

Метод улучшения сходимости одноцентрового разложения молекулярной орбитали

А.С. Каспржицкий, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: Исследование взаимодействия электромагнитного излучения с молекулярными системами дает большую часть информации об их структуре и свойствах. Интерпретация экспериментальных данных напрямую определяется знанием структуры энергетических уровней и ее изменением при переходе данных систем в возбужденное состояние. Ключевой задачей методов расчета молекулярных орбиталей возбужденных состояний является точное описание возникающих вакансий молекулярного остова, приводящих к радиальной релаксации электронной плотности. В работе предложен метод точного описания электронной плотности молекулярной системы вблизи ее ядер, обеспечивающий решения задачи медленной сходимости молекулярных орбиталей в одноцентровом представлении. Реализация вычислительной процедуры рассмотрена на примере двухатомной молекулы фтороводорода. Проведена оценка энергетических характеристик основного и ионизированных состояний молекулы.

Ключевые слова: одноцентровый метод, молекулярная орбиталь, возбужденное состояние, ионизированное состояние, глубокая оболочка.

Теоретическое исследование процессов поглощения, фотоионизации, упругого и неупругого рассеяния рентгеновского фотона молекулярной системой является сложной задачей, требующей точного описания возбужденных состояний с возникающими вакансиями в глубоких и субвалентных электронных оболочках [1-4]. Существующие методы расчета волновых функций можно классифицировать по форме их представления как многоцентровые (МЦ) [5] и одноцентровые (ОЦ) [6].

В МЦ представлении молекулярные орбитали (МО) в разных областях пространства описываются относительно центров, связанных с ядрами молекулярной системы. В таком подходе основное ограничение связано с выбором базисного набора волновых функций и влияет на точность и объём вычислений [7,8]. При проведении расчетов наибольшее распространение получили построения базисных функций в виде суперпозиции слейтеровских [9] или гауссовых [10] орбиталей. Наиболее известная реализация МЦ подхода является метод линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) [11, 12] уравнения, которого были впервые записаны Рутаном [5]. Задача минимизации функционала энергии, в данном случае, сводится к нахождению коэффициентов разложения МО по базисным атомным орбиталам. Достаточно полный обзор работ по использованию МО ЛКАО, представленный в [13], показывает, что основной недостаток метода – принципиальные трудности в получении возбужденных

состояний молекулярных систем, обусловленных проблемой выбора оптимального базисного набора.

Иной подход заключается в распространении методов расчета волновых функций атомных электронов на молекулярные системы, получивших свое развитие в ОЦ методе расчета МО [6, 14,15]. ОЦ подход основан на представлении МО в виде разложения по базису функций, центрированных относительно одной точки пространства. Применение ОЦ метода имеет ряд преимуществ, особенно при изучении процессов электрон-фотонного взаимодействия в многоэлектронных системах [15-17]. С вычислительной точки зрения, простота использования ОЦ по сравнению с МЦ обусловлена развитой теорией и методами атомных расчетов. Переход к молекулярным системам определяется введением суммирования по орбитальным моментам, поскольку формально одноэлектронная атомная волновая функция есть составляющая ОЦ разложения МО. Данный подход позволяет избежать проблем, связанных с избыточностью базиса, или по крайней мере контролировать их в отличие от МЦ подхода. Кроме того, отсутствие многоцентровых интегралов позволяет существенно упростить процедуру проведения расчетов.

Исторически первый способ реализации ОЦ метода заключался в представлении парциальных гармоник ОЦ разложения в виде линейной комбинации орбиталей слейтеровского типа и непосредственной минимизации выражений для полной энергии [6,11]. В ином подходе, подробно описанном в работах [16,18], предложен другой вариант ОЦ метода, который сводится к решению секулярного уравнения. При этом, в качестве базисных функций используются как функции дискретного, так и функции непрерывного спектра, которые являются решением уравнений Хартри-Фока. Данная реализация ОЦ подхода несвободна от проблем подбора оптимальных базисных наборов, а также от медленной сходимости рядов ОЦ разложения МО и сильного влияния на энергию состояния парциальных гармоник ОЦ разложения МО с большими значениями орбитального момента при низком вкладе этих гармоник в норму функции. Последние два недостатка также можно отнести к ОЦ методу в целом.

