

Санкт-Петербургский Государственный университет  
Физический Факультет

Выпускная дипломная работа студента 707  
группы физического факультета  
Смелкова Кирилла Владимировича

"Энергетический принцип локализации орбиталей.  
Применение к моделированию химической связи."

Научный руководитель: профессор И.В. Абаренков  
Рецензент: доцент И.И. Тупицин

Санкт-Петербург  
2003

# Содержание

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1   | Введение . . . . .   | 2  |
| 2   | Моделирование молекулы: декомпозиция электронной плотности и энергии . . . . .                                   | 2  |
| 2.1 | переход к неканоническим орбиталям. . . . .  | 4  |
| 2.2 | декомпозиция энергии. . . . .  | 6  |
| 2.3 | результат декомпозиции для некоторых молекул . . . . .   | 7  |
| 2.4 | модель молекулы: предварительные соображения . . . . .   | 9  |
| 2.5 | устойчивость электронной структуры ион-радикала. . . . .   | 12 |
| 3   | Уравнение связи . . . . .  | 12 |
| 3.1 | вывод уравнения для орбиталей связи путём преобразования общего уравнения для неканонических орбиталей . . . . . | 13 |
| 3.2 | вывод уравнения для орбиталей связи путём варьирования $E_{bond}$ . . . . .                                      | 14 |
| 3.3 | отсутствие <i>ghost</i> -состояний . . . . .   | 15 |
| 3.4 | сравнение эффективного потенциала ион-радикала с традиционным псевдопотенциалом атомного остова . . . . .        | 16 |
| 4   | Потенциал внедрения . . . . .  | 16 |
| 4.1 | основное приближение для $\rho_c$ . . . . .  | 17 |
| 4.2 | базисные эффекты . . . . .   | 17 |
| 4.3 | экранированное межэлектронное взаимодействие . . . . .   | 19 |
| 5   | Результаты расчётов и обсуждение . . . . .   | 20 |
| 5.1 | расчёты орбиталей связи . . . . .  | 21 |
| 5.2 | расчёты орбиталей окружения . . . . .  | 21 |
| 5.3 | переносимость эффективного потенциала ион-радикала . . . . .   | 22 |
| 6   | Заключение . . . . .   | 22 |

## 1 Введение

Понятие химической связи является полезным при описании различных свойств молекул. В Хартри-Фоковской теории орбиталь связи – это неканоническая орбиталь локализованная в окрестности двух атомов с максимумом электронной плотности между ними. Процесс образования молекулы в основном определяется связями, и в то же время орбитали связи заняты лишь небольшой частью всех электронов молекулы, по два электрона на простую связь. По этой причине, является желательным свести задачу расчёта электронной структуры молекулы к связям, избавившись при этом от электронов локализованных на атомах. В квантовой теории многих тел исключение основных состояний обычно производится с помощью так называемого псевдопотенциала. С этой точки зрения переход к орбиталям остова и связи, и дальнейшее рассмотрение только орбиталей связи может быть рассмотрен как частный случай теории псевдопотенциала, разработанной специально для ковалентных соединений.

Однако не существует априори универсального определения орбитали связи. Такие орбитали обычно получают с помощью различных пост Хартри-Фоковских схем локализации. В данной работе предлагается процедура локализации основанная на принципе минимума энергии. В этой процедуре, производится сначала локализация ион-радикалов, а затем получают орбитали связи как ортогональное дополнение к орбиталям ион-радикалов. Помимо нахождения орбиталей связи, эта схема позволяет выделить ”жёсткие” части молекулы, и развить приближенный метод описания молекулярных соединений.

## 2 Моделирование молекулы: декомпозиция электронной плотности и энергии

Рассмотрим для простоты<sup>1</sup> случай, когда молекула может быть представлена как два ион-радикала  $\mathcal{R}_1$  и  $\mathcal{R}_2$  соединённые посредством ковалентной химической связи – простой или кратной. Каждое атомное ядро приписывается тому или иному ион-радикалу, а связь содержит только электроны. Мы также предполагаем, что все ион-радикалы как и связь содержат по чётному числу электронов  $2n_i$  и  $2n_b$  соответственно, и, таким образом полное число электронов в молекуле есть  $2n = 2n_1 + 2n_2 + 2n_b$ . Принимая во внимание ковалентный характер связи, необходимо приписать всем ион-радикалам одинаковый положительный электрический заряд  $+n_b$ . Связь содержит отрицательный заряд  $-2n_b$ . Обозначим через  $N_1$  и  $N_2$  число ядер в первом и втором ион-радикале соответственно. Общее число ядер молекулы есть  $N = N_1 + N_2$ . Вводя обозначение  $\aleph$  для ядерной подсистемы молекулы а также  $\aleph_1$  и  $\aleph_2$  для ядерных подсистем ион-радикалов мы можем условно написать

$$\aleph = \aleph_1 \oplus \aleph_2$$

Предполагается, что связь можно сопоставить двум атомам: атому  $A_1$  входящему в состав  $\mathcal{R}_1$  и  $A_2$  входящему в состав  $\mathcal{R}_2$ .

---

<sup>1</sup>рассмотрение естественным образом обобщается на случай более сложных молекул

Основное состояние молекулы при фиксированной геометрии ядер есть синглет волновая функция которого представляет собой один детерминант построенный на функциях  $\psi_k(\mathbf{r})$ . Функции  $\psi_k(\mathbf{r})$  удовлетворяют уравнению самосогласованного поля:

$$\widehat{F}(\rho, \aleph; \mathbf{r})|\psi_k\rangle = \epsilon_k|\psi_k\rangle, \quad k = 1, \dots, n \quad (1)$$

где  $\rho$  – бесспиновая матрица плотности первого порядка

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{k=1}^n \psi_k(\mathbf{r})\psi_k^*(\mathbf{r}'), \quad (2)$$

и оператор Фока имеет известный вид

$$\widehat{F}(\rho, \aleph; \mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Delta + V(\aleph; \mathbf{r}) + \widehat{U}(\rho; \mathbf{r}) \quad (3)$$

где

$$V(\aleph; \mathbf{r}) = -\sum_{k \in \aleph} \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|} \quad (4)$$

есть потенциал ядер,  $Z_k$  и  $\mathbf{R}_k$  – заряд и радиус вектор  $k$ -ого ядра из  $\aleph$ .

$$\widehat{U}(\rho; \mathbf{r}) f(\mathbf{r}) = \int \frac{2\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}) - \int \frac{\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') f(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (5)$$

есть оператор межэлектронного взаимодействия.

Занятые орбитали  $\psi_k$  минимизируют функционал полной энергии, который представляет собой сумму

$$E = E_{kin}[\rho] + E_{en}[\rho, \aleph] + E_{ee}[\rho, \rho] + E_{nn}[\aleph, \aleph] \quad (6)$$

следующих частей: кинетическая энергия

$$E_{kin}[\rho] = 2 \int \left[ \left( -\frac{1}{2} \Delta_r \right) \rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r},$$

электрон-ядерное притяжение

$$E_{en}[\rho, \aleph] = \int 2\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}) V(\aleph; \mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

электрон-электронное взаимодействие

$$E_{ee}[\rho_A, \rho_B] = \int \left[ \widehat{U}(\rho_A; \mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \int \left[ \widehat{U}(\rho_B; \mathbf{r}) \rho_A(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \right]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

и ядерное отталкивание

$$E_{nn}[\aleph_A, \aleph_B] = \frac{1}{2} \sum_{k_1 \in \aleph_A} Z_{k_1} V(\aleph_B; \mathbf{R}_{k_1})$$

Необходимо отметить, что  $E_{ee}[\rho_A, \rho_A]$  есть в точности энергия электрон-электронного взаимодействия системы с электронной плотностью  $\rho_A$ , в то время как  $E_{ee}[\rho_A, \rho_B]$  с различными  $\rho_A$  и  $\rho_B$  есть половина энергии взаимодействия между  $\rho_A$  и  $\rho_B$ . Вторая половина содержится в  $E_{ee}[\rho_B, \rho_A]$  которая совпадает с  $E_{ee}[\rho_A, \rho_B]$ . То же самое справедливо и для  $E_{nn}[\aleph_1, \aleph_2]$ . Столь необычные обозначения используются по причине удобства их применения в дальнейшем. Уравнение (6) справедливо для любой системы с заполненными оболочками, редуцированной матрицей плотности  $\rho$  и ядерной подсистемой  $\aleph$ .

## 2.1 переход к неканоническим орбиталям.

Наряду с молекулой, для каждого ион-радикала  $\mathcal{R}_m$  рассматривается нижнее по энергии синглетное состояние соответствующее геометрии  $\aleph_m$ . Эти состояния описываются однодетерминантными волновыми функциями с орбиталями  $\psi_k^{(m)}$ , которые удовлетворяют уравнениям Хартри-Фока

$$\widehat{F}(\rho_m^{(0)}, \aleph_m) |\psi_k^{(m)}\rangle = \epsilon_k^{(m)} |\psi_k^{(m)}\rangle,$$

$$\widehat{\rho}_m^{(0)} = \sum_{k=1}^{n_m} |\psi_k^{(m)}\rangle \langle \psi_k^{(m)}|$$

$$m = 1, 2, \quad k = 1, \dots, n_m.$$

и минимизируют функционал энергии  $E[\rho_m^{(0)}, \aleph_m]$

Одночастичная матрица плотности (2) инвариантна относительно унитарных преобразований занятых орбиталей  $\psi_k$ , таким образом  $\widehat{\rho}$  и  $\widehat{F}[\rho, \aleph]$  зависят только от  $n$ -мерного подпространства натянутого на  $\psi_k$  и не зависит от конкретного выбора орбиталей заполняющих это подпространство. Собственные функции оператора Фока являются так называемыми каноническими орбиталями. В то же время любое неособое линейное преобразование даёт нам неканонические орбитали которые описывают тоже самое многоэлектронное состояние что и канонические орбитали. При работе с неканоническими орбиталями необходимо пользоваться более общим чем (2) выражением для матрицы плотности

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{j,k=1}^n \phi_j(\mathbf{r}) \{S^{-1}\}_{jk} \psi_k^*(\mathbf{r}'), \quad S_{jk} = \int \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (7)$$

поскольку неканонические орбитали в общем случае могут быть неортогональны.

