

УДК 539.193

DOI: 10.15587/2313-8416.2014.30726

## ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД ХАРТРИ-ФОКА И ЕГО ВЕРСИИ: ОТ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ДО ПОЛИМЕРОВ

© Ю. А. Кругляк

*Рассмотрены различные варианты обобщенного метода Хартри-Фока: расширенные методы G1–GF, неограниченный метод ХФ с и без проектирования на чистое по спину состояние, метод альтернативных молекулярных орбиталей (одно- и многопараметрический), оптимизированный по спиновой функции G1 метод. Обсуждаются свойства решений различных методов и применение их к расчету электронных оболочек атомов, молекул, радикалов и карбоцепных полимеров (полиены, полиацетилены, графит и кумулены)*

**Ключевые слова:** квантовая химия, физика атомов, физика молекул, вычислительная химия, Хартри-Фок, полиены, полиацетилены, графит, кумулены

*There are considered the different versions of the generalized Hartree-Fock method: extended methods G1–GF, unrestricted HF method with and without projection on pure spin state, alternant MO methods (single- and multiparametrical), spin-optimized G1 method. There are also discussed the properties of solutions of these methods and their applications to electronic shell calculations of atoms, molecules, and carbopolymers (polyenes, polyacetylenes, graphite, cumulenes)*

**Keywords:** quantum chemistry, atomic physics, physics of molecules, computational chemistry, Hartree-Fock, polyenes, polyacetylenes, graphite, cumulenes

### 1. Введение

Точное решение уравнения Шредингера получено лишь для небольшого числа задач, в основном модельных. При расчете конкретных молекулярных систем используются различные приближенные методы. Мы рассмотрим такие приближенные методы решения молекулярного уравнения Шредингера, которые позволяют придать многоэлектронной волновой функции наглядную одночастичную интерпретацию и вместе с тем позволяют учесть значительную часть электронного взаимодействия. Эти методы составляют содержание теории самосогласованного поля (ССП/SCF), основы которого были заложены в работах Хартри и Фока [1–3]. Рассмотрению некоторых важных результатов, полученных в этом направлении, посвящен этот обзор.

Описываемые ниже методы называют обобщенным методом Хартри-Фока (ОМХФ/GHF), а для каждой конкретной вычислительной схемы будем пользоваться общепринятыми названиями.

### 2. Обзор обобщенного метода Хартри-Фока

Волновая функция системы взаимодействующих электронов в общем случае должна обладать следующими свойствами симметрии. Прежде всего, чтобы теория согласовывалась с экспериментальными данными, волновая функция должна быть антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов.

Рассмотрим молекулярный гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i + \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i>j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}.$$

В отсутствие зависимости гамильтониана от спиновых переменных многоэлектронная волновая функция должна быть собственной функцией оператора квадрата полного спина системы  $\hat{S}^2$  и оператора проекции полного спина  $\hat{S}_z$  на выделенную ось z.

Один из способов построения многоэлектронных волновых функций, обладающих требуемой симметрией, сводится к применению математического аппарата теории групп перестановок [4–6]. Неприводимые представления группы перестановок  $N$  символов  $S_N$  классифицируются по схемам Юнга: каждая схема Юнга из  $N$  клеток однозначно соответствует определенному неприводимому представлению группы  $S_N$ . Поэтому неприводимые представления принято нумеровать символом  $[\lambda] \equiv [\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n]$  соответствующих им схем Юнга [4], где  $\lambda_i$  – длина  $i$ -ой строки схемы Юнга, причем  $\lambda_{i+1} \leq \lambda_i$ . Размерность неприводимого представления  $[\lambda]$  определяется числом стандартных таблиц Юнга, возможных для данной схемы Юнга  $[\lambda]$ , и равна [4, 6]

$$f^{[\lambda]} = \frac{N! \prod_{i<j} (h_i - h_j)}{h_1! h_2! h_3! \dots h_m!}, \quad (1)$$

где  $h_i = \lambda_i + m - i$ , а  $m$  есть число строк в схеме Юн-

Представим волновую функцию  $N$  электронов в виде

$$\Psi = \hat{G}\Phi X, \quad (2)$$

где  $\Phi$  – некоторая функция пространственных координат  $N$  электронов,  $X$  – функция спиновых координат электронов,  $\hat{G}$  – оператор, выбираемый таким образом, чтобы функция  $\Psi$  обладала необходимыми свойствами симметрии. В частности, оператор  $\hat{G}$  можно выбрать в виде [7–13]

$$\hat{G} \equiv \hat{G}_i^\mu = \sum_r \xi_{\hat{\sigma}_{ri}} \hat{O}_{ri}^\mu \hat{\omega}_{\bar{r}\bar{i}}^{\bar{\mu}}, \quad (3)$$

где индекс  $\mu$  задает неприводимое представление группы  $S_N$ , индекс  $i$  соответствует  $i$ -ой стандартной таблице Юнга для схемы Юнга  $\mu$ ,  $\xi_{\hat{\sigma}_{ri}}$  есть четность перестановки  $\hat{\sigma}_{ri}$ , а операторы Юнга  $\hat{O}_{ri}^\mu$  и  $\hat{\omega}_{\bar{r}\bar{i}}^{\bar{\mu}}$  определяются соотношениями [4–6]:

$$\begin{aligned} \hat{O}_{rs}^\mu &= \frac{f^\mu}{N!} \sum_{\hat{\tau}} U_{rs}^\mu(\hat{\tau}) \hat{\tau}, \\ \hat{\omega}_{\bar{r}\bar{s}}^{\bar{\mu}} &= \frac{f^{\bar{\mu}}}{N!} \sum_{\hat{\tau}} U_{\bar{r}\bar{s}}^{\bar{\mu}}(\hat{\tau}) \hat{\tau}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $U_{rs}^\mu(\hat{\tau})$  – матричные элементы матриц стандартного ортогонального представления Юнга – Яманути, а суммированные в (4) производится по всем  $N!$  перестановкам группы  $S_N$ , индексом  $\bar{\mu}$  обозначено неприводимое представление, сопряженное к  $\mu$ , операторы  $\hat{O}_{ri}^\mu$  действуют на пространственные координаты электронов, а  $\hat{\omega}_{ri}^{\bar{\mu}}$  – на спиновые.

Поскольку спиновые координаты электронов принимают лишь два значения, то схема Юнга  $\bar{\mu}$  может содержать не более двух строк, а схема  $\mu$  – не более двух столбцов:  $\mu = [2^m, 1^{n-m}]$ ,  $\bar{\mu} = [n, m]$ , причем  $n \geq m$ ,  $n + m = N$ . Размерность этого представления согласно (1) равна:

$$f^{[2^m, 1^{n-m}]} = f^{[n, m]} \equiv f = \frac{N!(2S+1)}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!}, \quad (5)$$

где  $2S = n - m$ .

На рис. 1 приведены две сопряженные стандартные таблицы Юнга  $S_f^{[2^m, 1^{n-m}]}$  и  $S_1^{[n, m]}$ .

1	n+1
2	n+2
3	n+3
...	...
n	n+m

1	2	3	...	n
n+1	n+2	n+3	...	n+m

Рис. 1. Стандартные таблицы Юнга  $S_f^{[2^m, 1^{n-m}]}$  (слева) и  $S_1^{[n, m]}$  (справа)

Стандартные таблицы нумеруются в порядке отклонения последовательности чисел в клетках схемы Юнга от натурального ряда, если читать по строкам сверху вниз.

Рассмотрим структуру операторов  $\hat{O}_{ff}^{[2^m, 1^{n-m}]}$  и  $\hat{\omega}_{11}^{[n, m]}$ , которые понадобятся в дальнейшем. Пусть  $\hat{\tau}_a$  – некоторая перестановка первых  $n$  символов (поднабор  $a$ ),  $\hat{\tau}_b$  – некоторая перестановка последних  $m$  символов (поднабор  $b$ ). Далее, пусть  $\hat{\tau}_r$  есть произведение  $r$  разных транспозиций, каждая из которых переставляет один символ из поднабора  $a$  с одним из символов поднабора  $b$ . Любую перестановку группы  $S_N$  для некоторых  $\hat{\tau}_a, \hat{\tau}_b, \hat{\tau}_r$  можно представить в виде

$$\hat{\tau} = \hat{\tau}_a \hat{\tau}_b \hat{\tau}_r. \quad (6)$$

Соответствующие матричные элементы имеют вид [7]

$$U_{ff}^{[2^m, 1^{n-m}]}(\hat{\tau}_a \hat{\tau}_b \hat{\tau}_r) = \xi_{\hat{\tau}_a} \xi_{\hat{\tau}_b} \binom{n}{r}^{-1}, \quad (7)$$

$$U_{11}^{[n, m]}(\hat{\tau}_a \hat{\tau}_b \hat{\tau}_r) = (-1)^r \binom{n}{r}^{-1}, \quad (8)$$

где биномиальные коэффициенты  $\binom{n}{r} \equiv \frac{n!}{(n-r)!r!}$ .

Как показано Годдардом [7], функция  $\hat{G}_i^\mu \Phi X$  удовлетворяет принципу Паули

$$\hat{\tau} \hat{G}_i^\mu \Phi X = \xi_{\hat{\tau}} \hat{G}_i^\mu \Phi X$$

и является собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ , а именно:

$$\hat{S}^2 \hat{G}_i^\mu \Phi X = S(S+1) \hat{G}_i^\mu \Phi X.$$

Отсюда следует, что выбор схемы Юнга определяется значением полного спина  $S$ . Выбор  $i = 1, 2, 3, \dots, f$  для построения функции

$$\Psi^{(GI)} = \hat{G}_i^\mu \Phi X \quad (9)$$

до некоторой степени произволен; позже мы рассмотрим влияние этого выбора на результаты вычислений.

Отметим также, что операторы  $\hat{G}_i^\mu$  удовлетворяют соотношению [7]

$$\sum_\mu \frac{1}{f^\mu} \sum_i \hat{G}_i^\mu = \hat{\Omega}_{11}^{[1^N]} \equiv \frac{1}{N!} \sum_{\hat{\tau}} \xi_{\hat{\tau}} \hat{\tau}, \quad (10)$$

где антисимметризатор  $\hat{\Omega}_{11}^{[1^N]}$  есть оператор Юнга, соответствующий схеме Юнга из одного столбца.

Молекулярный гамильтониан  $\hat{H}$  не зависит от спинов и коммутирует со всеми перестановками координат электронов. Тогда значение энергии [8]

$$\begin{aligned} E &= \langle \hat{G}_i^\mu \Phi X | \hat{H} | \hat{G}_i^\mu \Phi X \rangle / \langle \Psi^{(GI)} | \Psi^{(GI)} \rangle = \\ &= \langle \Phi | \hat{H} | \hat{O}_i^\mu \Phi \rangle / \langle \Phi | \hat{O}_i^\mu \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

В дальнейшем нас будет интересовать такая аппроксимация функций вида (9), когда функции  $\Phi$  и  $X$  можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \Phi &= \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \cdots \varphi_N(\vec{r}_N), \\ X &= \chi_1(s_1) \chi_2(s_2) \cdots \chi_N(s_N), \end{aligned} \quad (12)$$

где

$$\chi_i(s_i) = \begin{cases} \alpha(s_i), \\ \beta(s_i). \end{cases}$$

Подставляя (12) в (11) и варьируя функционал

$$I = E - \sum_j \varepsilon_j \langle \varphi_j | \varphi_j \rangle$$

по  $\varphi_j$ , получим уравнение для нормированных орбиталей, минимизирующих (11), а именно [8]:

$$\hat{H}_k(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \varphi_k(\vec{r}), \quad (k = 1, 2, 3, \dots, N), \quad (13)$$

где  $\hat{H}_k(\vec{r})$  – довольно сложный эффективный гамильтониан, зависящий от функций  $\varphi_k$ .

Уравнения (13) представляют собой набор нелинейных интегро-дифференциальных уравнений ССП на вариационной функции (2). Иначе говоря, орбитали  $\varphi_k(\vec{r})$  можно рассматривать как функции, описывающие состояние электрона в поле ядер и некотором усредненном поле остальных  $N-1$  электронов.

Легко установить связь между функцией (9) и вариационной функцией Фока [3] в виде детерминанта Слэтера [14, 15]. Для этого выберем  $\Phi$  и  $X$  в виде

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \hat{\tau}_{i_1} \varphi_{i_1}(\vec{r}_1) \varphi_{i_2}(\vec{r}_2) \cdots \varphi_{i_m}(\vec{r}_{2m-1}) \varphi_{i_m}(\vec{r}_{2m}) \varphi_{i_{m+1}}(\vec{r}_{2m+1}) \cdots \varphi_{i_N}(\vec{r}_N), \\ X_0 &= \hat{\tau}_{j_1} \alpha(1) \beta(2) \cdots \alpha(2m-1) \beta(2m) \alpha(2m+1) \cdots \alpha(n+m), \end{aligned} \quad (14)$$

где  $\hat{\tau}_{ji}$  – перестановка, при помощи которой из таблицы  $j$  получается таблица  $i$ .

