

Исследование влияния высших гармоник одноцентрового разложения молекулярной орбитали на расчет энергии электронных состояний двухатомных молекул

А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна

Ростовский государственный университет путей сообщения

Аннотация: Современное развитие техники получения рентгеновского излучения позволяет проводить детальное исследование многофотонных процессов поглощения и рассеяния рентгеновского фотона глубокими и субвалентными оболочками молекулярных систем в широком диапазоне энергий. Специфика решения проблемы взаимодействия рентгеновского фотона с многоатомной системой требует использования одноцентрового подхода к расчету электронных состояний молекул. Основным недостатком данного подхода является снижение точности расчета спектроскопических величин при ограниченном учете слагаемых одноцентрового разложения молекулярной орбитали. В работе проведено исследование влияния учета высших гармоник одноцентрового разложения молекулярной орбитали на расчет энергетических характеристик молекулярных систем. Выполнен анализ параметров одноцентрового разложения функций атомного лиганда в зависимости от его заряда. Определены критерии включения высших гармоник одноцентрового разложения функций атомного лиганда в молекулярную орбиталь. Расчет энергетических характеристик выполнен на примере двухатомных молекул HF, LiF и BF. Выбранная серия молекул позволяет исследовать поведение высших гармоник одноцентрового разложения молекулярной орбитали в зависимости от роста заряда атомного лиганда.

Ключевые слова: молекулярная орбиталь, одноцентровое разложение, высшие гармоники, атомный лиганд, энергия электронного состояния, двухатомная молекула.

Проведенные к настоящему времени исследования процесса ионизации/возбуждения молекулярных систем [1-5] показывают, что возникновение вакансии в молекулярном остове может приводить к существенному перераспределению электронного заряда и носит многоэлектронный характер, имеющий свои особенности при ионизации рентгеновским излучением [6-8]. При поглощении молекулой рентгеновских фотонов, возникает множественная ионизация электронных оболочек, индуцируя процесс фрагментации ионизированных молекул [9]. Ослабление химических связей, сопровождается процессами релаксации электронной плотности с перестраиванием молекулярного остова [10]. Детальное исследование данных процессов имеет решающее значение для понимания

взаимодействия молекулы с рентгеновскими импульсами и требует совершенствование методов расчета ее возбужденных и ионизированных состояний.

Одним из наиболее известных и широко используемых методов расчета энергетических характеристик молекулярных систем является метод МО ЛКАО [11]. В рамках данной задачи этот метод имеет ограничения, поскольку преимущественно применяется при получении основных и низковозбужденных состояний молекул. При решении задачи взаимодействия рентгеновского фотона с молекулярной системой для расчета наблюдаемых значений более эффективным оказывается одноцентровый (ОЦ) метод [12]. В ходе развития ОЦ метод был реализован через решение секулярного уравнения с использованием базисных функций, полученных в поле центрального атома молекулярной системы методом Хартри-Фока [13] и решение системы связанных интегро-дифференциальных уравнений [14]. Основным недостатком ОЦ представления молекулярной орбитали (МО) является медленная сходимость разложения в ряд по сферическим гармоникам. Это приводит либо к росту вычислительных проблем при использовании базисного набора для решения секулярного уравнения, либо размера системы связанных интегро-дифференциальных уравнений. Попытки решить проблему сводятся к увеличению коэффициента участия последней парциальной гармоники, учтенной в ОЦ разложении, пропорционально, возникающему из-за ограничения ОЦ ряда, недостатку электронной плотности МО [15]. Однако такой «прием» не позволяет корректно рассчитать энергию кулоновского взаимодействия, что ожидаемо, приводит к потере точности вычисляемых энергетических характеристик молекулярной системы.

В этой работе представлена теоретическая основа для исследования влияния учета высших гармоник ОЦ разложения в МО электронных

состояний молекулярных систем. Метод построен на учете возрастающего действия локального ионного потенциала атомных лигандов, входящих в молекулярную систему, на парциальные гармоники $\phi_l^{n\lambda\mu}$ МО, при увеличении их номера, который впоследствии становится определяющим. В этом случае МО можно представить следующем виде:

$$\Phi_{n\lambda\mu}(\mathbf{r}) = \sum_{l=l_{\min}}^x \phi_l^{n\lambda\mu}(\mathbf{r}) + \sum_{k\lambda} \Omega_{k\lambda}^L \psi_{k\lambda x}^L(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\phi_l^{n\lambda\mu}(\mathbf{r}) = R_{n\lambda l}(r)Y_{l\mu}(\vartheta, \varphi)$ l -ая парциальная сферическая гармоника МО; $n\lambda(k\lambda)$ – квантовые числа, характеризующие одноэлектронных состояния соответствии с группой точечной симметрии $C_{\infty v}$.

