

УДК 541.2.001.24:539.18/.2

А.С. МЕЛЕШКИН, О.Б. ТОМИЛИН, И.И. АМЕЛИН

### НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕЛОКАЛЬНОГО ОСТОВНОГО ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛА ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПЕРИОДОВ

Для модели остовного псевдопотенциала (ОП), реализованной в рамках метода нелокального ОП Бонифачича — Фудзинаги, рассчитаны параметры локальной составляющей ОП для элементов второго и третьего периодов. Полученные ОП ассоциируются с кулоновским, обменным и корреляционным потенциалами, создаваемыми зарядом ядра и электронной плотностью остовных электронов. Выполнены расчеты электронной структуры и поверхности потенциальной энергии гидридов элементов второго периода (LiH, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF) в рамках метода неэмпирического нелокального ОП. Результаты расчетов хорошо соотносятся с эмпирическими расчетами ССП МО ЛКАО и экспериментальными данными.

В настоящее время наблюдаются интенсивные работы по построению и исследованию квантовохимических методов расчета электронной структуры молекулярных систем, реализующих различные физические модели. Это определяется поиском эффективных алгоритмов, позволяющих расширять круг изучаемых объектов на данном уровне развития вычислительной техники. Однако это направление теоретической химии требует корректного обоснования применяемых физических моделей. Нахождению параметров метода нелокального остовного псевдопотенциала (ОП) посвящается данная работа.

Как известно, в методе ОП оператор Гамильтона молекулярной системы имеет вид

$$\hat{H}_V = \sum_i^{N_V} \left( -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_a^A \hat{W}_a^i(i) \right) + \sum_{i>j}^{N_V} r_{ij}^{-1}, \quad (1)$$

где  $\hat{W}_a^i(i)$  — оператор ОП атома  $a$ ;  $N_V$  — количество валентных электронов в системе;  $A$  — количество атомов;  $r_{ij}$  — межэлектронные расстояния. В случае нелокального ОП в соответствии с [1]

$$\hat{W}_a^i(i) = -\frac{Z^a - N_c^a}{r_{ai}} \left[ 1 + \sum_j^J A_j^a \exp(-\alpha_j^a r_{ai}^2) \right] + k \sum_{j \in a}^{N_c^a/2} \left| \varphi_{cj}^a(i) > \varepsilon_{cj}^a < \varphi_{cj}^a(i) \right|, \quad (2)$$

где  $Z$  — заряд ядра;  $A_j$  и  $\alpha_j$  — численные параметры разложения локальной составляющей ОП;  $k$  — проекционный множитель;  $\varphi_c$  — функции остовных орбиталей;  $\varepsilon_{cj}$  — энергия  $j$ -й орбитали остова;  $N_c$  — количество остовных электронов.

Для реализации модели неэмпирического нелокального остовного псевдопотенциала для квантовохимических расчетов молекулярных систем нами разработан и подробно описан в работах [2, 3] метод вычисления локальной составляющей ОП из расчетов нейтральных атомов в основном состоянии. Рассчитываемые ОП ассоциируются с кулоновским, обменным и корреляционным потенциалами. Кулоновская составляющая ОП, создаваемая зарядом ядра и электронной плотно-

стью остовных электронов, вычислялась непосредственно методом Хартри — Фока с учетом электронной корреляции. Электронную корреляцию определяли псевдопотенциалом Вигнера [4], включенным в уравнения Хартри — Фока. Обменную составляющую рассчитывали с помощью обменного локального  $X_\alpha$ -потенциала Слэтера [5]. Предложенный нами метод построения ОП не содержит подгоночных параметров и не имеет ограничений на базисные наборы. Полученные таким образом остовные зарядовые распределения  $Z_c(r)$ , определяющие ОП, аппроксимировались линейной комбинацией гауссовых функций (ГФ)  $\sum_j A_j \exp(-\alpha_j r^2)$  мето-

дом наименьших квадратов [2, 3]. Таким образом, цель данной работы заключалась в нахождении параметров ОП для элементов второго и третьего периодов в рамках предлагаемой методики.

Для получения оптимальных значений параметров ОП аппроксимацию остовных зарядовых распределений элементов второго периода осуществляли различным количеством (от 3 и более) ГФ по тридцати реперным точкам  $K$ . При этом точность аппроксимации определяли по суммарному квадратичному отклонению

$$\Delta(\alpha_1 \dots \alpha_J, A_1 \dots A_J) = \sum_{k=1}^K \left[ Z_c(r_k) - \sum_{j=1}^J A_j \exp(-\alpha_j r_k^2) \right]^2.$$

Расчеты показали, что аппроксимация с числом ГФ более шести не приводит к существенному улучшению значений  $\Delta$ , а значения  $\Delta$  при  $J = 6$  оказались не хуже, чем  $10^{-5}$ . В табл. 1 представлены параметры локальной составляющей ОП для элементов второго периода периодической системы элементов. Для всех элементов периода условие нулевого экранирования ядра  $(\sum A_j + 1)N_V = Z$  [3] выполнено с точностью  $10^{-5}$ .