Функция  $\hat{G}_i^\mu \Phi_0 X_0$  совпадает с точностью до фазового множителя со слэтеровским детерминантом. Таким образом, уравнения (13) являются обобщением уравнений Хартри-Фока, поскольку при переходе от (12) к (14) мы налагаем дополнительные ограничения на вид вариационной функции. Из этого следует, что

$$E^{(GI)} = \frac{\langle \hat{G}_i^\mu \Phi X | \hat{H} | \hat{G}_i^\mu \Phi X \rangle}{\langle \hat{G}_i^\mu \Phi X | \hat{G}_i^\mu \Phi X \rangle} \leq \frac{\langle \Psi^{(HF)} | \hat{H} | \Psi^{(HF)} \rangle}{\langle \Psi^{(HF)} | \Psi^{(HF)} \rangle}. \quad (15)$$

При решении уравнений (67) удобно использовать метод Рутана [16]. Разложим орбитали  $\varphi_k$  по некоторому базису  $\chi_\nu$ :

$$\varphi_k = \sum_{\nu=1}^M C_{\nu k} \chi_\nu. \quad (M \geq N). \quad (16)$$

Тогда из (13) получим уравнения для коэффициентов разложения  $C_{\nu k}$  вида

$$\sum_{\nu=1}^M H_{\mu\nu}^{(k)} C_{\nu k} = \sum_{\nu=1}^M \varepsilon_k S_{\mu\nu} C_{\nu k}, \quad (17)$$

где  $S_{\mu\nu} = \langle \mu | \nu \rangle$  – интегралы перекрывания базисных

функций. Уравнения (17) решаются методом последовательных приближений [16].

Следует отметить, что в общем случае (для произвольного  $i$  в формуле (9)) матрицы  $H_{\mu\nu}^{(k)}$  зависят от  $k$  [8], что значительно усложняет решение уравнений (17) по сравнению с аналогичными уравнениями на вариационной функции Фока. Однако, если  $i = f$ , т.е. речь идет о вариационной функции  $\hat{G}_f^\mu \Phi X$ , уравнения (17) принимают вид [9]

$$\sum_{\nu=1}^M H_{\mu\nu}^{(a)} C_{\nu k}^{(a)} = \sum_{\nu=1}^M \varepsilon_k^{(a)} S_{\mu\nu} C_{\nu k}^{(a)}, \quad (18)$$

$$\sum_{\nu=1}^M H_{\mu\nu}^{(b)} C_{\nu k}^{(b)} = \sum_{\nu=1}^M \varepsilon_k^{(b)} S_{\mu\nu} C_{\nu k}^{(b)}. \quad (19)$$

Таким образом, если использовать оператор  $\hat{G}_f^\mu$  для построения волновой функции (9), то получаем всего два набора уравнений для коэффициентов разложения  $C_{\nu k}$ . Решив систему уравнений (18)–(19), получим два ортонормированных набора векторов  $\{C_{\nu k}^{(a)}\}$  и  $\{C_{\nu k}^{(b)}\}$ . Если же  $i \neq f$ , то в общем случае векторы  $C_{\nu k}$  не будут ортогональными. Исходя из сказанного, волновую функцию метода  $GF$  представим в виде

$$\Psi^{(GF)} = \hat{G}_f^\mu \Phi_1 X_1, \quad (20)$$

где

$$\Phi_1 = \varphi_{i_a}(1) \cdots \varphi_{i_a}(n) \varphi_{i_b}(n+1) \cdots \varphi_{i_b}(N), \quad (21)$$

$$X_1 = \alpha(1) \cdots \alpha(n) \beta(n+1) \cdots \beta(n+m), \quad (22)$$

$$\varphi_{i_a} = \sum_{\nu} C_{\nu i_a}^{(a)} \chi_\nu, \quad \varphi_{i_b} = \sum_{\nu} C_{\nu i_b}^{(b)} \chi_\nu. \quad (23)$$

Векторы различных поднаборов, вообще говоря, не будут ортогональны, т. е.

$$\langle \varphi_{i_a} | \varphi_{i_b} \rangle \neq 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, M). \quad (24)$$

Амос и Холл показали [17], что всегда можно сделать такое унитарное преобразование функций, входящих в (21), а именно:

$$\varphi'_{i_a} = \sum_{l=1}^n \varphi_{i_a} V_{li} \quad (\hat{V} \hat{V}^+ = \hat{I}), \quad (25)$$

$$\varphi'_{i_b} = \sum_{l=1}^m \varphi_{i_b} U_{lj} \quad (\hat{U} \hat{U}^+ = \hat{I}), \quad (26)$$

что

$$\langle \varphi'_{i_a} | \varphi'_{i_b} \rangle = \lambda_i \delta_{ij}, \quad \lambda_i \leq 1 \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, n \\ j = 1, 2, \dots, m \end{cases}. \quad (27)$$

Способ получения матриц  $\hat{V}$  и  $\hat{U}$  в явном виде описан в работах [17, 18]. Функции, удовлетворяющие уравнениям (27), принято называть *соответствующими орбиталями* [19].

Годдард [9] показал, что функция (20) и матрицы операторов  $\hat{H}^{(a)}$  и  $\hat{H}^{(b)}$ , входящих в уравнения (18) и (19), инвариантны относительно преобразования (25), (26). Однако если потребовать, чтобы самосогласованные решения уравнений (18) и (19) удовлетворяли (27), то будет потеряна

одночастичная интерпретация решения. Иначе говоря, орбитали  $\phi'_{ia}$  и  $\phi'_{ib}$  нельзя интерпретировать как состояния электрона в поле ядер и усредненном поле остальных электронов. Более того, матрицы операторов  $\hat{H}^{(a)}$  и  $\hat{H}^{(b)}$ , будут зависеть от  $k$ . С другой стороны, вычислять матрицы операторов  $\hat{H}^{(a)}$ ,  $\hat{H}^{(b)}$  и энергию гораздо проще на орбиталях  $\phi'_{ia}$  и  $\phi'_{ib}$ , чем на орбиталях  $\phi_{ia}$  и  $\phi_{ib}$ .

Матрица оператора  $\hat{H}^{(a)}$  имеет вид [9]

$$\begin{aligned}
 H_{\mu\nu}^{(a)} \equiv & \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle \wp_a^a + \sum_{i,v} \left[ \langle \mu | \hat{h} | i \rangle \langle vb | \nu \rangle \wp_{i,a}^{a,vb} + \langle \mu | \nu b \rangle \langle i | \hat{h} | \nu \rangle \wp_{vb,a}^{a,i} \right] + \\
 & + \sum_{u,v} \langle \mu | ub \rangle \langle vb | \nu \rangle \sum_{i,j} \langle i | \hat{h} | j \rangle \wp_{ub,a,j}^{a,vb,i} + \sum_{i,j} \left[ \langle \mu, i | \hat{g} | \nu, j \rangle \wp_{a,j}^{a,i} + \langle \mu, i | \hat{g} | j, \nu \rangle \wp_{j,a}^{a,i} \right] + \\
 & + \sum_{i,j,t,v} \left[ \langle \mu, i | \hat{g} | j, t \rangle \langle vb | \nu \rangle \wp_{j,a,t}^{a,vb,i} + \langle \mu | \nu b \rangle \langle j, t | \hat{g} | \nu, i \rangle \wp_{vb,a,i}^{a,j,t} \right] + \\
 & + \sum_{u,v} \langle \mu | ub \rangle \langle vb | \nu \rangle \sum_{i<j;s,t} \langle i, j | \hat{g} | s, t \rangle \wp_{ub,a,s,t}^{a,vb,i,j} - E \sum_{u,v} \langle \mu | ub \rangle \langle vb | \nu \rangle \wp_{ub,a}^{a,vb}
 \end{aligned} \tag{28}$$

и аналогично для  $\hat{H}^{(b)}$ , где

$$\begin{aligned}
 \langle \mu | \hat{A} | \nu b \rangle & \equiv \int d\vec{r} \chi_{\mu}^*(\vec{r}) \hat{A}(\vec{r}) \phi_{\nu b}(\vec{r}), \\
 \hat{h}(r) & = -\frac{1}{2} \Delta + \hat{V}(r), \\
 \langle i, j | \hat{g} | t, s \rangle & \equiv \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_i^*(\vec{r}_1) \phi_t(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_j^*(\vec{r}_2) \phi_s(\vec{r}_2).
 \end{aligned}$$

Величины  $\wp$  есть сложные функции интегралов перекрытия  $\lambda_i$ , определенных в (27), например:

$$\begin{aligned}
 \wp_a^a & = \sum_{p=0}^{m-1} \binom{n}{p}^{-1} A_p \equiv T00, \\
 A_p & = \sum_{\substack{\{k_1, k_2, \dots, k_p\} \\ (k_i \neq k_j)}} x_{k_1} x_{k_2} \dots x_{k_p}, \quad x_k = \lambda_k^2.
 \end{aligned}$$

Из (28) следует, что всего имеется 78 матриц операторов  $\hat{\wp}$ . Выражения для всех матриц, приведенных в [9] для  $\hat{H}^{(a)}$  и  $\hat{H}^{(b)}$ , построены на орбиталях, удовлетворяющих (27). Интеграл нормировки для функции (20)

$$\langle \Psi^{(GF)} | \Psi^{(GF)} \rangle = T00. \tag{29}$$

В предположении, что выполнены преобразования (25), (26) и  $\phi_i^* = \phi_i$ , среднее значение энергии на функции  $\Psi^{(GF)}$  имеет вид [20]

$$\begin{aligned}
 E^{(GF)} & = \langle \Psi^{(GF)} | \hat{H} | \Psi^{(GF)} \rangle / T00 = \\
 & = \left\{ \sum_{i=1}^m \left[ \langle ia | \hat{h} | ia \rangle + \langle ib | \hat{h} | ib \rangle \right] T01(i) + 2\lambda_i \langle ia | \hat{h} | ib \rangle T11(i) + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \left\{ \begin{aligned} & T02(i, j) [\langle ia, ia + ib, ib | ja, ja + jb, jb \rangle - \langle ia, ja | ja, ia \rangle - \langle jb, ib | ib, jb \rangle] + \\ & + T12(i, j) \{ 2\lambda_i [\langle ia, ib | ja, ja + jb, jb \rangle - \langle ja, ia | ib, ja \rangle - \langle ia, jb | jb, ib \rangle] + \\ & + 2\lambda_j [\langle ia, ia + ib, ib | ja, ja \rangle - \langle ia, jb | ja, ia \rangle - \langle ib, ja | jb, ib \rangle] + \\ & + 2\lambda_i \lambda_j (\langle ia, ja | jb, ib \rangle + \langle ib, ja | ja, ib \rangle + \langle ia, jb | jb, ia \rangle) + \\ & + 2T22(i, j) \lambda_i \lambda_j [2\langle ia, ib | ja, jb \rangle - \langle ia, jb | ja, ib \rangle] \end{aligned} \right\} + \right. \\
 & \left. + \sum_{i=1}^m [T01(i) \langle ia, ia | ib, ib \rangle + T11(i) \langle ia, ib | ib, ia \rangle] + \right. \\
 & \left. + \sum_{l=m+1}^n \sum_{i=1}^m \left\{ \begin{aligned} & T01(i) [\langle ia, ia | l, l \rangle + \langle ib, ib | l, l \rangle - \langle ia, l | l, ia \rangle] + \\ & + T11(i) \{ \langle ib, l | l, ib \rangle + 2\lambda_i [\langle ia, ib | l, l \rangle - \langle ia, l | l, ib \rangle] \} \end{aligned} \right\} \right\} \times T00^{-1} + \\
 & + \sum_{l=m+1}^n \langle l | \hat{h} | l \rangle + \sum_{k>l=m+1}^n [\langle l, l | k, k \rangle - \langle l, k | k, l \rangle],
 \end{aligned} \tag{30}$$

где

$$\langle i, j | s, t \rangle \equiv \langle i, s | \hat{g} | j, t \rangle,$$

$$\left. \begin{aligned} T_{IJ} &= \sum_{p=0}^{m-j} \binom{n}{p+I}^{-1} A_p, \\ T_{IJ}(i) &= \sum_{p=0}^{m-j} \binom{n}{p+I}^{-1} A_p(i), \\ T_{IJ}(i, j) &= \sum_{p=0}^{m-j} \binom{n}{p+I}^{-1} A_p(i, j), \end{aligned} \right\} (31)$$

$$\left. \begin{aligned} A_p(i) &= A_p - x_i A_{p-1}(i) = A_p |_{x_i=0}, \\ A_p(i, j) &= A_p(i) - x_j A_{p-1}(i, j) = A_p |_{x_i=x_j=0}, \\ A_0 &= A_0(i) = A_0(i, j) = 1. \end{aligned} \right\} (32)$$

Итерационная процедура решения уравнений (18) и (19) состоит в следующем. Вычисляем собственные векторы  $C_k^{(a)}(i)$  и  $C_k^{(b)}(i)$  уравнений (18) и (19) на  $i$ -ой итерации. Затем, выполнив преобразования (25) и (26) и определив соответствующие векторы  $C_k^{(a)}(i)$  и  $C_k^{(b)}(i)$ , строим на них новые матрицы  $H^{(a)}(i+1)$  и  $H^{(b)}(i+1)$ . Вычисляем собственные векторы на  $(i+1)$ -ой итерации и так до тех пор, пока не будут получены самосогласованные векторы  $C_k^{(a)}$  и  $C_k^{(b)}$ . Таким образом, процедура решений уравнений (18) и (19) во многом аналогична процедуре решения уравнений Хартри-Фока для однодетерминантной волновой функции в алгебраическом приближении [16]. Отличие состоит в том, что необходимо решать две связанные системы уравнений (18) и (19) и на каждой итерации выполнять преобразования (25) и (26). Кроме того, матрицы операторов  $\hat{H}^{(a)}$  и  $\hat{H}^{(b)}$  имеют гораздо более сложный вид, чем соответствующая матрица в методе Хартри-Фока-Рутана [16]. Так, если последняя содержит три типа матричных элементов: одноэлектронные, кулоновские и обменные, то матрицы операторов  $\hat{H}^{(a)}$  и  $\hat{H}^{(b)}$  в общем случае содержат  $2 \times 78$  типов матричных элементов.