Первое слагаемое $\Phi_{n\lambda\mu}$ включает парциальные гармоники с орбитальными моментами $l \leq x$, являющимися решением одного из распространённых методов получения МО в ОЦ подходе для молекулярных систем [13,14]. Второе слагаемое $\Phi_{n\lambda\mu}$ определяется как линейная комбинация так называемых функцией атомного лиганда. В функции $\psi_{k\lambda x}^L$ включены только высшие гармоники ОС разложения ($l > x$). Они представляю собой ОЦ разложение волновых функций электронов атомного лиганда относительно выбранного центра молекулярной системы и имеют вид:

$$\psi_{k\lambda x}^L(\mathbf{r}) = \sum_{l>x} \phi_{k\lambda l}^L(\mathbf{r}) \quad (2)$$

В качестве объектов для проведения апробации метода учета высших гармоник ОЦ разложения в МО были выбраны двухатомные молекулы:

фтороводород (HF), монофторид лития (LiF) и монофторид бора (BF). Меняющийся с постоянным шагом заряд лиганда, позволяет оценить его влияние на параметры функций лиганда, а также определить условия включения высших гармоник ОЦ разложения в МО электронных состояний на примере выбранных молекул. При проведении расчётов молекулярная система отчета была связана с атомом F. Для систематизации одноэлектронных состояний использованы квантовые числа, характерные для молекул точечной группы симметрии $C_{\infty v}$. При расчете волновых функций высших гармоник ОЦ разложения МО использованы равновесные расстояния в молекулах HF, LiF и BF [16]. Расчет МО электронных состояний рассматриваемых молекул выполнен решением системы связанных интегро-дифференциальных уравнений в соответствии с [14].