Канонические орбитали, в общем случае распространены по всей молекуле, т.е. являются делокализованными. В то-же время можно построить неканонические орбитали

$$\phi_k^{(m)} = \sum_{j=1}^n \psi_j C_{jk}^{(m)}, \quad k = 1, \dots, n_m. \quad (8)$$

которые будут локализованы в окрестности ион-радикала  $\mathcal{R}_m$ , и таким образом могут быть рассмотрены как орбитали ион-радикала  $\mathcal{R}_m$  в молекуле. Для построения таких орбиталей необходимо использовать ту или иную процедуру локализации. Из числа различных процедур локализации [3] используется процедура основанная на минимизации энергии. Мы определяем орбитали ион-радикала  $\mathcal{R}_m$  как неканонические орбитали молекулы минимизирующие функционал энергии  $E[\rho_m, \aleph_m]$ . Данный функционал соответствует свободному ион-радикалу  $\mathcal{R}_m$  и без условия (8) его минимизация даёт орбитали свободного ион-радикала. Однако вместе с условием (8) минимизация соответствует выделению из пространства орбиталей всей молекулы наиболее родственное радикалу  $\mathcal{R}_m$  подпространство. Другими словами орбитали ион-радикала в молекуле есть решения уравнений Хартри-Фока для свободного ион-радикала в молекулярном базисе.

$$\rho_m(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \sum_{\ell=1}^{n_m} \phi_{\ell}^{(m)}(\mathbf{r}) \left( \phi_{\ell}^{(m)}(\mathbf{r}') \right)^* = \sum_{j,k=1}^n \psi_j(\mathbf{r}) \left( \sum_{\ell=1}^{n_m} C_{j\ell}^{(m)} \left( C_{k\ell}^{(m)} \right)^* \right) \psi_k^*(\mathbf{r}') \quad (9)$$

И уравнения на орбитали принимают вид матричных уравнений на коэффициенты  $C_{kj}$

$$\sum_{k=1}^n F_{jk}^{(m)} C_{k\ell}^{(m)} = \epsilon_{\ell}^{(m)} C_{j\ell}^{(m)}, \quad j = 1, \dots, n, \quad \ell = 1, \dots, n_m \quad (10)$$

где

$$F_{jk}^{(m)} = \langle \psi_j | \hat{F}[\rho_m, \aleph_m] | \psi_k \rangle$$

Решая уравнение (10) для каждого ион-радикала мы получаем  $n_1 + n_2$  неканонических орбиталей которые задают<sup>2</sup>  $n_1 + n_2$  мерное подпространство  $\mathcal{C}$  которое мы будем называть остовным. В тоже время размерность молекулярного подпространства  $\mathcal{M}$  образованного занятыми каноническими орбиталями есть  $n = n_1 + n_2 + n_b$  и мы можем рассмотреть  $\mathcal{B} = \mathcal{M} \ominus \mathcal{C}$  как  $n_b$ -мерное подпространство задающее орбитали связи.

Эти орбитали удобно находить следующим образом: проектор на молекулярное подпространство  $\mathcal{M}$  есть

$$\hat{\rho} = \sum_{k=1}^n |\psi_k\rangle \langle \psi_k|. \quad (11)$$

проектор на остовное подпространство  $\mathcal{C}$  есть

$$\hat{\rho}_c = \sum_{\ell, m=1}^2 \sum_{j=1}^{n_{\ell}} \sum_{m=1}^{n_m} |\phi_j^{(\ell)}\rangle \{S^{-1}\}_{jk}^{\ell m} \langle \phi_k^{(m)}|, \quad \{S\}_{jk}^{\ell m} = \langle \phi_j^{(\ell)} | \phi_k^{(m)} \rangle. \quad (12)$$

по определению проектор на подпространство связи  $\mathcal{B}$  есть

$$\hat{\rho}_b = \hat{\rho} - \hat{\rho}_c$$

и рассмотрев матричные элементы  $\hat{\rho}_b$  в каноническом молекулярном базисе

$$\{\rho_b\}_{jk} = \delta_{jk} - \sum_{\ell, m=1}^2 \sum_{p=1}^{n_{\ell}} \sum_{q=1}^{n_m} C_{jp}^{(\ell)} \{S^{-1}\}_{pq}^{\ell m} (C_{kq}^{(m)})^* \quad (13)$$

можно поставить задачу на собственные значения этой матрицы.  $n_b$  собственных векторов отвечающие собственному числу 1 дают коэффициенты  $C_{jk}^b$  для орбиталей связи

$$\phi_k^b = \sum_{j=1}^n \psi_j C_{jk}^b \quad (14)$$

Полученные орбитали связи будут ортогональны между собой а также ортогональны орбиталям ион-радикалов.

Таким образом определены все неканонические орбитали молекулы – орбитали ион-радикалов и орбитали связи. Такое разбиение молекулярного пространства на группы естественным образом приводит к разбиению полной энергии молекулы на составляющие.

<sup>2</sup>исключая патологические случаи

## 2.2 декомпозиция энергии.

С помощью полученных выражений для орбиталей ион-радикалов и связи молекулярная матрица плотности может быть представлена в виде

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_1 + \hat{\rho}_2 + \hat{\rho}_{12} + \hat{\rho}_b \quad (15)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  есть матрицы плотности ион-радикалов (9),

$$\hat{\rho}_{12} = \hat{\rho}_{\mathcal{R}_1 \oplus \mathcal{R}_2} - \hat{\rho}_1 - \hat{\rho}_2 = \sum_{\ell, m=1}^2 \sum_{j=1}^{n_\ell} \sum_{m=1}^{n_m} |\phi_j^{(\ell)}\rangle \left( \{S^{-1}\}_{jk}^{\ell m} - \delta_{\ell m} \delta_{jk} \right) \langle \phi_k^{(m)} |$$

есть поправка на перекрывание орбиталей разных ион-радикалов, и

$$\hat{\rho}_b = \sum_{k=1}^{n_b} |\phi_k^b\rangle \langle \phi_k^b |$$

есть матрица плотности связи.

Разложение полной плотности (15) даёт рецепт нахождения матрицы плотности любой комбинации ион-радикалов и связи, что вместе с представлением энергии в виде (6) позволяет вычислить следующие собственные энергии

$$\begin{aligned} E_1 &= E[\rho_1, \aleph_1] && \text{- собственная энергия ион-радикала } \mathcal{R}_1 \\ E_2 &= E[\rho_2, \aleph_2] && \text{- собственная энергия ион-радикала } \mathcal{R}_2 \\ E_b &= E[\rho_b, \emptyset] && \text{- собственная энергия связи (ядра отсутствуют)} \\ E_{1 \oplus 2} &= E[\rho_{\mathcal{R}_1 \oplus \mathcal{R}_2}, \aleph] && \text{- собственная энергия объединения ион-радикалов } \mathcal{R}_1 \text{ и } \mathcal{R}_2 \\ E_{1 \oplus b} &= E[\rho_1 + \rho_b, \aleph_1] && \text{- собственная энергия объединения ион-радикала } \mathcal{R}_1 \text{ и связи} \\ &&& \text{(орбитали ион-радикала } \mathcal{R}_1 \text{ и связи ортогональны)} \\ E_{2 \oplus b} &= E[\rho_2 + \rho_b, \aleph_2] && \text{- собственная энергия объединения ион-радикала } \mathcal{R}_2 \text{ и связи} \\ &&& \text{(орбитали ион-радикала } \mathcal{R}_2 \text{ и связи ортогональны)} \end{aligned}$$

что в свою очередь позволяет представить полную энергию молекулы как сумму одно-, двух- и трех- частичных компонент

$$E = E_1 + E_2 + E_b + E_{1,2} + E_{1,b} + E_{2,b} + E_{1,2,b} \quad (16)$$

Здесь одночастичная составляющая  $E_A$  есть собственная энергия части молекулы  $A$  (ион-радикал или связь). Двухчастичная составляющая представляет собой энергию взаимодействия  $E_{A,B}$  между частями молекулы  $A$  и  $B$ . Энергия взаимодействия есть разность собственной энергии объединения систем и собственных энергий отдельных частей

$$E_{A,B} = E_{A \oplus B} - E_A - E_B$$

Трёхчастичная энергия взаимодействия есть

$$\begin{aligned} E_{A,B,C} &= E_{A \oplus B \oplus C} - E_{A,B} - E_{A,C} - E_{B,C} - E_A - E_B - E_C = \\ &= E_{A \oplus B \oplus C} - E_{A \oplus B} - E_{A \oplus C} - E_{B \oplus C} + E_A + E_B + E_C \end{aligned}$$

В нашем случае  $E_{\mathcal{R}_1 \oplus \mathcal{R}_2 \oplus B}$  есть полная энергия молекулы. Простые вычисления показывают, что трёх-частичная энергия взаимодействие является поправкой к электрон-электронному взаимодействию между ион-радикалами и связью на перекрывание ион-радикальных плотностей

$$E_{1,2,b} = 2E_{ee}[\rho_{12}, \rho_b]$$

Наиболее заметный по величине вклад в (16) дают собственные энергии ион-радикалов  $E_m = E[\rho_m, \aleph_m]$ . В то же время эти величины слабо зависят от положения ядер в окрестности равновесной геометрии молекулы. По этой причине является естественным введение деформационных энергий ион-радикалов  $\mathcal{R}_m$  как разность собственных энергий ион-радикала в молекуле и свободного ион-радикала.

$$E_m^{(def)} = E[\rho_m, \aleph_m] - E[\rho_m^{(0)}, \aleph_m] = E_m - E_m^{(0)},$$

В разложение энергии (16)  $E_m$  будет теперь входить как  $E_m^{(0)} + E_m^{(def)}$ .

Рассмотрим теперь энергию взаимодействия ион-радикалов  $E_{1,2}$ . Важным является асимптотическое поведение этой величины при удалении ион-радикалов друг от друга. В предположении о том, что  $\rho_m$  хорошо локализованы каждая в окрестности своего ион-радикала получаем что  $\rho_{12}$  и  $K[\rho_1, \rho_2]$  стремятся экспоненциально к нулю. Отбрасывая быстро убывающие члены можно представить энергию взаимодействия ион-радикалов в форме мультипольного разложения. Нас интересует только главный вклад в асимптотику, который будет энергией электростатического отталкивания двух одинаковых зарядов  $+n_b$  удалённых друг от друга на характерное расстояние между ион-радикалами. В качестве такого расстояния удобно например взять расстояние между ядрами атомов  $A_1$  и  $A_2$  которым приписана связь. Выделяя явно в энергии взаимодействия ион-радикалов асимптотику, целесообразно представить энергию взаимодействия ион-радикалов в виде суммы дальнего действия и короткого действия

$$E_{1,2} = E_{1,2}^{(lr)} + E_{1,2}^{(sr)}$$

где

$$E_{1,2}^{(lr)} = \frac{1}{|\mathbf{R}_{A_1} - \mathbf{R}_{A_2}|}$$

а  $E_{1,2}^{(sr)}$  есть всё остальное.

Также, довольно естественно объединить всё члены содержащие  $\rho_b$  в (16) и дальнедействующую часть энергии взаимодействия ион-радикалов в т.н. энергию связи

$$E_{bond} = E_b + E_{1,b} + E_{2,b} + E_{1,2,b} + E_{1,2}^{(lr)} \quad (17)$$

которая может быть рассмотрена как энергия  $2n_b$ -электронной связи в поле ион-радикалов. Собирая всё вместе, получим ещё одно выражение для декомпозиции полной энергии молекулы

$$E = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} + E_1^{(def)} + E_2^{(def)} + E_{bond} + E_{1,2}^{(sr)} \quad (18)$$

которое будет использоваться в приложениях.

### 2.3 результат декомпозиции для некоторых молекул

В этом разделе представлены результаты расчёта адиабатического потенциала для следующих тестовых молекул:  $\text{CH}_3\text{-H}$ ,  $\text{CH}_3\text{-Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{-F}$ . Расчёт проводился по схемам описанным в разделах 2.1 и 2.2. Для всех молекул были построены плотности ион-радикалов, плотность связи и компоненты адиабатического потенциала. Полученные данные анализируются на предмет корректности предложенной



процедуры. Для дальнейших исследований будут предложены простые приближённые формулы аппроксимирующие различные части энергии.

В качестве основного объекта иллюстраций выберем  $\text{CH}_3\text{-H}$ . Качественное описание остальных молекул совпадает с описанием  $\text{CH}_4$ , поэтому для них будут приведены лишь количественные характеристики.