В результате описанная процедура дает орбитали  $\varphi_{ia}$  и  $\varphi_{ib}$ , минимизирующие выражение для энергии (30). Согласно (19), полученное при этом значение полной энергии системы будет всегда не выше энергии в методе Хартри-Фока-Рутана. Отметим также, что средние значения электронной и спиновой плотности могут быть вычислены, как и энергия, на функции (20), построенной из соответствующих орбиталей, поскольку выражение (20) инвариантно относительно преобразований (25) и (26) [17].

Установим связь между методом  $GF$ -функций Годдарда и другими похожими методами, предложенными ранее. Попл и Несбет [21] предложили варьировать энергию на функции вида

$$\begin{aligned} \Psi^{(UHF)} &= \hat{\Omega}_{11}^{[N]} \psi_{1\alpha}(1) \cdots \psi_{n\alpha}(n) \psi_{1\beta}(n+1) \cdots \psi_{m\beta}(N) = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \xi_{\hat{\tau}_i} [\hat{\tau}_i \varphi_{ia}(\vec{r}_1) \cdots \varphi_{na}(\vec{r}_n) \varphi_{ib}(\vec{r}_{n+1}) \cdots \varphi_{mb}(\vec{r}_N)] \times \\ &\times [\hat{\sigma}_i \alpha(s_1) \cdots \alpha(s_n) \beta(s_{n+1}) \cdots \beta(s_{n+m})] = \hat{\Omega}_{11}^{[N]} \Phi_1 \chi_1, \end{aligned} (33)$$

где

$$\begin{aligned} \psi_{i\alpha}(k) &= \varphi_{ia}(\vec{r}_k) \alpha(s_k), \\ \psi_{i\beta}(k) &= \varphi_{ib}(\vec{r}_k) \beta(s_k), \quad (\varphi_{ia} \neq \varphi_{ib}), \end{aligned}$$

где  $\hat{\tau}_i$  – оператор перестановки пространственных координат электронов;  $\hat{\sigma}_i$  – оператор перестановки спиновых координат электронов, суммирование производится по всем  $N!$  перестановкам группы  $S_N$ ;  $\xi_{\hat{\tau}_i}$  – четность перестановки  $\hat{\tau}_i$ .

Оптимизируя орбитали  $\varphi_{ia}$  и  $\varphi_{ib}$ , входящие в (33), можно получить значение энергии более низкое, чем хартри – фоковское. Этот метод принято называть *неограниченным методом Хартри-Фока* (НМХФ/УНФ). Однако, как следует из (10), волновая функция (33) представляет собой смесь различных мультиплетов, т. е. не является собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ . Поэтому применение вариационной функции (33) для расчетов электронной структуры молекул при строгом подходе не оправдано.

Для устранения этого недостатка Левдин [22–24] предложил выделять из функции (33) компоненту нужной мультиплетности с помощью операторов проектирования  $\hat{O}_l$ :

$$\Psi_l = \hat{O}_l \Psi^{(UHF)}, (34)$$

где

$$\hat{O}_l = \prod_{k \neq l} \frac{\hat{S}^2 - k(k+1)}{l(l+1) - k(k+1)}. (35)$$

Можно также варьировать орбитали  $\varphi_{ia}$  и  $\varphi_{ib}$ , входящие в функцию  $\Psi_l$ , с целью минимизации выражения

$$E^{(EHF)} = \langle \Psi_l | \hat{H} | \Psi_l \rangle / \langle \Psi_l | \Psi_l \rangle. (36)$$

Такой подход принято называть *расширенным методом Хартри-Фока* (РМХФ/ЕНФ).

Волновую функцию (34) можно представить в виде [24]

$$\Psi_l^{(EHF)} = \hat{\Omega}_{11}^{[N]} \Phi_1 \hat{O}_l \chi_1 = \hat{\Omega}_{11}^{[N]} \Phi_1 \sum_{p=0}^m C_p(l, M_S) \chi_1^{(p)}, (37)$$

где  $M_S = (n-m)/2$  – проекция полного спина системы электронов на выделенное направление,

$$\chi_1^{(p)} = \sum_{\sigma_p} \hat{\sigma}_p \chi_1, (38)$$

где  $\hat{\sigma}_p$  – оператор, переставляющий  $p$  индексов поднабора  $a$  с  $p$  индексами поднабора  $b$ , т. е.  $\hat{\sigma}_p$  аналогичен  $\hat{\tau}_p$  в соотношении (6).

Явный вид коэффициентов  $C_p(l, M_S)$  для разных случаев был получен Левдиным [24], Сасаки и Оно [25] и Смитом [26]. Наиболее общая форма записи коэффициентов такова [25]:

$$\begin{aligned} C_p(S, M_S) &= (2S+1) \frac{(m+S-M_S-p)!(S+M_S)!}{(S-M_S)!} \times \\ &\times \sum_t \frac{(-1)^t}{t!} \frac{[(S-M_S+t)!]^2}{(S-M_S+t-p)!(m-t)!(2S+1)!} \end{aligned}$$

Для случая  $S = M_S$  справедливо более простое соотношение [25]:

$$C_p(M_S, M_S) \equiv C_p(S) = (-1)^p \frac{2S+1}{n+1} \binom{n}{p}^{-1}. \quad (39)$$

Вычисление средних значений операторов на функциях вида (34) громоздко даже в том случае, если операторы не зависят от спинов. Это связано с тем, что суммирование по спиновым переменным в выражениях типа (36) представляет довольно трудоемкую задачу. Тем не менее был получен целый ряд общих соотношений для РМХФ: выражения для матриц электронной и спиновой плотности, а также для энергии [22, 23, 27–29].

Как показано Годдардом [8], волновую функцию (37) для случая  $S = M_S$  можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Psi^{(EHF)} &= \hat{O}_S \hat{\Omega}_{11}^{[1^N]} \Phi_1 X_1 = \hat{\Omega}_{11}^{[1^N]} \Phi_1 \hat{\omega}_{11}^{[n,m]} X_1 = \\ &= \frac{1}{f} \hat{G}_f^{[2^m, 1^{n-m}]} \Phi_1 X_1 = \frac{1}{f} \Psi^{(GF)}. \end{aligned} \quad (40)$$

В этом легко убедиться, сравнив выражения (4) и (8) для операторов  $\hat{\omega}_{ri}^{\mu}$  и матричных элементов  $U_{11}^{[n,m]}$  с выражением (39) для коэффициентов  $C_p(S)$  в (37). Таким образом, волновая функция РМХФ эквивалентна волновой функции  $GF$ -метода Годдарда, если  $S = M_S$ . Однако, учитывая выражение (11), отметим, что вычисление средних значений не зависящих от спинов операторов проще производить по методу Годдарда, поскольку суммирование по спиновым переменным в (11) выносится за скобки и сокращается. Кроме того, использование теории группы перестановок в общем случае облегчает сведение уравнений для оптимальных орбиталей  $\varphi_{ia}$  и  $\varphi_{ib}$ , входящих в  $\Psi^{(EHF)}$ , к уравнениям на собственные значения вида (18)–(19) [9].

В связи с описанными выше трудностями вычисления оптимальных орбиталей в РМХФ для конкретных расчетов  $\pi$ -электронной структуры молекул гораздо шире применялся упрощенный вариант РМХФ, получивший название *метода альтернативных молекулярных орбиталей* (АМО). Этот метод предложен Левдиным [22, 30–32]. Суть метода заключается в следующем. Предположим, что известен ортонормированный набор орбиталей  $\{a_k\}$ , являющихся решением уравнений Хартри-Фока-Рутана [16] или, в крайнем случае, Хюккеля [33–35]. Пусть, далее, основному состоянию в рассматриваемой молекулярной системе соответствует в этом приближении однодетерминантная волновая функция, в которую входит  $m$  дважды заполненных орбиталей  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_m$  и  $n - m$  однократно заполненных орбиталей  $a_{m+1}, \dots, a_n$ . При сделанных предположениях волновая функция метода АМО строится следующим образом. Каждой из дважды заполненных орбиталей  $a_k (1 \leq k \leq m)$  по некоторому правилу сопоставляются одна из вакантных

орбиталей  $a_k (k \geq n)$  и два ортонормированных набора АМО:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{ka} &= \cos \theta_k a_k + \sin \theta_k a_{\bar{k}}, & (k = 1, 2, 3, \dots, m) \\ \varphi_{kb} &= \cos \theta_k a_k - \sin \theta_k a_{\bar{k}}, & (k = 1, 2, 3, \dots, m) \\ \varphi_{ka} &= a_k, & (k = m + 1, \dots, n) \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Подставив в (37)  $\Phi_1$  в виде

$$\Phi_1 = \varphi_{1a}(1) \cdots \varphi_{na}(n) \varphi_{1b}(n+1) \cdots \varphi_{mb}(N),$$

получим волновую функцию  $\Psi^{(AMO)}$  *многопараметрического метода АМО*.

Поскольку орбитали (41) удовлетворяют (27) в силу ортогональности орбиталей  $a_k$ , то среднее значение энергии

$$E^{(AMO)} = \langle \Psi^{(AMO)} | \hat{H} | \Psi^{(AMO)} \rangle / \langle \Psi^{(AMO)} | \Psi^{(AMO)} \rangle \quad (42)$$

будет определяться выражением (30). Варьируя  $E^{(AMO)}$  по  $\theta_k$ , получим оптимальные АМО вида (41). Если описанная процедура выполняется с тем отличием, что все  $\theta_k$  одинаковы ( $\theta_k = \theta$ ), то соответствующий метод называют *однопараметрическим методом АМО*.

Рассмотрим для полноты некоторые особенности применения метода АМО к альтернативным системам. Альтернативными называются молекулярные системы, атомы которых можно разбить на два поднабора таким образом, что ближайшими соседями атома одного поднабора являются только атомы другого поднабора [36]. В случае  $\pi$ -электронной системы альтернативных углеводородов для получения АМО (41) спариваются комплементарные орбитали  $a_k$  и  $a_{\bar{k}}$ , для которых справедливы следующие соотношения [37]. Если

$$a_k = \sum_{v^*} C_{vk} \chi_v + \sum_{v^{**}} C_{v\bar{k}} \chi_v, \quad (43)$$

то

$$a_{\bar{k}} = \sum_{v^*} C_{v\bar{k}} \chi_v - \sum_{v^{**}} C_{vk} \chi_v,$$

где  $\sum_{v^*}$  означает, что суммирование ведется по атомам одного поднабора, а  $\sum_{v^{**}}$  – по атомам другого поднабора. Подробное описание метода АМО и его применений содержится в [29].

