

## ПОВЕРХНІ ПОТЕНЦІАЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ ОСНОВНОГО ТА ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ МОЛЕКУЛИ $^{11}\text{ВН}$ У МУЛЬТИРЕФЕРЕНСНІЙ ТЕОРІЇ ЗВ'ЯЗАНИХ КЛАСТЕРІВ

Т.О. КЛІМЕНКО, В.В. ІВАНОВ, Д.І. ЛЯХ

УДК 539.194+544.182.5  
©2010

Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна  
(Пл. Свободи, 4, Харків 61077; e-mail: [vivanov@univer.kharkov.ua](mailto:vivanov@univer.kharkov.ua))

---

У методі мультіреференсної теорії зв'язаних кластерів проведено розрахунки поверхні потенціальної енергії (ППЕ) молекули  $^{11}\text{ВН}$  в основному та збуджених станах. ППЕ апроксимовано за допомогою аналітичних функцій, що узагальнюють потенціал Морзе. Досліджено вплив точності апроксимації ППЕ на розв'язок радіального рівняння Шредінгера та значення спектроскопічних параметрів.

---

### 1. Вступ

Розрахунки потенціальних кривих (або поверхні потенціальної енергії, ППЕ) і молекулярних спектроскопічних сталих (СС) дотепер залишаються досить складним завданням квантової хімії. Основні труднощі виникають під час дослідження ППЕ електронно-збуджених станів, процесів дисоціації, процесів утворення чи розриву хімічних зв'язків. Важливою особливістю цих структурно-хімічних ситуацій є наявність набору вироджених або квазивироджених енергетичних станів, а також, найчастіше, відкритий характер електронної оболонки. Тому в системі реалізуються значні кореляційні ефекти, які не можуть бути враховані в межах однодетермінантного наближення. У зв'язку з цим особлива увага приділяється розвитку багатоконфігураційних методів урахування електронної кореляції. На сьогоднішній день розроблено низку комп'ютерних програм, що реалізують різні варіанти квантово-хімічних методів у межах неемпіричної (*ab initio*) методології. *Ab initio* методи дозволяють на різному рівні враховувати як динамічні, так і нединамічні компоненти електронної кореляції. Осо-

бливий інтерес у зв'язку з цим становить дослідження підходів, заснованих на теорії зв'язаних кластерів (Coupled Cluster, CC).

За останні десять років метод CC зарекомендував себе як високоточний метод урахування електронної кореляції в неемпіричних розрахунках молекулярних систем малого й середнього розмірів. Гарантована розмірна екстенсивність енергії робить теорію CC привабливим інструментом для розрахунку різних фізико-хімічних процесів та ефектів (міжмолекулярна взаємодія, спектроскопія, нелінійно-оптичні властивості та інше). Однак значний успіх цієї теорії пов'язаний насамперед із розрахунками замкнених оболонок поблизу рівноважної геометрії. У випадку опису вироджених та квазивироджених хімічних систем традиційний метод CC стикається з низкою проблем. Це зумовлено тим, що при зростанні між'ядерних відстаней або за наявності ефектів квазивиродження електронна хвильова функція молекулярної системи може включати декілька детермінантів зі значними вагами. У цих ситуаціях необхідне точне врахування внесків декількох найбільш важливих конфігурацій. Таким чином, актуальним є завдання відповідного узагальнення теорії CC.

Більшість сучасних квантово-хімічних розрахунків із врахуванням електронної кореляції спирається на хартрі-фоківський детермінант як на вихідний референсний стан. Це означає, що усі збудження формуються відносно цього хартрі-фоківського детермінанта. Альтернативою такому підходу є метод в багатовимірному модельному просторі (мультіреференсний, MR), у якому будується набір референсних детермінантів. Усі необхідні збудження формуються

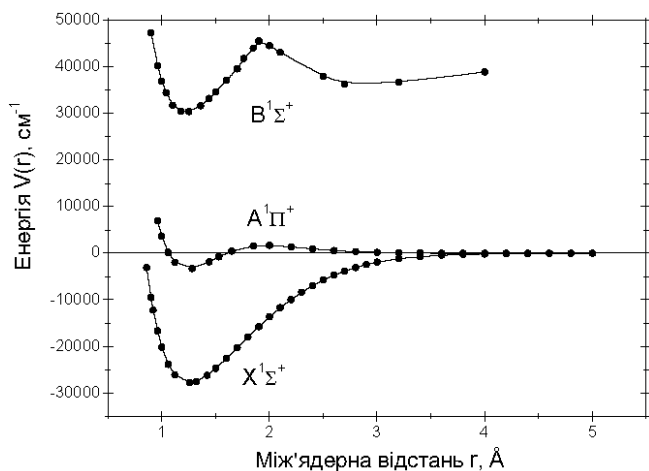


Рис. 1. CAS(2,2)CCSD/cc-pVDZ криві потенціальної енергії основного та збуджених станів молекули  $^{11}\text{BH}$  (нульова лінія відповідає межі дисоціації основного стану)