В табл. 2 представлены параметры локальной составляющей ОП для элементов третьего периода. Аппроксимация осуществлялась оптимальным количеством ( $J = 6$ ) ГФ по сорока реперным точкам. При этом  $\Delta < 10^{-3}$  и  $|(\sum A_j + 1)N_V - Z| < 10^{-4}$ .

С целью исследования возможностей применения предлагаемых ОП для расчета молекулярных систем были выполнены расчеты электронной структуры и фрагментов поверхности потенциальной энергии (ППЭ) гидридов элементов второго периода (LiH, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HF). Расчеты молекул выполнены в валентных базисах из работ [6—9] с параметрами локальной составляющей ОП из табл. 1. В нелокальной составляющей (2) использовали проекционный множитель  $k = 1$  и  $k = 2$ . Полученные результаты сравнивали с результатами неэмпирических расчетов ССП МО ЛКАО (*ab initio*) и экспериментальными данными. Сразу следует отметить то, что наилучшие результаты в расчете электронной структуры достигнуты при проекционном множителе  $k = 1$ . Последний факт хорошо согласуется с выводами работы [10], в которой показано, что отсутствие нелокальной составляющей ( $k = 0$ ) приводит к деформации валентных орбиталей во внутренней области, а при  $k = 2$  — во внешней области. Поэтому множитель  $k = 1$  является оптимальным между этими двумя экстремальными значениями.

В табл. 3—7 представлены результаты расчетов электронной структуры гидридов элементов второго периода различных авторов, выполненные неэмпирическим методом нелокального ОП в валентных базисах для Li, C, N, O, F и методом *ab initio* в базе Даннинга ( $9s5p1d$ )  $\rightarrow$  [ $4s2p1d$ ] [11] (для атома Li ( $9s$ )  $\rightarrow$  [ $4s$ ]). Во всех случаях для атома H использован базис Даннинга ( $4s$ )  $\rightarrow$  [ $2s$ ]. Для геометрических параметров молекул использовались следующие экспериментальные

Т а б л и ц а 1

Параметры локальной составляющей ОП для элементов второго периода

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$\alpha_i$	92,320204	103,59791	105,72002	229,41721	193,30524	234,16697	286,28281	299,75556
	26,705780	33,124385	36,298106	53,498938	51,926073	63,287026	76,709158	85,264994
	7,725272	10,591187	12,462658	12,475683	13,948494	17,104238	20,554132	24,253492
	2,234716	3,386425	4,278952	2,909266	3,746874	4,622669	5,507457	6,898867
	0,646444	1,082775	1,469143	0,678426	1,006493	1,249343	1,475717	1,962372
	0,186999	0,346206	0,504418	0,158205	0,270366	0,337653	0,395417	0,558193
	$A_i$	0,521611	0,329185	0,278569	0,142406	0,157510	0,130706	0,105644
0,313851		0,189539	0,138010	0,219090	0,162858	0,146559	0,139056	0,113240
0,761653		0,353160	0,206277	0,135752	0,080532	0,056665	0,041310	0,033349
0,394747		0,130193	0,043358	-0,009495	-0,011073	-0,008367	-0,006400	-0,006230
-0,066230		-0,039335	-0,022217	0,011453	0,009051	1,249343	0,005358	0,004342
0,074359		0,037256	0,022668	0,000793	0,001120	0,000941	0,000744	0,000930

Т а б л и ц а 2

*Параметры локальной составляющей ОП для элементов третьего периода*

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
$\alpha_i$	87,137379	90,096069	93,349527	97,226065	102,42996	108,81020	120,06758	148,59732
	22,529839	24,386998	26,280615	28,089986	30,066093	32,015809	34,555031	39,411413
	5,825212	6,601017	7,398760	8,115594	8,825249	9,420183	9,944817	10,452809
	1,506140	1,786748	2,082967	2,344710	2,590460	2,771751	2,862083	2,772324
	0,389421	0,483633	0,586416	0,677420	0,760373	0,815547	0,823698	0,735284
	0,100687	0,130909	0,165093	0,195716	0,223191	0,239963	0,237057	0,195014
$A_i$	3,565921	1,892207	1,321302	1,023631	0,832908	0,697315	0,583346	0,465750
	0,437895	0,228303	0,174415	0,166904	0,176683	0,196690	0,229584	0,281854
	3,621497	1,887744	1,283910	0,970313	0,770121	0,629216	9,944817	0,443784
	2,171578	0,913473	0,508332	0,306626	0,193878	0,119974	0,071024	0,039300
	-0,023734	-0,027276	-0,020044	-0,011747	-0,005012	0,001445	0,007211	0,011779
	0,226750	0,105521	0,065406	0,044267	0,031419	0,022023	0,237057	0,007531

Т а б л и ц а 3

Результаты расчетов молекулы LiH (а.е.)