Легко установить связь между РМХФ и методом АМО [17, 30]. Если выражение (42) минимизировать не только по  $\theta_k$ , но и по орбиталам  $a_k$ , то мы получим волновую функцию и энергию РМХФ. В самом деле, орбитали  $\varphi_{ka}$  и  $\varphi_{kb}$ , входящие в (37), можно всегда преобразовать так, чтобы выполнялись соотношения (27). Орбитали, удовлетворяющие (27), можно представить в виде (41), если положить [17]

$$\left. \begin{aligned} a_k &= (\varphi_{ka} + \varphi_{kb})(2 + 2\lambda_k)^{-1/2}, & (k = 1, 2, 3, \dots, m) \\ a_{\bar{k}} &= (\varphi_{ka} - \varphi_{kb})(2 - 2\lambda_k)^{-1/2}, & (k = 1, 2, 3, \dots, m) \\ a_k &= \varphi_{ka}, & (k = m + 1, \dots, n) \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

где

$$\lambda_k = \langle \varphi_{ka} | \varphi_{kb} \rangle = \cos 2\theta_k. \quad (45)$$

Минимизация выражения (42) представляет собой задачу на экстремум по многим нелинейным параметрам. В этом, как уже отмечалось выше, состоит основной недостаток вычислительной схемы метода АМО по сравнению с методом, предложенным Годдардом.

Установив, таким образом, связь различных формулировок теории ССП на вариационной функции с «разными орбиталями для разных спинов / DODS» – метода АМО, РМХФ и метода GF, перейдем к рассмотрению свойств соответствующих решений и некоторых применений этих методов.

### 3. Свойства решений уравнений обобщенного метода Хартри-Фока и его применения

Рассмотрим свойства самосогласованных решений РМХФ. Прежде всего остановимся на одночастичной интерпретации волновой функции РМХФ (20). Уравнения (13) или (18), (19) для орбиталей  $\varphi_{ka}$  и  $\varphi_{kb}$  можно привести к виду [11]

$$\begin{aligned} (\hat{h} + \hat{V}_{ka}^{GF}) \varphi_{ka} &= \varepsilon_k^{(a)} \varphi_{ka}, \\ (\hat{h} + \hat{V}_{kb}^{GF}) \varphi_{kb} &= \varepsilon_k^{(b)} \varphi_{kb}, \end{aligned} \quad (46)$$

где  $\hat{h}$  – оператор кинетической энергии электрона и его потенциальной энергии в поле ядер;

$\hat{V}^{GF}$  – оператор, описывающий эффективный потенциал остальных  $N-1$  электронов.

Из (46) следует, что функции  $\varphi_{ka}$  и  $\varphi_{kb}$  можно интерпретировать как состояния электрона в поле ядер и усредненном поле остальных электронов. В этом смысле имеет место полная аналогия с методом Хартри-Фока. Этот важный результат означает следующее. Вместо того, чтобы оперировать с  $\Psi$ -функцией  $N$  электронов в абстрактном  $3N$ -мерном пространстве, можно рассматривать некоторую одноэлектронную функцию в наглядном трехмерном пространстве. В общем случае это делать нельзя, даже если разлагать многоэлектронную волновую функцию по одноэлектронным. Необходимо иметь уравнения вида (46) для того, чтобы придать решениям смысл одночастичной интерпретации. Рассматривая молекулы или твердые тела, мы говорим, например, электрон атома кислорода, внутренний электрон, валентный электрон, электрон проводимости, локализованный электрон,  $\pi$ -электрон,  $\sigma$ -электрон,  $d$ -электрон и т.п. При этом всегда молчаливо предполагается, что существуют уравнения вида (46), поскольку различать сами электроны нельзя и поэтому нельзя сказать, что некоторый электрон находится в таком-то состоянии, которое может появиться в разложении точной многоэлектронной  $\Psi$ -функции. Уравнения (46), как и уравнения Хартри-Фока, не предполагают отнесения реальных электронов к определенным состояниям. Эти уравнения получены в результате аппроксимации точной волновой функции (20) и

дальнейшего варьирования орбиталей, входящих в последнюю таким образом, чтобы минимизировать энергию. Исследуя полученные таким путем уравнения, замечаем, что каждая орбиталь есть собственная функция некоторого оператора, который совпадает с гамильтонианом электрона, движущегося в поле ядер и усредненном поле остальных  $N-1$  электронов. Естественно, что все приведенные аргументы, какими бы убедительными они ни были, строго не доказывают, что решения уравнений ССП имеют прямое отношение к физическим величинам и, следовательно, имеют смысл сами по себе. Однако ясно, что они обладают рядом удобных и полезных свойств.

Годдард показал [11], что энергию (30) системы  $N$  электронов можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$E^{(GF)} = E(N) = E(N-1) + e_k, \quad e_k = \varepsilon_k / D_k^k, \quad (47)$$

где слагаемое  $E(N-1)$  не зависит от состояния  $N$ -го электрона. Это выражение справедливо для всех орбиталей  $\varphi_{kb}$ , т. е. орбитальные энергии  $\varepsilon_k^{(b)}$  есть предсказываемые теорией РМХФ потенциалы ионизации.

Это утверждение известно как теорема Купманса [38]. Справедливости ради отметим, что теорема Купманса носит приближенный характер: предсказываемые ею потенциалы ионизации близки к экспериментальным значениям, если дополнительная ошибка при описании  $N-1$  электронов компенсируется изменением корреляционной энергии для  $N-1$  и  $N$  электронов. Очевидно также, что при  $N \rightarrow \infty$  теорема Купманса является асимптотически точной.

Если использовать метод Рутана [16], то каждое из уравнений (18) и (19) будет иметь  $M \geq N$  решений  $\varphi_{ka}$  и  $\varphi_{kb}$ , соответственно. Возникает вопрос о том, какие из этих решений следует использовать для построения  $\Psi$ -функции РМХФ. В работе [11] показано, что для этой цели следует отбирать  $n$  орбиталей  $\varphi_{ka}$  и  $m$  орбиталей  $\varphi_{kb}$  с минимальными множителями Лагранжа  $\varepsilon_k^{(a)}$  и  $\varepsilon_k^{(b)}$ , т. е. порядок отбора орбиталей такой же, как и в методе Хартри-Фока-Рутана. Исключения из этого правила могут представлять случаи многократного вырождения [11] по  $\varepsilon_k$ , например, при рассмотрении тяжелых атомов.

Если одну из орбиталей, входящих в волновую функцию РМХФ (20), например,  $\varphi_{ka}(k \leq n)$  или  $\varphi_{kb}(k \leq m)$  заменить на одну из вакантных орбиталей  $\varphi_{k'a}(k' > n)$  или  $\varphi_{k'b}(k' > m)$  соответственно, то получим некоторый аналог возбужденной конфигурации  $\Psi^{(EHF)}(k, k')$ , где  $k$  – номер замененной орбитали, а  $k'$  – номер заменившей ее орбитали. Годдард показал [11], что

$$\langle \Psi^{(EHF)}(k, k') | \hat{H} | \Psi^{(EHF)} \rangle = 0. \quad (48)$$

Таким образом, в рамках РМХФ выполняется теорема Бриллюэна [39–42], что эквивалентно вариационному принципу. Отметим также, что в общем случае

$$\langle \Psi^{(EHF)}(k, k') | \Psi^{(EHF)} \rangle \neq 0. \quad (49)$$

Пространственная симметрия одноэлектронных орбиталей в рамках РМХФ была рассмотрена Годдардом [11] и Поповым [43] для синглетного состояния. При этом показано, что требование невырожденности волновой функции основного состояния  $\Psi^{(EHF)}$  налагает на свойства симметрии орбиталей ограничения одного из двух возможных типов. Первой возможности соответствует случай, когда орбитали каждого из наборов  $\{\varphi_{ka}\}$  и  $\{\varphi_{kb}\}$  должны быть базисными функциями неприводимых представлений группы симметрии молекулы  $G$ . При этом разбиения наборов на неприводимые поднаборы могут быть не эквивалентными. Собственные значения  $\varepsilon_k^{(a)}$  и  $\varepsilon_k^{(b)}$  в (18) и (19) также могут быть различны.

Вторая возможность осуществима для групп симметрии, имеющих хотя бы одну подгруппу  $g$  индекса 2. В этом случае орбитали каждого из наборов должны быть базисными функциями неприводимых представлений подгруппы  $g$ , причем разбиения наборов на неприводимые поднаборы должны быть эквивалентными. Собственные значения  $\varepsilon_k^{(a)}$  и  $\varepsilon_k^{(b)}$  в (18) и (19) должны совпадать, хотя соответствующие собственные функции  $\varphi_{ka}$  и  $\varphi_{kb}$  могут быть различными. Таким образом, ограничения, налагаемые симметрией на орбитали в РМХФ, являются менее жесткими, чем аналогичные ограничения в методе Хартри-Фока. Этот вывод справедлив для всех  $GI$ -методов ( $I \neq F$ ) [8].

Для иллюстрации рассмотренных выше методов и особенностей их решений рассмотрим несколько типичных примеров. Впервые разные орбитали для разных спинов  $\varphi_{ia}$  и  $\varphi_{ib}$  были предложены в работах Хиллерааса [44] и Эккарта [45] по атому He. В этом случае для синглетного основного состояния координатная часть функции (2)

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\vec{r}_1) \varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2)],$$

причем случай  $\varphi_a = \varphi_b$  соответствует традиционному методу Хартри-Фока. С этой функцией в схеме РМХФ учитывается 93 % энергии радиальной корреляции [46, 47]. В рамках НМХФ при выборе функций  $\varphi$  в экспоненциальном виде

$$\varphi_a(\vec{r}_i) \sim \exp(-\alpha \vec{r}_i), \quad \varphi_b(\vec{r}_i) \sim \exp(-\beta \vec{r}_i)$$

учитывается 80 % энергии корреляции; при этом показатели экспонент  $\alpha = 2.183$  и  $\beta = 1.189$ .

В этом приближении вычисления для изоэлектронного ряда  $H^-$ , He и  $Li^+$  выполнены в работах [48, 49], а для больших значений заряда ядра  $Z$  вплоть до  $Z=10$  опубликованы в работе [50]. Оказалось, что с ростом  $Z$  расщепление орбиталей

уменьшается. Показатели экспонент  $\alpha$  и  $\beta$  не следует интерпретировать как эффективные заряды. В частности, предположение о том, что с ростом  $Z$  «эффективный заряд внешнего электрона»  $\beta$  будет стремиться к  $Z - 1$  [48], не подтвердилось [50].

Рассмотрим расчет молекулы  $H_2$  в рамках метода GF и сравним его с аналогичным расчетом методом Хартри-Фока-Рутана [8]. Функция (9) основного состояния молекулы водорода имеет вид ( $m = n = 1$ )

$$\Psi^{(G1)} = \hat{G}_1^{[2]} \varphi_a(1) \varphi_b(2) \alpha(1) \beta(2). \quad (50)$$

В этом случае методы  $GF$  и  $GI$  эквивалентны, так как имеется всего одна стандартная таблица Юнга. Молекулярные орбитали разлагались по базису, который состоял из слэтеровских атомных орбиталей (АО)  $1s$ ,  $2s$  и  $2p\sigma$  каждого из атомов водорода. В табл. 1 приведены коэффициенты разложения самосогласованных орбиталей  $\varphi_a$  и  $\varphi_b$ , входящих в выражение (50), по базисным функциям для равновесного межъядерного расстояния  $R=1.4$  ат. ед. и  $R=6$  ат. ед. Буквами А и В обозначены разные атомы водорода. Во втором столбце приведены используемые значения показателей экспонент слэтеровских функций.

Таблица 1  
Орбитали РМХФ для молекулы водорода

АО	Показатель экспоненты	$\varphi_a$	$\varphi_b$
R = 1.4 ат. ед.			
A1s	1.3129	0.775023	0.121577
A2s	1.1566	0.111130	0.042025
A2pσ	1.9549	0.003120	0.037667
B1s	1.3129	0.121577	0.775023
B2s	1.1566	0.042025	0.111130
B2pσ	1.9549	0.037667	0.003120
R=6.0 ат. ед.			
A1s	1.0045	0.993720	0.002525
A2s	0.850	0.007571	0.002730
A2pσ	0.820	0.001209	-0.000870
B1s	1.0045	0.002525	0.993720
B2s	0.850	0.002730	0.007571
B2pσ	0.820	-0.000870	0.001209

Как видно из табл. 1, величина  $|\varphi_a|^2$ , как и  $|\varphi_b|^2$ , имеет разные значения на разных протонах даже при равновесном межъядерном расстоянии. При разведении ядер молекулярная орбиталь  $\varphi_a$  переходит в атомную орбиталь  $1s$ , локализованную на одном протоне, а  $\varphi_b$  – в атомную орбиталь  $1s$ , локализованную на другом протоне. Как отмечалось выше, такое поведение самосогласованных молекулярных орбиталей РМХФ (GF) возможно благодаря тому, что пространственная симметрия (в данном случае симметрия молекул  $H_2$ ) не налагает на орбитали РМХФ требования

$$|\varphi_i(\vec{r} = \vec{R}_A)|^2 = |\varphi_i(\vec{r} = \vec{R}_B)|^2.$$

Поэтому вклад ионных конфигураций в волновую функцию основного состояния  $H_2$



стремится к нулю по мере раздвижения ядер. В методе Хартри-Фока волновая функция основного состояния имеет вид

$$\Psi^{(HF)} = \hat{G}_{11}^{[12]} \varphi_1(1) \varphi_1(2) \alpha(1) \beta(2),$$

причем вследствие симметрии системы

$$|\varphi_1(\vec{r} = \vec{R}_A)|^2 = |\varphi_1(\vec{r} = \vec{R}_B)|^2.$$

В табл. 2 приведена энергия H<sub>2</sub> для различных межъядерных расстояний, полученная методом Хартри-Фока и методом GF. Атомный слэтеровский базис для обоих расчетов приведен в табл. 1.

