

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.192

Высокоточный расчет энергии атомов в приближении Рутана—Хартри—Фока

© Ю. Б. Малыханов¹, И. Н. Еремкин², М. В. Горшунов³, С. В. Евсеев⁴, Р. М. Чадин⁵

Аннотация. В рамках атомной теории Рутана—Хартри—Фока выполнены высокоточные расчеты аналитических хартри-фоковских орбиталей и энергии атомов от He до Xe. Нелинейные параметры атомных орбиталей оптимизировались с помощью методов второго порядка с высокой точностью. Благодаря этому удалось достичь точности выполнения вириального отношения $10^{-15} - 10^{-17}$, а вычисленные энергии термов атомов близки к хартри-фоковскому пределу.

Ключевые слова: атомная орбиталь, метод Рутана—Хартри—Фока, энергия, атом.

1. Введение

В расчетах энергии и волновых функций атомов с любым числом заполненных и открытых оболочек в алгебраическом приближении наибольшее распространение получила атомная теория Рутана—Хартри—Фока (РХФ) [1], в которой одноэлектронные функции ищутся в удобном для последующего использования аналитическом виде в форме разложения по базисным функциям заданного вида — атомным орбиталям (АО). В таком подходе задача сводится к нахождению минимума энергии ($\delta E = 0$) атома как функции многих неизвестных — орбитальных коэффициентов и нелинейных параметров АО (орбитальных экспонент ζ_i). Вместе с тем, задачу поиска минимума энергии можно разделить на две задачи — решение алгебраических уравнений самосогласованного поля (ССП) для орбитальных коэффициентов и нахождение оптимальных значений нелинейных параметров АО, дающих минимум энергии. Точность решения уравнений РХФ можно оценить с помощью, как минимум, двух критериев. Во-первых, достижением минимально возможного значения энергии, которое уже нельзя понизить. Этого можно достичь путем выбора оптимального базисного набора. Во-вторых, точностью, с которой выполняется теорема вириала, позволяющая оценить степень достоверности вычисленного значения энергии. Точность выполнения теоремы вириала напрямую зависит от глубины оптимизации орбитальных экспонент, что является, на наш взгляд, слабым звеном большинства известных на сегодняшний день расчетов атомов на основе метода Хартри—Фока (РХФ).

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

² Преподаватель, АНО "Центр профессиональной подготовки г. Саранск; eryomkin@mail.ru

³ Аспирант кафедры физики и МОФ, Мордовский государственный педагогический институт имени М.Е. Евсевьева, г. Саранск; gorshunov_mv@mail.ru.

⁴ Соискатель, Мордовский государственный педагогический институт имени М.Е. Евсевьева, г. Саранск; evsey2006@ya.ru

⁵ Методист, Мордовский республиканский институт образования, г. Саранск; rmchadin@edurm.ru

2. Применение методов минимизации для решения уравнения Рутана—Хартри—Фока

Обширные расчеты атомов и ионов по программе, описанной в [1], выполненные Клементи и Роеитти [2] и несколько уточненные в работах Т. Кога и др. [3],[4], не удовлетворяют запросов исследователей из-за использования узких базисных наборов и ограниченной точности оптимизации экспонент АО. Несколько более точные расчеты выполнены Бунге и др. [5],[6], в которых теорема вириала выполняется с точностью $10^{-8} - 10^{-9}$. Кога и др. [7],[8] улучшили точность вириального отношения до $10^{-9} - 10^{-10}$, используя иной по составу базисный набор, чем в [5],[6]. В работе показано, что с использованием современных математических методов можно существенно повысить точность решения уравнений ХФ для атомов по сравнению с известными расчетами.

