

УДК 539.193

**ПОСТРОЕНИЕ ЭМПИРИЧЕСКИХ МТ-ПОТЕНЦИАЛОВ МОЛЕКУЛ:  
РОЛЬ СФЕРЫ ВАТСОНА**© 2007 Ю.Ф. Мигаль<sup>1\*</sup>, О.М. Холодова<sup>2</sup><sup>1</sup>Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону<sup>2</sup>Донской государственной технической университет, Ростов-на-Дону

Статья поступила 10 марта 2006 г.

На основе анализа *K*-спектра поглощения азота в молекуле NO<sub>2</sub> построены три варианта эмпирического МТ-потенциала молекулы с разным уровнем сложности. Показано, что вариант со сферой Ватсона и с ненулевым внешним потенциалом является наиболее реалистичной моделью. В вариантах, где внешний потенциал молекулы равен нулю, внутриатомные потенциалы в большей или меньшей степени не удовлетворяют физическим критериям.

**Ключевые слова:** рентгеновские спектры поглощения, эмпирический одноэлектронный потенциал, молекула двуокиси азота.

**ВВЕДЕНИЕ**

При анализе экспериментальных данных, относящихся к электрон-молекулярному рассеянию и поглощению рентгеновского излучения, часто используют модельный *muffin-tin*-потенциал (МТ-потенциал) (см., например, [ 1 — 3 ]). Этот потенциал, как известно, представляет собой хорошее приближение для описания одноэлектронных эффектов в случае высокосимметричных плотноупакованных многоатомных систем — молекул, кластеров, твердых тел. Общеизвестно также, что в случае "рыхлых" структур МТ-потенциал, построенный из первых принципов, работает хуже. Однако существует большое число работ, в которых использование МТ-потенциала даже для низкосимметричных, "рыхлых" систем дает результаты, хорошо согласующиеся с экспериментом. Дело здесь, безусловно, в том, что в различных методах построения этого потенциала в явной или неявной форме содержится некоторое (большее или меньшее) число параметров, манипулирование которыми позволяет правильно воспроизвести экспериментальные кривые. К таким параметрам относятся радиусы атомных сфер, параметр  $\alpha$  локального обменного потенциала, заряды атомов и величина МТ-нуля в несамосогласованных расчетах и т.д. Наличие этих параметров, делая методы расчета гибкими, может иметь и отрицательные последствия, связанные с расширением МТ-модели на ту область, где ее правомерность может оказаться сомнительной, а физическая интерпретация результатов неверной. Кроме того, при большом числе параметров, которые в общем случае не являются независимыми, для подгонки под эксперимент можно выбирать разные параметры, что приводит к зависимости получаемых результатов от субъективных интересов авторов.

Следует отметить, что выбор значений тех или иных параметров, обеспечивающих совпадение результатов расчета с экспериментальными данными, в действительности представляет собой решение обратной задачи — в данном случае нечетко сформулированной и решаемой не совсем адекватными методами. Примерами подобного рода подходов могут служить известные многочисленные способы определения геометрических параметров многоатомных систем на

---

\* E-mail: ymigal@mail.ru

основе анализа EXAFS — имеются в виду подходы, в которых внутриатомный потенциал рассчитывается заранее, исходя из некоторых допущений, а положение и форма экспериментальных максимумов используются для определения только межатомных расстояний и валентных углов. Для достижения большей точности при решении обратной задачи в число величин, определяемых с помощью эксперимента, следует включать все величины, существенно влияющие на экспериментальные зависимости, в том числе и параметры потенциала [ 4, 5 ]. Это требование становится очевидным, если учесть, что в модели, в которой используются точные геометрические параметры системы, но потенциал построен из первых принципов, эксперимент, как правило, не воспроизводится точно. Если же геометрические параметры заранее не известны, то наличие в рамках модели "замороженных" неточных потенциалов может привести к искажению получаемых геометрических параметров.

На примере задачи, связанной с резонансами формы, которые проявляются в XANES, рассмотрим различные способы моделирования МТ-потенциала и возможные артефакты такого моделирования. При этом будем применять схему решения обратной задачи, основанную на анализе полюсов  $S$ -матрицы [ 6, 7 ]. Тестирование этой схемы было проведено в [ 8 ].

### МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Как известно, в МТ-модели все пространство молекулы разбивается на три области — пространство внутри атомных сфер (область I), межатомное пространство (область II) и пространство вне сферы Ватсона (область III) [ 9 ]. В области I потенциал предполагается сферически-симметричным, в общем случае его можно представить в следующем виде [ 5 ]:

$$V_I(r) = V^{(0)}(r) + \sum_n b_n r^n \quad (n = 0, 1, \dots), \quad (1)$$

где  $V^{(0)}$  — стартовый потенциал, который можно выбрать разными способами. В качестве  $V^{(0)}$  можно использовать аналитический потенциал или стандартный МТ-потенциал, полученный *ab initio* с помощью современных вычислительных программ. Коэффициенты  $b_n$  являются варьируемыми параметрами модели.

В области II потенциал  $V_{II}$  предполагается постоянным. При решении обратной задачи эта величина подлежит оптимизации.

Наконец, в области III потенциал сферически-симметричен, запишем его в форме

$$V_{III}(r) = -\frac{2}{r} \exp\left[-\alpha_w (r - R_w)^2\right], \quad (2)$$

где  $R_w$  — радиус сферы Ватсона;  $\alpha_w$  — варьируемый параметр (здесь и далее энергетические величины выражены в ридбергах). Вид потенциала  $V_{III}$  выбран из следующих соображений. Множитель  $-2/r$  представляет собой кулоновский потенциал, обусловленный наличием вакансии на одном из уровней молекулы, которая возникает после вылета фотоэлектрона. Экспоненциальный множитель введен для того, чтобы сделать потенциал короткодействующим, ибо для дальнедействующего потенциала  $-2/r$  нельзя ввести понятие  $S$ -матрицы. (Эффект, обусловленный заменой дальнедействующего потенциала короткодействующим, будет исследован ниже.)

Для расчета полюсов  $S$ -матрицы используем уравнение для этих полюсов, полученное в [ 7 ] в рамках МТ-приближения:

$$\left\{ \begin{array}{l} c_L^{(j)} \text{ctg} \delta_L^{(j)} + \sum_{L'L'', j \neq i} c_{L'L''}^{(i)} H_{LL'L''}^{(j,i)} n_{r'}(\chi r_{ij}) + \sum_{L'L''} d_{L'L''} H_{LL'L''}^{(1,j)} j_{r'}(\chi r_{1j}) = 0, \\ \left[ n_l, h_l^{(+)} \right] \cdot \sum_{jL'L''} c_{jL'L''}^{(j)} H_{LL'L''}^{(j,W)} j_{r'}(\chi r_{Wj}) + \left[ j_l, h_l^{(+)} \right] \cdot \sum_{L'L''} d_{L'L''} H_{LL'L''}^{(1,W)} j_{r'}(\chi r_{W1}) = 0. \end{array} \right. \quad (3)$$

Здесь индексы  $i, j$  нумеруют ядра молекулы (значение  $i = 1$  соответствует центральному атому,  $i = w$  — центру сферы Ватсона);  $r_{ij} = r_j - r_i$ ;  $\chi = (E - V_{II})^{1/2}$ ;  $\delta_L^{(i)}$  — сдвиг фазы на  $i$ -м атоме;  $h_l^{(+)} = j_l + in_l$  — сферические функции Ханкеля;  $[j_l, h_l^{(+)}]$  и  $[n_l, h_l^{(+)}]$  — вронскианы, опреде-

ленные на сфере Ватсона;  $c_L^{(i)}$ ,  $d_L$  — коэффициенты в разложении волновой функции в области II по сферическим гармоникам относительно разных центров [7];  $L = (l, m)$  — комбинированное квантовое число; величины  $H_{LL'L''}^{(i,j)}$  не зависят от  $k$  и представляют собой вещественные структурные константы, определяемые соотношением

$$H_{LL'L''}^{i,i'} = 4\pi i^{l-l'-l''} I_{LL'L''} Y_L(\mathbf{r}_{i'i} / r_{i'i}),$$

где  $Y_L$  — шаровые функции;  $I_{LL'L''} \equiv \int Y_L(\Omega) \cdot Y_{L'}(\Omega) \cdot Y_{L''}(\Omega) d\Omega$ .