Полная энергия молекулы и её составляющие в формуле (18) приведены на рисунке 1 как функции длины связи (расстояние между атомами  $A_1$  и  $A_2$  входящими в ион-радикалы  $\mathcal{R}_1$  и  $\mathcal{R}_2$  соответственно). Точками отмечены вычисленные значения, линии показывают предложенные аппроксимации. Видно, что основной вклад в энергию определяющий образование молекулы дают  $E_{bond}$  и  $E_{sr}(\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2)$ , роль энергий деформации меньше. Энергия связи  $E_{bond}$  сама по себе не имеет минимума. При использовании суммы  $E_{bond} + E_{sr}(\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2)$  в качестве приближённого адиабатического потенциала получим равновесное расстояние 2.0 а.е. и равновесную энергию  $-1.095$  а.е. Поправки вносимые учётом энергий деформации есть 0.076 а.е. для равновесного положения и 0.1 а.е. для энергии в положении равновесия. Величины поправок косвенным образом свидетельствует о том, что ион-радикалы построенные предложенным в 2.1 способом, с хорошей точностью являются жесткими образованиями, и таким образом все электроны принадлежащие ион-радикалам могут быть исключены из молекулярного расчёта в котором остаются только электроны связи. Основываясь на этих соображениях, в 3 мы построим уравнение, решение которого даёт орбитали связи и  $E_{bond}$ , где по аналогии с обычным молекулярным расчётом, отталкивание ион-радикалов может быть рассмотрено как фиксированный геометрией потенциал влияющий на форму адиабатической кривой и не влияющий на электронные состояния, а учёт деформации ион-радикалов вносит малые поправки.

Учитывая это, мы предлагаем приближённые формулы параметризующие короткодействие и энергии деформации ион-радикалов. Энергия взаимодействия ион-радикалов вместе с дальнодействующей и короткодействующей частями представлены на рисунке 2. Природа короткодействия в основном определяется перекрыванием орбиталей ион-радикалов, которые в свою очередь хорошо локализованы. В соответствии с этим, в качестве аппроксимации используется экспоненциальная функция

$$E^{(sr)} = C_{sr}e^{-\alpha_{sr}z}$$

где  $z$  – длина связи. Это приближение было найдено более чем удовлетворительным и применимым ко всем рассмотренным молекулам несмотря на то, что вместо взаимодействия двух атомов рассматривается отталкивание между двумя радикальными группами. Полученные значения  $C_{sr}$  и  $\alpha_{sr}$  приведены в таблице 1.

Рассмотрим далее деформацию ион-радикалов. Как уже было замечено, энергия деформации по порядку величины является малой поправкой к энергии связи. Всё же априори пренебречь ей нельзя – эта величина требует анализа поскольку предложенная схема имеет смысл только если энергии деформации ион-радикалов достаточно малы. Всякого рода конкурирующие процессы, различные для внутренних и внешних электронов ион-радикала, ответственны за деформацию ион-радикала. Однако большинство из них имеет сходную функцию отклика, что помогает параметризации. Использованный нами метод Хартри-Фока для закрытых оболочек неправильно описывает химическую связь при больших межатомных расстояниях,

и результаты проведённых расчётов имеют физический смысл только в окрестности равновесной геометрии. Тем не менее при параметризации энергии деформации в данной области используется уравнение

$$E^{(def)} = D_0 + (C_0 + C_1 z)^2 e^{-\alpha z}$$

Будь это уравнение справедливо при больших  $z$ , параметр  $D_0$  был-бы разностью энергий между  $\text{CH}_3^+$  в  $\text{CH}_4$  и свободным  $\text{CH}_3^+$ . В нашем случае,  $D_0$  есть параметр, который вместе с остальной частью выражения для  $E^{(def)}$  воспроизводит энергию деформации ион-радикала в положении равновесия. Такая параметризация была успешной для всех рассмотренных молекул кроме  $\text{CH}_3\text{-F}$ , где деформационная кривая фтора качественно отличается от подобных кривых всех остальных ион-радикалов<sup>3</sup>. Полученные численные величины для  $D_0$ ,  $C_0$ ,  $C_1$  и  $\alpha$  представлены в таблице 1.

## 2.4 модель молекулы: предварительные соображения

Во многих случаях адекватное описание деформационных процессов может быть получено из простой модели, где сама деформация описывается одним параметром  $\Delta$ , собственная энергия системы испытывающей возмущение  $\Delta^2/2\beta$  квадратична по деформационному параметру, а возмущающий потенциал  $\Delta f(z)$  линеен по деформационному параметру.

$$E_{tot} = \frac{\Delta^2}{2\beta} + E_{int}(\Delta, z) \quad E_{int}(\Delta, z) = \Delta f(z)$$

здесь  $z$  – адиабатический параметр. Сама деформация определяется из условия

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial \Delta} = 0$$

откуда получается

$$\Delta = -\beta f(z) \quad E_{int} = -\beta f^2(z) \quad E_{tot} = -\frac{\beta}{2} f^2(z)$$

а также

$$E^{(def)} = \frac{\beta}{2} f^2(z)$$

Видно, что

1. в данной модели выполняется теорема Вириала:  $E_{int} = -2E^{(def)}$
2. из зависимости энергии деформации от  $z$  можно восстановить вид возмущающего потенциала

В нашем случае деформация ион-радикала вызвана объединённым воздействием на него связи и другого ион-радикала и разделение  $f(z)$  на эти два взаимодействия требует дополнительного анализа.

<sup>3</sup>заметьте: энергия деформации  $\text{CH}_3^+$  в этой молекуле хорошо описывается предложенной формулой.

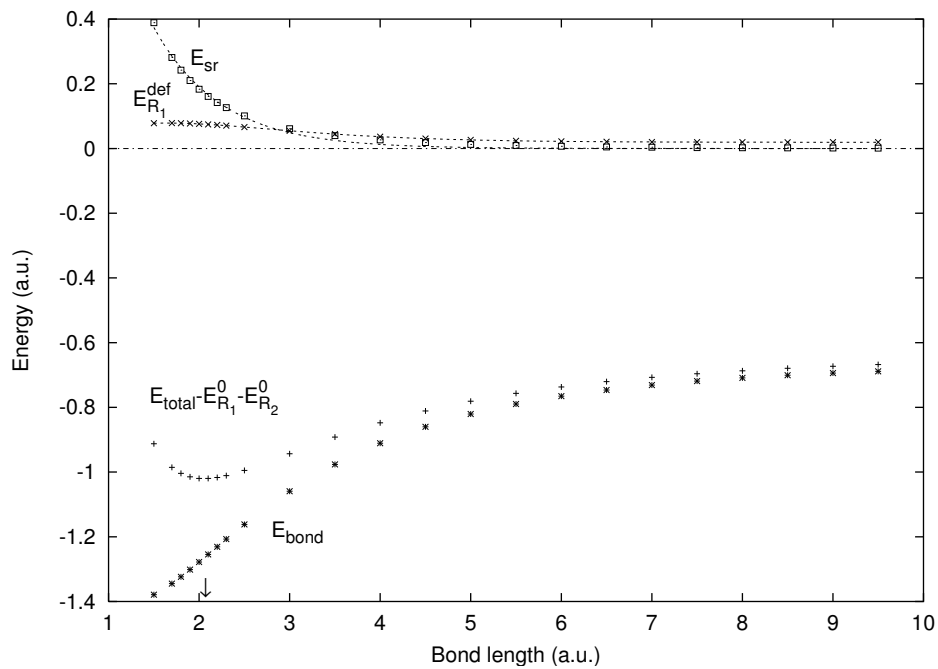


Рис. 1: Полная энергия и её составляющие как функции длины связи для  $\text{CH}_4$ . Стрелкой отмечено равновесное положение.

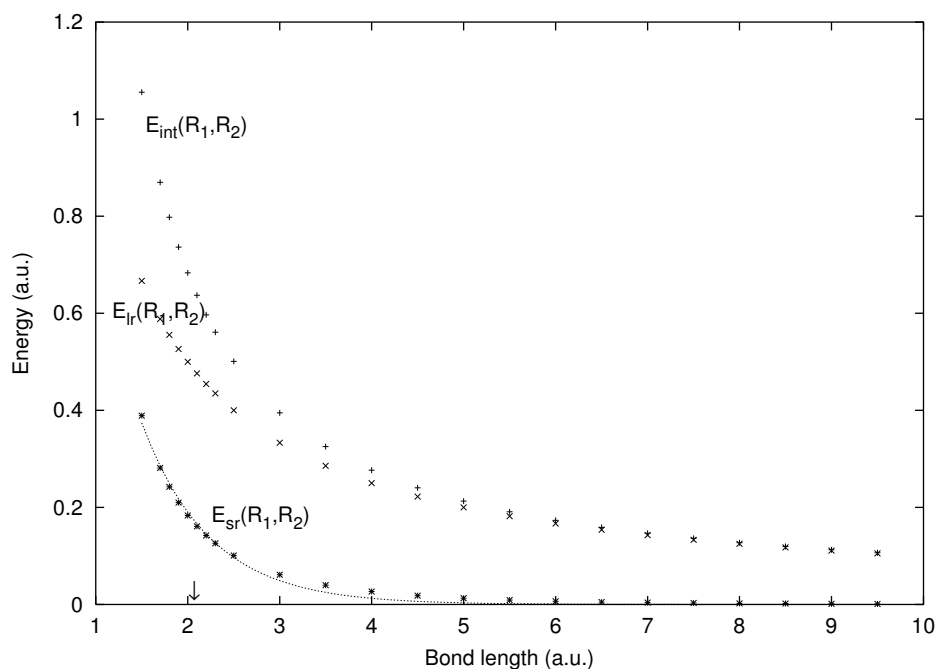


Рис. 2: Декомпозиция энергии взаимодействия ион-радикалов: Кулоновское отталкивание и короткодействие.

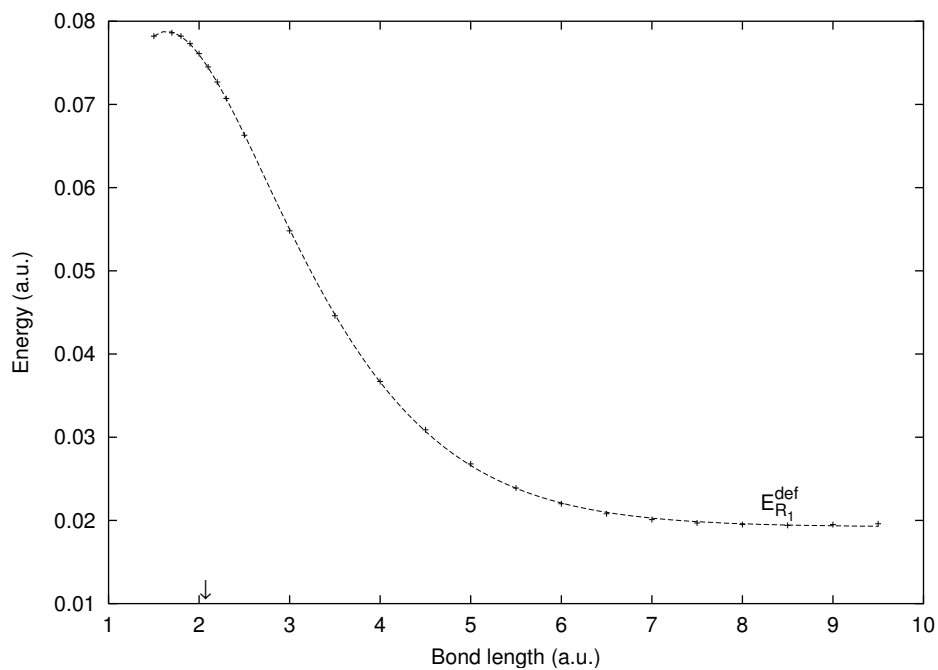


Рис. 3: Энергия деформации ион-радикала.