відносно набору цих (референсних) детермінантів. Порівняльний огляд MR методів див., наприклад, у статті Барлетта [1]. Слід зазначити, що MRCC ідеологія як найбільш загальний метод вирішення кореляційної проблеми має потенційну можливість розв'язати будь-яке завдання, пов'язане з дисоціацією хімічного зв'язку.

Значна частина сучасних MRCC розрахунків ґрунтується на так званому повному активному просторі (Complete Active Space, CAS). Під активним одноелектронним простором розуміють мінімальний набір молекулярних орбіталей (або спин-орбіталей), урахування яких необхідне для якісно вірного розв'язання досліджуваної хімічної проблеми. Використовуючи активні орбіталі, будують модельний (референсний) простір – набір детермінантів або їх суперпозицій, які породжуються різними способами заселення електронами активних орбіталей. При цьому у нульовому наближенні методу, у врахуванні електронної кореляції бере участь тільки група "активних" орбіталей.

У наведеній роботі продовжуємо тестування запропонованого нами раніше мультиреференсного методу зв'язаних кластерів з використанням активного простору орбіталей (CAS Coupled Cluster Singles and Doubles, CASCCSD) [2–4]. Метод був реалізований нами як додатковий модуль до широко відомого програмного комплексу GAMESS [5]. Попередні розрахунки продемонстрували високу точність методу CASCCSD у розрахунку енергії та хвильової функції порівняно з точним методом повної конфігура-

ційної взаємодії (Full Configuration Interaction, FCI). У роботі проведено розрахунки ППЕ та СП для трьох синглетних станів молекули  $^{11}\text{BH}$ : основного  $X^1\Sigma^+$ , найнижчого повносиметричного  $B^1\Sigma^+$  і найнижчого виродженого  $A^1\Pi$  (рис.1). У роботі проведено також дослідження впливу точності апроксимації ППЕ на значення СП та на значення енергій нижчих коливальних термів.

## 2. Теорія

### 2.1. Мультиреференсна теорія зв'язаних кластерів для заданого (цільового) стану

У стандартному методі CC референсним станом є один-єдиний детермінант, побудований на спин-орбіталах хартрі-фоковського наближення. У загальному випадку хвильова функція методу має такий вигляд:

$$|\Psi_{\text{CC}}\rangle = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n)|0\rangle, \quad (1)$$

де  $|0\rangle$  – референсний стан (детермінант Хартрі-Фока),  $\hat{T}_1, \dots, \hat{T}_n$  – оператори генерації суперпозиції збуджених детермінантів відповідної кратності відносно референсного детермінанта:

$$\hat{T}_1|0\rangle = \sum_{i,a} t_i^a |i^a\rangle, \quad (2)$$

$$\hat{T}_2|0\rangle = \sum_{i>j, a>b} t_{ij}^{ab} |ij^{ab}\rangle, \quad (3)$$

$$\hat{T}_3|0\rangle = \sum_{i>j>k, a>b>c} t_{ijk}^{abc} |ijk^{abc}\rangle, \dots, \quad (4)$$

де  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ ,  $t_{ijk}^{abc}$  і т.д. – амплітуди, що характеризують внесок відповідних конфігурацій  $(|i^a\rangle, |ij^{ab}\rangle, |ijk^{abc}\rangle)$  і т.д. Індекси  $i, j, k$  відповідають зайнятим спин-орбіталам, а  $a, b, c$  – вакантним спин-орбіталам у референсному стані  $|0\rangle$ .