Применение вариационной принципа для получения волновых функций электронов в случае атома приводит к широко известной системе интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока. В молекулярных системах ОЦ представление позволяет получить систему интегро-дифференциальных уравнений, связывающих разные парциальные гармоники МО. Такой подход является наиболее точным благодаря

ликвидации проблемы подбора базисных наборов для описания МО. В работах [17,19] данный метод был реализован при расчете волновой функции возбужденного фотоэлектрона дискретного и непрерывного спектров на основе системы связанных интегро-дифференциальных уравнений. Вместе с тем, существенное влияние на точность расчищаемых значений оказывает медленная сходимость МО в ОЦ представлении. Согласно оценки, выполненной в [19], для описания одноэлектронных энергий МО молекул с лигандами второго периода таблицы Менделеева с точностью ~3% в ОЦ разложении МО необходим учет парциальных гармоник с орбитальными моментами $l \geq 50$. Рост числа слагаемых ОЦ разложения вызывает увеличение системы дифференциальных уравнений, обуславливающее расширение требуемых вычислительных мощностей с незначительным вкладом, получаемых высших гармоник разложения в наблюдаемые величины, но важным для энергетических характеристик систем. В работах [17,20,21] проблема медленной сходимости ОЦ разложения МО решена «эффективным» учетом влияния парциальных гармоник с большими значениями орбитального момента, путем увеличения коэффициента участия последней из учитываемых парциальной гармоник в ограниченном ОЦ разложении при расчете МО фотоэлектрона. Вместе с тем, такой «действенный» прием при расчете отдельных спектроскопических величин, включая сечение фотопоглощения, не позволяет правильно описать межэлектронное кулоновское взаимодействие.

В работе предложен метод точного описания электронной плотности молекулярной системы вблизи ее ядер. Численная процедура основана на решении системы связанных интегро-дифференциальных уравнений для всех МО, входящих в электронную конфигурацию состояния.

Интегро-дифференциальные уравнения, лежащие в основе итерационной схемы получения радиальных частей МО, являются обобщением уравнений Хартри-Фока впервые записанных для атома [22]. Уравнения получены на основе минимизации функционала энергии в приближении Борна-Оппенгеймера [23] для волновой функции N -электронной молекулярной системы $\Psi = (N!)^{-1/2} \det \|\phi_{ny}\|$, представляемой в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных МО ϕ_{ny} . После процедуры варьирования мы получаем набор систем связанных

интегро-дифференциальных уравнений Хартри-Фока, каждая из которых соответствует определенной МО $n\gamma$ электронной конфигурации молекулы. При этом, сама одноэлектронная МО $\Phi_{n\gamma}$, в нерелятивистском ОЦ представлении имеют вид [6]:

$$\Phi_{n\gamma\mu}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} \sum_l P_l^{n\gamma}(r) Y_l^\mu(\vartheta, \varphi), \quad (1)$$

где $P_l^{n\gamma}(r)$ – радиальная и $Y_l^\mu(\vartheta, \varphi)$ – угловая части парциальной гармоники l – симметрии МО с фиксированным (для линейной молекулы) значением μ – проекции момента импульса на ось квантования OZ (ось молекулы), n – главное квантовое число, γ – симметрия МО и r, ϑ, φ – сферические координаты.

С учетом (1) система связанных интегро-дифференциальных уравнений для МО $n\gamma$ имеет вид:

$$\frac{d^2 P_l^{n\gamma}(r)}{dr^2} = \sum_{l'} \Omega_{l,l'}^{n\gamma}(r) P_{l'}^{n\gamma}(r) + 2X_l^{n\gamma}(r), \quad (2)$$

где $\Omega_{l,l'}^{n\gamma}(r)$ – локальный потенциал, описывающий взаимодействие электронов МО $n\gamma$ с ядрами молекулярной системы и прямое кулоновское взаимодействие с электронами других МО, $X_l^{n\gamma}(r)$ – нелокальный потенциал, описывающий обменное кулоновское взаимодействие электронов МО $n\gamma$ с электронами других МО.

Для точного описания электронной плотности вблизи ядер молекулярной системы и решения задачи медленной сходимости функционального ряда (1) МО $n\gamma$ при решении системы связанных дифференциальных уравнений (2), представлена в виде:

$$\Phi_{n\gamma\mu}(r, \vartheta, \varphi) = A_{n\gamma\mu} \left[\frac{1}{r} \sum_{l=l_{\min}}^{l_0} P_l^{n\gamma}(r) Y_l^\mu(\vartheta, \varphi) + \sum_{n'\gamma L} \Lambda_\mu^{n'\gamma L} \psi_{\mu l_0}^{n'\gamma L}(r) \right], \quad (3)$$

где $A_{n\gamma\mu}$ – нормировочный коэффициент, $\Lambda_{\mu\alpha}^{n\gamma L}$ – коэффициент участия волновой функции $\psi_{\mu l_0}^{n\gamma L}(r)$ – с главным квантовым числом n и симметрией γL – ого лиганда молекулярной системы, имеющая вид:

$$\psi_{\mu l_0}^{n\gamma L}(r) = \frac{1}{r} \sum_{l > l_0} P_l^{n\gamma L}(r) Y_l^{\mu}(\vartheta, \varphi), \quad (4)$$

Функции $\psi_{\mu l_0}^{n\gamma L}(r)$ представляют собой разложенные в ряд по сферическим гармоникам волновых функции электронных оболочек атомов, входящих в молекулярную систему в качестве лигандов (атомов не находящихся в начале координат).