Характеристика	Базис		
	(9s)	(5s) [ 6 ]	(4s) [ 7 ]
$E_{\text{полн}}$	-7,9686	-7,9699	-7,9699
Энергия орбитали	-2,4674	$1s^2 \text{ Li}$	$1s^2 \text{ Li}$
	-0,2967	-0,2968	-0,2954
Дипольный момент, D	5,978	5,649	5,818
Атомный заряд: Li	+0,643	+0,612	+0,639
Н	-0,643	-0,612	-0,639
Время, %	100	69	67

Т а б л и ц а 4

Результаты расчетов молекулы CH<sub>4</sub> (а.е.)

Характеристика	Базис			
	(9s5p1d)	(5s5p) [ 8 ]	(5s4p) [ 6 ]	(4s3p) [ 7 ]
$E_{\text{полн}}$	-40,1889	-40,1520	-40,1509	-40,1212
Энергия орбитали	-11,2120	$1s^2 \text{ C}$	$1s^2 \text{ C}$	$1s^2 \text{ C}$
	-0,9437	-0,9474	-0,9490	-0,9481
	-0,5468	-0,5522	-0,5522	-0,5526
	-0,5466	-0,5522	-0,5519	-0,5525
	-0,5466	-0,5521	-0,5519	-0,5525
Атомный заряд: F	-0,578	-0,409	-0,615	-0,602
Н	+0,144	+0,102	+0,154	+0,151
Время, %	100	43	31	21

Т а б л и ц а 5

Результаты расчета молекулы NH<sub>3</sub> (а.е.)

Характеристика	Базис	
	(9s5p1d)	(4s3p) [ 7 ]
$E_{\text{полн}}$	-56,1878	-55,8299
Энергия орбитали	-15,5417	$1s^2 \text{ N}$
	-1,1376	-1,2015
	-0,6273	-0,6456
	-0,6272	-0,6456
	-0,4248	-0,4408
Дипольный момент, D	1,948	2,378
Атомный заряд: N	-0,750	-1,093
Н	+0,250	+0,364
Время, %	100	19

Т а б л и ц а 6

Результаты расчета молекулы H<sub>2</sub>O (а.е.)

Характеристика	Базис			
	(9s5p1d)	(5s5p) [ 8 ]	(4s3p) [ 7 ]	(5s5p) [ 9 ]
$E_{\text{полн}}$	-76,0223	-75,8987	-75,7893	-75,9122
Энергия орбитали	-20,5562	1s <sup>2</sup> O	1s <sup>2</sup> O	1s <sup>2</sup> O
	-1,3482	-1,3617	-1,3546	-1,3697
	-0,7159	-0,7280	-0,7096	-0,7314
	-0,5772	-0,5766	-0,5633	-0,5803
	-0,5049	-0,5184	-0,5096	-0,5222
Дипольный момент, D	2,332	2,668	2,553	2,671
Атомный заряд: O	-0,682	-0,739	-0,762	-0,782
	H	+0,341	+0,369	+0,391
Время, %	100	40	17	38

Т а б л и ц а 7

## Результаты расчетов молекулы HF (а.е.)

Характеристика	Базис		
	(9s5p1d)	(4s3p) [ 7 ]	(5s4p) [ 6 ]
$E_{\text{полн}}$	-100,0316	-99,6661	-99,8047
Энергия орбитали	-26,2783	1s <sup>2</sup> F	1s <sup>2</sup> F
	-1,5949	-1,5607	-1,5831
	-1,5949	-0,7302	-0,7438
	-0,6419	-0,6263	-0,6323
	-0,6416	-0,6263	-0,6323
Дипольный момент, D	2,202	2,297	2,495
Атомный заряд: F	-0,499	-0,495	-0,492
	H	+0,499	+0,495
Время, %	100	19	28

данные: длина связи Li—H в молекуле LiH составляет 3,01 а.е. [ 12 ]; в молекуле CH<sub>4</sub> валентные углы HCH составляют 109°28', а длина связи равна 2,0485 а.е. [ 13 ]; в молекуле NH<sub>3</sub> длина связи N—H 1,9181 а.е. и угол HNH 106,6° [ 12 ]; в молекуле H<sub>2</sub>O длина связи O—H составляет 1,8111 а.е., угол HOH 104,45° [ 14 ]; в молекуле HF длина связи равна 1,733 а.е. [ 15 ].

