.

Из определения (11), полученного Дядюшей и Куприевичем [ 7 ], следует, что ненулевыми элементами оператора  $\hat{R}_{(3)}$  являются только диагональные элементы:

$$(\hat{R}_{(3)})_{pq} = \delta_{pq} \hat{B}_{pq}, \tag{18}$$

где, напомним,  $\hat{B}$  есть *произвольный ненулевой* оператор. Из альтернативного определения (12), полученного в работе Хирао и Накатсуджи [ 8 ], следует

$$(\hat{R}_{(3)})_{ij} = \delta_{ij} (\hat{F}_i)_{ii}, \quad (\hat{R}_{(3)})_{uw} = \sum_i (\hat{F}_i)_{uw}, \quad (\hat{R}_{(3)})_{jw} = 0, \tag{19}$$

где индексы  $u$  и  $w$  нумеруют виртуальные орбитали. Таким образом, определения  $\hat{R}_{(3)}$  в форме (11), (12) налагают *жесткие ограничения* на матричные элементы полного одноэлектронного гамильтониана  $\hat{R}$  между орбиталями из одной и той же оболочки, т.е. на матричные элементы вида  $\langle \phi_k | \hat{R} | \phi_l \rangle$ ,  $\langle \phi_m | \hat{R} | \phi_n \rangle$  и  $\langle \phi_u | \hat{R} | \phi_w \rangle$ .

Ограничения (18), (19), вытекающие из (11), (12), *не диктуются никакими физическими условиями*, и в этом состоит главный недостаток определений  $\hat{R}$  [ 7, 8 ]. Здесь следует подчеркнуть, что в тех случаях, когда искомыми результатами ROHF расчета являются только полная энергия и электронные плотности, расчеты методами [ 7, 8 ] являются, безусловно, корректными. Но определения  $\hat{R}$  [ 7, 8 ] в силу налагаемых ими жестких ограничений (18), (19) не позволяют устранить принципиальный недостаток метода ROHF, состоящий в том, что ROHF орбитали определены лишь с точностью до унитарного преобразования в соответствующих оболочках, а собственные значения  $\hat{R}$  (орбитальные энергии) определены неоднозначно (не единственным образом) и, следовательно, не удовлетворяют фундаментальной теореме Купманса [ 9 ].

### ОБЩИЙ ВИД СОСТАВЛЯЮЩЕЙ $\hat{R}_{(3)}$ И ТЕОРЕМА КУПМАНСА

Из вышеизложенного следует, что симметричная (эрмитова) матрица полного ХФ гамильтониана  $\hat{R}$  (6), определенная в базисе молекулярных орбиталей, имеет специфическую блочную структуру, в которой элементы каждого блока определяются различными составляющими  $\hat{R}$ :

$$\begin{array}{c} \text{Closed (c)} \quad \text{Open (o)} \quad \text{Virtual (v)} \\ \begin{array}{c} \text{c} \\ \text{o} \\ \text{v} \end{array} \left\| \begin{array}{ccc} \hat{R}_{(3)} & \hat{R}_{(2)} & \hat{R}_{(1)} \\ \hline & \hat{R}_{(3)} & \hat{R}_{(1)} \\ \hline & & \hat{R}_{(3)} \end{array} \right\| . \end{array} \tag{20}$$

Размерности диагональных блоков в (20) равны  $N_c \times N_c$ ,  $N_o \times N_o$  и  $N_v \times N_v$ , где  $N_c$ ,  $N_o$  и  $N_v$  — число орбиталей в замкнутой, открытой и виртуальной оболочках соответственно. Для частного случая высокоспиновых систем с полузаполненной открытой оболочкой (систем X), эта матрица имеет вид [ 11, 12 ]

$$\begin{array}{c} \text{Closed (c)} \quad \text{Open (o)} \quad \text{Virtual (v)} \\ \begin{array}{c} \text{c} \\ \text{o} \\ \text{v} \end{array} \left\| \begin{array}{ccc} \hat{R}_{(cc)} & 2(\hat{F}_c - \hat{F}_o) & \hat{F}_c \\ \hline & \hat{R}_{(oo)} & 2\hat{F}_o \\ \hline & & \hat{R}_{(vv)} \end{array} \right\| , \end{array} \tag{21}$$

где точный вид операторов в недиагональных блоках определен по ур. (7), (8) с использовани-

ем следующих значений произвольных коэффициентов:  $\tau_k = \tau_c = 1$ ,  $\tau_m = \tau_o = 2$ ,  $\lambda_{km} = \lambda_{co} = 2$  (выбор таких значений коэффициентов объясняется в [12]). Точный вид операторов в диагональных блоках (21) обсуждается ниже.

