

УДК 539.192

# Методы высокоточной оптимизации базисных функций в расчётах аналитических ХФ-орбиталей атомов с открытыми оболочками одинаковой симметрии

© Ю. Б. Малыханов<sup>1</sup>, И. Н. Ерёмкин<sup>2</sup>, С. В. Евсеев<sup>3</sup>

**Аннотация.** Предложенный ранее алгоритм высокоточной оптимизации базисных функций в расчётах аналитических хартри-фоковских орбиталей атомов с открытыми оболочками обобщен на случай систем с открытыми оболочками одинаковой симметрии. С использованием орбитальных экспонент атомных орбиталей слэтеровского типа, оптимизированных с высокой точностью методами минимизации первого и второго порядков, выполнены расчёты энергий атомов с двумя открытыми  $s$ -оболочками одинаковой симметрии в рамках атомной теории Рутана—Хартри—Фока.

**Ключевые слова:** атомная орбиталь, метод Хартри—Фока, энергия, атом, открытая оболочка.

## 1. Введение

В расчётах электронных оболочек атомов с несколькими открытыми оболочками различной симметрии наибольшее распространение получила атомная теория Рутана—Хартри—Фока (метод Рутана—Багуса) [1]. Уравнения этого метода выводятся на основе формулы для энергии атома, записанной в терминах параметров Слэтера—Кондона. Радиальные функции ищутся в аналитическом виде в форме разложения по функциям заданного вида — атомным орбиталям (АО). Решение уравнений самосогласованного поля (ССП) в этом случае сводится к решению двух взаимосвязанных задач: непосредственно решению уравнений СПП для орбитальных коэффициентов на основе того или иного итерационного метода и нахождению оптимального базисного набора АО, позволяющего получить хартри-фоковский предел рассчитываемых характеристик атома. В работах [2]—[4] показано, что метод Рутана—Багуса, изначально сформулированный для расчёта атомов с несколькими открытыми оболочками различной симметрии [1], удаётся переформулировать для расчёта атомов с открытыми оболочками одинаковой симметрии (на примере триплетного  $^3S$ -терма атомов в конфигурации  $ns^1n's^1$ ). Данная в работе [4] формулировка метода Рутана—Багуса допускает дальнейшее обобщения на другие конфигурации открытых оболочек одинаковой симметрии. Такие конфигурации для ряда атомов отвечают возбуждённым состояниям и представляют большой практический интерес.

<sup>1</sup>Профессор кафедры физики и МОФ, Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева, г. Саранск; malykhanov@mail.ru

<sup>2</sup>Старший преподаватель кафедры физики и МОФ, Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева, г. Саранск; eryomkin@mail.ru

<sup>3</sup>Аспирант кафедры физики и МОФ, Мордовский государственный педагогический институт имени М. Е. Евсевьева, г. Саранск; evsey2006@ya.ru

## 2. Уравнения самосогласованного поля Хартри—Фока для атомов с открытыми оболочками одинаковой симметрии

Энергию атома в одноэлектронном приближении для произвольной конфигурации можно представить в виде [3]

$$\begin{aligned}
 E = E_{co} + E_o = & \sum_{i\lambda}^{c+o} N_{i\lambda} I(i\lambda) + \frac{1}{2} \sum_{i\lambda, j\mu}^{c+o} N_{i\lambda} N_{j\mu} \left\{ F^0(i\lambda, j\mu) - \frac{1}{2} \sum_{k=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} A_{\lambda\mu k} G^k(i\lambda, j\mu) \right\} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i\lambda, j\mu}^o \left\{ \sum_{k=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} \left[ \frac{1}{2} N_{i\lambda} N_{j\mu} A_{\lambda\mu k} + g_k(i\lambda, j\mu) \right] G^k(i\lambda, j\mu) + \sum_{k>0}^{2(\lambda, \mu) <} f_k(i\lambda, j\mu) F^k(i\lambda, j\mu) \right\} + \\
 & + \sum_{i\lambda}^o \left\{ \frac{1}{2} N_{i\lambda} \left( \frac{1}{2} N_{i\lambda} A_{\lambda\lambda 0} - 1 \right) F^0(i\lambda, i\lambda) + \sum_{k>0}^{2\lambda} \left[ \frac{1}{4} N_{i\lambda}^2 A_{\lambda\lambda k} + f_k(i\lambda, i\lambda) \right] F^k(i\lambda, i\lambda) \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Это выражение является самым общим. На его основе можно рассмотреть различные частные случаи конфигураций с открытыми оболочками. Случай открытых оболочек различной симметрии детально рассмотрен в [2],[3]. В работе [4] рассмотрен случай открытых оболочек одинаковой симметрии.