У практичній реалізації теорії CC, у розкладанні (1) суму операторів  $\hat{T}$  обривають на певному члені та одержують різні наближення теорії. Так, широке поширення одержали: теорія з явним врахуванням лише двократно збуджених конфігурацій (Coupled Cluster Doubles – CCD); теорія з явним врахуванням одно- та двократно збуджених конфігурацій (Coupled Cluster Singles Doubles – CCSD); теорія з явним врахуванням одно-, дво- та трикратно збуджених конфігурацій (Coupled Cluster Singles Doubles and Triples –

CCSDT) і т. д. Кожне конкретне наближення припускає відповідне розкладання експоненціальної функції в ряд. Наприклад, у випадку CCSD ( $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$ ) одержимо

$$|\Psi_{\text{CCSD}}\rangle = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots)|0\rangle. \quad (5)$$

Розкладання (5) містить як лінійні ( $\hat{T}_1, \hat{T}_2$ ), так і нелінійні ( $\hat{T}_1\hat{T}_2, \hat{T}_2\hat{T}_2$ ) члени. З одного боку, це ускладнює процедуру розв'язку рівняння Шредінгера, але з другого боку – саме завдяки цим нелінійним частинам і забезпечується точність і адитивна сепарабельність енергії методу. Робочі рівняння методу CCSD явно оперують лише амплітудами одно- і двократно збуджених конфігурацій. Однак, завдяки нелінійним компонентам хвильової функції, приблизно враховуються (емулюються) також конфігурації вищої кратності. Наприклад, члени ( $\hat{T}_1\hat{T}_2$  і  $\hat{T}_1^3$ ) відповідають наближеному врахуванню трикратно збуджених конфігурацій. Компонента ( $\hat{T}_2\hat{T}_2$ ) відповідає наближеному врахуванню чотирикратно збуджених конфігурацій відносно референсного хартрі-фоківського детермінанта ( $|0\rangle$ ). Підкреслимо ще раз, що зазначені конфігурації вищої кратності враховуються лише приблизно, оскільки їм не відповідають певні амплітуди.

Пряме узагальнення (1) на випадок багатовимірного модельного простору (мультиреференсна теорія, MRCC) приводить до виразу

$$|\Psi_{\text{MRCC}}\rangle = \sum_{I=1,M} \exp(\hat{T}_1^{(I)} + \hat{T}_2^{(I)} + \dots)|\Phi_I\rangle, \quad (6)$$

де набір детермінантів  $|\Phi_I\rangle, I = 1, M$  формує референсний простір. В MRCC теорії оператори  $\hat{T}_i^{(I)}$  діють на відповідні відібрані референсні детермінанти. У реальних розрахунках частіше обмежуються двократними збудженнями.

Вибір референсного простору є ключовим моментом для розрахунків ППЕ збуджених станів. Для його формування необхідно вибрати набір активних орбіталей. Із цією метою повний набір молекулярних орбіталей розділяють на *активні* і *неактивні* (рис. 2). У ролі референсних виступають тільки ті детермінанти, для яких остові (неактивні) двократно зайняті, а активні орбіталі заселені електронами всіма можливими способами. Сформований у такий спосіб референсний простір є повним (Complete Active Space, CAS). У випадку, коли два валентні електрони розподіляються між двома активними молекулярними орбіталями (чотири спин-орбіталі), активний простір позначається ( $2 \times 2$ ) і має розмірність 4.

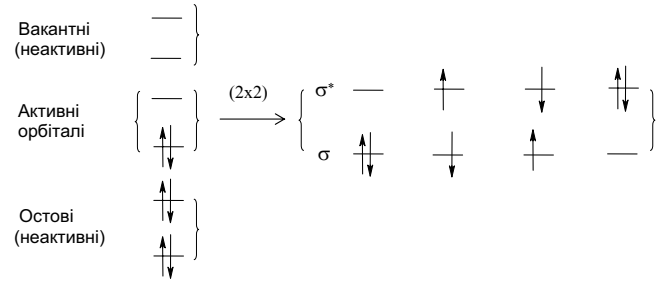


Рис. 2. Активний простір орбіталей молекули ВН для розрахунку  $\Sigma^+$  станів

У наших розрахунках основного та збуджених станів молекули  $^{11}\text{ВН}$  активний простір містить дві орбіталі, на яких розподілено два електрони. При цьому розрахунок основного ( $X^1\Sigma^+$ ) та збудженого ( $B^1\Sigma^+$ ) станів вимагає врахування зв'язувальної ( $3\sigma$ ) та ( $4\sigma$ ) розпушувальної молекулярних орбіталей. Чотири детермінанти, які з'являються внаслідок такого розподілу електронів, є референсними (рис.2). Розрахунок збудженого ( $A^1\Pi$ ) стану вимагає використання ( $3\sigma$ ) і ( $1\pi$ ) молекулярних орбіталей у ролі активних. Розподіл електронів серед них за симетричним уявленням породжує лише два детермінанти.

Наш підхід до MRCC розрахунку (метод заданого стану) полягає у відборі одного з референсних детермінантів у ролі так званого “формально-референсного” стану. Електронні збудження відносно цього “формально-референсного” детермінанта формують всі інші детермінанти референсного стану та відповідні збудження відносно них.