В системах с большим числом открытых оболочек матрица (21) имеет более сложную структуру. Например, для "нерутановских"  $d^N$  термов [13], возникающих в атомах с конфигурацией  $d^N$  при  $2 \leq N \leq 8$ , число открытых оболочек равно 5 (каждая  $d$ -орбиталь рассматривается как отдельная оболочка), и операторы Фока  $\hat{F}_m$  (ур. (4)) для этих оболочек не равны между собой ( $\hat{F}_{m1} \neq \hat{F}_{m2} \neq \dots \neq \hat{F}_{m5}$ ). Тем не менее элементы всех недиагональных блоков определяются аналогичным образом, т.е. как матричные элементы операторов  $\hat{R}_{(1)}$  и  $\hat{R}_{(2)}$ .

Элементы диагональных блоков в (21), обозначенных  $\hat{R}_{(ss)}$  ( $s = c, o, v$ ), определяются составляющей  $\hat{R}_{(3)}$ . В соответствии с вышеизложенным, эта составляющая не определяется из вариационного принципа и, следовательно, может быть любой. Единственное ограничение состоит в том, что эрмитов оператор  $\hat{R}_{(3)}$  должен быть полносимметричным [13] и его элементы определены только в соответствующих диагональных блоках (21). Жесткие ограничения (18), (19) являются излишними и должны быть сняты. С учетом этого, общее выражение для  $\hat{R}_{(3)}$  в уравнении (6) может быть представлено в форме

$$\hat{R}_{(3)} = \sum_k \sum_l \rho^k \hat{R}_{(cc)} \rho^l + \sum_m \sum_n \rho^m \hat{R}_{(oo)} \rho^n + \sum_u \sum_w \rho^u \hat{R}_{(vv)} \rho^w = \sum_s \sum_{i_s} \sum_{j_s} \rho^{i_s} \hat{R}_{(ss)} \rho^{j_s}, \quad (22)$$

где  $i_s$  и  $j_s$  — номера орбиталей, относящихся к электронной оболочке  $s$  ( $s = c, o, v$ ), и  $\hat{R}_{(ss)}$  — произвольные ненулевые эрмитовы операторы.

Принципиальное отличие определения (22) от предыдущих (11), (12) состоит в том, что оно не накладывает никаких ограничений на диагональные операторы  $\hat{R}_{(ss)}$  (21). Это позволяет определить их исходя из различных физических условий. Как показано впервые в [12], операторы  $\hat{R}_{(ss)}$  могут быть определены исходя из *дополнительных вариационных условий*, налагаемых теоремой Купманса (Koormans' theorem, КТ) [9]. Последнее позволяет получать хартрифовские орбитали и орбитальные энергии, имеющие физический смысл [12, 14—17].

Детальное обсуждение всех условий, относящихся к формулировке КТ в методе ROHF, выходит за рамки данной статьи. Здесь необходимо отметить, что в настоящее время в литературе имеются *взаимоисключающие утверждения* относительно выполнимости КТ в методе ROHF. Так, в статьях [18, 19] и недавних монографиях [20, 21] утверждается, что КТ в ее точном (вариационном) смысле не удовлетворяется в методе ROHF. С другой стороны, в работах [22—28] показано, что КТ частично выполняется в методе ROHF — по крайней мере для некоторых ионизационных процессов. Детальный анализ результатов [18, 19, 22, 23, 25—28] и точная формулировка дополнительных вариационных условий, налагаемых КТ на искомые ROHF орбитали, приведены в [12, 14—16].

Рассмотрим кратко эти условия на примере вышеупомянутых систем  $X$ , в которых возможны 6 различных типов одноэлектронных процессов  $X \rightarrow X_{p,\sigma}^\pm$ , где  $\sigma$  — спин удаляемого или присоединяемого электрона ( $\sigma = \alpha$  или  $\beta$ ) и  $p$  — номер орбитали из оболочки  $s$ . При удалении  $\beta$  электрона из замкнутой оболочки (процесс  $X \rightarrow X_{k,\beta}^+$ ) общепринятая формулировка КТ имеет вид

$$\varepsilon_k = -I_k^\beta, \quad (23)$$

где  $I_k^\beta$  — вертикальный потенциал ионизации, определенный в купмансовском приближении [9], т.е. как разность энергий основного состояния  $E_{\text{ROHF}}(X)$  и энергии катиона  $X_{k,\beta}^+$ , определенной в приближении "замороженных" (frozen) орбиталей:

$$I_k^\beta = E_{\text{frozen}}(X_{k,\beta}^+) - E_{\text{ROHF}}(X), \quad (24)$$

$$E_{\text{frozen}}(X_{k,\beta}^+) = \langle \Psi(X_{k,\beta}^+) | \hat{H} | \Psi(X_{k,\beta}^+) \rangle, \quad (25)$$