Если в конфигурации атома содержатся открытые оболочки одинаковой симметрии, то в методе Рутана—Багуса вместо коэффициентов векторной связи  $J_{\lambda\mu k}$  и  $K_{\lambda\mu k}$  [1]—[3] в энергии открытых оболочек  $E_o$  необходимо ввести коэффициенты более сложного вида  $J_{i\lambda, j\mu}^\nu$  и  $K_{i\lambda, j\mu}^\nu$ , предложенные в [4], где индексы  $i$  и  $j$  можно трактовать как номера оболочек типа  $\lambda$  и  $\mu$  соответственно

$$E_o = - \sum_{i\lambda, j\mu} \frac{1}{2} N_{i\lambda} N_{j\mu} \left[ \sum_{\nu=0}^{2(\lambda, \mu) <} J_{i\lambda, j\mu}^\nu F^\nu(i\lambda, j\mu) - \frac{1}{2} \sum_{\nu=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} K_{i\lambda, j\mu}^\nu G^\nu(i\lambda, j\mu) \right]. \tag{2.2}$$

С учётом этого выражение для энергии в методе Рутана—Багуса в алгебраическом приближении в терминах орбитальных коэффициентов  $C_{pi}^\lambda$  будет

$$\begin{aligned}
 E = E_{co} + E_o = & \sum_{\lambda}^{c+o} \sum_i^{n^\lambda} \sum_{p,q} N^{i\lambda} C_{pi}^{\lambda*} C_{qi}^\lambda \left\{ H_{pq}^\lambda + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{c+o} \sum_j^{n^\mu} N^{j\mu} \sum_{r,s} C_{rj}^{\mu*} C_{sj}^\mu \mathcal{P}_{\lambda pq, \mu rs} \right\} - \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \mu}^o \sum_i^{n_o^\lambda} \sum_j^{n_o^\mu} N^{i\lambda} N^{j\mu} \sum_{r,s} \sum_{p,q} C_{pi}^{\lambda*} C_{qi}^\lambda \mathcal{Q}_{i\lambda pq, j\mu rs} C_{rj}^{\mu*} C_{sj}^\mu.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Для сокращения записи формул здесь использованы суперматрицы, введенные в [1] и [4]:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{\lambda pq, \mu rs} = & \mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^0 - \frac{1}{2} \sum_{k=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} A_{k\lambda\mu} \mathcal{K}_{\lambda pq, \mu rs}^k, \\
 \mathcal{Q}_{i\lambda pq, j\mu rs} = & \left\{ \sum_{k=0}^{2(\lambda, \mu) <} J_{i\lambda, j\mu}^k \mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^k - \frac{1}{2} \sum_{k=|\lambda-\mu|}^{\lambda+\mu} K_{i\lambda, j\mu}^k \mathcal{K}_{\lambda pq, \mu rs}^k \right\}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

( $\lambda$  и  $\mu$  пробегает одни и те же значения). Интегралы от радиальных частей АО  $\mathcal{J}_{\lambda pq, \mu rs}^k$  и  $\mathcal{K}_{\lambda pq, \mu rs}^k$  определены в [1].

Рассмотрим второе слагаемое в (2.3), отвечающее энергии открытых оболочек. Именно видом этого слагаемого и отличается рассматриваемый метод от классического метода Рутана—Багуса [1]. Второе слагаемое в (2.3) является самым общим, но практический интерес представляют конфигурации, содержащие несколько открытых оболочек ( $i = 1, 2, \dots$ ) одного типа ( $\lambda = \mu = L$ ). Тогда в (2.3), независимо от числа заполнения открытых оболочек ( $N_o^{i\lambda}$ ), энергия открытых оболочек одинаковой симметрии ( $\lambda = L$ ) в самом общем виде будет