Таким чином, хвильова функція нашого методу (CASCCSD) може бути записана у такому вигляді (вважається, що формально референсний детермінант –  $|0\rangle$ ):

$$|\Psi_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}}\rangle = \exp(\hat{T}_1^{(\text{ext})} + \hat{T}_2^{(\text{ext})})(1 + \hat{C}_1 + \hat{C}_2)|0\rangle. \quad (7)$$

Тут оператори  $\hat{C}_1$  і  $\hat{C}_2$  генерують розподіл електронів серед активних орбіталей (формують суперпозиції референсних детермінантів):

$$\hat{C}_1|0\rangle = \sum_{I,A} c_I^A |I^A\rangle, \quad (8)$$

$$\hat{C}_2|0\rangle = \sum_{I>J,A>B} c_{IJ}^{AB} |I^A J^B\rangle, \quad (9)$$

а оператори  $\hat{T}_1^{(\text{ext})}$  і  $\hat{T}_2^{(\text{ext})}$  будують суперпозиції однократних і двократних електронних збуджень за

межі референсного простору відносно всіх референсних детермінантів. У нашому підході такі збудження є збудженнями вищої кратності відносно  $|0\rangle$ . Так, двократні електронні збудження відносно референсного детермінанта  $|_{IJ}^{AB}\rangle$  реалізуються як чотирикратні збудження відносно “формально-референсного” детермінанта  $|0\rangle$ :

$$\hat{T}_2^{(\text{ext})}(|_{kl}^{cd}\rangle) = \hat{T}_4(|_{IJkl}^{ABcd}\rangle) |0\rangle. \quad (10)$$

Практичний вибір “формально-референсного” детермінанта залежить від типу цільового стану. Так, при розрахунках електронного стану  $^1\Sigma^+$  референсна функція має вигляд

$$|0\rangle + x |_{3\sigma}^{4\sigma} \rangle + y \left( |_{3\sigma}^{4\sigma} \rangle + |_{3\sigma'}^{4\sigma} \rangle \right), \quad (11)$$

де детермінант  $|0\rangle$  відповідає замкнутій оболонці, в якій  $3\sigma$  молекулярна орбіталь двічі зайнята. Всі інші детермінанти референсної функції є збудженнями відносно  $|0\rangle$ . Значення коефіцієнтів  $x$  та  $y$  отримують при розв’язанні рівняння Шредінгера. Наші розрахунки показали, що для точного розрахунку основного стану ( $X^1\Sigma^+$ ) у ролі “формально-референсного” стану слід вибрати  $|0\rangle$ , оскільки саме цей детермінант вносить основний внесок у хвильову функцію мультиреференсного методу конфігураційної взаємодії. При розрахунках збудженого ( $B^1\Sigma^+$ ) стану таким “формально-референсним” детермінантом можна вибрати один з однократно-збуджених детермінантів ( $|_{3\sigma}^{4\sigma} \rangle$  або  $|_{3\sigma'}^{4\sigma} \rangle$ ).

Розрахунок  $^1\Pi$  стану вимагає використання такої референсної функції:

$$|_{3\sigma}^{1\pi} \rangle + |_{3\sigma'}^{1\pi} \rangle. \quad (12)$$

Один із детермінантів цієї суперпозиції (припустимо  $|_{3\sigma}^{1\pi} \rangle$ ) може служити у ролі формально-референсного. Другий детермінант виникає автоматично при дії оператора  $\hat{C}_2$  на  $|_{3\sigma}^{1\pi} \rangle$ .

Як уже зазначали вище, у нашій реалізації мультиреференсної теорії (CASCCSD) усі електронні збудження будуються відносно єдиного детермінанта. Це приводить до необхідності врахування лише вибраного набору конфігурацій вищої кратності. Пошук енергій і відповідних амплітуд для електронних станів відбувається за стандартною проекційною схемою теорії CC, згідно з якою формується проекція рівняння Шредінгера на найбільш важливі конфігурації, внесок кожної з яких характеризується певною амплітудою

$$\langle 0 | H - E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} | \Psi_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} \rangle = 0, \quad (13)$$

$$\langle i^a | H - E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} | \Psi_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} \rangle = 0, \quad (14)$$

$$\langle ij^{ab} | H - E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} | \Psi_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}} \rangle = 0, \dots \quad (15)$$

У цих виразах  $E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}}$  – повна енергія системи. Деталі нашої розрахункової схеми можна знайти у роботах [2–4].