где, в данном случае,  $\Psi(X_{k,\beta}^+)$  — однодетерминантная функция, полученная из функции основного состояния  $\Psi_{\text{ROHF}}(X)$  удалением спинорбитали  $\bar{\phi}_k = (\phi_k, \beta)$ .

Основная трудность в формулировке КТ в методе ROHF (по сравнению с аналогичной проблемой в каноническом методе ХФ для замкнутых оболочек [ 6 ]) состоит в том, что ROHF гамильтониан  $\hat{R}$  [ур. (6) и (21)] и его собственные значения  $\varepsilon_p$  определены неоднозначно (неединственным образом). Соответствующие собственные векторы  $\{\phi_p\} = \{\phi_k\} \oplus \{\phi_m\} \oplus \{\phi_v\}$  определены с точностью до унитарного преобразования внутри соответствующих оболочек. В силу этого и энергия иона (25), и потенциал ионизации (24) зависят от конкретного выбора орбиталей  $\{\phi_p\}$  и, следовательно, не являются физически определенными величинами.

Фундаментальное условие Купманса [ 9 ], лежащее в основе КТ, состоит в том, что "замороженные" орбитали  $\{\phi_i\}$ , оптимальные для  $X$ , должны быть оптимальными (наилучшими в вариационном смысле) также для рассматриваемого иона  $X_{k,\beta}^+$ . Последнее означает, что энергия (25) должна иметь минимальное (стационарное) значение по отношению к выбору орбиталей в "замороженных" орбитальных подпространствах  $\{\phi_k\}$ ,  $\{\phi_m\}$  и  $\{\phi_v\}$ , полученных методом ROHF для исследуемой системы  $X$ .

Легко видеть, что энергия иона  $X_{k,\beta}^+$  (25) зависит от выбора орбиталей  $\{\phi_i\}$ , принадлежащих ионизованной электронной оболочке  $c$  ( $l \subset c$ ), и не зависит от выбора орбиталей  $\{\phi_m\}$  и  $\{\phi_v\}$  из двух других (неионизованных) оболочек. Отсюда следует, что энергия (25) должна быть стационарной по отношению к вариациям орбиталей  $\{\phi_i\}$  в ионизованной оболочке  $c$  (при "замороженных" орбиталах  $\{\phi_m\}$  и  $\{\phi_v\}$ ). Последнее условие может быть выражено в виде дополнительного вариационного условия, налагаемого на орбитали  $\{\phi_i\}$  замкнутой оболочки [ 12, 16 ]:

$$\delta E_{\text{frozen}}(X_{k,\beta}^+)[\phi_l] = 0, \quad (k, l \subset c). \quad (26)$$

Это условие является дополнительным к тем условиям, которые налагаются на молекулярные орбитали вариационным принципом (2), (3).

Как впервые показано в работе [ 12 ], условие (26) определяет оператор  $\hat{R}_{(cc)}$ , стоящий в диагональном блоке матрицы (21) и в выражении для составляющей  $\hat{R}_{(3)}$  (22):

$$\hat{R}_{(cc)} = 2(\hat{F}_c - \hat{F}_0). \quad (27)$$

Операторы  $\hat{R}_{(oo)}$  и  $\hat{R}_{(vv)}$  определяются аналогичным образом, т.е. из условия стационарности энергии соответствующих ионов  $X_{p,\sigma}^\pm$ , возникающих в открытой и виртуальной оболочках [ 12, 15 ].

