

**МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ДВУХАТОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ В МОЛЕКУЛАХ
ДЛЯ РАСЧЕТА БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ, СОСТОЯЩИХ ИЗ АТОМОВ
С ОДНИМ ВНЕШНИМ s-ЭЛЕКТРОНОМ**

А.В. Абаренов, Ф.Ю. Наумкин, В.Г. Певгов

Представленная модификация метода двухатомных комплексов в молекулах позволяет легко рассчитывать потенциалы взаимодействия для группы атомов с одним валентным s-электроном. Эффективность подхода иллюстрируется на примере кластера Li_n для $n \leq 15$.

Метод двухатомных комплексов в молекулах (ДКМ) был предложен Эллисоном /1/ для выражения электронной энергии многоатомной молекулы через известные характеристики ее двухатомных и атомных фрагментов. Основа метода — точное представление гамильтониана n-атомной молекулы через двухатомные (\hat{H}_{ij}) и одноатомные (\hat{H}_i) гамильтонианы

$$\hat{H} = \sum_{ij} \hat{H}_{ij} - (n-2) \sum_i \hat{H}_i. \quad (1)$$

Обычно в качестве базисных функций выбираются функции, полученные в результате векторного сложения спиновых и орбитальных моментов свободных атомов. Подробно это обсуждается в /2/, здесь же для простоты рассмотрим пример молекулы из атомов с одним внешним s-электроном. Далее будем говорить о Li_n , хотя все сказанное верно для любой молекулы из атомов (не обязательно одинаковых) с одним внешним s-электроном.

Координатные части волновых функций (ВФ) таких атомов неизменны, и в дальнейшем их вообще не будем рассматривать, характеризуя каждый атом только проекцией спина его внешнего электрона. Считаем в этом приближении ненормированными ВФ двух нижних состояний молекулы Li_2 :

$$\Psi(X^1\Sigma_g^+) = \alpha\beta - \beta\alpha, \quad \Psi(a^3\Sigma_u^+) = \alpha\beta + \beta\alpha, \quad (2)$$

где α и β обозначают электрон с проекцией спина $+1/2$ и $-1/2$. Считаем, что внутренние электроны атомов не участвуют в химической связи, а номер электрона связан с его местом в формуле записи. Антисимметрию ВФ здесь подробно не рассматриваем, так как в /2/ показано, что все выкладки могут быть проведены с перенумерованными электронами.

Базисные ВФ многоатомной молекулы выберем как произведения ВФ атомов, тогда все они — собственные для атомных гамильтонианов.

В дальнейшем основное состояние атомов выберем за нуль отсчета энергии и обозначим энергию термина $^1\Sigma_g^+$ молекулы Li_2 через $g(r)$, а $^3\Sigma_u^+$ — $u(r)$. Действие \hat{H}_{ij} на любую базисную ВФ можно представить так:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ij}\chi_{kij} &= \hat{H}_{ij}(\dots\alpha_i\dots\beta_j\dots) = \\ &= \hat{H}_{ij}\left[\frac{1}{2}(\dots\alpha_i\dots\beta_j\dots) + \frac{1}{2}(\dots\beta_i\dots\alpha_j\dots) + \frac{1}{2}(\dots\alpha_i\dots\beta_j\dots) - \frac{1}{2}(\dots\beta_i\dots\alpha_j\dots)\right] = \\ &= \frac{1}{2}[u(r_{ij}) + g(r_{ij})]\chi_{kij} + \frac{1}{2}[u(r_{ij}) - g(r_{ij})]\chi_{kji} = \\ &= [\varphi(r_{ij})\hat{I} + f(r_{ij})\hat{P}_{ij}]\chi_{kij}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь у χ_{kij} и χ_{kji} переставлены местами спиновые функции, \hat{I} — единичный оператор. Такое представление двухатомного гамильтониана в виде взвешенной суммы операторов единичного и перестановки верно для любой базисной ВФ, и для гамильтониана молекулы справедливо выражение

$$\hat{H} = \sum_{ij} (\varphi_{ij}(r_{ij})\hat{I} + f_{ij}(r_{ij})\hat{P}_{ij}) - (N-2)\sum_i \epsilon_i \hat{I}. \quad (4)$$

Индексы ij при φ и f отвечают возможным различным двухатомным термам в случае разных атомов в молекуле. Выбором начала отсчета ϵ_i занулим.

Выбранные базисные ВФ образуют приводимый базис для операторов симметрической группы перестановок, а полный гамильтониан системы выражен через взвешенные суммы операторов парных транспозиций и тождественных, являющихся операторами симметрической группы.

Полученное выражение для \hat{H} позволяет использовать развитый аппарат теории симметрической группы /3/ для получения матричных представлений операторов парных транспозиций, приведенных в /3/ для перестановок до шести элементов. Используя их в нашем приближении минимального базиса, для любой молекулы, составленной из трех атомов с одним внешним электроном, в случае полного спина $S = 1/2$ получаем:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{ij} \varphi_{ij}(r_{ij}) \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} + \\ &+ f_{12}(r_{12}) \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} + f_{23}(r_{23}) \begin{vmatrix} -1/2 & \sqrt{7}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix} + f_{31}(r_{31}) \begin{vmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 1/2 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (5)$$

Однако для термов трехатомной молекулы и обычная процедура ДКМ /4/ достаточно проста — для изменения схемы сложения трех спиновых моментов есть таблицы 6j-символов /5/, и унитарных преобразований нужно немного. Но уже для 5-6 атомов стандартная процедура осложнена как трудностью отыскания матриц этих преобразований, так и большим числом $p(p-1)$ таких преобразований (равным числу членов в $\sum \hat{H}_{ij}$).