$$E_o = E_o^L = \frac{1}{4} \sum_{i \subset L}^{n_o^L} \sum_{k=0}^{2L} K_{iL,iL}^k \mathbf{Sp} D_o^{iL} \mathcal{K}_{(L,L)}^k(D_o^{jL}) + \frac{1}{4} \sum_{i,j \subset L}^{n_o^L} {}'K_{iL,jL}^o \mathbf{Sp} D_o^{iL} \mathcal{K}_{(L,L)}^o(D_o^{jL}) - \frac{1}{2} \sum_{i,j \subset L}^{n_o^L} {}' \sum_{k>0}^{2L} \left\{ J_{iL,jL}^k \mathbf{Sp} D_o^{iL} \mathcal{J}_{(L,L)}^k(D_o^{jL}) - \frac{1}{2} K_{iL,jL}^k \mathbf{Sp} D_o^{iL} \mathcal{K}_{(L,L)}^k(D_o^{jL}) \right\}, \quad (2.5)$$

где  $D_o^{i\lambda} = N_o^{i\lambda} \mathbf{C}_i^{\lambda*} \mathbf{C}_i^\lambda$  — матрицы плотности отдельных орбиталей открытых оболочек. В силу того, что в (2.3)  $E_o$  содержит суперматрицу  $\mathcal{Q}_{i\lambda\rho q,j\mu r s}$ , ввести матрицу плотности открытых оболочек

$$D_o^\lambda = N_o^\lambda \sum_{i \subset \lambda}^{n_o^\lambda} \mathbf{C}_i^{\lambda*} \mathbf{C}_i^\lambda \quad (2.6)$$

в общем виде (как это обычно делалось [1]–[3]) не удаётся, и случай открытых оболочек одинаковой симметрии требует специального рассмотрения для различных типов конфигураций.

В работе [4] рассмотрен один из простейших, но достаточно распространенных случаев конфигураций, содержащих заполненные и две открытые оболочки  $s$ -типа ( $n s^1 n' s^1$ ). Получены уравнения для искомых матриц плотности (уравнения ССП), а также вычислены полные первая ( $dE/d\zeta_i$ ) и вторая ( $d^2E/d\zeta_i d\zeta_j$ ) производные энергии по орбитальным экспонентам  $\{\zeta_i\}$  АО, необходимые для формулировки методов высокоточной оптимизации орбитальных экспонент базисных функций.

### 3. Результаты и обсуждение

В качестве иллюстрации работоспособности развиваемого в статье метода расчёта энергии атомов с двумя открытыми оболочками одинаковой симметрии в алгебраическом приближении атомной теории Хартри—Фока нами выполнены расчёты ряда атомов в возбуждённых триплетных состояниях. Решение уравнений ССП циклическим методом выполняется с любой наперед заданной точностью без проблем. Значительно более сложной является задача оптимизации орбитальных экспонент АО слэтеровского типа. Для этих целей использовалась хорошо зарекомендовавшая себя схема: начальные значения орбитальных экспонент, выбранные достаточно произвольно, сначала оптимизировались с невысокой точностью с помощью симплексного метода Нелдера—Мида (метод нулевого порядка). Полученные таким образом орбитальные экспоненты использовались в качестве начального приближения для дальнейшего уточнения с помощью квазиньютоновского метода Мургага—Сарджента, доводя градиент  $dE/d\zeta_i$  до  $10^{-8} - 10^{-9}$ . Далее запускался метод Ньютона, с помощью которого за относительно небольшое число циклов градиент доводился до желаемой точности ( $10^{-14} - 10^{-15}$ ). Вириальное отношение выполняется с такой же точностью.

Атом	Конфигурация	$-E$	$-E^a$
He	$1s^1 2s^1$ ( $^3S$ )	2.17425077	2.17425078
	$1s^2$ ( $^1S$ )	2.86167999	2.86168000
Be	$1s^2 2s^1 3s^1$ ( $^3S$ )	14.3774923	
	$1s^2 2s^2$ ( $^1S$ )	14.5730231	14.5730232
Ne	$1s^2 2s^1 2p^6 3s^1$ ( $^3S$ )	126.910211	
	$1s^2 2s^2 2p^6$ ( $^1S$ )	128.547098	128.547098
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 4s^1$ ( $^3S$ )	199.460145	
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ( $^1S$ )	199.614636	199.614636
Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6 4s^1$ ( $^3S$ )	525.741398	
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ( $^1S$ )	526.817512	526.817513

Пр и м е ч а н и е: <sup>a</sup>Энергия, рассчитанная численным решением уравнений ХФ, приводимая в [5].