Таблица 2  
Энергия молекулы водорода для различных межъядерных расстояний, ат. ед.

R	Метод		
	ХФ	GF	Точный
1.4	-1.133449 [51]	-1.151526	-1.174475 [52]
6.0	-0.82199 [51]	-1.000552	-
∞	-0.7154 [23]	-1.000000	-1.000000

Как следует из табл. 2, метод GF (PMXФ), в отличие от метода Хартри-Фока, дает правильную асимптотику для энергии H<sub>2</sub> при разведении ядер. Ниже увидим, что результат остается в силе и для N > 2. Это дает возможность применять его для расчета взаимодействия атомов и молекул, и в этом заключается одно из преимуществ PMXФ.

Рассмотрим результаты расчета спиновой плотности на ядре атома лития [8]:

$$\rho_z(\vec{R}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \hat{s}_z(i) \delta(\vec{r}_i - \vec{R}) | \Psi \rangle / S \langle \Psi | \Psi \rangle, \quad (51)$$

где  $\hat{s}_z(i)$  – оператор проекции спина i-го электрона;  $\delta(\vec{r})$  – трехмерная  $\delta$ -функция Дирака; S – значение полного спина (S ≠ 0), координата ядра  $\vec{R} = 0$ .

В табл. 3 приведены значения  $4\pi \rho_z(0)$  и энергии в основном состоянии <sup>2</sup>S атома лития, которые получены различными методами.

Таблица 3  
Энергия и спиновая плотность на ядре атома Li

Метод	$4\pi \rho_z(0)$	Абсолютная ошибка, %	Энергия, ат. ед.
ХФ	2.094	28	-7.432725
НМХФ	2.825	2.8	-7.432751
НМХФ с проектированием	2.345	19.3	-7.432768
GF/PMXФ	3.020	3.9	-7.432813
Эксперимент	2.906	-	-7.4780

Из табл. 3 видно, что, в отличие от метода Хартри-Фока, PMXФ и НМХФ дает хорошие результаты для величины  $\rho_z(0)$ . Если выделить из функции PMXФ (87) дублетную компоненту после варьирования входящих в нее орбиталей (НМХФ с проектированием), то результат для  $\rho_z(0)$  получается намного хуже, чем в традиционном НМХФ.

Среди различных применений метода АМО к альтернативным углеводородам (АУ) отметим работу Сволзена и де Гира [53]. В ней сравниваются результаты применения однопараметрического и многопараметрического методов АМО к сопряженным АУ с различным числом π-электронов. Введем обозначение

$$\Delta\varepsilon = \frac{E^{(HF)} - E^{(AMO)}}{N} \geq 0.$$

В работе [53] показано, что в случае однопараметрического метода АМО величина  $\Delta\varepsilon$  уменьшается с ростом N, а в случае многопараметрического метода АМО величина  $\Delta\varepsilon$  растет с ростом N для того же ряда молекул. Отсюда можно сделать вывод, что однопараметрический метод АМО следует использовать только при расчете малых молекул, а применение его к большим системам не эффективно.

Перейдем теперь к вопросу о возможности дальнейшего обобщения PMXФ. Как уже отмечалось, при использовании выражения (25) для построения Ψ-функции N электронов можно выбрать f различных операторов  $\hat{G}_i^\mu$  (i = 1, 2, 3, ..., f). При этом выбор значения i с физической точки зрения может быть произвольным. Это связано с наличием так называемого спинового вырождения, обусловленного тем, что при заданном значении полного спина S системы N электронов и его проекции можно построить f правильных спиновых функций, где f определяется соотношением (21). Выбор значения i как раз и определяет тип используемой спиновой функции [12]. Ладнер и Годдард [12] исследовали влияние выбора значения i на результаты для основного состояния Li, N3 и N4. Ими также было предложено обобщение метода, состоящее в том, что в выражении (9) для волновой функции вместо одного оператора  $\hat{G}_i^\mu$  используется их линейная комбинация, коэффициенты которой оптимизируются, как и одноэлектронные орбитали. Этот метод был назван авторами оптимизированным по спиновой функции методом G1 (SOG1). В рамках последнего также получены [12] уравнения для оптимальных орбиталей, которые, естественно, намного сложнее, чем в методах G1. Это обстоятельство затрудняет практическое применение метода SOG1. Основные результаты работы [12] состоят в следующем. Самосогласованные орбитали и энергии методов G1 слабо зависят от выбора значения i. Наибольшие изменения претерпевают матрицы плотности, в частности, спиновая плотность (51). В табл. 4 приведены значения энергии и спиновой плотности для основного состояния <sup>2</sup>S атома лития.

В третьей колонке табл. 4 приведены значения электронной плотности на ядре атома лития

$$\rho(\vec{R}) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{R}) | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle.$$

Как видно из табл. 4, метод G1 лучше передает значение энергии и электронной плотности, тогда как метод GF лучше описывает спиновую плотность.

Зависимость энергии от выбора значения  $i$  в (9) связана с тем, что уравнения для оптимальных орбиталей (13) в разных методах GI различны. Однако, как следует из табл. 4, эти различия невелики.

Таблица 4  
Зависимость энергии, спиновой и электронной плотностей на ядре атома Li от выбора спиновых функций

Метод	$\rho_z(0)$	$\rho(0)$	Энергия, ат. ед.
G1	0.2096	13.8646	-7.447560
G2 (GF/PMXФ)	0.2406	13.8159	-7.432813
SOGI	0.2265	13.8646	-7.447565
ХФ	0.1667	13.8160	-7.432725
Эксперимент	0.2313	-	-7.47807

Итак, можно сделать следующий вывод. Улучшение результатов, полученное при переходе от методов GI к методу SOGI, не столь существенно, как при переходе от метода Хартри-Фока к методу GI, в частности, GF/PMXФ. С другой стороны, вычислительная процедура в методе SOGI намного сложнее, чем в PMXФ. Поэтому, на наш взгляд метод PMXФ в его различных модификациях получит более широкое применение при практических расчетах электронного строения молекул.

Как отмечалось выше, НМХФ является простейшим методом учета корреляции электронов и довольно широко применяется при расчетах электронного строения молекул и радикалов [8, 12, 17, 19, 54, 55]. Волновая функция НМХФ (33) не является собственной функцией оператора  $\hat{S}^2$ . Для устранения этого недостатка применяют полное или частичное проектирование волновой функции НМХФ на состояние с требуемой мультиплетностью [17, 54]. Следует иметь в виду, что отпроектированная волновая функция уже не является оптимальной в смысле вариационного принципа. Поэтому ее адекватность реальной

ситуации, вообще говоря, не очевидна [17]. Последовательной процедурой следует считать дальнейшее варьирование отпроектированной волновой функции с целью получения минимума полной энергии, т. е. использование РМХФ. Тем не менее, НМХФ с частичным или полным проектированием нередко приводит к хорошему согласию с различными экспериментальными данными, в том числе и по сверхтонким расщеплениям в спектрах ЭПР свободных радикалов. В работах [19, 54, 55] приведены результаты расчетов в рамках НМХФ с частичным проектированием волновой функции органических свободных радикалов с небольшим числом электронов.

Бензильный радикал  $C_6H_5CH_2$  содержит уже довольно большое число электронов. Для него известны результаты неэмпирического расчета в базе безузловых гауссовых функций по схеме НМХФ как с полным проектированием на основное дублетное состояние [18], так и без него [56–58]. Полезно сравнить результаты в обоих приближениях.

В непроектированной волновой функции  $\Psi^{(UHF)}$  бензильного радикала [56–58] вклад дублетной компоненты получился равным 95.4 %, а остальные 4.6 % приходятся на квартетную и более высокие по спину компоненты. Вклад в  $\langle \hat{S}^2 \rangle$  дублетной компоненты равен 84 %, квартетной – 15.7 % [18]. Это означает, что проектирование в схеме НМХФ может существенно сказаться лишь на спиновых характеристиках радикала, а на распределение электронной плотности практически не влияет. Этот вывод подтверждается численными расчетами [18].

В табл. 5 приведено распределение спиновой плотности  $\rho_z^\pi(C)$  и  $\rho_z(H)$  на ядрах атомов C и H бензильного радикала, вычисленное без проектирования [56–58], и проведено сопоставление вычисленных сверхтонких расщеплений на протонах с опытными данными.

Таблица 5

Спиновая плотность и сверхтонкие расщепления  $a^H$  в бензильном радикале, вычисленные по схеме НМХФ без проектирования

Атом	$\rho_z^\pi(C)$	$a^H, \text{э}$				$\rho_z(H)$	Атом	
		Расчет*	Опыт					Расчет**
			[59]	[60]	[61]			
$C_o$	0.276 <sub>0</sub>	-7.45	5.14	5.15	5.08	-5.88	$H_o$	
$C_m$	-0.191 <sub>6</sub>	5.17	1.79	1.75	1.7	3.95	$H_m$	
$C_p$	0.275 <sub>7</sub>	-7.44	6.14	6.18	6.18	-6.18	$H_p$	
$C_a$	0.767 <sub>1</sub>	-18.72	16.35	16.35	15.7	-17.74	$H_a$	

\* Вычислено по уравнению Мак-Коннела [62, 63] с константами  $Q_{CH}^H = -27$  и  $Q_{CH}^H = -24.4 \text{э}$  [64];

\*\* Вычислено по уравнению  $a^H = Q^H \rho_z(H)$  с константой  $Q^H$ , равной сверхтонкому расщеплению в свободном атоме водорода (506.82 э).

Как и многие расчеты в  $\pi$ -электронном приближении [65–67], неэмпирические вычисления привели к близким значениям  $\pi$ -спиновой плотности  $\rho_z^\pi(C)$  на орто- и пара-атомах углерода. Пользуясь

далее простым уравнением Мак-Коннела [62, 63], получаем одинаковые расщепления на орто- и пара-протонах, что не согласуется с опытными данными [59–61]. Вместе с тем прямое вычисление спиновой

плотности на протонах приводит к правильному отношению соответствующих расщеплений. Из анализа чисел заполнения естественных орбиталей, вычисленных на волновых функциях НМХФ до и после проектирования, следует [18], что для оценки спиновой плотности после проектирования можно практически без потери точности воспользоваться соответствующими непроектированными значениями, умноженными на  $S/(S+1)$ . В работах [68–70] показано, что это правило является асимптотически точным при  $N \rightarrow \infty$ .

Существенный прогресс в понимании свойств полимерных карбоцепных систем был достигнут именно благодаря применению ОМХФ [71]. Так, простота уравнений НМХФ позволила выполнить ряд аналитических расчетов бесконечных полиеновых цепей [72–76], длинных полиенрадикалов [68, 70], кумуленов, полиаценов и графита [77, 78], длинных полиеновых цепей с примесными атомами [79] и учесть концевые эффекты в длинных полиенах и кумуленах [69]. Эти расчеты позволили, в частности, сделать вывод о физической природе диэлектрических свойств таких систем [72], который затем был подтвержден для полиенов точными решениями [80]. Однако, применение НМХФ в чистом виде оставляет место для сомнений прежде всего потому, что волновая функция в этом методе не обладает правильной спиновой симметрией. К счастью, эту трудность удалось преодолеть неожиданно легко в расчетах систем с большим числом электронов ( $N \gg 1$ ). Оказалось [69], что уравнения для самосогласованных орбиталей в РМХФ асимптотически ( $N \rightarrow \infty$ ) совпадают с аналогичными уравнениями в этих методах:

$$E_0^{EHF} = E_0^{UHF} + O\left(\frac{1}{N}\right).$$

Следовательно, энергетические характеристики длинных полиеновых цепочек (энергия основного состояния, спектр низколежащих возбуждений), полученные с помощью НМХФ, сохраняются при переходе к РМХФ.

#### 4. Выводы

Рассмотрены различные варианты обобщенного метода Хартри-Фока: расширенные методы G1 – GF, неограниченный метод ХФ с и без проектирования на чистое по спину состояние, метод альтернативных молекулярных орбиталей (одно- и многопараметрический), оптимизированный по спиновой функции G1 метод. Обсуждаются свойства решений различных методов и применение их к расчету электронных оболочек атомов, молекул, радикалов и карбоцепных полимеров (полиены, полиацетилены, графит и кумулены).