Таблица 1: Подгоночные параметры.

| Свойство      | CH <sub>3</sub> -H | CH <sub>3</sub> -Li | CH <sub>3</sub> -F | CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> |
|---------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|
| $C_{sr}$      | 2.860              | 0.910               | 12.662             | 9.852                            |
| $\alpha_{sr}$ | 1.353              | 0.867               | 1.379              | 1.253                            |
| $C_3$         | 0.000              | -3.457              | -14.641            | -9.374                           |
| $\alpha_3$    | 0.000              | 2.733               | 2.518              | 1.975                            |
| $D_0^1$       | 0.019              | 0.065               | 0.003              | 0.033                            |
| $C_0^1$       | -0.063             | -0.133              | 0.916              | 0.731                            |
| $C_1^1$       | 0.477              | 0.376               | 0.000              | 0.000                            |
| $\alpha^1$    | 1.323              | 0.957               | 0.987              | 0.769                            |
| $D_0^2$       | 0.000              | 0.000               | —                  | 0.033                            |
| $C_0^2$       | 0.000              | 0.162               | —                  | 0.731                            |
| $C_1^2$       | 0.000              | 0.000               | —                  | 0.000                            |
| $\alpha^2$    | 0.000              | 1.221               | —                  | 0.769                            |

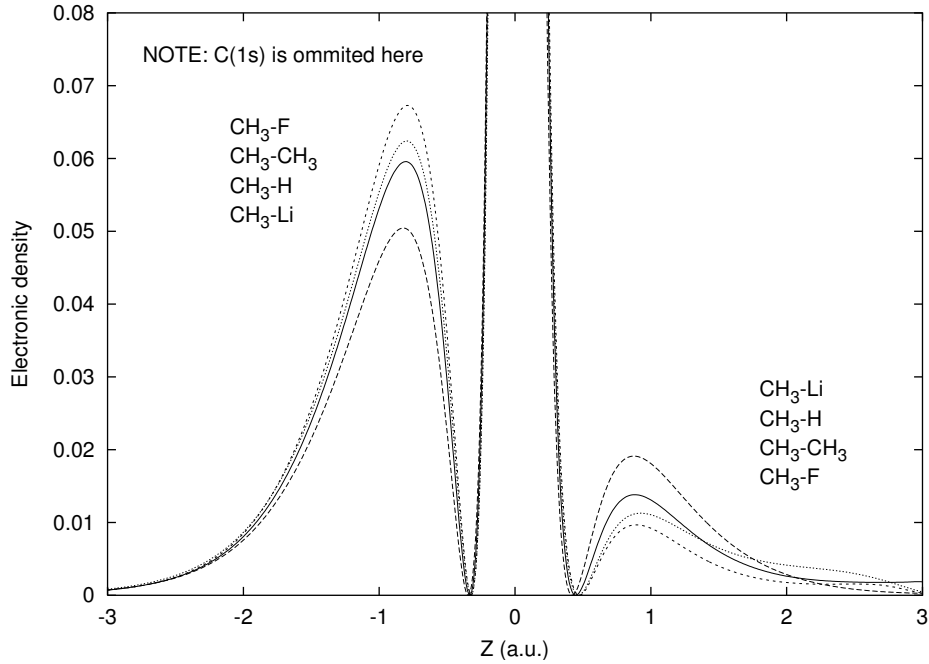


Рис. 4: электронная плотность  $\text{CH}_3^+$  вычисленная вдоль линии связи без учёта  $\text{C}(1s)$  орбитали. правая часть графика соответствует области связи.

## 2.5 устойчивость электронной структуры ион-радикала.

Рассмотренный набор молекул был выбран для исследования зависимости деформации ион-радикала от молекулярного окружения. В целях количественного анализа мы приводим электронную плотность ион-радикала  $\text{CH}_3^+$  вычисленную вдоль линий внешней и внутренней связи. Результаты представлены на рисунках 4 и 5, внутренняя  $1s$  орбиталь углерода исключается так как учёт данной орбитали приводит к одинаковому острому пику расположенному в начале координат и затрудняет анализ. На рисунках приведены области наибольшего изменения плотности, где сама плотность сравнительно мала. Из приведённых иллюстраций следует, что деформация ион-радикала мала. При изменении второго ион радикала от  $\text{Li}^+$  до  $\text{F}^+$  электронная плотность перетекает из пространства между двумя ион радикалами (пространство связи) во внутреннюю область  $\text{CH}_3^+$ , включая как внутренние  $\text{C}-\text{H}$  связи, так и пространство между ними. При изменении длины связи у фиксированной молекулы тоже наблюдается устойчивость электронного облака каждого ион-радикала.

## 3 Уравнение связи

В этом разделе мы получим уравнение позволяющее находить орбитали связи. Это уравнение будет получено в форме модифицированного уравнения Хартри-Фока

$$\left\{ -\frac{1}{2}\Delta + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) + \hat{U}_{eff}(\mathbf{r}) \right\} |\phi_k^b\rangle = \lambda_k^b |\phi_k^b\rangle \quad k = 1, \dots, n_b \quad (19)$$

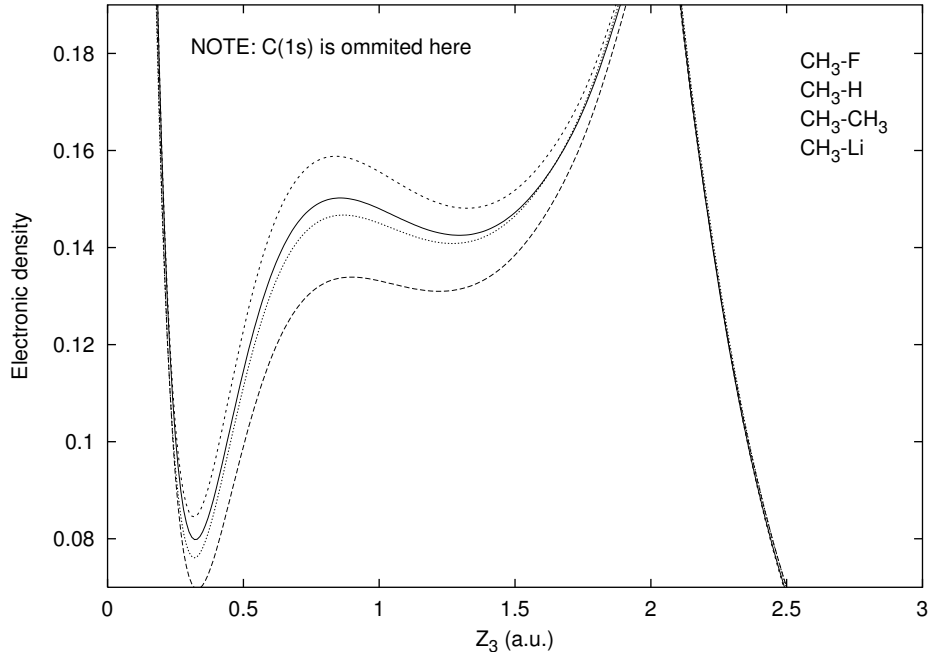


Рис. 5: электронная плотность  $\text{CH}_3^+$  вычисленная вдоль внутренней C–H связи без учёта C(1s) орбитали. углерод находится в точке 0, водород в точке 2.

для  $2n_b$  электронов находящихся во внешнем нелокальном поле остова  $\hat{V}_{eff}$  с эффективным межэлектронным взаимодействием  $\hat{U}_{eff}$  которое является модифицированным за счёт наличия остова кулон-обменным взаимодействием.

### 3.1 вывод уравнения для орбиталей связи путём преобразования общего уравнения для неканонических орбиталей

Мы начинаем с общего уравнения на неканонические орбитали записанного в следующем виде

$$\left\{ \hat{F} - \frac{1}{2} (\hat{\rho}\hat{F} + \hat{F}\hat{\rho}) \right\} |\phi_k\rangle = 0, \quad k = 1, \dots, n, \quad (20)$$

где  $\hat{F}$  есть оператор Фока  $\hat{F}(\rho, \aleph; \mathbf{r})$  (3) и  $\hat{\rho}$  есть проектор (11) на молекулярное подпространство  $\mathcal{M}$ . Уравнение (20) справедливо т.к.  $\hat{\rho}$  и  $\hat{F}$  коммутируют и кроме того  $\hat{\rho}|\phi_k\rangle = |\phi_k\rangle$ . Заметим также, что поскольку незанятые молекулярные орбитали ортогональны к  $\mathcal{M}$ , они также являются собственными функциями оператора в фигурных скобках из (20) с отличными от нуля собственными значениями

$$\left\{ \hat{F} - \frac{1}{2} (\hat{\rho}\hat{F} + \hat{F}\hat{\rho}) \right\} |\psi_k\rangle = \epsilon_k |\psi_k\rangle, \quad k > n$$

Подпространство связи  $\mathcal{B}$  было определено так, что

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_c + \hat{\rho}_b$$

разбивая оператор межэлектронного взаимодействия (5) на основную часть и часть относящуюся к связи

$$\widehat{U}(\rho; \mathbf{r}) = \widehat{U}(\rho_c; \mathbf{r}) + \widehat{U}(\rho_b; \mathbf{r})$$

а также вводя оператор Фока остова

$$\widehat{F}_c = \widehat{F}(\rho_c, \aleph) = \widehat{F} - \widehat{U}(\rho_b)$$

перепишем уравнение на неканонические орбитали в виде

$$\left\{ \widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b) - \frac{1}{2} \left( (\widehat{\rho}_c + \widehat{\rho}_b)(\widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b)) + (\widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b))(\widehat{\rho}_c + \widehat{\rho}_b) \right) \right\} |\phi_k\rangle = 0$$

для орбиталей связи заполняющих подпространство  $\mathcal{B}$  это уравнение может быть переписано в виде

$$\widehat{F}_b |\phi_k^b\rangle = \widehat{\rho}_b \left( \widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b) \right) |\phi_k^b\rangle \quad (21)$$

где

$$\widehat{F}_b = \widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b) - \left( \widehat{\rho}_c \widehat{F}_c + \widehat{F}_c \widehat{\rho}_c + \widehat{\rho}_c \widehat{U}(\rho_b) + \widehat{U}(\rho_b) \widehat{\rho}_c \right)$$

здесь использованы следующие соотношения:  $\widehat{\rho}_c |\phi_k^b\rangle = 0$ ,  $\widehat{\rho}_b |\phi_k^b\rangle = |\phi_k^b\rangle$ . Равенство (21) в частности означает, что  $\widehat{F}_b$  переводит подпространство связи  $\mathcal{B}$  в себя. Поскольку кроме того этот оператор зависит только от  $\rho_b$  и не зависит от конкретного выбора орбиталей связи, любой набор ортонормированных орбиталей, линейная оболочка которых есть  $\mathcal{B}$  будет решением данного уравнения. В частности мы можем утверждать что все собственные функции оператора  $\widehat{F}_b$  которые принадлежат  $\mathcal{B}$  являются решением уравнения (21), а все остальные решения получаются в результате действия произвольного унитарного преобразования оставляющего  $\mathcal{B}$  инвариантом на найденные таким образом орбитали<sup>4</sup>. Итак, орбитали связи можно искать из уравнения

$$\widehat{F}_b |\phi_k^b\rangle = \lambda_k^b |\phi_k^b\rangle \quad (22)$$

$$\widehat{F}_b = -\frac{1}{2}\Delta + \overbrace{V(\aleph; \mathbf{r}) + \widehat{U}(\rho_c; \mathbf{r}) - [\widehat{\rho}_c, \widehat{F}_c]_+}^{\widehat{V}_{eff}} + \overbrace{\widehat{U}(\rho_b; \mathbf{r}) - [\widehat{\rho}_c, \widehat{U}(\rho_b; \mathbf{r})]_+}^{\widehat{U}_{eff}}$$