В данном случае, парциальные гармоники МО в (3) со значениями орбитального момента $l \leq l_0$ получены решением системы уравнений (2). Члены разложения (3) с орбитальными моментами $l > l_0$ получены на основе линейной комбинации $\psi_{\mu l_0}^{n\gamma L}(r)$ с коэффициентами участия $\Lambda_{\mu\alpha}^{n\gamma L}$. Такое представление МО обусловлено тем, что форма парциальных сферические гармоники с большими значениями орбитального момента с точностью до коэффициента определяется потенциалом лиганда молекулярной системы.

Выбор значения l_0 в (3) осуществляется в результате численного эксперимента и зависит от характера молекулярной системы и количества парциальных гармоник, участвующих в образовании химической связи соединения.

Для определения коэффициентов участия $\Lambda_{\mu\alpha}^{n\gamma L}$ в (3) осуществляется сшивка парциальных гармоник, используя равенство:

$$P_{l_0}^{n\gamma}(r) = \sum_{n'\gamma'L} \Lambda_{\mu\alpha}^{n'\gamma'L} P_{l_0}^{n'\gamma'L}(r), \quad (5)$$

То есть, радиальная часть l_0 –ой парциальной гармоники $n\gamma$ –молекулярной орбитали представляется в виде суперпозиции радиальных парциальных гармоник функций лигандов с весовыми коэффициентами $\Lambda_{\mu\alpha}^{n\gamma L}$.

Выражение (5) позволяют составить систему алгебраических уравнений для определения коэффициентов участия $\Lambda_{\mu\alpha}^{NYL}$ функций лигандов с симметрией γ в виде:

$$\sum_{\mu'\gamma L} \langle P_{t_0}^{\mu'\gamma L} | P_{t_0}^{\mu\gamma L} \rangle \Lambda_{\mu\alpha}^{\mu'\gamma L} = \langle P_{t_0}^{\mu'\gamma L} | P_{t_0}^{\mu\gamma} \rangle, \quad (6)$$

Определенная, таким образом, МО нормируются на единицу.

В качестве объекта для проведения апробации численной процедуры выбрана молекула фтороводорода (HF). При расчетах выбрана система отсчета, связанная с атомом F. Для систематизации одноэлектронных состояний использованы квантовые числа, характерные для молекул точечной группы симметрии $C_{\infty v}$. Расчеты МО молекулы HF выполнены для равновесного расстояния между ядрами атомов водорода и фтора $R_0 = 1.733$ а.е. [24]. Сравнительные расчеты энергетических характеристик (одноэлектронные энергии МО и полная энергия) основного состояния $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ молекулы HF, представленные в Таблице №1.

Таблица № 1

Абсолютные значения
одноэлектронные энергии МО и полная энергия молекулы HF (в атомных единицах)

Тип	1σ	2σ	3σ	1π	Полная энергия
a	26.2923	1.5990	0.7674	0.6464	100.0577
b	26.2905	1.5995	0.7656	0.6492	100.0594
c	26.2915	1.5995	0.7656	0.6492	100.0616

В пункте (a) Таблицы №1 представлен расчет, выполненный МЦ методом МО ЛКАО по программе General Atomic and Molecular Electronic Structure

System [12]. Результаты расчетов, представленные в пункте (b) Таблицы №1, получены в данной работе с использованием МО разложенных в ряд (1) и ограниченных $l \leq 8$, показывают достаточную точность, которая при оценке энергетических характеристик не уступает МЦ методам расчета. Использование высших гармоник волновых функций лигандов для точного описания МО в области ядер молекул дает дополнительный вклад в полную энергию и закономерно меняет энергетический уровень 1σ -состояния молекулы HF. Наблюдаемые в пункте (c) Таблицы №1 изменения энергетических величин обусловлены, прежде всего, вкладом $1s$ -состояния атома H, являющимся лигандом в данном случае. Построение МО определяется выбором l_0 , включающим в структуру МО функции лигандов.