Полученные в [9] уравнения ССП можно решать циклическим методом Рутана, который в большинстве случаев имеет быструю сходимость [10]. Однако условия сходимости циклического метода теоретически не доказаны, и на практике имеют место случаи, когда эта процедура не сходится, и нужно применить другой метод решения. Уравнения ССП представляют собой систему нелинейных уравнений для орбитальных экспонент, которые можно вычислить с помощью методов минимизации. В программе для решения уравнений ССП используется циклический метод Рутана, а в случае расходимости процесса согласования подключается метод наискорейшего градиентного спуска, имеющий более широкую область сходимости. Для оптимизации орбитальных экспонент обычно используются методы прямой минимизации (методы нулевого порядка), например, метод сопряженных направлений Пауэлла [3]—[8]. Однако эти методы имеют медленную сходимость и дают ограниченную точность оптимизируемых параметров. Более перспективным является применение методов минимизации второго порядка, основанных на использовании величин $dE/d\zeta_i$ и $d^2E/d\zeta_i d\zeta_j$. В таких алгоритмах имеется строгий критерий окончания счета — необходимое условие минимума энергии $dE/d\zeta_i = 0$.

В программе использована многоступенчатая схема оптимизации экспонент, позволяющая выполнить оптимизацию с высокой точностью. С помощью прямого метода (Нелдера и Мида [11]) достаточно произвольно выбранные экспоненты оптимизируются с точностью $10^{-2} - 10^{-4}$. С этими экспонентами запускается квазиньютоновский метод Муртага—Саджента [11], использующий значения производных $dE/d\zeta_i$, которые доводятся до точности $10^{-9} - 10^{-10}$ а. е. На следующем этапе подключается метод Ньютона, в котором матрица Гессе находится приближенно численным дифференцированием точно вычисленных $dE/d\zeta_i$, и градиент доводится до величины $10^{-12} - 10^{-15}$ а. е.

3. Результаты и выводы

Изложенная выше схема высокоточных расчетов аналитических ХФ-орбиталей и энергии была реализована для основных состояний нейтральных атомов от He до Xe. Расчеты выполнены в базисе орбиталей слэтеровского типа на персональном компьютере. Был использован достаточно широкий базисный набор, дальнейшее расширение которого практически не сказывается на значении энергии. По составу использованный нами базисный набор несколько отличается от базисов [6],[7] наличием атомных орбиталей с большими значениями главного квантового числа "n". В табл. 1 в качестве примера приведены вычисленные нами значения полной энергии и точность выполнения теоремы Вириала для

атомов с заполняемой $3d^N$ ($0 \leq N \leq 10$) оболочкой. Из таблицы видно, что если теорема вириала выполняется с точностью 10^{-k} , то число достоверных значащих цифр в энергии по определению не может превышать числа " k ". Нами достигнута точность $10^{-15} - 10^{-17}$, с которой выполняется теорема вириала, а число достоверных значащих цифр в энергии составляет 13–16. Для сравнения в таблице приведены результаты расчетов, выполненные в рамках метода РХФ [7]. В этих расчетах вириальное отношение выполняется с точностью $10^{-8} - 10^{-10}$, и число достоверных значащих цифр не превышает 10. Из данных, помещенных в таблице, видно, что в пределах точности выполнения теоремы вириала, наши расчеты по значению энергии и достоверности значительно превосходят известные расчеты [7].

Т а б л и ц а 1. Энергии (в а. е.) основных состояний атомов, вычисленные на оптимизированном базисном наборе

Атом	$-E^a$	$-E^b$ [7]
Sc	759.735716991446098 (–16)	759.735714460 (–10)
Ti	848.405995780275858 (–17)	848.405993236 (–10)
V	942.884336293985705 (–16)	942.884333744 (–9)
Cr	1043.35637438105112 (–15)	1043.356371004 (–8)
Mn	1149.86624957918803 (–15)	1149.866247084 (–9)
Fe	1262.44366242037395 (–16)	1262.443660250 (–9)
Co	1381.41454992027885 (–15)	1381.414547210 (–9)
Ni	1506.87090455938460 (–16)	1506.870901660 (–10)
Cu	1638.96373672376829 (–15)	1638.963729081 (–8)
Zn	1777.84811016128697 (–16)	1777.848107862 (–10)

П р и м е ч а н и е: ^aНаш расчет; ^bЭнергия, рассчитанная в методе Рутана–Хартри–Фока [7]; В скобках указан порядок величины, с которой выполняется теорема вириала.