в котором участвуют операторы эффективной энергии остова  $\widehat{V}_{eff}$  и эффективного межэлектронного взаимодействия  $\widehat{U}_{eff}$ . Сравнивая (21) и (22) находим

$$\lambda_k^b = \langle \phi_k^b | \widehat{F}_b | \phi_k^b \rangle = \langle \phi_k^b | \widehat{F}_c + \widehat{U}(\rho_b) | \phi_k^b \rangle \quad (23)$$

## 3.2 вывод уравнения для орбиталей связи путём варьирования $E_{bond}$

Энергия связи (17) с точностью до слагаемых не содержащих  $\rho_b$  есть

$$E_{bond} = E_{kin}[\rho_b] + E_{en}[\rho_b, \aleph] + E_{ee}[\rho_b, \rho_b] + 2E_{ee}[\rho_c, \rho_b]$$

при варьировании мы должны наложить условие ортонормировки на орбитали связи, а также условие ортогональности орбиталей связи к орбиталиям остова

$$\langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle = \delta_{ij} \quad \langle \phi_i^b | \phi_k^c \rangle = 0$$

<sup>4</sup>всё точно также как в обычном методе Хартри-Фока

эти условия учитываются автоматически при замене варьируемого функционала  $E_{bond}$  на

$$\tilde{E}_{bond} = E_{bond} - \sum_{i,j=1}^{n_b} \lambda_{ij}^b \langle \phi_i^b | \phi_j^b \rangle - \sum_{i=1}^{n_b} \sum_{k=1}^{n_c} \mu_{ik} \langle \phi_i^b | \phi_k^c \rangle$$

варьируем

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{E}_{bond}}{\partial (\phi_i^b)^*} &= \\ &= \left\{ -\frac{1}{2} \Delta + V(\mathfrak{N}; \mathbf{r}) + \hat{U}(\rho_c) + \hat{U}(\rho_b) \right\} |\phi_i^b\rangle - \sum_{j=1}^{n_b} \lambda_{ij}^b |\phi_j^b\rangle - \sum_{k=1}^{n_c} \mu_{ik} |\phi_k^c\rangle = 0 \end{aligned}$$

или же

$$\left\{ \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right\} |\phi_i^b\rangle = \sum_{j=1}^{n_b} \lambda_{ij}^b |\phi_j^b\rangle + \sum_{k=1}^{n_c} \mu_{ik} |\phi_k^c\rangle$$

стандартной техникой избавляемся от недиагональных  $\lambda^b$

$$\left\{ \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right\} |\phi_i^b\rangle = \lambda_{ii}^b |\phi_i^b\rangle + \sum_{k=1}^{n_c} \mu_{ik} |\phi_k^c\rangle$$

домножив слева на  $\langle \phi_j^c |$  получим выражения для множителей отвечающих за ортогональность к остову

$$\mu_{ij} = \langle \phi_j^c | \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) | \phi_i^b \rangle$$

что приводит к следующему уравнению на орбитали связи

$$\left\{ \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right\} |\phi_i^b\rangle = \lambda_{ii}^b |\phi_i^b\rangle + \hat{\rho}_c \left\{ \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right\} |\phi_i^b\rangle$$

переносим член с  $\hat{\rho}_c$  влево, а также вводя сопряженное ему слагаемое (оно равно нулю), заменяя  $\lambda_{ii}^b$  на  $\lambda_i^b$  получим уравнение

$$\left\{ \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) - \left[ \hat{\rho}_c \left( \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right) + \left( \hat{F}_c + \hat{U}(\rho_b) \right) \hat{\rho}_c \right] \right\} |\phi_i^b\rangle = \lambda_i^b |\phi_i^b\rangle$$

в точности совпадающее с (22)

### 3.3 отсутствие *ghost*-состояний

Рассмотрим оператор  $\hat{F}_b$  в (22) как фиксированный, и покажем, что  $\lambda_k^b$  соответствуют первым  $n_b$  низшим собственным числам  $\hat{F}_b$ . Для этого необходимо сначала заметить, что все виртуальные орбитали молекулы являются собственными функциями  $\hat{F}_b$ . Это действительно так, поскольку для незанятых орбиталей выполняется  $\hat{\rho}_c \psi_k = 0$  при  $k > n$  и оператор связи действует на такие орбитали как оператор Фока всей молекулы. Из этого в частности следует, что всё пространство векторов состояний разбивается на три подпространства  $\mathcal{M}^\perp$ ,  $\mathcal{B}$  и  $\mathcal{C}$  переходящие в себя под действием  $\hat{F}_b$

Учитывая тот факт, что все орбитали связи являются неканоническими орбиталями молекулы и выражение для собственных чисел  $\hat{F}_b$  через матричные элементы оператора Фока всей молекулы (23) получим оценку

$$\lambda_k^b < \epsilon_i \quad k = 1, \dots, n_b \quad i > n$$



это значит что все собственные числа отвечающие собственным векторам  $\hat{F}_b$  и  $\mathcal{M}^\perp$  больше всех уровней из  $\mathcal{B}$ , или условно

$$\hat{F}_b(\mathcal{B}) < \hat{F}_b(\mathcal{M}^\perp)$$

Рассмотрим теперь вектор состояния  $\phi \in \mathcal{C}$ . Для этого вектора верно соотношение

$$\langle \phi | \hat{F}_b | \phi \rangle = -\langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle$$

которое означает, что у всех собственных векторов  $\hat{F}_b$  из  $\mathcal{C}$  собственные числа больше нуля. таким образом

$$\hat{F}_b(\mathcal{B}) < 0 < \hat{F}_b(\mathcal{C})$$

### 3.4 сравнение эффективного потенциала ион-радикала с традиционным псевдопотенциалом атомного остова

Уравнение (22) может быть рассмотрено как уравнение с псевдо-потенциалом, где орбитали связи рассматриваются как "валентные", а орбитали ион-радикалов как "остовные". Тем не менее псевдо-потенциал в (22) отличается от традиционного псевдо-потенциала исключая атомные остовные состояния. Основное отличие заключается в следующем: традиционно разделение на остовные и валентные состояния происходит на уровне канонических орбиталей. Затем канонические валентные орбитали преобразуются в неканонические орбитали, тогда как остовные состояния остаются неизменными. В предлагаемом подходе, сначала осуществляется переход к неканоническим орбиталям, и только затем орбитали делятся на "остовные" и "валентные". Поэтому не только орбитали связи имеют примесь традиционного остова, но и "остов" в настоящем подходе имеет примесь традиционных валентных орбиталей. Более того, молекулярная орбиталь соответствующая высокому уровню, может дать намного меньший вклад в связь чем в орбитали ион-радикалов.

В традиционной теории псевдо-потенциала в качестве приближения используется немодифицированное межэлектронное взаимодействие, и из всего разнообразия псевдо-потенциалов выбираются те, для которых данное приближение работает лучше всего. Наибольшее распространение получил так называемый "сохраняющий норму" псевдо-потенциал [4]. В настоящем подходе появляется модифицированное межэлектронное взаимодействие.

## 4 Потенциал внедрения

Полученные в разделе 2 результаты являются точными в рамках метода Хартри-Фока. Важность этих результатов заключается в используемой энергетической декомпозиции, которая позволяет выделить полезную информацию о различных внутримолекулярных взаимодействиях. Однако, предложенная схема локализации также позволяет разработать приближённый метод вычисления орбиталей связи и адиабатического потенциала. Для этого может быть использовано уравнение связи (22). При данной матрице плотности  $\rho_c$  известны оба потенциала  $\hat{V}_{eff}$  и  $\hat{U}_{eff}$ , и с помощью самосогласованного решения уравнения (22) можно найти  $\rho_b$ . При известных  $\rho_c$  и  $\rho_b$  мы можем сосчитать все компоненты энергии (18). Если исходная

матрица плотности  $\rho_c$  точная – мы получим точные результаты. Однако, для  $\rho_c$  можно использовать различные приближения и получать при этом приближённые матрицу плотности связи  $\tilde{\rho}_b$  и энергию молекулы  $\tilde{E}$ .

#### 4.1 основное приближение для $\rho_c$

Как уже было отмечено ранее в 2.3, ион-радикалы представляют собой довольно жёсткие образования. Исходя из этих соображений, в качестве основной аппроксимации для  $\rho_c$  мы будем использовать

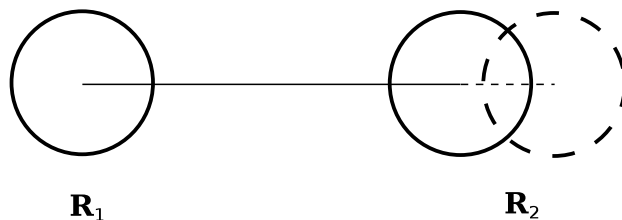
$$\tilde{\rho}_c = \rho_{\mathcal{R}_1} \oplus \rho_{\mathcal{R}_2} \quad (24)$$

ортогональную сумму матриц плотности ион-радикалов  $\mathcal{R}_1$  и  $\mathcal{R}_2$  взятых из некоторого ссылочного расчёта вообще говоря другой молекулы.

#### 4.2 базисные эффекты

Обычно расчёты молекул проводятся в том или ином базисе атомных орбиталей (АО), где каждая базисная функция приписана некоторому атому и центрирована на его ядре. При использовании (24) возникает необходимость пересчёта ссылочных матриц плотности ион-радикалов из ссылочного представления в базис рассчитываемой молекулы, а поскольку ни один из рассматриваемых базисов не является полным, такая процедура не является однозначной. Рассмотрим возможные пути трансформации плотности на следующем примере, когда ссылочная и рассчитываемая молекулы отличаются только геометрией, при этом внутреннее распределение ион-радикалов и их взаимная ориентация остаются фиксированными, и изменению подлежит только длина связи. Для определённости будем говорить о трансформации  $\rho_{\mathcal{R}_1}$ .

Поскольку матрица плотности строится (7) по орбиталям, задача трансформации сводится к преобразованию орбиталей ион-радикалов. Произведём наложение в пространстве рассчитываемой молекулы на ссылочную так, чтобы  $\mathcal{R}_1$  оказался их общей подсистемой.



на рисунке схематично изображено такое построение. Видно, что в каждом базисе происходит деление функций на две группы – центрированных на атоме из состава первого ион-радикала, и центрированных на атоме из состава второго ион радикала. Кроме того, базисные функции относящиеся к радикалу  $\mathcal{R}_1$  образуют общее подмножество двух рассматриваемых базисов. Обозначим через  $\chi_i$  и  $\xi_j$  базисные функции из состава первого и второго ион-радикала соответственно. Тогда

$$AO_1 = \{\chi_i, \xi_j\} \quad AO_2 = \{\chi_i, \tilde{\xi}_j\}$$

где  $\text{AO}_1$  – базис ссылочной геометрии, а  $\text{AO}_2$  – базис рассматриваемой геометрии. Рассмотрим преобразование одной из орбиталей ион-радикала  $\phi$ , и обозначим её представление в базисе  $\text{AO}_2$  через  $\tilde{\phi}$ .

$$\begin{aligned}\phi &= \sum_i C_i^{(1)} \chi_i + \sum_j C_j^{(2)} \xi_j \\ \tilde{\phi} &= \sum_i D_i^{(1)} \chi_i + \sum_j D_j^{(2)} \tilde{\xi}_j\end{aligned}$$

Коэффициенты  $C$  мы знаем, коэффициенты  $D$  подлежат определению. В контексте рассматриваемой задачи можно предложить три возможные схемы трансформации

**обрезание** Так как орбитали ион-радикалов хорошо локализованы, можно просто откинуть коэффициенты при  $\xi_j$ .

$$D_i^{(1)} = C_i^{(1)} \quad D_j^{(2)} = 0$$

Это довольно грубая схема, но её основным достоинством является простота.