Дополнительное вариационное условие (26) и его аналоги для других электронных оболочек представляют собой точную (вариационную) формулировку КТ в методе ROHF. Эти условия определяют операторы  $\hat{R}_{(ss)}$ , которые входят в составляющую  $\hat{R}_{(3)}$  (22), и тем самым определяют специальную (каноническую) форму ROHF гамильтониана  $\hat{R}$  (21) [ 12, 15 ]. Собственные значения такого гамильтониана с необходимостью удовлетворяют купмансовским соотношениям  $\varepsilon_i = -I_i$  и  $\varepsilon_v = -A_v$  [ 12 ], где  $A_v$  — вертикальное сродство к электрону. Собственные векторы  $\hat{R}$  (канонические ROHF орбитали) являются одновременно натуральными орбиталями в методе ограниченного конфигурационного взаимодействия [ 14, 15 ], а также дайсоновскими орбиталями [ 16 ]. Эти особенности канонических ROHF решений полностью аналогичны тем, что имеют место в каноническом методе Хартри—Фока для замкнутых оболочек [ 6 ].

Заключая обсуждение нового определения составляющей  $\hat{R}_{(3)}$  (22) в гамильтониане (6), отметим ряд моментов, касающихся общности этого определения.

(i) Как показано выше, представление  $\hat{R}_{(3)}$  в форме (22) снимает ограничения в методе РОНФ на учет дополнительных вариационных условий (26), налагаемых теоремой Купманса. Существенно отметить, что эти ограничения снимаются в полном объеме только для определенных систем, а именно — для высокоспиновых систем с полузаполненной открытой оболочкой, описываемых в методе РОНФ одним детерминантом Слэтера (и обозначаемых в данной работе символом  $X$ ). Для более сложных систем возникает ряд новых ограничений, кратко обсуждаемых ниже.

(ii) Определение  $\hat{R}_{(3)}$  (22), равно как и определение гамильтониана  $\hat{R}$  (6) в целом, не содержит спиновых переменных, поскольку в методе РОНФ [1, 7, 8] используется один и тот же набор орбиталей для электронов с разными спинами. Для систем  $X$  определение (22) содержит три оператора  $\hat{R}_{(ss)}$  ( $s = c, o, v$ ), точный вид которых определяется по теореме Купманса из вариационного условия (26) [12]. В рамках такого "бесспинового" подхода [12] теорема Купманса может быть удовлетворена только для трех (из шести возможных в системах  $X$ ) одноэлектронных процессов  $X \rightarrow X_{p,\sigma}^{\pm}$  ( $p \in s$ ;  $\sigma = \alpha, \beta$ ). Это ограничение подхода [12] снимается при использовании в ур. (22) спин-зависимых операторов  $\hat{R}_{(ss)}^{\alpha}$  и  $\hat{R}_{(ss)}^{\beta}$  [15, 16]. Последнее с необходимостью приводит к появлению в методе РОНФ *двух различных наборов* орбиталей и орбитальных энергий (как в методе УНФ). Фундаментальное отличие подхода [15, 16] от метода УНФ состоит в том, что новые (*канонические*) РОНФ орбитали и орбитальные энергии для  $\alpha$  и  $\beta$  спинов удовлетворяют в полном объеме теоремам Бриллюэна и Купманса, а полная волновая функция системы является чистой по спину [16].

(iii) В более сложных *орбитально-вырожденных* системах возникают дополнительные ограничения на применимость теоремы Купманса в методе РОНФ [29]. Эти ограничения обусловлены тем, что в системах с вырожденной открытой оболочкой  $\gamma^N$  и в соответствующих ионизированных системах возникает совокупность различных состояний, в том числе — кратных (повторяющихся). В этих случаях определение  $\hat{R}_{(3)}$  в форме (22) остается в силе, но результирующие купмансовские соотношения для процессов с участием орбитально-вырожденных состояний приобретают более сложный вид [29].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что общее определение полного одноэлектронного гамильтониана  $\hat{R}$  в методе РОНФ, полученное в работах Дядюши и Куприевича [7] и Хирао и Накатсуджи [8], не может быть согласовано с дополнительными вариационными условиями, налагаемыми теоремой Купманса [9]. Составляющая  $\hat{R}_{(3)}$  полного гамильтониана, не определяемая из вариационного принципа, налагает излишне жесткие ограничения на форму  $\hat{R}$  (6). Предложена более общая форма составляющей  $\hat{R}_{(3)}$  (22), свободная от этого недостатка. Новая форма для  $\hat{R}_{(3)}$  позволяет включить в общее определение  $\hat{R}$  дополнительные вариационные условия, налагаемые теоремой Купманса, и, тем самым, устранить основной недостаток классического метода РОНФ [1], обусловленный нефизичностью получаемых одноэлектронных характеристик (орбиталей и орбитальных энергий).