#### Литература

1. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods [Text] / D. R. Hartree // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1928. – Vol. 24, Issue 1. – P. 89–110. doi: 10.1017/s0305004100011919

2. Hartree, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion [Text] / D. R. Hartree // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1928. – Vol. 24, Issue 1. – P. 111–132. doi: 10.1017/s0305004100011920

3. Fock, V. A. An approximate method for solving the quantum many-body problem [Text] / V. A. Fock // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 61, Issue 1-2. – P. 126–148.

4. Rutherford, D. E. Substitutional Analysis [Text] / D. E. Rutherford. – Edinburgh University Press, London, 1948.

5. Hammermesh, M. Group theory and its application to physical problems [Text] / M. Hammermesh. – Addison-Wesley, Reading, 1962. – 509 p.

6. Каплан, И. Г. Симметрия многоэлектронных систем [Текст] / И. Г. Каплан. – М.: Наука, 1969. – 407 с.

7. Goddard III, W. A. Improved quantum theory of many-electron systems: I. Construction of eigenfunctions of  $\hat{S}^2$  which satisfy Pauli's principle [Text] / W. A. Goddard III // Physical Review. – 1967. – Vol. 157, Issue 1. – P. 73–80. doi: 10.1103/physrev.157.73

8. Goddard III, W. A. Improved quantum theory of many-electron systems: II. The basic method [Text] / W. A. Goddard III // Physical Review. – 1967. – Vol. 157, Issue 1. – P. 81–93. doi: 10.1103/physrev.157.81

9. Goddard III, W. A. Improved quantum theory of many-electron systems: III. The GF method [Text] / W. A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48, Issue 1. – P. 450–461. doi: 10.1063/1.1667943

10. Goddard III, W. A. Wavefunctions and correlation energies for two-, three-, and four-electron atoms [Text] / W. A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48, Issue 3. – P. 1008–1017. doi: 10.1063/1.1668754

11. Goddard III, W. A. Improved quantum theory of many-electron systems: IV. Properties of GF wavefunctions [Text] / W. A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 1968. – Vol. 48, Issue 12. – P. 5337–5347. doi: 10.1063/1.1668225

12. Ladner, R. C. Improved quantum theory of many-electron systems: V. The spin-coupling optimized G1 method [Text] / R. C. Ladner, W. A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – 1969. – Vol. 51, Issue 3. – P. 1073–1087. doi: 10.1063/1.1672106

13. Goddard III, W. A. The symmetric group and the spin generalized SCF method [Text] / W. A. Goddard III // International Journal of Quantum Chemistry. – 1970. – Vol. III. – P. 593–600.

14. Slater, J. C. The theory of complex spectra [Text] / J. C. Slater // Physical Review. – 1929. – Vol. 34. – P. 1293–1323. doi: 10.1103/physrev.34.1293

15. Slater, J. C. Quantum theory of molecules and solids [Text] / J. C. Slater // Physical Review. – 1930. – Vol. 35, Issue 2. – P. 210–211.

16. Roothaan, C. C. J. New developments in molecular orbital theory [Text] / C. C. J. Roothaan // Review of Modern Physics. – 1951. – Vol. 23, Issue 2. – P. 69–89. doi: 10.1103/revmodphys.23.69

17. Amos, A. T. Single determinant wave functions [Text] / A. T. Amos, G. G. Hall // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1961. – Vol. 263, Issue 1315. – P. 483–493. doi: 10.1098/rspa.1961.0175

18. Украинский, И. И. Проектирование волновой функции неограниченного метода Хартри-Фока на дублетное состояние на примере бензильного радикала [Текст] / И. И. Украинский, Ю. А. Кругляк, Х. Прейсс, Р. Яношек // Теор. экспер. химия. – 1971. – Т. 8, № 3. – С. 299–308.

19. Amos, A. T. Some properties of  $\pi$ -ions and triplets [Text] / A. T. Amos; O. Sinanoğlu (Ed.). – Modern quantum chemistry, Academic Press, New York, 1965. – P. 157–170.
20. Украинский, И. И. Обобщенный метод Хартри-Фока и его применение к расчету электронных оболочек атомов, молекул и полимеров [Текст] / И. И. Украинский, Ю. А. Кругляк; под. ред. Г. Ф. Филиппов. – Современные проблемы оптики и ядерной физики, Наукова думка, Киев, 1974. – С. 241–265.
21. Pople, J. A. Self-consistent orbitals for radicals [Text] / J. A. Pople, R. K. Nesbet // The Journal of Chemical Physics. – 1954. – Vol. 22, Issue 3. – P. 571–572. doi: 10.1063/1.1740120
22. Lowdin, P.-O. Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects [Text] / P.-O. Lowdin // Physical Review. – 1955. – Vol. 97, Issue 6. – P. 1509–1520. doi: 10.1103/physrev.97.1509
23. Lowdin, P.-O. Correlation problem in many-electron quantum mechanics. I. Review of different approaches and discussion of some current ideas [Text] / P.-O. Lowdin; I. Prigogine (Ed.) // Advances in Chemical Physics. – 1959. – Vol. 2. – P. 207–322. doi: 10.1002/9780470143483.ch7
24. Lowdin, P.-O. Angular momentum wave functions constructed by projection operators [Text] / P.-O. Lowdin // Review of Modern Physics. – 1964. – Vol. 36, Issue 4. – P. 966–976.
25. Sasaki, F. Spin-component analysis of single-determinant wavefunctions [Text] / F. Sasaki, K. Ohno // Journal of Mathematical Physics. – 1963. – Vol. 4, Issue 9. – P. 1140–1147. doi: 10.1063/1.1704044
26. Smith, V. H. Projection of exact spin eigenfunctions [Text] / V. H. Smith // Journal Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41, Issue 1. – P. 277. doi: 10.1063/1.1725634
27. Sando, K. M. Spin-projected and extended SCF calculations [Text] / K. M. Sando, J. E. Harriman // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 47, Issue 1. – P. 180. doi: 10.1063/1.1711843
28. Harris, F. On the calculation of spin densities [Text] / F. Harris // Molecular Physics. – 1966. – Vol. 11, Issue 3. – P. 243–256. doi: 10.1080/00268976600101081
29. Pauncz, R. Alternant Molecular Orbital Method [Text] / R. Pauncz. – W. B. Saunders. London, 1967.
30. Lowdin, P.-O. Band theory, valence band and tight-binding calculations [Text] / P.-O. Lowdin // Journal of Applied Physics. – 1962. – Vol. 33, Issue 1. – P. 251–280. doi: 10.1063/1.1777106
31. Pauncz, R. Studies of the alternant molecular orbital method. I. General energy expression for an alternant system with closed-shell structure [Text] / R. Pauncz, J. de Heer, P.-O. Lowdin // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – Vol. 36, Issue 9. – P. 2247–2256. doi: 10.1063/1.1732872
32. Pauncz, R. Studies of the alternant molecular orbital method. II. Application to Cyclic Systems [Text] / R. Pauncz, J. de Heer, P.-O. Lowdin // The Journal of Chemical Physics. – 1962. – Vol. 36, Issue 9. – P. 2257–2265. doi: 10.1063/1.1732873
33. Hückel, E. Zur Quantentheorie der Doppelbindung [Text] / E. Hückel // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 60, Issue 7-8. – P. 423–456. doi: 10.1007/bf01341254
34. Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem [Text] / E. Hückel // Zeitschrift für Physik. – 1931. – Vol. 70, Issue 3-4. – P. 204–286. doi: 10.1007/bf01339530
35. Кругляк, Ю. А. Методы вычислений в квантовой химии. Расчет  $\pi$ -электронной структуры молекул простыми методами молекулярных орбиталей [Текст] / Ю. А. Кругляк. – Киев: Наукова думка, 1967. – 161 с.
36. Coulson, C. A. The electronic structure of conjugated systems. I. General theory [Text] / C. A. Coulson, H. C. Longuet-H // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 1947. – Vol. 191, Issue 1024. – P. 39–60. doi: 10.1098/rspa.1947.0102
37. Brickstock, A. Resonance energies and charge distributions of unsaturated hydrocarbon radicals and ions [Text] / A. Brickstock, J. A. Pople // Transaction of the Faraday Society. – 1954. – Vol. 50. – P. 901–911. doi: 10.1039/tf9545000901
38. Koopmans, T. A. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms [Text] / T. A. Koopmans // Physica. – 1933. – Vol. 1, Issue 1-6. – P. 104–113. doi: 10.1016/s0031-8914(34)90011-2
39. Brillouin, L. La méthode du champ self-consistent, (Actualites Scientifiques et Industrielles, no. 71) [Text] / L. Brillouin. – Hermann, Paris, 1933.
40. L. Brillouin, Les champs "self-consistents" de Hartree et de Fock, (Actualites Scientifiques et Industrielles, no. 159), Hermann, Paris, 1934. – 47 p.
41. Моздор, Е. В. Матричные элементы операторов физических величин на одноконфигурационных функциях радикалов [Текст] / Е. В. Моздор, Ю. А. Кругляк, В. А. Куприевич // Теор. exper. химия. – 1969. – Т. 5, № 6. – С. 723–730.
42. Kruglyak, Yu. A. Study of the electronic structure of radicals by the CI method. I. Matrix elements of the physical value operators [Text] / Yu. A. Kruglyak, E. V. Mozdor, V. A. Kuprievich // Croatica Chemica Acta. – 1971. – Vol. 43. – P. 15–22.
43. Popov, N. A. Symmetry properties of one-electron orbitals in the method of different orbitals for different spins [Text] / N. A. Popov // Журнал структурной химии. – 1970. – Vol. 11, Issue 4. – P. 727–733.
44. Hylleraas, E. A. Neue berechnung der energie des Heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von orthohelium [Text] / E. A. Hylleraas // Zeitschrift für Physik. – 1929. – Vol. 54, Issue 5-6. – P. 347–366. doi: 10.1007/bf01375457
45. Ekkart, C. The theory and calculation of screening constants [Text] / C. Ekkart // Physical Review. – 1930. – Vol. 36, Issue 5. – P. 878–892. doi: 10.1103/physrev.36.878
46. Shull, H. Superposition of configurations and natural spin orbitals. Applications to the He problem [Text] / H. Shull, P.-O. Lowdin // The Journal of Chemical Physics. – 1959. – Vol. 30, Issue 3. – P. 617–626. doi: 10.1063/1.1730019
47. Chong, D. P. Different orbitals for different spins. Singlet ground state of Helium [Text] / D. P. Chong // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 45. – P. 3317–3318. doi: 10.1063/1.1728108
48. Green, L. Correlation energies and angular components of the wave functions of the ground states of H-, He, and Li+ [Text] / L. Green, M. Lewis, M. Mulder M., C. Wyeth, J. Woll // Physical Review. – 1954. – Vol. 93, Issue 2. – P. 273–279. doi: 10.1103/physrev.93.273
49. Bonham, R. A. Simple correlated wavefunctions for the ground state of Heliumlike atoms [Text] / R. A. Bonham, D. A. Kohl // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 45, Issue 7. – P. 2471. doi: 10.1063/1.1727963
50. Долгушин, М. Д. Расщепленные орбитали и энергии корреляции основного состояния двухэлектронных атомов [Текст] / М. Д. Долгушин; под. ред. А. Юцис. – Теория электронных оболочек атомов и молекул, Минтис, Вильнюс, 1971. – С. 108–111.
51. Fraga, S. Studies in molecular structure. VI. Potential curve for the interaction of two hydrogen atoms in the LCAO MO SCF approximation [Text] / S. Fraga, B. J. Ransil //

Journal Chemical Physics. – 1967. – Vol. 35, Issue 6. – P. 2471. doi: 10.1063/1.1732194

52. Kolos, W. Accurate adiabatic treatment of the ground state of the hydrogen molecule [Text] / W. Kolos, L. Wolniewicz // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41, Issue 12. – P. 3663. doi: 10.1063/1.1725796

53. Swalen, J. D. Many-parameter alternant molecular orbital calculations for large cyclic systems with closed-shell structure [Text] / J. D. Swalen, J. de Heer // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 40, Issue 2. – P. 378. doi: 10.1063/1.1725122

54. Hall, G. G. Molecular orbital theory of the spin properties of conjugated molecules [Text] / G. G. Hall, A. T. Amos; D. R. Bates, I. Estermann (Eds.) // Advances in Atomic and Molecular Physics. – 1965. – Vol. 1. – P. 1–59. doi: 10.1016/s0065-2199(08)60279-1

55. Pople, J. A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. II. Spin densities in paramagnetic species [Text] / J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh // Journal of the American Chemical Society. – 1968. – Vol. 90, Issue 16. – P. 4201–4209. doi: 10.1021/ja01018a003

56. Кругляк, Ю. А. Неэмпирический расчет электронной структуры бензильного радикала [Текст] / Ю. А. Кругляк, Х. Прейсс, Р. Яношек // Укр. физ. ж. – 1970. – Т. 15, № 6. – С. 980–988.