**проектирование** Более тонкая процедура состоит в том, чтобы учесть часть примеси базисных функций второго ион-радикала  $\xi_j$  через  $\chi_i$ . Действительно, каждая базисная функция второго ион-радикала может быть разложена

$$\xi_j = \sum_{ik} \chi_i \{S^x\}_{ik}^{-1} \langle \chi_k | \xi_j \rangle + \xi_j^\perp \quad S_{ik}^x = \langle \chi_i | \chi_k \rangle$$

на часть лежащую в пространстве базиса  $\mathcal{R}_1$  и ортогональную этому пространству часть  $\xi_j^\perp$ . По аналогии с предыдущим вариантом, мы пренебрежём  $\xi_j^\perp$ , что даст

$$D_i^{(1)} = C_i^{(1)} + \sum_{kj} \{S^x\}_{ik}^{-1} \langle \chi_k | \xi_j \rangle C_j^{(2)} \quad D_j^{(2)} = 0$$

Это уже не столь грубая схема, но для её осуществления необходимо учитывать перекрывание на стадии ссылочного расчёта.

**переразложение** Можно подчинить процесс трансформации какому-нибудь условию на экстремум. Например можно потребовать, чтобы  $\|\tilde{\phi} - \phi\|$  была минимальной. Это условие приводит к так называемым формулам переразложения, которые формально выглядят так, как если-бы происходило переразложение функции из одного полного базиса в другой, тоже полный, базис

$$\begin{aligned}\phi &= \sum_i C_i |ao_i^{(1)}\rangle \quad \tilde{\phi} = \sum_i D_i |ao_i^{(2)}\rangle \\ D_i &= \sum_{jk} \{S^{22}\}_{ij}^{-1} \langle ao_j^{(2)} | ao_k^{(1)} \rangle C_k\end{aligned}$$

Если мы не заинтересованы в сохранении каких-либо специфических свойств функций, то эта схема по построению даёт наилучший результат. К её недостатку следует отнести необходимость вычисления матрицы перекрывания между ссылочным и расчётным базисами, т.е. на этапе конечного расчёта.

После того, как функции ион радикалов будут трансформированы, для построения  $\rho_{\mathcal{R}_1}$  и  $\rho_{\mathcal{R}_2}$  мы должны воспользоваться формулой аналогичной (7), так как при рассмотренных выше преобразованиях теряется свойство ортонормированности.

### 4.3 экранированное межэлектронное взаимодействие

Как было отмечено в разделе 3.4, уравнение связи (22) содержит модифицированное межэлектронное взаимодействие

$$\hat{U}_{eff}(\rho) = \hat{U}(\rho) - [\hat{\rho}_c, \hat{U}(\rho)]_+$$

куда в качестве отрицательной добавки входит антикоммутатор операторов сылочной плотности и межэлектронного взаимодействия. Во внешний эффективный потенциал

$$\hat{V}_{eff}(\aleph) = \hat{V}(\aleph) + \hat{U}(\rho_c) - [\hat{\rho}_c, \hat{F}_c]_+$$

входит два дополнительных слагаемых, одно из которых  $\hat{U}(\rho_c)$  описывает электрон-электронное взаимодействие с остовом. Наличие-же членов с антикоммутаторами приводит к выталкиванию остовных уровней в положительный спектр, что описывается следующим соотношением (см. раздел 3.3).

$$\langle \phi | \hat{F}_b | \phi \rangle = -\langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle \quad \hat{\rho}_c | \phi \rangle = | \phi \rangle$$

Это влечёт за собой запрет орбиталям связи "скатываться" в остовные состояния, и таким образом реализуют принцип Паули по отношению к остову.

На практике, учёт добавки к межэлектронному взаимодействию может оказаться нетривиальной задачей, поскольку требует изменения блока двухэлектронных интегралов – одной из основных частей любой современной квантово-химической программы. В процессе самосогласования, подавляющее большинство времени проводится внутри данного блока. Поскольку размер двухэлектронной матрицы растёт как  $N^4$ , где  $N$  – размер базиса, массив двух-электронных интегралов приходится хранить на внешних накопителях, время доступа к которым существенно больше чем к основной памяти. Всё вышесказанное означает, что учёт межэлектронного взаимодействия является узким местом любой молекулярной программы. Зачастую структура хранения интегралов построена специальным образом, работа с матрицей продумана до мелочей, проведена ручная оптимизация а внесение изменений нежелательно.

Отбрасывание-же обоих антикоммутационных членов привело-бы к нарушению принципа Паули и появлению множества ghost-состояний. Поэтому в разделе 5.2 посвященному анализу тестовых расчётов, исследуется в частности поведение решений уравнения связи с

$$\hat{U}_{eff}(\rho) = \hat{U}(\rho) - \overbrace{[\hat{\rho}_c, \hat{U}(\rho)]_+}^{\text{выкидываем}}$$

выкинутым добавочным членом только в электрон-электронном взаимодействии. При видоизменённом  $\hat{F}_b$ , для функций остова будет выполняться следующее соотношение.

$$\langle \phi | \hat{F}_b \text{ без e-e поправки} | \phi \rangle = -\langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle + 2\langle \phi | \hat{U}(\rho_b) | \phi \rangle \quad \hat{\rho}_c | \phi \rangle = | \phi \rangle$$

Попытаемся теперь всё-же проанализировать возможные пути изменения некоторой программы для её адаптации к предложенному методу. Ниже приведена одна из возможных схем цикла самосогласования в методе Хартри-Фока.

```

1 C      САМОСОГЛАСОВАНИЕ.
2 C      C      - орбитали, DENS - матрица плотности (C*C^+)
3 C      S      - матрица перекрывания
4 C      KIN - оператор кинетической энергии (матричный элемент)
5 C      Z      - оператор внешнего поля      (матричный элемент)
6
7 loop:
8 c      строим матрицу плотности
9      CALL DENSITY(C,DENS)
10
11 c      вычисление оператора электрон-электронного взаимодействия
12      CALL COULOMB_EXCHANGE(DENS,U)
13
14 c      собственно оператор Фока
15      F = KIN + Z + U
16
17 c      решаем секулярную задачу F*C=L*S*C.
18 c      в случае сходимости происходит выход из цикла
19      CALL TREQLAB(S,F,C)
20      IF(|C-C~|.LT.EPS) RETURN
21
22 c      переход на следующую итерацию
23      GOTO loop

```

основное время здесь проводится на 12-ой строке, т.е. в подпрограмме вычисления  $\hat{U}(\rho)$ . Адаптация приведённого фрагмента кода к нашему методу состоит в модификации всего одной строки

```

15      F = KIN + Z + U*DCORE - S*DCORE*Z - Z*DCORE*S + U -
      &      S*DCORE*U - U*DCORE*S

```

где U\*CORE – матричные элементы оператора  $\hat{U}(\rho_c)$ , а D\*CORE – матрица плотности остова  $\rho_c$ . U\*CORE и D\*CORE постоянны, и, таким образом, увеличение трудоёмкости расчёта по сравнению с исходным вариантом будет определяться временем 12 умножений матриц  $N \times N$ . Это время пренебрежимо мало по сравнению с временем работы подпрограммы COULOMB\_EXCHANGE.

Отсюда вывод: при подходящей структуре исходной программы

1. вносимые изменения минимальны.
2. увеличение трудоёмкости расчёта пренебрежимо мало.
3. изменения не затрагивают двух-электронный блок.

## 5 Результаты расчётов и обсуждение

Для апробации предложенного метода были проведены три серии расчётов. В первой серии рассчитываются орбитали связи молекулы при фиксированных  $\rho_{R_1}$  и  $\rho_{R_2}$ ,

которые берутся из равновесного состояния этой же молекулы. Вторая серия посвящена расчётам, в которых происходит восстановление всего окружения одного из ион-радикалов, при этом ссылочная матрица плотности  $\rho_{\mathcal{R}_1}$  также берётся из расчётов для данной молекулы. Наконец в расчётах третьей серии рассматривается восстановление всего окружения ион-радикала со ссылочной матрицей плотности порождённой другой молекулой (так называемое внедрение). Во всех сериях, ссылочные матрицы плотности  $\rho_{\mathcal{R}}$  извлекаются из равновесной геометрии.

### 5.1 расчёты орбиталей связи

В этой серии были рассмотрены четыре молекулы с простой и одна молекула с двойной связью:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Для каждой молекулы, ссылочные плотности ион-радикалов брались из равновесного состояния рассматриваемой системы и переразлогались на текущий атомный базис. После решения уравнения связи (22) с учётом и без учёта экранирования меж-электронного взаимодействия (член  $[\hat{\rho}_c, \hat{U}(\rho)]_+$ ) рассматриваются погрешности в орбиталях связи и полной энергии. Результаты приведены в таблицах 2, 3, 4 и 5 где представлены указанные величины как функции разности длины связи в текущем и ссылочном состоянии.

В случае учёта экранирования, для геометрий совпадающей со ссылочной, как и ожидалось (см. таблицы 2 и 3) получаются точные результаты. В области длин связи удалённых от ссылочной не более чем на 0.5 атомные единицы, погрешность функций не превышает 1% для всех молекул с простой связью кроме  $\text{CH}_3\text{F}$ , для которой погрешность орбитали связи в рассматриваемой области меньше 2.5%. В этой же области погрешность орбиталей связи для  $\text{C}_2\text{H}_2$  не превышает 5%. Расчитанная энергия в большинстве случаев отличается от точной не более чем на несколько тысячных а.е. ( $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  э.в.).

В расчётах полученных без учёта экранирования, погрешность функций держится на постоянном уровне 2 – 3% для молекул с простой связью, и 3 – 6% для молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Кривая энергии практически полностью (точность лучше чем  $10^{-4}$  а.е.) повторяет аналогичную кривую построенную с учётом экранирования. Необходимо отметить, что при большом удалении от ссылочного состояния, как показывают расчёты, учёт экранирования приводит к ухудшению результатов.

Обобщая сделанные выводы, можно сказать, что проведённые расчёты с хорошей точностью воспроизводят орбитали связи и адиабатический потенциал молекулы.

### 5.2 расчёты орбиталей окружения

Особенность уравнения (22) заключается в том, что его можно использовать не только для нахождения орбиталей связи, но и в более общем случае, когда молекулярное подпространство  $\mathcal{M}$  делится на две части  $\mathcal{C}$  и  $\mathcal{B}$  (не обязательно связь). В частности можно рассмотреть деление на подпространство орбиталей ион-радикала  $\mathcal{R}_1$  и объединённое пространство связи и второго ион-радикала. При таком делении в качестве  $\rho_c$  выступает плотность первого ион-радикала.