Параметры потенциала будем определять следующим способом. Из эксперимента найдем энергии  $E_j$  свободных дискретных и резонансных состояний системы и полуширины  $\Gamma_j$  соответствующих спектральных максимумов (значения  $\Gamma_j$  устанавливаются после предварительной обработки экспериментальных данных [4]). Затем варьируемые параметры модели подгоняются так, чтобы полюсы  $S$ -матрицы в комплексной плоскости энергий были максимально близки к величинам  $E_j - i\Gamma_j/2$ . С этой целью минимизируется функционал

$$\Phi = \sum_i [S_i - (E_i - i\Gamma_i/2)]^2 + \sum_j (x_j - X_j)^2, \quad (4)$$

где  $S_i$  — полюсы  $S$ -матрицы модели. Второе слагаемое в (4) включает дополнительные величины, которые подлежат оптимизации ( $X_j$  — экспериментальные значения,  $x_j$  — результаты расчета). В качестве таких дополнительных величин можно рассматривать силы осцилляторов и высоту максимумов [10].

Важно, чтобы эмпирический потенциал был физически разумным и удовлетворял определенным критериям. В противном случае можно утверждать, что модель, в рамках которой строится потенциал, выбрана неверно.

#### ПОСТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛЫ ДВУОКИСИ АЗОТА

В качестве конкретного примера рассмотрим потенциал молекулы  $\text{NO}_2$ .  $K$ -спектр поглощения азота в этой молекуле [11] представлен на рис. 1. Обозначим атом N индексом  $i = 1$ , а два эквивалентных атома O индексом  $i = 2$ . Примем следующие значения радиусов атомных сфер и сферы Ватсона:  $R_N = 1,089$  ат. ед.;  $R_O = 1,18$  ат. ед.,  $R_W = 3,45$  ат. ед.

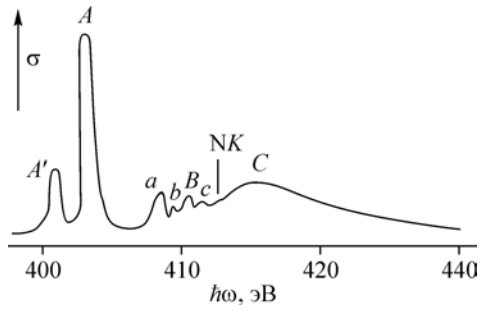
Потенциал в области I представим в виде модифицированного потенциала Юкавы:

$$V^{(i)}(r) = \frac{-2Z_i \cdot \exp(-\alpha_i r)}{r} + b_i, \quad (i = 1, 2), \quad (5)$$

где  $Z_i$  — заряд ядер;  $\alpha_i$ ,  $b_i$  — варьируемые параметры. Кроме этих параметров при построении потенциала молекулы будут варьироваться также величины  $V_{II}$  и  $\alpha_W$  из (2), и общее число варьируемых параметров равно шести.

В спектре  $\text{NO}_2$  имеются четыре максимума одноэлектронного происхождения:  $A'$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Три первых максимума соответствуют переходу фотоэлектрона в дискретные состояния, а последний — в квазистационарное состояние с  $E > 0$  (резонанс формы). Чтобы исключить эффекты, которые не могут быть воспроизведены в модели (погрешности эксперимента, многоэлектронные эффекты, колебательная структура, возможность возвращения электрона на  $K$ -уровень), ширину всех максимумов нужно уменьшить на ширину первого максимума [4]. В результате величины  $\Gamma_j$ , соответствующие переходам в дискретные состояния, становятся нулевыми. Ширина последнего максимума остается ненулевой благодаря возможности выхода фотоэлектрона с  $E > 0$  за пределы молекулы (значение  $\Gamma_j$  в этом случае целиком определяется проницаемостью центробежного барьера, окружающего молекулу [12]).

В качестве экспериментальных данных выберем энергии всех максимумов и ширину последнего. Переходя к волновому числу ( $k_i = \sqrt{E_i}$ ), получаем следующий набор экспериментальных величин:  $k_1 = -i0,92$ ,  $k_2 = -i0,82$ ,  $k_3 = -i0,43$ ,  $k_4 = 0,51 + i0,1$ . Число  $n_{\text{exp}}$  вещественных характеристик, входящих в этот набор, равно пяти.