Анализ полученных результатов показал, что отклонения вычисленных предложенным методом физических характеристик молекул по сравнению с неэмпирическими значениями, полученными в расширенном базисе Даннинга [ 11 ], следующие:

- значение полной энергии молекул выше не более чем на 0,6 %;
- значения энергий молекулярных орбиталей отличаются не более чем на ± 4 %;
- значения дипольного момента и зарядов на атомах, как правило, завышены не более чем на 14 % (завышение связано с отсутствием поляризующих *d*-функций в валентных базисах метода ОП, позволяющих снизить эти значения на 10 %, так как включение в базис поляризующих функций приводит к более равно-

мерному перераспределению заряда в системе, что находит свое отражение в уменьшении дипольного момента).

Следует отметить, что изучение глобальных минимумов на ППЭ хорошо экспериментально изученных молекул будет являться важным критерием в оценке возможностей любого квантовохимического метода, поскольку для адекватного описания структуры ППЭ квантовохимический метод должен одинаково хорошо воспроизводить как энергетику, так и геометрию молекулярных систем.

Полученные методом ОП фрагменты ППЭ в окрестности глобального минимума на примере данных молекул дали следующие результаты: — равновесные межъядерные расстояния отличаются от экспериментальных не более чем на +0,112 а.е. (+6,3 %), а валентные углы — на +10,4° (+9,75 %). При этом кривизна ППЭ в окрестности минимума энергии во всех расчетах методом ОП качественно соответствует кривизне ППЭ метода *ab initio* в базисе (9s4p), что свидетельствует об устойчивости результатов предлагаемого метода. Полученная точность определения равновесной геометрии молекул сопоставима с точностью результатов неэмпирических расчетов в базисе гауссовых функций [16].

Следует отметить, как показано на примере данных молекул, что метод ОП позволяет снизить затраты машинного времени на 55—83 % по сравнению с их расчетами неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО.

Резюмируя вышеизложенное, можно отметить, что предлагаемая в [2, 3] неэмпирическая модель нелокального ОП позволяет рассчитывать для молекулярных систем физико-химические характеристики, по значениям сопоставимые с результатами неэмпирических расчетов. При этом существенно сокращаются затраты машинного времени, что делает возможным исследования молекулярных систем, для которых неэмпирический метод исследования на существующем уровне развития вычислительной техники неприемлем.

В заключение выражаем благодарность И.В. Станкевичу за обсуждение полученных результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bonifacic V., Huzinaga S. // J. Chem. Phys. – 1974. – **60**, N 7. – P. 2779 – 2786.
2. Амелин И.И., Мелешикин А.С. Применение остоного потенциала в квантовохимических расчетах. – Саранск, 1987. – 16 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. 11.11.87, № 1280-ХП87.
3. Мелешикин А.С., Томилин О.Б., Амелин И.И. // Журн. физ. химии. – 1998. – **72**, № 3. – С. 485 – 488.
4. Глембоцкий И.И., Петкявичус И.Ю. // Лит. физ. сб. – 1973. – **13**, № 1. – С. 51 – 62.
5. Слэтер Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. – М.: Мир, 1978. – С. 663.
6. Sakai Y., Huzinaga S. // J. Chem. Phys. – 1982. – **76**, N 5. – P. 2537 – 2551.
7. Pettersson L., Wahlgren U., Groppen O. // Ibid. – 1987. – **86**, N 4. – P. 2176 – 2184.
8. Huzinaga S., Seijo L., Barandiaran Z., Klobukowski M. // Ibid. – 1987. – **86**, N 4. – P. 2132 – 2145.
9. Andzelm J., Radzio E., Barandiaran Z., Seijo L. // Ibid. – 1985. – **83**, N 9. – P. 4565 – 4572.
10. Luana V., Pueyo L. // Int. J. Quant. Chem. – 1987. – **31**. – P. 975 – 988.
11. Методы расчета электронной структуры атомов и молекул / В.И. Барановский и др. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975. – 204 с.
12. Справочник химика. Т. 1. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 1071 с.
13. Вилков Л.В., Матрюков В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
14. Rosenberg B.J., Shavitt I. // J. Chem. Phys. – 1975. – **63**, N 5. – P. 2162 – 2167.
15. Nguyen T., Raychowdhury P.N., Shillady D.D. // J. Comp. Chem. – 1984. – **5**, N 6. – P. 640 – 649.
16. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Аброшн И.А. Прикладная квантовая химия. – М.: Химия, 1979. – 296 с.

*Мордовский государственный  
университет им. Н.П. Огарева  
Саранск*

*Статья поступила  
11 июля 1997 г.*

---