В этом разделе приводятся результаты расчёта для трёх молекул  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  в которых находились орбитали связи и орбитали  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  соответственно

при фиксированной матрице плотности  $\text{CH}_3^+$ . В данной серии расчётов не исследовалась зависимость результатов от наличия экранирующих членов – вычисления велись с учётом всех слагаемых в (22). Однако, в приведённых ниже результатах (см. таблицы 5.2, 5.2 и 5.2) показана зависимость получаемых решений, от способа трансформации  $\rho_c$  из ссылочного в расчётный базис (см. раздел 4.2). В таблицах способ пересчёта  $\rho_c$  схематично обозначен одной из букв латинского алфавита **t**, **p** или **r**, что соответственно обозначает обрезание (truncate), проектирование (project) и переразложение (reexpand). Кроме погрешности в функциях и энергии приводятся основные параметры рассчитанных адиабатических потенциалов, такие как положение равновесия и значение энергии в этой точке, вторая и третья производные адиабатической кривой в точке минимума. Эти величины играют важную роль в колебательной задаче для ядер, и, таким образом, важны в приложениях.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что предложенный метод годится для описания не только орбиталей связи, но и полного окружения устойчивого объекта. Кроме того, в зависимости от используемой схемы трансформации ссылочной плотности можно ожидать ошибки в плотности  $\sim 20\text{-}30\%$ ,  $5\text{-}10\%$  и  $0\text{-}5$  (иногда  $10$ )% для обрезания, проектирования и переразложения соответственно (см. 4.2).

### 5.3 переносимость эффективного потенциала ион-радикала

В качестве ещё одной иллюстрации использования метода, приведём пример внедрения ион-радикальной плотности полученной из одной ссылочной молекулы в другую. Рассмотрим две молекулы  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  с общей ион-радикальной группой  $\text{CH}_3^+$ , и произведём расчёт этана с  $\mathcal{R}_1$ , т.е. одним из  $\text{CH}_3^+$ , отнесённом к остову. Здесь в качестве приближения, мы положим  $\rho_c$  равной  $\rho_{\text{CH}_3^+}$  полученной из равновесного состояния  $\text{CH}_4$ . В результате этого расчёта воспроизводятся (см. таблицу 9) как орбитали окружения (ошибка  $\sim 15\%$ ), так и адиабатическая кривая (ошибка  $\sim 1$  э.в.).

Этим примером мы заканчиваем описание тестовых расчётов

## 6 Заключение

В данной работе предложена процедура локализации позволяющая построить орбитали ион-радикалов и связи, а также провести декомпозицию энергии молекулы. На основании проведённого разбиения молекулярных орбиталей на группы и декомпозиции энергии получено точное уравнение описывающее связь. Тот факт, что построенные по предложенной схеме ион-радикалы слабо зависят от молекулярного окружения позволяет разработать приближённый метод нахождения как орбиталей связи, так и орбиталей окружения. При этом многоэлектронный расчёт сводится к задаче с меньшим числом частиц. Проведённые по описанной схеме расчёты ряда конкретных молекул свидетельствуют о хорошей точности предложенного метода.

## Список литературы

- [1] I.V. Abarenkov, I.M. Antonova "Chemical bond modelling with the energy driven orbital localization".
- [2] I.V. Abarenkov, K.V. Smelkov "The adiabatic potential analysis for some carbon containing molecules".
- [3] "Localization and delocalization in Quantum chemistry", ed. by O.Chalvet et al., D.Reidel Publishing Company, 1975
- [4] D.R.Hamman, M.Schlüter, C.Chiang, Phys.Rev.Lett., vol.43, N 5, 1494-1497, (1979)



Таблица 2:  $\|\tilde{\rho}_{scr} - \rho\|$ 

| L-L <sub>eq</sub> | CH <sub>3</sub> -H | CH <sub>3</sub> -Li | CH <sub>3</sub> -F | CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> |
|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -1.0              | 0.0219             | 0.0159              | 0.0325             | 0.0418                           | 0.1024                           |
| -0.7              | 0.0142             | 0.0115              | 0.0177             | 0.0270                           | 0.0735                           |
| -0.5              | 0.0089             | 0.0085              | 0.0121             | 0.0168                           | 0.0501                           |
| -0.4              | 0.0066             | 0.0069              | 0.0100             | 0.0121                           | 0.0385                           |
| -0.3              | 0.0045             | 0.0052              | 0.0080             | 0.0080                           | 0.0274                           |
| -0.2              | 0.0027             | 0.0035              | 0.0058             | 0.0045                           | 0.0172                           |
| -0.1              | 0.0013             | 0.0018              | 0.0032             | 0.0019                           | 0.0080                           |
| 0.0               | 0.0000             | 0.0000              | 0.0000             | 0.0000                           | 0.0000                           |
| 0.1               | 0.0011             | 0.0018              | 0.0039             | 0.0012                           | 0.0066                           |
| 0.2               | 0.0022             | 0.0036              | 0.0084             | 0.0020                           | 0.0118                           |
| 0.3               | 0.0033             | 0.0053              | 0.0133             | 0.0031                           | 0.0157                           |
| 0.4               | 0.0046             | 0.0071              | 0.0184             | 0.0046                           | 0.0183                           |
| 0.5               | 0.0059             | 0.0089              | 0.0237             | 0.0067                           | 0.0198                           |
| 1.0               | 0.0148             | 0.0177              | 0.0487             | 0.0210                           | 0.0196                           |
| 1.5               | 0.0254             | 0.0261              | 0.0713             | 0.0344                           | 0.0332                           |
| 2.0               | 0.0359             | 0.0337              | 0.0916             | 0.0446                           | 0.2666                           |
| 3.0               | 0.0528             | 0.0455              | 0.1274             | 0.0575                           | 0.2507                           |

Таблица 3:  $\tilde{E}_{scr} - E$ 

| L-L <sub>eq</sub> | CH <sub>3</sub> -H | CH <sub>3</sub> -Li | CH <sub>3</sub> -F | CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> |
|-------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -1.0              | 0.0140             | 0.0059              | 0.2175             | 0.0863                           | 0.0908                           |
| -0.7              | 0.0067             | 0.0029              | 0.0817             | 0.0361                           | 0.0418                           |
| -0.5              | 0.0033             | 0.0015              | 0.0363             | 0.0175                           | 0.0213                           |
| -0.4              | 0.0021             | 0.0010              | 0.0222             | 0.0112                           | 0.0141                           |
| -0.3              | 0.0012             | 0.0006              | 0.0123             | 0.0064                           | 0.0082                           |
| -0.2              | 0.0006             | 0.0003              | 0.0055             | 0.0027                           | 0.0036                           |
| -0.1              | 0.0003             | 0.0001              | 0.0015             | 0.0005                           | 0.0006                           |
| 0.0               | 0.0000             | 0.0000              | 0.0000             | 0.0000                           | 0.0000                           |
| 0.1               | -0.0001            | 0.0000              | 0.0006             | 0.0011                           | 0.0018                           |
| 0.2               | -0.0002            | 0.0001              | 0.0018             | 0.0027                           | 0.0044                           |
| 0.3               | -0.0002            | 0.0003              | 0.0024             | 0.0039                           | 0.0064                           |
| 0.4               | -0.0002            | 0.0005              | 0.0027             | 0.0043                           | 0.0071                           |
| 0.5               | -0.0002            | 0.0008              | 0.0026             | 0.0039                           | 0.0070                           |
| 1.0               | -0.0001            | 0.0022              | -0.0011            | -0.0029                          | 0.0038                           |
| 1.5               | 0.0005             | 0.0037              | -0.0009            | -0.0113                          | -0.0037                          |
| 2.0               | 0.0020             | 0.0052              | 0.0051             | -0.0104                          | -0.0069                          |
| 3.0               | 0.0051             | 0.0074              | 0.0083             | -0.0082                          | -0.0059                          |

Таблица 4:  $\|\tilde{\rho} - \rho\|$ 

| $L-L_{eq}$ | $\text{CH}_3\text{-H}$ | $\text{CH}_3\text{-Li}$ | $\text{CH}_3\text{-F}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ |
|------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| -1.0       | 0.0249                 | 0.0185                  | 0.0422                 | 0.0290                    | 0.0639                    |
| -0.7       | 0.0255                 | 0.0159                  | 0.0340                 | 0.0264                    | 0.0380                    |
| -0.5       | 0.0272                 | 0.0155                  | 0.0325                 | 0.0293                    | 0.0293                    |
| -0.4       | 0.0280                 | 0.0156                  | 0.0317                 | 0.0313                    | 0.0335                    |
| -0.3       | 0.0287                 | 0.0158                  | 0.0306                 | 0.0333                    | 0.0405                    |
| -0.2       | 0.0291                 | 0.0160                  | 0.0290                 | 0.0348                    | 0.0481                    |
| -0.1       | 0.0293                 | 0.0164                  | 0.0266                 | 0.0358                    | 0.0551                    |
| 0.0        | 0.0293                 | 0.0169                  | 0.0234                 | 0.0360                    | 0.0609                    |
| 0.1        | 0.0289                 | 0.0175                  | 0.0195                 | 0.0354                    | 0.0654                    |
| 0.2        | 0.0283                 | 0.0181                  | 0.0155                 | 0.0340                    | 0.0684                    |
| 0.3        | 0.0276                 | 0.0188                  | 0.0122                 | 0.0319                    | 0.0700                    |
| 0.4        | 0.0267                 | 0.0197                  | 0.0114                 | 0.0291                    | 0.0703                    |
| 0.5        | 0.0258                 | 0.0205                  | 0.0137                 | 0.0259                    | 0.0697                    |
| 1.0        | 0.0230                 | 0.0257                  | 0.0393                 | 0.0095                    | 0.0579                    |
| 1.5        | 0.0267                 | 0.0319                  | 0.0645                 | 0.0146                    | 0.0457                    |
| 2.0        | 0.0348                 | 0.0381                  | 0.0865                 | 0.0267                    | 0.1868                    |
| 3.0        | 0.0509                 | 0.0485                  | 0.1242                 | 0.0432                    | 0.1824                    |

Таблица 5:  $\tilde{E} - E$ 

| $L-L_{eq}$ | $\text{CH}_3\text{-H}$ | $\text{CH}_3\text{-Li}$ | $\text{CH}_3\text{-F}$ | $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ | $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ |
|------------|------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------|---------------------------|
| -1.0       | 0.0141                 | 0.0059                  | 0.2176                 | 0.0864                    | 0.0913                    |
| -0.7       | 0.0068                 | 0.0029                  | 0.0817                 | 0.0362                    | 0.0423                    |
| -0.5       | 0.0033                 | 0.0016                  | 0.0363                 | 0.0175                    | 0.0218                    |
| -0.4       | 0.0022                 | 0.0010                  | 0.0222                 | 0.0113                    | 0.0146                    |
| -0.3       | 0.0013                 | 0.0006                  | 0.0123                 | 0.0065                    | 0.0087                    |
| -0.2       | 0.0007                 | 0.0003                  | 0.0056                 | 0.0028                    | 0.0041                    |
| -0.1       | 0.0003                 | 0.0001                  | 0.0015                 | 0.0006                    | 0.0011                    |
| 0.0        | 0.0001                 | 0.0000                  | 0.0000                 | 0.0001                    | 0.0004                    |
| 0.1        | -0.0001                | 0.0000                  | 0.0006                 | 0.0012                    | 0.0022                    |
| 0.2        | -0.0002                | 0.0001                  | 0.0018                 | 0.0028                    | 0.0048                    |
| 0.3        | -0.0002                | 0.0003                  | 0.0024                 | 0.0040                    | 0.0068                    |
| 0.4        | -0.0002                | 0.0005                  | 0.0027                 | 0.0043                    | 0.0075                    |
| 0.5        | -0.0002                | 0.0008                  | 0.0026                 | 0.0040                    | 0.0073                    |
| 1.0        | -0.0001                | 0.0022                  | -0.0011                | -0.0028                   | 0.0040                    |
| 1.5        | 0.0005                 | 0.0037                  | -0.0009                | -0.0113                   | -0.0035                   |
| 2.0        | 0.0020                 | 0.0052                  | 0.0051                 | -0.0104                   | -0.0064                   |
| 3.0        | 0.0051                 | 0.0074                  | 0.0083                 | -0.0082                   | -0.0056                   |