Таблица 1: Энергия атомов с двумя открытыми оболочками одинаковой симметрии (а.е.)

Результаты расчётов приведены в таблице 1, в которой также приведены энергии рассмотренных атомов в основном состоянии. Последние с высокой точностью согласуются с данными численного решения уравнений Хартри—Фока для радиальных функций [5]. Расчёты показали, что с ростом числа электронов в атоме относительная доля энергии возбуждения резко падает. Как видно из таблицы, полученное нами значение энергии атома He в конфигурации  $1s^1 2s^1$  ( $^3S$ ) близко к значению, полученному путём численного решения уравнений Хартри—Фока [5]. Энергия триплетных состояний других атомов в алгебраическом приближении вычислена впервые.

#### 4. Заключение

В работе предлагается обобщение атомной теории Рутана—Хартри—Фока (метод Рутана—Багуса), на конфигурации, содержащие открытые оболочки одинаковой симметрии. Такого типа конфигурации описывают возбуждённые состояния атомов, свойства которых представляют значительный интерес для целого ряда приложений. Найдено выражение самого общего вида для вклада в энергию атома открытых оболочек одинаковой симметрии, на основе которого можно рассмотреть целый ряд конфигураций.

На примере атомов с двумя открытыми оболочками  $s$ -типа в работе [4] проиллюстрирована техника получения уравнений самосогласованного поля, а также производных энергии атома по нелинейным параметрам атомных орбиталей (орбитальным экспонентам), которые необходимы для оптимизации последних. На основе полученных уравнений выполнен расчёт энергии ряда атомов в возбуждённом триплетном состоянии с двумя открытыми оболочками  $s$ -типа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roothaan C. C. J., Bagus P. S. Atomic Self-Consistent Field Calculations by the Expansion Method // Methods in Computational Physics, New York: Academic Press Inc. – 1963. – V. 2. – P. 47-94.

2. Малыханов Ю. Б., Романов С. А. Расчёты энергии возбуждённых состояний атомов с открытыми оболочками в приближении Хартри—Фока // Журн. прикл. спектр. – 2005. – Т. 72, № 3. – С. 292-299.
3. Малыханов Ю. Б., Романов С. А. Применение методов минимизации в расчётах атомов с несколькими открытыми оболочками // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46, № 2. – С. 214-222.
4. Малыханов Ю. Б., Евсеев С. В., Ерёмкин И. Н. Метод самосогласованного поля Хартри—Фока для атомов с двумя открытыми оболочками одинаковой симметрии // Журн. прикл. спектр. – 2010. – Т. 77, № 6. – С. 805-812.
5. Tatewaki H., Koga T., Thakkar A. J. Numerical Hartree—Fock energies of low-lying excited states of neutral atoms with  $Z \leq 18$  // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101. – P. 4945-4948.

# Methods of high-precision optimization of basis functions in calculating the analytical HF-orbitals of atoms with open-shells of identical symmetry

© Yu. B. Malykhanov<sup>4</sup>, I. N. Eryomkin<sup>5</sup>, S. V. Evseev<sup>6</sup>

**Abstract.** The algorithm of high-precision optimization of basis functions suggested previously for calculating the analytical Hartree–Fock orbitals of open-shells atoms is generalized to open-shells systems of identical symmetry. With the use of orbital exponents of Slater-type atomic orbitals optimized with high accuracy by methods of minimization of the first and second orders energy values for atoms with two open shells of  $s$ -type of identical symmetry are calculate within the limits of Roothaan–Hartree–Fock atomic theory.

**Key Words:** atomic orbital, Hartree–Fock method, energy, atom, open shell.

---

<sup>4</sup>Professor, M. E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; malykhanov@mail.ru

<sup>5</sup>Senior teacher, M. E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; eryomkin@mail.ru

<sup>6</sup>Postgraduate student, M. E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; evsey2006@ya.ru