## 2.2. Аналітичний вигляд функції поверхні потенціальної енергії

Для опису молекулярного стану в нерелятивістському адіабатичному наближенні необхідно знайти “реалістичну потенціальну функцію”, що описує залежність енергії від між’ядерної відстані –  $V(r)$ . При цьому, значним джерелом помилок у розрахунках СП та енергій коливально-обертальних термів є вигляд потенціалу  $V(r)$ . Раніше, нами було запропоновано узагальнення потенціалу Морзе (GM) у вигляді [6]:

$$V_{\text{GM}}(r) = \sum_{m=2}^q \alpha_m [1 - \exp(-\beta_m(r - R_e))]^m, \quad (16)$$

де набір  $\alpha_m$  і  $\beta_m$  є підгінними параметрами;  $R_e$  – рівноважна між’ядерна відстань. Функція (16) при  $q = 2$  (стандартний потенціал Морзе) якісно вірно передає форму кривої, але є занадто грубою для точної апроксимації даних *ab initio* розрахунків. Також широке поширення одержали інші функції, що узагальнюють потенціал Морзе, у вигляді потенціалу Маррелла–Сорби [7]:

$$V_{\text{MS}}(r) = -\alpha \sum_{m=1}^{6 \geq q} \beta_m (r - R_e)^{m-1} \exp(-\beta_1(r - R_e)), \quad (17)$$

та Джеймса–Куліджа–Вернона [8]:

$$V_{\text{JCV}}(r) = \sum_{m=2}^q \alpha_m [1 - \exp(-\beta(r - R_e))]^m. \quad (18)$$

Тут  $\alpha$  і  $\beta$ , із відповідною індексацією, також є підгінними параметрами.

Потенціали типу (16)–(18) “спадають” експоненціально зі зростанням між’ядерної відстані. Відомо, однак, що при значних відстанях функції міжмолекулярної (міжатомної) взаємодії набувають форми степених сум:

$$V(r \rightarrow \infty) \approx \alpha - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \dots \quad (19)$$

У цьому виразі  $C_6, C_8, \dots$  – дисперсійні константи, які визначаються природою взаємодіючих атомів (молекул). Узагальнена функція Леннарда–Джонса [9], відповідає даній вимозі:

$$V_{LJ}(r) = T^{\text{dis}} - \alpha y[2 - y],$$

$$y = \left(\frac{R_e}{r}\right)^n \left(1 + \sum_{m=1}^q \beta_m \cdot z^m\right),$$

$$z = \frac{r/R_e - 1}{r/R_e + 1}, \quad (20)$$

де  $n = 6$ , а  $T^{\text{dis}}$  – відповідає значенню енергії молекули при розпаді.

Під час ітераційної процедури пошуку параметрів  $\alpha$  і  $\beta$  мінімізується сума квадратів відхилень теоретичних значень *ab initio* від значень енергій, отриманих у результаті апроксимації на всій області ППЕ (метод найменших квадратів):

$$\chi^2 = \frac{1}{(N-p)} \sum_i [E_i - V_i]^2, \quad (21)$$

де  $E_i$  – теоретичні значення енергії  $E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}}$  для відповідної геометрії  $r_i$ ,  $V_i = V_i(r_i)$  – значення функції потенціалу (результат апроксимації набору  $E_i$ ) при геометрії  $r_i$ ,  $N$  – кількість точок (значень між'ядерної геометрії), за якими проводиться апроксимація,  $p$  – загальна кількість підгінних параметрів.

### 2.3. Розрахунок молекулярних параметрів

Для повного представлення молекулярного стану та розрахунку <sup>1</sup> набору СП необхідно розв'язати радіальне рівняння Шредінгера з вибраним потенціалом  $V(r)$ :

$$\varphi''_{\nu,J}(r) - \frac{J(J+1)\varphi_{\nu,J}(r)}{r^2} + 2\mu(E_{\nu,J} - V(r))\varphi_{\nu,J}(r) = 0, \quad (22)$$

де  $E_{\nu,J}$  – власне число, що відповідає коливально-обертальному стану,  $\varphi_{\nu,J}(r)$  – хвильова функція ядерних рухів,  $\nu$  – коливальне квантове число;  $J$  – обертальне квантове число; а  $\mu$  – наведена маса. Явний вигляд функції  $V(r)$  дозволяє оцінити СП досліджуваної молекули, які в більшості випадків визначаються як відповідні коефіцієнти розкладання Данхема

<sup>1</sup> Усі розрахунки проведено в атомній системі одиниць (ат.од.)