Однако и в этом случае Пикап /6/ еще использовал стандартный подход, применив теорию симметрической группы в представлении Яна — Сербера, и рассчитал энергии молекул Li_n до $n = 6$. Войтик /7/ предложил адаптированную процедуру построения спиновых ВФ, но применение ее к кластерам вида $Li_{n-k}H_k$ ограничено значением $n = 10$, видимо, из-за громоздкости. В более поздних работах /8/ были проведены расчеты для кластеров с числом атомов до $n = 13$ с применением традиционных методов, объем вычислений для которых при увеличении размера кластера резко возрастает.

Наш подход позволяет ограничиться решением более простой задачи отыскания матриц представления парных транспозиций и отказаться от унитарных преобразований, требующих большого числа умножений матриц. Серьезной проблемой, однако, становится при дальнейшем увеличении n рост числа базисных ВФ и размерности матриц представления. Так, если для $n = 6$ при $S = 0$ нужны матрицы размерности $M = 5 \times 5$, то для $n = 10$ $M = 42 \times 42$. Возникает проблема разумного обрезания базиса. При ортогональных представлениях /3/ такое обрезание весьма проблематично — трудно отдать предпочтение каким-либо определенным базисным ВФ по сравнению с другими. Нами выбран базис ВФ, построенных на спиновых спариваниях /9/. Эти ВФ, в отличие от ВФ стандартного представления, позволяют хотя бы грубую селекцию базиса, основанную на том, что базисные ВФ со спиновыми связями электронов, расположенных на далеко отстоящих атомах, должны давать меньший вклад в нижние состояния кластера, чем базисные ВФ с ближними связями.

В базисе этих ВФ для представления операторов группы π_s парных транспозиций нами получены матрицы, содержащие только 0 и ± 1 , в отличие от стандартного ортогонального представления /3/. Отметим, однако, их несимметричность, что несколько усложняет работу с ними.

Используя полученные матрицы неортогонального представления симметрической группы и описанную ранее методику, мы рассчитали энергию связи Li_n до $n = 15$. На рис. 1 приведена зависимость энергии связи в основном состоянии от n для конфигурации в виде двойной цепи (рис. 2). Энергия связи растет линейно, если атомы добавляются парами, и нелинейно, если по одному. Приведены также результаты расчета с укороченным базисом, когда отбрасывались все спиновые

ВФ со связями длиной $2a$ (рис. 2). Число базисных ВФ при этом сильно сокращается (так, для $n = 10$ $M = 8$), однако ошибка в полной энергии невелика.

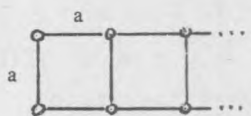
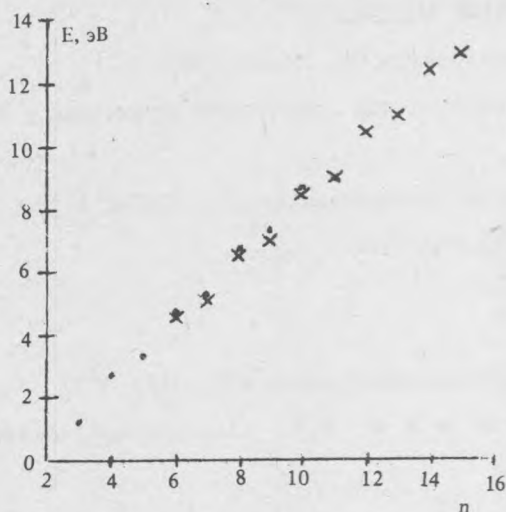


Рис. 1. Зависимость энергии связи кластера Li_n в основном состоянии от n для конфигурации двойной цепи, точки — расчет в полном базисе, крестики — в укороченном.

Рис. 2. Конфигурация кластера Li_n , для которой проводился расчет.

Расчеты показали, что силовая постоянная отдельного звена цепи зависит только от соседних атомов. Добавление более далеких звеньев на нее практически не влияет. Равновесное расстояние в звене также зависит только от ближайшего окружения, а добавление более далеких атомов его уменьшает, но незначительно. Оценкой величины этого изменения — может служить отношение энергий взаимодействия двух атомов Li на рассматриваемом расстоянии и вблизи равновесного расстояния молекулы Li_2 .

Это дает возможность построения локального расчета, то есть для анализа участка цепи можно ограничиться молекулой из близлежащих атомов, что является большим преимуществом метода по сравнению с большинством других развитых методов расчета молекул /9/.

Таким образом, применение методов теории представлений группы перестановок позволило в рассмотренных примерах существенно упростить по сравнению со стандартными подходами метода ДКМ процедуру отыскания матричного представления гамильтониана многоатомной молекулы. Такое упрощение позволяет теоретически исследовать наблюдаемые квантовые эффекты в структурах субатомных размеров, перспективных с точки зрения использования в нанотехнологии /10/, например для создания сверхминиатюрных электронных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ellison F.O. J. Am. Chem. Soc., **85**, 3540 (1963).
2. Булавин Н.А. и др. Препринт ФИАН №168 М., 1982.
3. Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. М., Наука, 1969.
4. Тулли Дж. в кн. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры, т. 1. М., Мир, 1980.
5. Варшалович Д.А. и др. Квантовая теория углового момента. М., Наука, 1975.
6. Pickup В.Т. Proc. Roy. Soc. (London), **A333**, 69 (1973).
7. Vojtik J. Int. J. Quant. Chem., **28**, 593 (1985).
8. Seifert G. Z. Phys. (D), **4**, 207 (1986).
9. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М., Мир, 1972.
10. Лускинович Н.П., Никишин В.И. Электронная техника, сер. 3 (Микроэлектроника), №3, 27 (1991).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 3 июля 1992 г.