Таблица 6: Молекула  $\text{CH}_3\text{-Li}$  в которой рассчитываются орбитали связи и  $\text{Li}^+$ . Представлены энергия и погрешность орбиталей как функции длины  $\text{C-Li}$  связи, а также различные характеристики адиабатического поенциала.

| $R(\text{C-Li})$ | $E_{exact}$ | $E_{approx} - E_{exact}$ |        |        | $\ \hat{\rho}_b(approx) - \hat{\rho}_b(exact)\ $ |        |        |
|------------------|-------------|--------------------------|--------|--------|--|--------|--------|
|                  |             | t                        | p      | r      | t  | p      | r      |
| 2.5000           | -7.7896     | 0.0447                   | 0.0113 | 0.0092 | 0.2089   | 0.0515 | 0.0589 |
| 3.0000           | -7.9071     | 0.0388                   | 0.0053 | 0.0024 | 0.2101   | 0.0322 | 0.0356 |
| 3.5000           | -7.9428     | 0.0347                   | 0.0035 | 0.0002 | 0.2045   | 0.0192 | 0.0142 |
| 3.6000           | -7.9451     | 0.0339                   | 0.0033 | 0.0001 | 0.2031   | 0.0169 | 0.0095 |
| 3.7000           | -7.9463     | 0.0333                   | 0.0032 | 0.0000 | 0.2016   | 0.0149 | 0.0047 |
| 3.8000           | -7.9468     | 0.0326                   | 0.0032 | 0.0000 | 0.2001   | 0.0138 | 0.0000 |
| 3.9000           | -7.9465     | 0.0320                   | 0.0032 | 0.0000 | 0.1987   | 0.0138 | 0.0047 |
| 4.0000           | -7.9456     | 0.0314                   | 0.0032 | 0.0000 | 0.1972   | 0.0147 | 0.0092 |
| 4.1000           | -7.9443     | 0.0309                   | 0.0032 | 0.0002 | 0.1957   | 0.0162 | 0.0136 |
| 4.2000           | -7.9425     | 0.0304                   | 0.0033 | 0.0003 | 0.1941   | 0.0179 | 0.0176 |
| 4.3000           | -7.9404     | 0.0299                   | 0.0034 | 0.0005 | 0.1926   | 0.0197 | 0.0215 |
| 4.5000           | -7.9355     | 0.0290                   | 0.0035 | 0.0009 | 0.1896   | 0.0237 | 0.0282 |
| 5.0000           | -7.9206     | 0.0272                   | 0.0041 | 0.0023 | 0.1824   | 0.0340 | 0.0406 |
| 5.5000           | -7.9046     | 0.0259                   | 0.0046 | 0.0037 | 0.1758   | 0.0439 | 0.0491 |
| 6.0000           | -7.8891     | 0.0251                   | 0.0051 | 0.0049 | 0.1700   | 0.0527 | 0.0557 |
| 6.5000           | -7.8747     | 0.0246                   | 0.0056 | 0.0058 | 0.1650   | 0.0601 | 0.0617 |

|       | $R_0$ | $E_0$  | $E''_0$ | $E'''_0$ |
|-------|-------|--------|---------|----------|
| exact | 3.808 | -7.947 | 0.071   | -0.130   |
| t     | 3.901 | -7.915 | 0.062   | -0.100   |
| p     | 3.811 | -7.944 | 0.073   | -0.140   |
| r     | 3.808 | -7.947 | 0.075   | -0.120   |

Таблица 7: Молекула  $\text{CH}_3\text{-F}$  в которой рассчитываются орбитали связи и  $\text{F}^+$ . Представлены энергия и погрешность орбиталей как функции длины  $\text{C-F}$  связи, а также различные характеристики адиабатического поенциала.

| $R(\text{C-F})$ | $E_{exact}$ | $E_{approx} - E_{exact}$ |        |        | $\ \hat{\rho}(approx) - \hat{\rho}(exact)\ $ |        |        |
|-----------------|-------------|--------------------------|--------|--------|--|--------|--------|
|                 |             | t                        | p      | r      | t  | p      | r      |
| 2.0000          | -99.8236    | 0.0247                   | 0.0238 | 0.0138 | 0.1958                                       | 0.1194 | 0.0832 |
| 2.1000          | -99.8811    | 0.0191                   | 0.0187 | 0.0093 | 0.1767                                       | 0.1031 | 0.0708 |
| 2.2000          | -99.9202    | 0.0146                   | 0.0146 | 0.0056 | 0.1591                                       | 0.0886 | 0.0590 |
| 2.3000          | -99.9455    | 0.0110                   | 0.0113 | 0.0030 | 0.1428                                       | 0.0756 | 0.0464 |
| 2.4000          | -99.9606    | 0.0083                   | 0.0088 | 0.0012 | 0.1291                                       | 0.0638 | 0.0324 |
| 2.5000          | -99.9680    | 0.0062                   | 0.0068 | 0.0003 | 0.1289                                       | 0.0544 | 0.0167 |
| 2.6000          | -99.9697    | 0.0047                   | 0.0053 | 0.0000 | 0.1301                                       | 0.0519 | 0.0000 |
| 2.7000          | -99.9672    | 0.0037                   | 0.0043 | 0.0002 | 0.1318                                       | 0.0529 | 0.0168 |
| 2.8000          | -99.9617    | 0.0031                   | 0.0037 | 0.0008 | 0.1337                                       | 0.0549 | 0.0324 |
| 2.9000          | -99.9540    | 0.0029                   | 0.0034 | 0.0015 | 0.1356                                       | 0.0575 | 0.0465 |
| 3.0000          | -99.9448    | 0.0030                   | 0.0033 | 0.0023 | 0.1374                                       | 0.0608 | 0.0589 |
| 3.3000          | -99.9123    | 0.0045                   | 0.0042 | 0.0044 | 0.1421                                       | 0.0753 | 0.0877 |
| 3.5000          | -99.8895    | 0.0061                   | 0.0054 | 0.0057 | 0.1453                                       | 0.0847 | 0.1009 |
| 3.7000          | -99.8673    | 0.0081                   | 0.0070 | 0.0075 | 0.1489                                       | 0.0931 | 0.1106 |

|       | $R_0$ | $E_0$   | $E_0''$ | $E_0'''$ |
|-------|-------|---------|---------|----------|
| exact | 2.587 | -99.970 | 0.434   | -1.140   |
| t     | 2.614 | -99.965 | 0.451   | -1.220   |
| p     | 2.615 | -99.964 | 0.445   | -1.200   |
| r     | 2.588 | -99.970 | 0.480   | -1.270   |

Таблица 8: Молекула  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  в которой рассчитываются орбитали связи и  $\text{CH}_3^+$ . Представлены энергия и погрешность орбиталей как функции длины C—C связи, а также различные характеристики адиабатического поенциала.

| $R(\text{C—C})$ | $E_{exact}$ | $E_{approx} - E_{exact}$ |        |        | $\ \hat{\rho}(approx) - \hat{\rho}(exact)\ $ |        |        |
|-----------------|-------------|--------------------------|--------|--------|--|--------|--------|
|                 |             | t                        | p      | r      | t  | p      | r      |
| 2.0000          | -49.5538    | 0.0491                   | 0.0427 | 0.0367 | 0.3233                                       | 0.1504 | 0.1717 |
| 2.1000          | -49.6490    | 0.0409                   | 0.0354 | 0.0277 | 0.3040                                       | 0.1334 | 0.1497 |
| 2.3000          | -49.7737    | 0.0286                   | 0.0249 | 0.0139 | 0.2855                                       | 0.1058 | 0.1093 |
| 2.5000          | -49.8397    | 0.0204                   | 0.0182 | 0.0053 | 0.2800                                       | 0.0851 | 0.0713 |
| 2.6000          | -49.8582    | 0.0173                   | 0.0158 | 0.0027 | 0.2784                                       | 0.0768 | 0.0527 |
| 2.7000          | -49.8697    | 0.0147                   | 0.0138 | 0.0011 | 0.2770                                       | 0.0697 | 0.0345 |
| 2.8000          | -49.8759    | 0.0126                   | 0.0122 | 0.0003 | 0.2756                                       | 0.0636 | 0.0168 |
| 2.9000          | -49.8778    | 0.0109                   | 0.0109 | 0.0000 | 0.2742                                       | 0.0585 | 0.0000 |
| 3.0000          | -49.8765    | 0.0095                   | 0.0098 | 0.0002 | 0.2726                                       | 0.0542 | 0.0155 |
| 3.1000          | -49.8727    | 0.0084                   | 0.0089 | 0.0008 | 0.2709                                       | 0.0505 | 0.0292 |
| 3.2000          | -49.8670    | 0.0075                   | 0.0081 | 0.0016 | 0.2691                                       | 0.0476 | 0.0413 |
| 3.3000          | -49.8600    | 0.0068                   | 0.0075 | 0.0026 | 0.2671                                       | 0.0452 | 0.0520 |
| 3.4000          | -49.8519    | 0.0063                   | 0.0070 | 0.0037 | 0.2651                                       | 0.0434 | 0.0617 |
| 3.5000          | -49.8432    | 0.0059                   | 0.0066 | 0.0048 | 0.2629                                       | 0.0422 | 0.0705 |
| 4.0000          | -49.7954    | 0.0054                   | 0.0056 | 0.0071 | 0.2513                                       | 0.0437 | 0.1037 |

|       | $R_0$ | $E_0$   | $E_0''$ | $E_0'''$ |
|-------|-------|---------|---------|----------|
| exact | 2.906 | -49.878 | 0.320   | -0.760   |
| t     | 2.952 | -49.867 | 0.314   | -0.800   |
| p     | 2.942 | -49.867 | 0.312   | -0.800   |
| r     | 2.905 | -49.878 | 0.366   | -0.880   |

Таблица 9: Внедрение  $\text{CH}_3^+$  из  $\text{CH}_4$  в молекулу  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ .

| $L-L_{eq}$ | $\ \tilde{\rho} - \rho\ $ | $E$      | $\Delta E$ |
|------------|---------------------------|----------|------------|
| -0.5       | 0.1772                    | -49.7602 | -0.0396    |
| -0.4       | 0.1601                    | -49.8261 | -0.0492    |
| -0.3       | 0.1529                    | -49.8445 | -0.0525    |
| -0.2       | 0.1456                    | -49.8560 | -0.0552    |
| -0.1       | 0.1380                    | -49.8620 | -0.0572    |
| 0.0        | 0.1300                    | -49.8637 | -0.0587    |
| 0.1        | 0.1218                    | -49.8621 | -0.0598    |
| 0.2        | 0.1134                    | -49.8581 | -0.0606    |
| 0.3        | 0.1051                    | -49.8521 | -0.0611    |
| 0.4        | 0.0974                    | -49.8447 | -0.0614    |
| 0.5        | 0.0921                    | -49.8363 | -0.0616    |