[10]:

$$E_{\nu,J} = \sum_{\ell} \sum_m Y_{\ell m} \left(\nu + \frac{1}{2}\right)^{\ell} J^m (J+1)^m. \quad (23)$$

Коефіцієнти Данхема  $Y_{\ell m}$  виражаються за допомогою похідних різної кратності відповідної потенціальної функції  $V(r)$  (16)–(20) у точці  $r = R_e$ , які обчислюються шляхом аналітичного або чисельного диференціювання. Помилка, пов'язана із кількістю рівнів у спектрі молекули, які враховувалися при обчисленні частоти колювання  $\omega_e$  і ангармонізму  $\omega_e x_e$ , може становити від 20  $\text{cm}^{-1}$  до 100  $\text{cm}^{-1}$ . Теоретичний розрахунок СП полягає в чисельному розв'язанні радіального рівняння (22) з тим або іншим потенціалом [11]. При розрахунках констант, виходячи з результатів розв'язання рівняння (22) і (23), необхідно враховувати експериментальне число коливальних рівнів  $E_{\nu,J}$ . У цьому випадку теоретичні та експериментальні значення можна порівнювати. Чисельне диференціювання повної енергії системи  $E_{\text{CASCCSD}}$  “по точках” – найбільш простий шлях одержання СП. Тут використовували стандартні формули чисельного диференціювання: по п'ятьох точках (див., наприклад, [12]):

$$F_5'' = \frac{1}{12h^2} [-E_{+2} + 16E_{+1} - 30E_0 + 16E_{-1} - E_{-2}],$$

$$F_5''' = \frac{1}{2h^3} [E_{+2} - 2E_{+1} + 2E_{-1} - E_{-2}],$$

$$F_5'''' = \frac{1}{h^4} [E_{+2} - 4E_{+1} + 6E_0 - 4E_{-1} + E_{-2}]. \quad (24)$$

Тут  $h$  – крок диференціювання (набуває значень від 0,01 ат.од. до 0,1 ат.од.),  $E_0$  відповідає енергії системи в точці мінімуму  $R_e$ , а  $E_{\pm n}$  – енергія системи в точках  $R_e \pm nh$ .

Відзначимо, що перераховані варіанти розрахунків СП приводять, загалом, до різних значень констант.

### 3. Результати розрахунків

В табл. 1 наведено результати CAS(2,2)CCSD розрахунків СП для трьох станів молекули <sup>11</sup>ВН. ППЕ апроксимовано функціями (16)–(20). Наведено також дані чисельного диференціювання. Для одержання точних значень СП досліджено точність апроксимації на вузькій ділянці кривої ППЕ – в області мінімуму. Крім частоти основного колювання  $\omega_e$  та сталої

ангармонізму  $\omega_e x_e$ , в табл. 1 наведено також стала відцентрового розтягання  $\bar{D}$ , константа коливально-обертальної взаємодії  $\alpha_e$  та обертальна стала  $B_e$ . Ці величини обчислено також методом чисельного диференціювання енергії  $E_{\text{CAS}(2,2)\text{CCSD}}$  по п'яти точках. Для порівняння вибрано функції (16), (18) та (20) з однаковою кількістю піддінних параметрів  $\alpha$  і  $\beta$ .

Дані з табл. 1 вказують на певний діапазон значень СП, який зумовлений як виглядом потенціалу, так і математичним способом розрахунку відповідних похідних (аналітично для нелінійної апроксимації або чисельно для інтерполяції по п'ятьох точках). Проте величини, отримані в наближеному методі CAS(2,2)CCSD погоджуються з точними розрахунками FCI для основного стану. Для нижчих збуджених станів CAS(2,2)CCSD розрахунок відмінно відтворює значення основних частот коливань і ангармонізму. Помітне відхилення від експериментальної величини, однак, виявляється для значень коливально-обертальних констант ( $\alpha_e$ ). При цьому треба мати на увазі, що розрахункове значення  $\alpha_e$  залежить від безлічі факторів. Ця величина, зокрема, тонко залежить від якості апроксимації потенціальної функції. Даному питанню присвячено низку наукових праць (див., наприклад, [15]), де, зокрема, відзначається, що жоден з потенціалів узагальнюючих потенціал Морзе не може з однаковою точністю описати дві найважливіші молекулярні сталі –  $\alpha_e$  і  $\omega_e x_e$ .