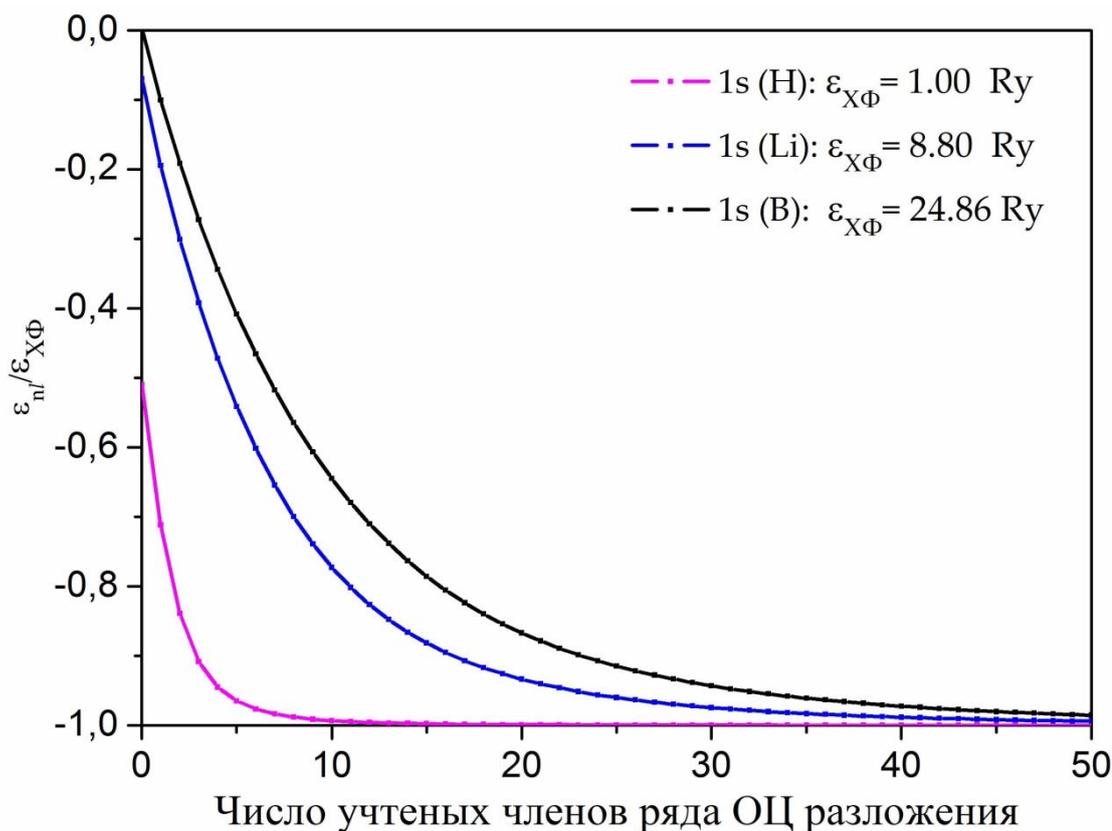


Рис. 1. – Зависимость одноэлектронной энергии 1s-состояния атомного лиганда от количества учтённых в ОЦ разложении сферических гармоник,

нормированное на значение энергии, получение при атомном расчете в приближении Хартри-Фока.

На Рис. 1 представлены результаты расчета одноэлектронных энергий (ОЭ) [17] $1s$ -состояний рассмотренных атомных лигандов. Расчет выполнен в зависимости от числа учтенных членов ОЦ разложения. Для совмещения кривых ОЭ в зависимости от номера сферической гармоники на Рис. 1 выполнена нормировка на значение ϵ_{HF} , полученное решением уравнений Хартри-Фока для случая изолированного атома. Видно, что с увеличением заряда атомного лиганда растет число членов ОЦ разложения необходимых для учета при достижении области насыщения. Так, для достижения 99,9% ОЭ для случая, атомного лиганда (H) требуется не более $l \leq 30$ членов ОЦ ряда, атомного лиганда (Li) требуется не более $l \leq 80$ членов ОЦ ряда и для атомного лиганда (B) не более $l \leq 90$ членов ОЦ ряда. При этом, переход к не водородным атомным лигандом вызывает резкий рост (~ 3 раз) требуемых для учета в расчете членов ОЦ разложения и достаточно слабое дальнейшее относительное изменение данного параметра (на $\sim 0,11$). Поведение $1s$ -состояний с ростом заряда атомного лиганда указывает на стабилизацию числа требующихся для учета в ОЦ разложении членов ряда.

Таблица № 1

Полная энергия изоэлектронного состояния двухатомных молекул (в Ry)

Молекула	Конфигурация	Полная энергия (а)	Полная энергия (б)
HF	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$	-200.1188	-200.1232
LiF	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 (4\sigma^{-2})$	-205.7278	-205.8378
BF	$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 (4\sigma^{-2} 5\sigma^{-2})$	-215.5546	-217.0806

В таблице 1 представлены результаты расчета энергий изоэлектронного состояния молекул HF, LiF и BF. Оценка выполнена для электронной конфигурации, соответствующей основному состоянию молекулы HF. В колонке (а) таблице 1 представлен расчет полной энергии методом системы связанных интегро-дифференциальных уравнений [14] с ограниченным рядом ОЦ разложения до $l \leq 4$. В колонке (б) таблице 1 представлен расчет полной энергии с учетом высших гармоник волновых функций лигандов с ОЦ разложением до $l = 60$. Рост заряда лигандов молекулярной системы существенно увеличивает влияние высших гармоник ОЦ разложения на его энергетические характеристики. Данные в столбцах (а) и (б) таблицы 1 для этих состояний показывают, что с увеличением заряда лиганда влияние высших гармоник разложения ОЦ, определяемых электронной плотностью, сильно связанной с ядрами молекулярной системы, значительно возрастает. Учета высших гармоник разложения ОЦ в МО электронных состояний становится эффективным при изучении молекул с неводородными лигандами.

Таким образом, учета высших гармоник ОЦ разложения функций атомных лигандов при расчете МО, снимает основное ограничение ОЦ метода - медленную сходимость. Проанализировано влияние заряда атомного лиганда на параметры высших гармоник ОЦ разложения. Установлено, что рост заряда лиганда позволяет, в практических расчетах, ограничиться функциями лиганда s- и p- симметрии. Переход к неводородным лигандам вызывает «стабилизацию» числа слагаемых ОЦ разложения, необходимых для достижения требуемой точности расчета энергетических характеристик молекулярных систем.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2210.2017.8 (Договор от 22.02.2017 г. №14.W01.17.2210-МК).