Анализ наших расчетов и расчетов других авторов показал, что полная энергия атома и энергии орбиталей напрямую зависят от размера базисного набора и в меньшей степени от его состава. Поэтому состав базиса можно выбирать в зависимости от конкретных приложений вычисленных орбиталей. Вычисленные аналитические части орбиталей можно домножить на соответствующие сферические функции, и полученные орбитали использовать для решения уравнений теории возмущений в приближении ХФ. Именно такой подход был реализован в расчетах поляризуемостей [12].

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. Clementi E., Roetti C. Roothaan–Hartree–Fock Atomic Wave Functions. Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms // At. Data and Nucl. Data Tables. – 1974. – V. 14. – P. 177-478.
3. Koga T., Tatewaki H., Thakkar A.J. Roothaan–Hartree–Fock Wave Functions for Atoms with $Z \leq 54$ // Phys. Rev. A. – 1993. – V. 47, N 5. – P. 4510-4512.

4. Koga T., Thakkar A.J. Medium size Gaussian basis sets for hydrogen through // *Theor. Chim. Acta.* – 1993. – V. 85. – P. 391-394.
5. Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge A.V., Cogordan J.A. Roothaan—Hartree—Fock ground-state atomic wave functions // *Phys. Rev. A.* – 1992. – V. 46. – P. 3691-3696.
6. Bunge C.F., Barrientos J.A., Bunge A.V. Slater-type orbital expansions and expectation values for $Z = 2 - 54$ // *At. Data and Nucl. Data Tables.* – 1993. – V. 53. – P. 113-162.
7. Koga T., Watanabe S., Kanayama K., Yasuda R., Thakkar A.J. Improved Roothaan—Hartree—Fock wave functions for atoms and ions with $N \leq 54$ // *J. Chem. Phys.* – 1995. – V. 103, N 8. – P. 3000-3005.
8. Koga T., Tatewaki H., Shimazaki T. Chemically reliable uncontracted Gaussian-type basis sets for atoms H to Lr // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V. 328. – P. 473-482.
9. 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.
10. Малыханов Ю.Б., Евсеев С.В., Горшунов М.В. Расчет атомов с открытой Р-оболочкой в алгебраическом приближении метода Хартри—Фока // *Журн. прикл. спектр.* – 2012. – Т. 79, № 1. – С. 5-14.
11. Гилл Ф., Мюррей У. Численные методы условной оптимизации. – М.: Мир, 1977. – 290 с.
12. Еремкин И.Н., Малыханов Ю.Б. Расчет коэффициентов векторной связи для атомов с одной и двумя открытыми оболочками в приближении Хартри—Фока // *Журн. прикл. спектр.* – 2011. – Т. 78, № 3. – С. 325-332.

High-precision calculation energies of atoms in the Roothaan—Hartree—Fock approximation.

© Yu. B. Malykhanov⁶, I. N. Eryomkin⁷, M. V. Gorshunov⁸, S. V. Evseev⁹, R. M. Chadin¹⁰

Abstract. Within limits of the Roothaan—Hartree—Fock atomic theory, high-precision calculations of analytical Hartree—Fock orbitals and energies have been performed for atoms from He to Xe. Nonlinear parameters (orbital exponents) of AOs were optimized by methods of the second order with exceptional accuracy. As a result, it was possible to exactly satisfy the virial relation ($10^{-15} - 10^{-17}$), with calculated atomic term energies being close to the Hartree—Fock limit.

Key Words: atomic orbital, Roothaan—Hartree—Fock method, energy, atom.

⁶ Professor, M.E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; malykhanov@mail.ru.

⁷ Teacher, INO "Center of Professional training Saransk; eryomkin@mail.ru.

⁸ Postgraduate student, M.E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; gorshunov_mv@mail.ru.

⁹ Competitor, M.E. Evsev'ev Mordovian State Pedagogical Institute, Saransk; evsey2006@ya.ru.

¹⁰ Methodist, Mordovian Republican Institute of Education, Saransk; rmchadin@edurm.ru.