Данное исследование поддержано грантами Российского фонда фундаментальных исследований 12-03-00018 и ОХНМ РАН 2013/5.1.9.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Roothaan C.C.J.* // Rev. Mod. Phys. – 1960. – **32**, N 2. – P. 179 – 182.
2. *Carbó R., Riera J.M.* Lecture Notes in Chemistry. – Vol. **5**. A general SCF theory. – Berlin: Springer, 1978.
3. *Фудзинага С.* Метод молекулярных орбиталей. – М.: Мир, 1983.
4. *McWeeny R.* Methods of Molecular Quantum Mechanics. – 2<sup>nd</sup> ed. – London: Academic Press, 1992.
5. *Plakhutin B.N.* In: Reviews of Modern Quantum Chemistry. – Vol. **I**. / Ed. K.D. Sen. – Singapore: World Scientific, 2002. – P. 16 – 42.
6. *Fock V.A.* // Zs. f. Phys. – 1930. – **61**. – P. 126; *Фок В.А.* // Труды Гос. оптич. института. – 1931. – **5**, N 51. – С. 1 – 28.
7. *Дядюша Г.Г., Курпиевич В.А.* // Теорет. эксперим. химия. – 1965. – **1**. – С. 406 – 408.
8. *Hirao K., Nakatsuji H.* // J. Chem. Phys. – 1973. – **59**, N 8. – P. 1457 – 1462.
9. *Koopmans T.A.* // Physica (Amsterdam). – 1934. – **1**. – P. 104 – 113.
10. *Brillouin L.N.* // J. de Phys. – 1934. – **5**. – P. 413; *Lefebvre R.* // J. Chim. Phys. – 1957. – **54**. – P. 168.
11. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
12. *Plakhutin B.N., Gorelik E.V., Breslavskaya N.N.* // J. Chem. Phys. – 2006. – **125**, N 20. – P. 204110-1 – 204110-10.
13. *Plakhutin B.N., Zhidomirov G.M., Arbuznikov A.V.* // Int. J. Quantum Chem. – 1992. – **41**, N 2. – P. 311 – 326; *Plakhutin B.N.* // J. Math. Chem. – 1997. – **22**, N 2-4. – P. 203 – 233.
14. *Plakhutin B.N., Davidson E.R.* // J. Phys. Chem. A. – 2009. – **113**, N 45. – P. 12386 – 12395.
15. *Davidson E.R., Plakhutin B.N.* // J. Chem. Phys. – 2010. – **132**, N 18. – P. 184110-1 – 184110-14.
16. *Plakhutin B.N., Davidson E.R.* // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**, N 1. – P. 014102/1-1 – 01402/1-15.
17. *Plakhutin B.N.* Book of Abstracts, XVII International Workshop on Quantum Systems in Chemistry and Physics. – Turku, Finland, 2012. – P. 23.
18. *Sauer J., Jung Ch.* // Theoret. Chim. Acta. – 1975. – **40**. – P. 129 – 141.
19. *Sauer J., Jung Ch., Jaffe H.H., Singerman J.* // J. Chem. Phys. – 1978. – **69**, N 1. – P. 495 – 496.
20. *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry, 2<sup>nd</sup> ed. – New York: John Wiley & Sons, 2007. (Section 3.7).
21. *Барановский В.И.* Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Изд. центр "Академия", 2008. – С. 184 – 187.
22. *Hillier I.H., Saunders V.R.* // Int. J. Quant. Chem. – 1970. – **4**, N 5. – P. 503 – 518.
23. *Степанов Н.Ф., Устенко А.А., Дементьев А.И.* // Вестник МГУ, сер. хим. – 1973. – **14**, № 1. – С. 102 – 103.
24. *Hirao K.* // J. Chem. Phys. – 1974. – **60**, N 8. – P. 3215 – 3221.
25. *Лузанов А.В., Педаш Ю.Ф.* // Журн. структур. химии. – 1986. – **30**, № 5. – С. 3 – 11.
26. *Лузанов А.В.* // Журн. структур. химии. – 2014. – **55**, № 3. – С. 419 – 427.
27. *Knowles P.J., Andrews J.S., Amos R.D., Handy N.C., Pople J.A.* // Chem. Phys. Lett. – 1991. – **186**, N 2-3. – P. 130 – 136.
28. *Tsuchimochi T., Scuseria G.E.* // J. Chem. Phys. – 2010. – **133**, N 14. – P. 141102-1 – 141102-4.
29. *Плахутин Б.Н.* // Тез. докл. XXVI Симп. "Совр. хим. физика". – Туапсе, 2014. – С. 35.