57. Кругляк, Ю. А. Расчет электронных оболочек бензильного радикала неограниченным методом Хартри-Фока на гауссовом базисе [Текст] / Ю. А. Кругляк, Х. Прейсс, Р. Яношек // Ж. структ. химии. – 1971. – Т. 12, № 4. – С. 689–696.

58. Кругляк, Ю. А. Орбитальный анализ ab initio электронной и спиновой заселенности атомов бензильного радикала [Текст] / Ю. А. Кругляк, И. И. Украинский, Х. Прейсс, Р. Яношек // Теор. exper. химия. – 1970. – Т. 7, № 6. – С. 815–819.

59. Carrington, A. The electron spin resonance spectrum and spin density distribution of the benzyl radical [Text] / A. Carrington, I. C. P. Smith // Molecular Physics. – 1965. – Vol. 9, Issue 2. – P. 137–147. doi: 10.1080/00268976500100151

60. Benson, H. G. On the spin density distribution in the benzyl radical [Text] / H. G. Benson, A. Hudson // Molecular Physics. – 1971. – Vol. 20, Issue 1. – P. 185–187. doi: 10.1080/00268977100100181

61. Lloyd, R. V. Free radicals in adamantane matrix. EPR and IR study of the benzyl, aniline, and phenoxy radicals and their fluorinated derivatives [Text] / R. V. Lloyd, D. E. Wood // Journal of the American Chemical Society. – 1974. – Vol. 96, Issue 3. – P. 659–665. doi: 10.1021/ja00810a004

62. McConnell, H. M. Electron densities in semiquinones by paramagnetic resonance [Text] / H. M. McConnell // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Vol. 24, Issue 3. – P. 632. doi: 10.1063/1.1742580

63. McConnell, H. M. Indirect hyperfine interactions in the paramagnetic resonance spectra of aromatic free radicals [Text] / H. M. McConnell // The Journal of Chemical Physics. – 1956. – Vol. 24, Issue 4. – P. 764. doi: 10.1063/1.1742605

64. Fessenden, R. W. Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals [Text] / R. W. Fessenden, R. H. Schuler // The Journal of Chemical Physics. – 1963. – Vol. 39, Issue 9. – P. 2147. doi: 10.1063/1.1701415

65. Кругляк, Ю. А. Полное конфигурационное взаимодействие для бензильного радикала [Текст] / Ю. А. Кругляк, Е. В. Моздор, В. А. Куприевич // Укр. физ. ж. – 1970. – Т. 15, № 1. – С. 48–58.

66. Кругляк, Ю. А. Электронная структура основного состояния бензильного радикала в равновесной

конфигурации [Текст] / Ю. А. Кругляк, Г. Хибаум, Н. Е. // Rev. Roumaine Chim. – 1972. – Vol. 17, Issue 5. – P. 781–799.

67. Kruglyak, Yu. A. Study of the electronic structure of radicals by the CI method. 3. Excited states of the benzyl radical [Text] / Yu. A. Kruglyak, E. V. Mozdor // Theoretica Chimica Acta. – 1969. – Vol. 15, Issue 5. – P. 374–384. doi: 10.1007/bf00528626

68. Kruglyak, Yu. A. Study of the electronic structure of alternant radicals by the DODS method [Text] / Yu. A. Kruglyak, I. I. Ukrainsky // International Journal of Quantum Chemistry. – 1970. – Vol. 4, Issue 1. – P. 57–72. doi: 10.1002/qua.560040106

69. Ukrainsky, I. I. Electronic structure of long cumulene chains [Text] / I. I. Ukrainsky // International Journal of Quantum Chemistry. – 1972. – Vol. 6, Issue 3. – P. 473–489. doi: 10.1002/qua.560060309

70. Кругляк, Ю. А. О расчете спиновой плотности в методе расщепленных орбиталей [Текст] / Ю. А. Кругляк, И. И. Украинский; под ред. А. Юцис. – Теория электронных оболочек атомов и молекул, Минтис, Вильнюс, 1971. – С. 224–228.

71. Овчинников, А. А. Теория одномерных мотовских полупроводников и электронная структура длинных молекул с сопряженными связями [Текст] / А. А. Овчинников, И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель // Усп. физ. наук. – 1972. – Т. 108, № 1. – С. 81–111.

72. Мисуркин, И. А. Электронная структура длинных молекул с сопряженными связями [Текст] / И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников // Теор. exper. хим. – 1967. – Т. 3, № 4. – С. 431–436.

73. Berggren, K.-F. A field theoretical description of states with different orbitals for different spins [Text] / K.-F. Berggren, B. Johansson // International Journal of Quantum Chemistry. – 1968. – Vol. 2, Issue 4. – P. 483–508. doi: 10.1002/qua.560020407

74. Johansson, B. Itinerant Antiferromagnetism in an Infinite Linear Chain [Text] / B. Johansson, K. F. Berggren // Physical Review. – 1969. – Vol. 181, Issue 2. – P. 855–862. doi: 10.1103/physrev.181.855

75. Fukutome, H. Spin density wave and charge transfer wave in long conjugated molecules [Text] / H. Fukutome // Progress of Theoretical Physics. – 1968. – Vol. 40, Issue 5. – P. 998–1012. doi: 10.1143/ptp.40.998

76. Fukutome, H. Spin density wave and charge transfer. Wave in long conjugated molecules [Text] / H. Fukutome // Progress of Theoretical Physics. – 1968. – Vol. 40, Issue 6. – P. 1227–1245. doi: 10.1143/ptp.40.1227

77. Мисуркин, И. А. Электронная структура больших  $\pi$ -электронных систем (графит, полиацены, кумулены) [Текст] / И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников // Теор. exper. хим. – 1968. – Т. 4, № 1. – С. 3–11.

78. Misurkin, I. A. Electronic structure of high  $\pi$ -electron systems (graphite, polyacenes, cumulenes) [Text] / I. A. Misurkin, A. A. Ovchinnikov // Theoretica Chimica Acta. – 1969. – Vol. 13, Issue 2. – P. 115–124. doi: 10.1007/bf00533435

79. Ukrainsky, I. I. Electronic structure of long polyene chains with an impurity atom [Text] / I. I. Ukrainsky, G. F. Kventsel // Theoretica chimica Acta. – 1972. – Vol. 25, Issue 4. – P. 360–371. doi: 10.1007/bf00526568

80. Lieb, E. H. Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension [Text] / E. H. Lieb, F. Y. Wu // Physical Review Letters. – 1968. – Vol. 20, Issue 25. – P. 1445–1448. doi: 10.1103/physrevlett.20.1445

## References

1. Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and

Methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24 (1), 89–110., doi: 10.1017/s0305004100011919

2. Hartree, D. R. (1928). The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24, (1), 111–132., doi: 10.1017/s0305004100011920

3. Fock, V. A. (1930). An approximate method for solving the quantum many-body problem. Zeitschrift für Physik, 61 (1-2), 126–148.

4. Rutherford, D. E. (1948). Substitutional Analysis. Edinburgh University Press, London.

5. Hammermesh, M. (1962). Group theory and its application to physical problems. Addison-Wesley, Reading, 509.

6. Kaplan, I. G. (1969). Symmetry of many-electron systems. Moscow: Nauka, 407. [in Russian]

7. Goddard III, W. A. (1967). Improved quantum theory of many-electron systems: I. Construction of eigenfunctions of  $\hat{S}^2$  which satisfy Pauli's principle. Physical Review, 157 (1), 73–80. doi: 10.1103/physrev.157.73

8. Goddard III, W. A. (1967). Improved quantum theory of many-electron systems: II. The basic method. Physical Review, 157 (1), 81–93. doi: 10.1103/physrev.157.81

9. Goddard III, W. A. (1968). Improved quantum theory of many-electron systems: III. The GF method. The Journal of Chemical Physics, 48 (1), 450–461. doi: 10.1063/1.1667943

10. Goddard III, W. A. (1968). Wavefunctions and correlation energies for two-, three-, and four-electron atoms. The Journal of Chemical Physics, 48 (3), 1008–1017., doi: 10.1063/1.1668754

11. Goddard III, W. A. (1968). Improved quantum theory of many-electron systems: IV. Properties of GF wavefunctions. The Journal of Chemical Physics, 48 (12), 5337–5347., doi: 10.1063/1.1668225

12. Ladner, R. C., Goddard III, W. A. (1969). Improved quantum theory of many-electron systems: V. The spin-coupling optimized GI method. The Journal of Chemical Physics, 51 (3), 1073–1087., doi: 10.1063/1.1672106

13. Goddard III, W. A. (1970). The symmetric group and the spin generalized SCF method. International Journal of Quantum Chemistry, 11, 593–600.

14. Slater, J. C. (1929). The theory of complex spectra. Physical Review, 34, 1293–1323. doi: 10.1103/physrev.34.1293

15. Slater, J. C. (1930). Quantum theory of molecules and solids. Physical Review, 35 (2), 210–211.

16. Roothaan, C. C. J. (1951). New developments in molecular orbital theory. Review of Modern Physics, 23 (2), 69–89. doi: 10.1103/revmodphys.23.69

17. Amos, A. T., Hall, G. G. (1961). Single determinant wave functions. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 263 (1315), 483–493. doi: 10.1098/rspa.1961.0175

18. Ukrainskii, I. I., Kruglyak, Yu. A., Preuss, H., Yanoshek, R. (1971). Projection of the wave function of the unlimited Hartree – Fock method on the doublet state in the case of benzyl radical. Theoretical and Experimental Chemistry, 8 (3), 242–249.

19. Amos, A. T.; Sinanoğlu, O. (Ed.) (1965). Some properties of  $\pi$ -ions and triplets. Modern quantum chemistry. Academic Press, New York, 157–170.

20. Ukrainsky, I. I., Kruglyak, Yu. A.; Filippov, G. F. (Ed.) (1974). Generalized Hartree – Fock method and its applications to calculation of the electronic shells of atoms, molecules, and polymers. Modern problems in optics and nuclear physics, Naukova Dumka, Kiev, 241–265. [in Russian]

21. Pople, J. A., Nesbet, R. K. (1954). Self-consistent orbitals for radicals. The Journal of Chemical Physics, 22 (3), 571–572., doi: 10.1063/1.1740120

22. Lowdin, P.-O. (1955). Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree – Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. Physical Review, 97 (6), 1509–1520. doi: 10.1103/physrev.97.1509

23. Lowdin, P.-O.; Prigogine, I. (Ed.) (1959). Correlation problem in many-electron quantum mechanics. I. Review of different approaches and discussion of some current ideas. Advances in Chemical Physics, vol. 2, Interscience, New York, 207–322. doi: 10.1002/9780470143483.ch7

24. Lowdin, P.-O. (1964). Angular momentum wave functions constructed by projection operators. Review of Modern Physics, 36 (4), 966–976.

25. Sasaki, F., Ohno, K. (1963). Spin-component analysis of single-determinant wavefunctions. Journal of Mathematical Physics, 4 (9), 1140–1147. doi: 10.1063/1.1704044

26. Smith, V. H. (1964). Projection of exact spin eigenfunctions. Journal Chemical Physics, 41 (1), 277. doi: 10.1063/1.1725634

27. Sando, K. M., Harriman, J. E. (1967). Spin-projected and extended SCF calculations. The Journal of Chemical Physics, 47, 180. doi: 10.1063/1.1711843

28. Harris, F. (1966). On the calculation of spin densities. Molecular Physics, 11 (3), 243–256. doi: 10.1080/00268976600101081

29. Pauncz, R. (1967). Alternant Molecular Orbital Method. W. B. Saunders, London.

30. Lowdin, P.-O. (1962). Band theory, valence band and tight-binding calculations. Journal of Applied Physics, 33 (1), 251–280. doi: 10.1063/1.1777106

31. Pauncz, R., de Heer, J., Lowdin, P.-O. (1962). Studies of the alternant molecular orbital method. I. General energy expression for an alternant system with closed-shell structure. Journal Chemical Physics, 36 (9), 2247–2256., doi: 10.1063/1.1732872

32. Pauncz, R., de Heer, J., Lowdin, P.-O. (1962). Studies of the alternant molecular orbital method. II. Application to Cyclic Systems. Journal Chemical Physics, 36 (9), 2257–2265. doi: 10.1063/1.1732873

33. Hückel, E. (1930). Zur Quantentheorie der Doppelbindung. Zeitschrift für Physik, 60 (7-8), 423–456. doi: 10.1007/bf01341254

34. Hückel, E. (1931). Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. Zeitschrift für Physik, 70 (3-4), 204–286. doi: 10.1007/bf01339530

35. Kruglyak, Yu. A. et al (1967). Methods of computations in quantum chemistry. Calculation of  $\pi$ -electronic molecular structure by simple molecular orbital methods, Naukova Dumka, Kiev, 161.