Литература

1. Bergh M., Tîmneanu N., van der Spoel D. Model for the dynamics of a water cluster in an x-ray free electron laser beam// Phys. Rev. E 2014. V.70. №051904. pp. 1-7.

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, №2 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n2y2013/1640.

5. Hau-Riege S. P. Nonequilibrium electron dynamics in materials driven by high-intensity x-ray pulses// Phys. Rev. E 2013. V.87. №053102. pp. 1-4.

6. 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.



7. Nadolinsky A.M., Yavna V.A., Hopersky A.N., Kasprzhitskii A.S. Resonant inelastic scattering of an X-ray photon by a linear molecule// Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. pp. 812–819.

8. Hopersky A.N., Nadolinsky A.M., Novikov S.A., Yavna V.A., Ikoeva K.Kh. X-ray-photon Compton scattering by a linear molecule// J. Phys. B: At. Mol. Phys. 2015. V. 48. №175203. pp. 1-8.

9. Buth C., Santra R., Cederbaum L.S. Impact of interatomic electronic decay processes on Xe 4d hole decay in the xenon fluorides// J. Chem. Phys. 2003. V. 119. pp. 10575-10584.

10. Erk B., Boll R., Trippel S., Anielski D., Foucar L., Rudek B., et al. Imaging charge transfer in iodomethane upon x-ray photoabsorption//Science. 2014. V.345. pp. 288-291.

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

12. Picón A., Lehmann C. S., Bostedt C., Rudenko A., Marinelli A., Osipov T., et al. Hetero-site-specific X-ray pump-probe spectroscopy for femtosecond intramolecular dynamics// Nature Commun. 2016. V. 7. №11652. pp. 1-6.

13. 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.

14. Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Yavna V. Iteration Scheme for Solving the System of Coupled Integro-Differential Equations for Excited and Ionized States of Molecular Systems// Algorithms. 2018. V.11. №1. pp. 1-14.

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

16. Russell D.J.III NIST 2018, №101, issue 19 URL:cccbdb.nist.gov

17. Sobel'Man, I. I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra, 1st ed.; Publisher: Pergamon Press, USA, 1972. 626 p.

References

1. Bergh M., Tîmneanu N., van der Spoel D. Phys. Rev. E 2014. V.70. №051904. pp. 1-7.
 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. Hau-Riege S. P. Phys. Rev. E 2013. V.87. №053102. pp. 1-4.
 6. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Hopersky A.N. J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1998. V.94. pp. 49–57.
 7. Nadolinsky A.M., Yavna V.A., Hopersky A.N., Kasprzhitskii A.S. Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. pp. 812–819.
 8. Hopersky A.N., Nadolinsky A.M., Novikov S.A., Yavna V.A., Ikoeva K.Kh. J. Phys. B: At. Mol. Phys. 2015. V. 48. №175203. pp. 1-8.
 9. Buth C., Santra R., Cederbaum L.S. J. Chem. Phys. 2003. V. 119. pp. 10575-10584.
 10. Erk B., Boll R., Trippel S., Anielski D., Foucar L., Rudek B., et al. Science. 2014. V.345. pp. 288-291.
 11. Roothaan C.C.J. Rev. Mod. Phys. 1951. V. 23. pp. 69–89.
 12. Picón A., Lehmann C. S., Bostedt C., Rudenko A., Marinelli A., Osipov T., et al. Nature Commun. 2016. V. 7. №11652. pp. 1-6.
-



13. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V.F. J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1994. V. 68. pp. 267–275.

14. Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Yavna V. Algorithms. 2018. V.11. №1. pp. 1-14.

15. Yavna V.A., Nadolinsky A.M., Demekhin V. Ph. Opt. Spectrosc. 1992. V.73. pp. 1081–1085.

16. Russell D.J.III NIST 2018, №101, issue 19 URL:cccbdb.nist.gov

17. Sobel'Man, I. I. Introduction to the Theory of Atomic Spectra, 1st ed.; Publisher: Pergamon Press, USA, 1972. 626 p.