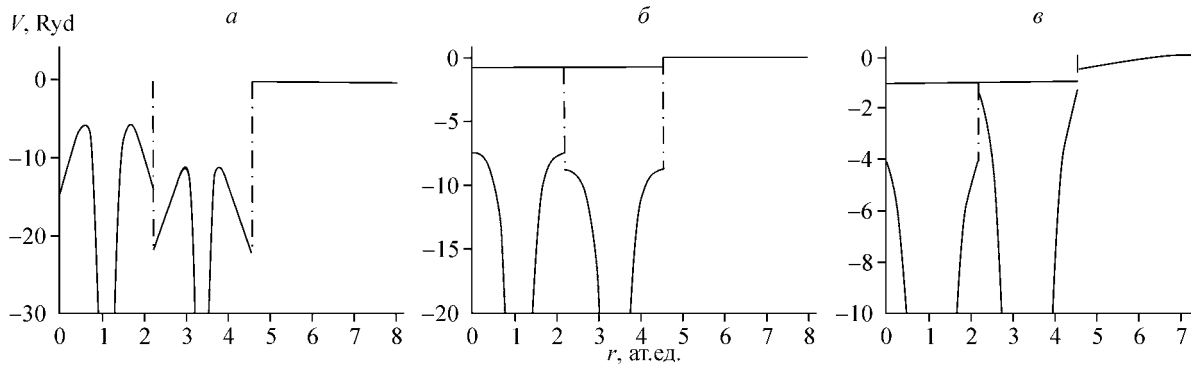
Рис. 1. К-спектр азота в молекуле  $\text{NO}_2$  [ 11 ]

Ниже будут исследованы три различных варианта построения МТ-потенциала молекулы, отличающихся уровнем сложности: 1) модель без сферы Ватсона; 2) модель со сферой Ватсона и нулевым потенциалом  $V_{\text{III}}$ ; 3) модель со сферой Ватсона и ненулевым потенциалом  $V_{\text{III}}$ .

В наиболее простом, первом варианте, в котором потенциал вне атомных сфер тождественно равен нулю, варьируемыми величинами являются четыре параметра:  $\alpha_1, b_1, \alpha_2, b_2$ . Их число меньше, чем  $n_{\text{exp}}$ , и функционал (4) не удается сделать нулевым. Добавление в (5) еще по одному параметру на каждый атом позволило добиться значения  $\Phi$ , близкого к 0, однако полученные потенциалы азота и кислорода (рис. 2, а) в определенной мере нефизичны. При удалении от ядра они вначале растут, а затем убывают. Такое поведение не характерно для внутриатомных потенциалов, которые должны монотонно возрастать. Координаты полученных полюсов:  $-i0,90, -i0,82, -i0,43, 0,51 + i0,02$ . Наиболее существенное отличие этих чисел от экспериментальных – мнимая координата четвертого полюса  $k_4$  излишне мала (0,02 вместо 0,1). Это обусловлено тем, что при  $V_{\text{III}} = 0$  центробежный барьер, окружающий молекулу, завышен. Данный факт приводит к увеличению в модели времени жизни квазистационарного состояния и уменьшению ширины соответствующего максимума.

Во втором варианте, в котором потенциал  $V_{\text{III}}$  равен нулю, число варьируемых параметров равно пяти (добавилась величина  $V_{\text{II}}$ ). Теперь это число совпадает с  $n_{\text{exp}}$ . Значения параметров после оптимизации оказались следующими:  $\alpha_1 = 3,77, b_1 = -7,28, \alpha_2 = 3,45, b_2 = -8,53, V_{\text{II}} = -0,843$ . На рис. 2, б представлены потенциалы, построенные с использованием этих данных. Очевидно, поведение потенциалов стало более реалистичным, чем в предыдущем варианте — они монотонно растут, хотя при приближении к атомным сферам их рост излишне мал, что делает такие потенциалы похожими на прямоугольные потенциальные ямы. Координаты полюсов в этом варианте таковы:  $-i0,92, -i0,81, -i0,42, 0,50 + i0,06$  (здесь снова занижено значение мнимой компоненты  $k_4$ ).