Существенное влияние высших гармоник ОЦ разложения на энергетические характеристики молекулярной системы наблюдается при росте заряда лиганда Z_L . Для оценки данного влияния проведены расчеты полной энергии электронной конфигурации $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ в зависимости от заряда Z_L , который вместо случая $Z_L=1$ менялся в диапазоне $Z_L=2 \div 5$. Результаты расчета полных энергий представлены в Таблице № 2.

Таблица № 2

Полная энергия электронного состояния $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ (в атомных единицах)

Z_L	Полная энергия (a)	Полная энергия (b)
2	-101.0902	-101.0951
3	-102.8639	-102.9189
4	-105.1593	-105.4553
5	-107.7773	-108.5403

В столбце (а) Таблица № 2 приведен расчет полных энергий на основе МО с ОЦ разложением ограниченным $l \leq 4$. Расчет, учитывающий функции лиганда с разложением до $l = 60$, представлен в столбце (б) Таблица № 2. Видно, что с ростом заряда Z_L высшие гармоники ОЦ разложения МО начинают существенно влиять на энергетические характеристики молекулярной системы. Результаты расчета МО электронного состояния $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ показывают, что данная итерационная схема решает основную проблему ОЦ методов, а именно, описания поведения МО в области ядер лиганда. При этом видно, что с ростом заряда лиганда существенно увеличивается вклад высших гармоник МО, учитываемых данным ОЦ подходом.

Таким образом, представленная итерационная схема ОЦ расчета МО становится эффективным при исследовании молекул с неводородными лигандами. Результаты исследования показывают, что учет высших гармоник разложения волновых функций электронных оболочек лигандов является необходимым условием при проведении расчетов в ОЦ представлении для получения точных энергетических характеристик молекулярных систем.

Работа выполнена при поддержке ФГБОУ ВО «Ростовский государственный университет путей сообщения» (Договор о предоставлении гранта ФГБОУ ВО «РГУПС» № 30/1 от 27.01.2017 года).

Литература

1. Dutoi A.D., Leone S.R. Simulation of X-ray transient absorption for following vibrations in coherently ionized F2 molecules// Chem. Phys. 2017. V. 482, pp. 249-264.

2. Смирнова Ю.О., Положенцев О.Е., Леонтьева Д.В., Чайников А.П., Сучкова С.А., Гуда А.А., Ломаченко К.А., Смоленцев Н.Ю., Подковырина Ю.С., Солдатов М.А., Кравцова А.Н., Солдатов А.В. Разработка нового



комплексного метода определения параметров 3D наноразмерной атомной и электронной структуры материалов на основе методик XAFS, XRD и Raman // Инженерный вестник Дона, 2012, №4 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1268.

3. Yavna V., Hopersky A., Nadolinsky A., Yavna S. Orientation effects in elastic scattering of polarized X-rays by linear molecules// J. Synchrotron Radiat. 2001.V. 8.pp. 240-242.

4. Кременная М.А., Солдатов М.А., Чайников А.П., Подковырина Ю.С., Бугаев А.Л., Ломаченко К.А., Кравцова А.Н. Рентгеноспектральное исследование и компьютерное моделирование локальной атомной структуры центра связывания иона меди в бета амилоиде //Инженерный вестник Дона, 2013, №2URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1640.

5. Roothaan C.C.J. Self-Consistent Field Theory for Open Shell of Electronic Systems// Rev. Mod. Phys. 1960.V. 32. pp. 179–185.

6. Bishop D.M. Single-Center Molecular Wave Function. In Advances in Quantum Chemistry. Holland: Elsevier, 1967.408 p.

7. Pople J.A. Molecular orbital methods in organic chemistry // Acc. Chem. Res. 1970.V. 3.pp. 217-223.

8. Wilson S. Electron Correlation in Molecules. USA: Dover Publications, 2007. 304 p.

9. Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge, A.V., Cogordan J.A. Hartree-Fock and Roothaan-Hartree-Fock energies for the ground states of He through Xe // Phys. Rev. A. 1992.V 46.pp. 3691–3696.

10. Huzinaga S., Gaussian-Type Functions for the Polyatomic Systems//J. Chem. Phys. 1965.V. 42. pp. 1293–1302.

11. Roothaan C.C.J. New Development in Molecular Orbital Theory // Rev. Mod. Phys. 1951.V.23.pp. 69–89.



12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al. General atomic and molecular electronic structure system// J. Comput. Chem. 1993. V. 14. pp. 1347–1363.