При апроксимації ППЕ  $A^1\Pi$  на всьому діапазоні між'ядерних відстаней функціями (16)–(20), отримано значення енергій дисоціації,  $D_e^{\text{GM}} = 0,743$  еВ,  $D_e^{\text{LJ}} = 0,766$  еВ,  $D_e^{\text{JCV}} = 0,731$  еВ,  $D_e^{\text{MS}} = 0,743$  еВ, що узгоджуються з експериментальною величиною  $D_e^{\text{exp}} = 0,697$  еВ [16].

Оскільки апроксимація даних *ab initio* вносить значні викривлення в точність розрахунків, яка досягнута квантово-хімічним методом, в табл. 2 наведено параметри ППЕ  $A^1\Pi$ , які були обчислені винятково за даними CASCCSD розрахунку. До цих параметрів належать:  $R_e$  – рівноважна між'ядерна відстань;  $R^b$  – положення бар'єра;  $V^b$  – висота бар'єра відносно межі дисоціації;  $D_e$  – енергія дисоціації;  $V_{\text{max} - \text{min}}$  – різниця в значеннях енергій мінімуму й максимуму ППЕ;  $T_e$  – енергія електронного переходу. Крім того, точність розрахунків ППЕ залежить також від базису атомних орбіталей. За даними табл. 2 спостерігається систематичне поліпшення геометричних параметрів ППЕ при переході від дво- до трикратного валентно-розщепленого базису поляризаційного типу cc-pVTZ.

На рис. 3 зображено криву ППЕ  $X^1\Sigma^+$  і зазначено точність апроксимації потенціалом (18) як абсолютне відхилення від теоретичних значень енергії в окремих точках ППЕ  $\Delta V$ . Слід зазначити, що подібний характер зміни точності апроксимації спостерігається для усіх наведених функцій. На рис. 3 спостерігаються значні абсолютні відхилення в області перетину до  $50 \text{ cm}^{-1}$ , що може вносити додаткову помилку при розрахунках енергій коливальних термів.

При чисельному розв'язанні радіального рівняння Шредінгера (22) використано ґратку з 500–1000 значень  $\varphi_{\nu, J}$  в інтервалі  $r = [r_{\text{min}}, r_{\text{max}}]$ . Такої розбивки виявляється досить для оцінки енергії нижчих (до  $\nu = 7$ ) коливальних термів з точністю до  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ . Відповідні експериментальні значення енергії термів у “нульовому” обертальному стані  $G(\nu) = E_{\nu, 0}$  відтворені за методом RKR [13] та для перших п'яти рівнів ( $\nu = 0 - 4$ ), становлять 1171,1; 3440,4; 5614,2; 7694,7 і 9684,0  $\text{cm}^{-1}$  відповідно.

Результати розв'язку (22) отримано з потенціалами (16) і (18). При цьому точність опису коливальних станів порівняно однакова для представлених потенціалів за умови, що число піддінних параметрів досить велике. Слід зазначити, однак, що у ви-

**Т а б л и ц я 1.** CAS(2,2)CCSD та експериментальні значення [17] молекулярних параметрів для  $X^1\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$ ,  $B^1\Sigma^+$  станів  $^{11}\text{BH}$ ,  $\text{cm}^{-1}$

Функція	$R_e, \text{Å}$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$\bar{D}, 10^{-3}$	$B_e$	$\alpha_e$
$N_{\alpha_i, \beta_i} = 6$						
$X^1\Sigma, R \in [0, 9; 1, 8], \text{cc-pVDZ}$						
LJ	1,2541	2343,5	49,26	1,140	11,61	0,4445
GM	1,2545	2346,8	50,75	1,134	11,60	0,4117
JCV	1,2548	2346,1	49,30	1,134	11,60	0,4010
FCI [18]	1,2559	2340,0	48,80	1,100	11,57	0,396
чисельно						
“5 точок”	1,2550	2348,9	43,20	1,127	11,58	0,396
Експ.	1,2324	2366,9	49,39	1,242	12,02	0,412
$A^1\Pi, R \in [0, 9; 2, 0], \text{cc-pVTZ}$						
LJ	1,2176	2250,52	56,833	1,48	12,316	0,467
GM	1,2169	2251,37	57,392	1,48	12,330	0,498
JCV	1,2200	2250,40	56,732	1,46	12,267	0,430
Експ.	1,2195	2250,99	56,665	1,45	12,295	0,835
$B^1\Sigma^+, R \in [0, 9; 1, 6], \text{cc-pVDZ}$						
GM	1,2309	2401,2	69,526	1,22	12,051	0,565
JCV	1,2073	2402,7	69,923	1,36	12,526	0,954
Експ.	1,2164	2399,9	69,51	1,26	12,339	0,485