В третьем (наиболее общем) варианте, в котором потенциал  $V_{\text{III}}$  не равен нулю, число варьируемых параметров (шесть) формально превышает величину  $n_{\text{exp}}$ . Однако расчеты показали, что если параметр  $\alpha_w$  изменяется в пределах от 0,2 до 0,6, значения других параметров и координаты полюсов практически не изменяются. Этот факт легко объяснить. Поскольку исследуемые конечные состояния фотоэлектрона практически локализованы на молекуле, характеристики этих состояний слабо зависят от деталей потенциала на больших расстояниях от молекулы. По этой причине параметр  $\alpha_w$ , определяющий поведение потенциала на больших расстояниях, можно зафиксировать, и число варьируемых параметров останется таким же, как и в пре-

Рис. 2. Эмпирический МТ-потенциал молекулы: а — модель без сферы Ватсона, б — модель со сферой Ватсона и нулевым потенциалом  $V_{\text{III}}$ , в — модель со сферой Ватсона и ненулевым потенциалом  $V_{\text{III}}$ .

Отсчет координаты  $r$  ведется в направлении от атома N к одному из атомов O

дыдущем варианте. Значения этих параметров после оптимизации оказались следующими:  $\alpha_1 = 1,94$ ,  $b_1 = -2,53$ ,  $\alpha_2 = 1,57$ ,  $b_2 = 0,73$ ,  $V_{II} = -1,07$ . На рис. 2, в изображен МТ-потенциал, соответствующий этим параметрам. Этот потенциал внутри атомных сфер монотонно растет, а внутри сферы Ватсона он ниже, чем в предыдущих вариантах. Интегрально потенциал внутри атомной сферы кислорода в целом несколько сильнее, чем потенциал азота, что соответствует действительности, хотя рисунок наводит на мысль, что потенциал азота сильнее. Следует, однако, учесть, что  $R_N < R_O$  и объем атомной сферы кислорода больше объема сферы азота. Поэтому интеграл  $\left| \int V r^2 dr \right|$ , взятый по объему внутри сферы кислорода, оказывается больше, чем аналогичный интеграл в случае атома азота.

Координаты полюсов в этом варианте таковы:  $-i0,91$ ,  $-i0,82$ ,  $-i0,43$ ,  $0,49 + i0,17$ . Существенно, что мнимая компонента  $k_4$  в этом расчете оказалась большей, чем в предыдущих вариантах. Это следствие того, что при учете  $V_{III} < 0$  центробежный барьер понизился и его проницаемость возросла.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что вариант МТ-потенциала со сферой Ватсона и с ненулевым внешним потенциалом является наиболее реалистичной МТ-моделью для малых молекул. Использование более простых моделей при решении обратной задачи в теории рентгеновских спектров поглощения может приводить к построению внутриатомных потенциалов, не отвечающих физическим критериям.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-33307).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ankudinov A.L., Rehr J.J. // Phys. Rev. – 1997. – **B56**. – P. R1712 – R1715.
2. Newville M. // J. Synchrotron Rad. – 2001. – **8**. – P. 322 – 324.
3. Лебедев А.И., Случинская И.А. // Методы исследования структуры и субструктуры материалов / Ред. В.М. Иевлев. – Воронеж, 2001. – С. 180 – 246.
4. Migal Yu.F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1994. – **27**. – P. 1515 – 1524.
5. Мигаль Ю.Ф., Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Никифоров И.Я. // Физика тверд. тела. – 1998. – **40**, № 12. – С. 2168 – 2171.
6. Migal Yu.F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1993. – **26**. – P. 2755 – 2766.
7. Migal Yu.F. // Ibid. – 1998. – **31**. – P. 633 – 643.
8. Мигаль Ю.Ф. // Журн. структур. химии. – 1998. – **39**. – С. 1013 – 1017.
9. Johnson K.H. // J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 3085 – 3095.
10. Мигаль Ю.Ф., Холодова О.М. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**. – С. 986 – 989.
11. Zhang N., Sze K.H., Brion C.E. et al. // Chem. Phys. – 1990. – **140**. – P. 265 – 279.
12. Migal Yu.F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 1992. – **25**. – P. 3849 – 3858.