13. Lowe J.P. Quantum Chemistry. USA: Academic Press, 1978. 599 p.

14. Faisal F.H.M. Electron-Molecular Interactions: I-Single Center Wave-Functions and Potentials// J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1970.V. 3.pp. 636–640.

15. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Hopersky A.N. Theoretical study of processes of multiple excitation/ionization in 2s-photoabsorption of the CO molecule // J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 94.pp. 49–57.

16. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V.F. Theoretical study of inner shell photoabsorption spectra of simple molecules// J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1994. V. 68.pp. 267–275.

17. Demekhin Ph. V., Omel'yanenko D. V., Lagutin B. M., et al. Investigation of photoionization and photodissociation of an oxygen molecule by the method of coupled differential equations // Opt. Spectrosc. 2007. V. 103.pp. 318–329.

18. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Hopersky A.N. Theoretical study of processes of multiple excitation/ionization in 2s-photoabsorption of the CO molecule// J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 94.pp. 49–57.

19. Lagutin B. M., Migal Yu. F. Single-center method of calculation for clusters and molecules other than hydrides//Theor. Exp. Chem. 1987.V. 25. pp.10-17

20. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V. Ph. Theoretical study of photoabsorption cross sections in the regions of CK- and NK-ionization thresholds of CO and N₂ molecules// Opt. Spectrosc. 1990. V. 69.pp. 1278–1284.

21. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V. Ph. Theoretical study of XANES 2σ-shells CO // Opt. Spectrosc. 1992. V. 73.pp. 1081–1085.

22. Cacelli I. The Hartree–Fock Method. In Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Holland: Elsevier, 2015.14 p.



23. Sobel' Man I.I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra. USA: Pergamon Press, 1972. 626 p.

24. Kane P.P. Inelastic scattering of X-rays and gamma rays by inner shell electrons // Phys. Reports. 1992. V. 218. pp. 67-139.

References

1. Dutoi A.D., Leone S.R. Chem. Phys. 2017. V. 482. pp. 249-264.
 2. Smirnova Ju.O., Polozhencev O.E., Leont'eva D.V., Chajnikov A.P., Suchkova S.A., Guda A.A., Lomachenko K.A., Smolencev N.Ju., Podkovyrina Ju.S., Soldatov M.A., Kravcova A.N., Soldatov A.V. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2012, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4p1y2012/1268.
 3. Yavna V, Hopersky A, Nadolinsky A, Yavna S. J. Synchrotron Radiat. 2001. V. 8. pp. 240-242.
 4. Kremennaja M.A., Soldatov M.A., Chajnikov A.P., Podkovyrina Ju.S., Bugaev A.L., Lomachenko K.A., Kravcova A.N. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2013, №2. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1640.
 5. Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. pp. 179–185.
 6. Bishop D.M. Single-Center Molecular Wave Function. In Advances in Quantum Chemistry. Holland: Elsevier, 1967. 408 p.
 7. Pople J.A. Acc. Chem. Res. 1970. V. 3. pp. 217-223.
 8. Wilson S. Electron Correlation in Molecules. USA: Dover Publications, 2007. 304 p.
 9. Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge, A.V., Cogordan J.A. Phys. Rev. A. 1992. V 46. pp. 3691–3696.
 10. Huzinaga S.J. Chem. Phys. 1965. V. 42. pp. 1293–1302.
 11. Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951. V.23. pp. 69–89.
 12. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., et al. J. Comput. Chem. 1993. V. 14. pp. 1347–1363.
 13. Lowe J.P. Quantum Chemistry. USA: Academic Press, 1978. 599 p.
-



14. Faisal F.H.M. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1970. V. 3. pp. 636–640.
15. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Hopersky A.N. J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 94. pp. 49–57.
16. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V.F. J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1994. V. 68. pp. 267–275.
17. Demekhin Ph. V., Omel'yanenko D. V., Lagutin B. M., et al. Opt. Spectrosc. 2007. V. 103. pp. 318–329.
18. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Hopersky A.N. J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1998. V. 94. pp. 49–57.
19. Lagutin B. M., Migal Yu. F. Theor. Exp. Chem. 1987. V. 25. pp.10-17
20. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V. Ph. Opt. Spectrosc. 1990. V. 69. pp. 1278–1284.
21. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V. Ph. Opt. Spectrosc. 1992. V. 73. pp. 1081–1085.
22. Cacelli I. The Hartree–Fock Method. In Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Holland: Elsevier, 2015. 14 p.
23. Sobel' Man I.I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra. USA: Pergamon Press, 1972. 626 p.
24. Kane P.P. Phys. Reports. 1992. V. 218. pp. 67-139.