36. Coulson, C. A., Longuet-H, H. C. (1947). The electronic structure of conjugated systems. I. General theory. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 191 (1024), 39–60. doi: 10.1098/rspa.1947.0102

37. Brickstock, A., Pople, J. A. (1954). Resonance energies and charge distributions of unsaturated hydrocarbon radicals and ions. Transaction of the Faraday Society, 50, 901–911. doi: 10.1039/ft9545000901

38. Koopmans, T. A. (1933). Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. Physica, 1 (1-6), 104–111., doi: 10.1016/s0031-8914(34)90011-2

39. Brillouin, L. (1933). La méthode du champ self-consistent, (Actualites Scientifiques et Industrielles, no. 71), Hermann, Paris.

40. Brillouin, L. (1934). Les champs "self-consistents" de Hartree et de Fock, (*Actualites Scientifiques et Industrielles*, no. 159), Hermann, Paris, 47
41. Mozdor, E. V., Kruglyak, Yu. A., Kuprievich, V. A. (1968). Matrix elements of the physical value operators on single-configurational functions for radicals. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 5 (6), 509–514.
42. Kruglyak, Yu. A., Mozdor, E. V., Kuprievich, V. A. (1971). Study of the electronic structure of radicals by the CI method. I. Matrix elements of the physical value operators. *Croatica Chemica Acta*, 43, 15–22.
43. Popov, N. A. (1970). Symmetry properties of one-electron orbitals in the method of different orbitals for different spins. *Journal of Structural Chemistry*, 11 (4), 670–676. doi: 10.1007/bf00743441
44. Hylleraas, E. A. Neue berechnung der energie des Heliums im grundzustande, sowie des tiefsten terms von ortho-helium. *Zeitschrift für Physik*, 54 (5-6), 347–366, 1929. doi: 10.1007/bf01375457
45. Ekkart, C. (1930). The theory and calculation of screening constants. *Physical Review*, 36 (5), 878–892. doi: 10.1103/physrev.36.878
46. Shull, H., Lowdin, P.-O. (1959). Superposition of configurations and natural spin orbitals. Applications to the He problem. *The Journal of Chemical Physics*, 30 (3), 617–626. doi: 10.1063/1.1730019
47. Chong, D. P. (1966). Different orbitals for different spins. Singlet ground state of Helium. *The Journal of Chemical Physics*, 45 (9), 3317–3318. doi: 10.1063/1.1728108
48. Green, L., Lewis, M., Mulder, M., Wyeth, C., Woll, J. (1954). Correlation energies and angular components of the wave functions of the ground states of  $H^-$ , He, and  $Li^+$ . *Physical Review*, 93 (2), 273–279. doi: 10.1103/physrev.93.273
49. Bonham, R. A., Kohl, D. A. (1966). Simple correlated wavefunctions for the ground state of Heliumlike atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 45 (7), 2471. doi: 10.1063/1.1727963
50. Dolgushin, M. D.; Jucys, A. (Ed.) (1971). Splitting orbitals and correlation energies for ground state of two-electron atoms. Theory of electronic shells in atoms and molecules, Mintis, Vilnius, 108–111. [in Russian]
51. Fraga, S., Ransil, B. J. (1967). Studies in molecular structure. VI. Potential curve for the interaction of two hydrogen atoms in the LCAO MO SCF approximation. *The Journal of Chemical Physics*, 35 (6), 2471. doi: 10.1063/1.1732194
52. Kolos, W., Wolniewicz, L. (1964). Accurate adiabatic treatment of the ground state of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 41 (12), 3663. doi: 10.1063/1.1725796
53. Swalen, J. D., de Heer, J. (1964). Many-parameter alternant molecular orbital calculations for large cyclic systems with closed-shell structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40 (2), 378. doi: 10.1063/1.1725122
54. Hall, G. G., Amos, A. T.; Bates, D. R., Estermann, I. (Eds.) (1965). Molecular orbital theory of the spin properties of conjugated molecules. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, Academic Press, New York, 1, 1–59. doi: 10.1016/s0065-2199(08)60279-1
55. Pople, J. A., Beveridge, D. L., Dobosh, P. A. (1968). Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. II. Spin densities in paramagnetic species. *Journal of the American Chemical Society*, 90 (16), 4201–4209. doi: 10.1021/ja01018a003
56. Kruglyak, Yu. A., Preuss, H., Yanoshek, R. (1970). Non-empirical computation of the electronic structure of benzyl radical. *Ukrainsky Fizichesky Zhurnal*, 15 (6), 980–988. [in Russian]
57. Kruglyak, Yu. A., Preuss, H., Yanoshek, R. (1971). Calculation of the electron shells of the benzyl radical by the unrestricted Hartree-Fock method on a Gaussian basis. *Journal of Structural Chemistry*, 12 (4), 623–629.
58. Kruglyak, Yu. A., Ukrainskii, I. I., Preuss, H., Yanoshek, R. (1970). An orbital analysis of the ab initio electron and spin populations of the atoms in the benzyl radical. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 7 (6), 663–666.
59. Carrington, A., Smith, I. C. P. (1965). The electron spin resonance spectrum and spin density distribution of the benzyl radical. *Molecular Physics*, 9 (2), 137–147. doi: 10.1080/00268976500100151
60. Benson, H. G., Hudson, A. (1971). On the spin density distribution in the benzyl radical. *Molecular Physics*, 20 (1), 185–187. doi: 10.1080/00268977100100181
61. Lloyd, R. V., Wood, D. E. (1974). Free radicals in adamantane matrix. EPR and IR study of the benzyl, aniline, and phenoxy radicals and their fluorinated derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 96 (3), 659–665. doi: 10.1021/ja00810a004
62. McConnell, H. M. (1956). Electron densities in semiquinones by paramagnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, 24 (3), 632. doi: 10.1063/1.1742580
63. McConnell, H. M. (1956). Indirect hyperfine interactions in the paramagnetic resonance spectra of aromatic free radicals. *The Journal of Chemical Physics*, 24 (4), 764. doi: 10.1063/1.1742605
64. Fessenden, R. W., Schuler, R. H. (1963). Electron spin resonance studies of transient alkyl radicals. *The Journal of Chemical Physics*, 39 (9), 2147. doi: 10.1063/1.1701415
65. Kruglyak, Yu. A., Mozdor, E. V., Kuprievich, V. A. (1970). Full configuration interaction of the benzyl radical. *Ukrainsky Fizichesky Zhurnal*, 15 (1), 47–57. [in Ukrainian]
66. Kruglyak, Yu. A., Hibaum, G., Radomyselskaya, N. E. (1972). Electronic structure of the ground state of the benzyl radical in equilibrium geometry. *Revue Roumaine de Chimie*, 17 (5), 781–799. [in Russian]
67. Kruglyak, Yu. A., Mozdor, E. V. (1969). Study of the electronic structure of radicals by the CI method. 3. Excited states of the benzyl radical. *Theoretica Chimica Acta*, 15 (5), 374–384. doi: 10.1007/bf00528626
68. Kruglyak, Yu. A., Ukrainsky, I. I. (1970). Study of the electronic structure of alternant radicals by the DODS method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 4 (1), 57–72. doi: 10.1002/qua.560040106
69. Ukrainsky, I. I. (1972). Electronic structure of long cumulene chains. *International Journal of Quantum Chemistry*, 6 (3), 473–489. doi: 10.1002/qua.560060309
70. Kruglyak, Yu. A., Ukrainskii, I. I.; Jucys, A. (Ed.) (1971). About calculation of spin density in the method of splitted orbitals. Theory of electronic shells in atoms and molecules, Mintis, Vilnius, 224–228. [in Russian]
71. Ovchinnikov, A. A., Ukrainskii, I. I., Kventsel, G. F. (1973). Theory of one-dimensional Mott semiconductors and the electronic structure of long molecules with conjugated bonds, *Soviet Physics Uspekhi*, 15 (5), 575–591.
72. Misurkin, I. A., Ovchinnikov, A. A. (1967). Electronic structure of long molecules with conjugated bonds. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 3 (4), 245–248.
73. Berggren, K.-F., Johansson, B. (1968). A field theoretical description of states with different orbitals for different spins. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2 (4), 483–508. doi: 10.1002/qua.560020407
74. Johansson, B., Berggren, K. F. (1969). Itinerant Antiferromagnetism in an Infinite Linear Chain. *Physical Review*, 181 (2), 855–862. doi: 10.1103/physrev.181.855
75. Fukutome, H. (1968). Spin density wave and charge transfer wave in long conjugated molecules. *Progress of Theoretical Physics*, 40 (5), 998–1012. doi: 10.1143/ptp.40.998

76. Fukutome, H. (1968). Spin density wave and charge transfer. Wave in long conjugated molecules. Progress of Theoretical Physics, 40 (6), 1227–1245. doi: 10.1143/ptp.40.1227

77. Misurkin, I. A., Ovchinnikov, A. A. (1968). The electronic structures of large  $\pi$ -electron systems (graphite, polyacenes, cumulenes). Theoretical and Experimental Chemistry, 4 (1), 1–5.

78. Misurkin, I. A., Ovchinnikov, A. A. (1969). Electronic structure of high  $\pi$ -electron systems (graphite,

polyacenes, cumulenes). Theoretica Chimica Acta, 13 (2), 115–124. doi: 10.1007/bf00533435

79. Ukrainsky, I. I., Kventsel, G. F. (1972). Electronic structure of long polyene chains with an impurity atom. Theoretica chimica Acta, 25 (4), 360–371. doi: 10.1007/bf00526568

80. Lieb, E. H., Wu, F. Y. (1968). Absence of Mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. Physical Review Letters, 20 (25), 1445–1448. doi: 10.1103/physrevlett.20.1445

Рекомендовано до публікації д-р фіз.-мат. наук Глушков О. В.

Дата надходження рукопису 14.11.2014

**Кругляк Юрий Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, кафедра информационных технологий, Одесский государственный экологический университет, ул. Львовская, 15, г. Одесса, Украина, 65016

E-mail: [quantumnet@yandex.ua](mailto:quantumnet@yandex.ua)

УДК 538.935

DOI: 10.15587/2313-8416.2014.30728

## ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОНОВ И ТЕПЛА ЛАНДАУЭРА-ДАТТЫ-ЛУНДСТРОМА В МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

© Ю. А. Кругляк

*Излагается обобщенная модель транспорта электронов, развитая Р. Ландауэром, С. Даттой и М. Лундстромом, вплоть до вычисления проводимости резисторов любой размерности, любого масштаба и произвольной дисперсии, работающих в баллистическом, квази-баллистическом или диффузионном режиме линейного отклика как вблизи 0 К, так и при высоких температурах. Обсуждаются и поныне широко используемое понятие подвижности, а также диссипация тепла и падение напряжения в баллистических резисторах*

**Ключевые слова:** нанофизика, нанoeлектроника, транспорт электронов, линейный отклик, диссипация тепла, баллистический резистор

*Generalized model of electron transport in the linear response regime developed by R. Landauer, S. Datta, and M. Lundstrom with application to the resistors of any dimension, any size and arbitrary dispersion working in ballistic, quasi-ballistic or diffusion regime up to calculation of conductivity near 0 K and at higher temperatures is summarized. There is also discussed still widely used concept of mobility, as well as the dissipation of heat and the voltage drop in the ballistic resistors*

**Keywords:** nanophysics, nanoelectronics, electron transport, linear response, heat dissipation, ballistic resistors

### 1. Введение

Мы рассмотрим модель электронного транспорта довольно простую и вместе с тем удивительно полезную в прикладном отношении и нашедшую широкое применение при анализе как электронного, так и фононного транспорта не только в режиме линейного отклика, но и в высоковольтном режиме горячих электронов, нелокального и квантового транспорта, транспорта в неупорядоченных и наноструктурированных материалах как наноразмерных, так и протяженных, в которых проводимость определяется только свойствами проводника. Свое начало она берет в пионерских работах Ландауэра [1–3], переосмысленных Даттой [4–6] и далее развитых Лундстромом применительно к самым различным материалам [7, 8].

### 2. Обзор транспортной модели Ландауэра-Датты-Лундстрома

Центральное место в любом электронном устройстве играет канал проводимости, характеризующий плотностью состояний  $D(E-U)$ , где  $E$  – энергия состояний проводника, а  $U$  – самосогласованный электростатический потенциал затвора, позволяющий смещать состояния вверх или вниз по шкале энергии (рис. 1).

Далее будем рассматривать двухтерминальное устройство ( $U=0$ ). Канал проводимости связан с двумя «идеальными» контактами, способными к быстрому восстановлению равновесия в процессе электронного транспорта и характеризующимися фермиевскими функциями