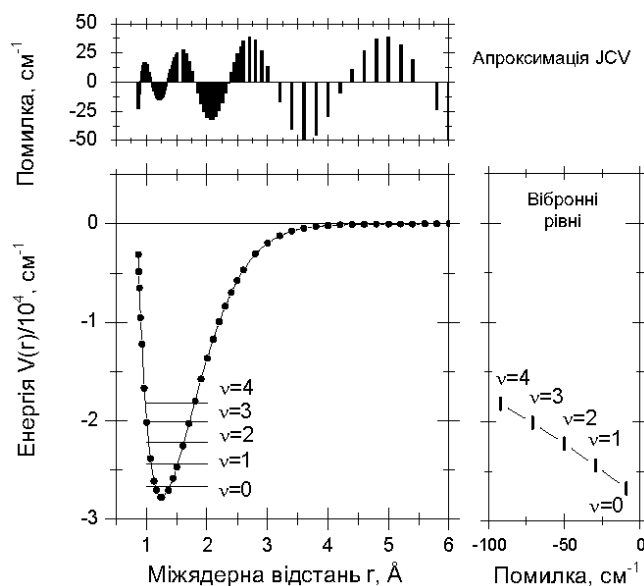


Рис. 3.  $^{11}\text{BH}(X^1\Sigma^+)$ , CAS(2,2)CCSD/cc-pVDZ, точність апроксимації потенціалом JCV та помилка в розрахунках вібронних термів

падку функції Морзе кількість підгінних параметрів при  $q = 12$  дорівнює 24, а для функції Джеймса–Куліджа–Вернона, лише 13. Абсолютні відхилення (від експериментальних величин) отриманих значень  $\Delta G(\nu)$  для перших п'яти рівнів ( $\nu = 0 - 4$ ) становлять  $-9, 0, -29, 4, -49, 9, -70, 8, -92, 1 \text{ см}^{-1}$  відповідно (рис. 3).

Енергія електронного переходу  $T_e$  розраховується зі спостережуваних переходів без урахування величини  $Y_{00}$  у збудженому та основному станах. За даними RKR  $T_e(B^1\Sigma^+) = 0, 2384603 \text{ ат.од.}$  ( $52\,336 \text{ см}^{-1}$ ) [14]. У наших розрахунках одержано значення переходу як  $T_e(B^1\Sigma^+) = E_{\min}(B^1\Sigma^+) - E_{\min}(X^1\Sigma^+) = 58256 \text{ см}^{-1}$ . Значну помилку в енергії збудження можна зв'язати з недостатньою розмірністю базису cc-pVDZ. Відповідне значення енергії переходу в базисі cc-pVTZ становить  $T_e(B^1\Sigma^+) = 55\,830 \text{ см}^{-1}$ . При цьому слід мати на увазі, що помилка розрахунків

**Т а б л и ц я 2.** Теоретичні та експериментальні параметри  $A^1\Pi$  стану молекули  $^{11}\text{BH}$

Параметри	CAS(2,2)CCSD		Експеримент [16, 17]
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	
$R_e$ (Å)	1,2424	1,2144	1,2195
$R^b$ (Å)	1,952	2,052	2,143
$V^b$ (eV)	0,22	0,14	$\geq 0, 11$
$D_e$ (eV)	0,415	0,738	0,697
$V_{\max} - \min$ (eV)	0,632	0,88	$\geq 0, 81$
$T_e$ ( $\text{см}^{-1}$ )	24 445	23 436	23 136

уздовж усієї кривої змінюється нерегулярно, оскільки структура хвильової функції принципово змінюється при збільшенні відстані між атомами.

Проведені розрахунки показали високу ефективність методу CASCCSD. Для якісного відтворення ПШЕ основного та збудженого станів ВН (наявність потенціального бар'єра у стані  $A^1\Pi$  і присутність другого мінімуму у стані  $B^1\Sigma^+$  активного простору розміром  $2 \times 2$  виявляється достатньою. Значення СП, що були обчислені як відповідні коефіцієнти розкладання Данхема, добре співвідносяться з експериментальними даними. Проведений аналіз низки аналітичних функцій для апроксимації ПШЕ вказує на чутливість розрахункових значень СП щодо вигляду функції потенціальної енергії та числа підгінних параметрів.

Роботу виконано за підтримки фонду фундаментальних, прикладних і пошукових науково-дослідницьких робіт Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна.

1. R.J. Bartlett, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 579, (2002).
2. V.V. Ivanov and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **112**, 9258 (2000).
3. V.V. Ivanov, L. Adamowicz, and D.I. Lyakh, *J. Chem. Phys.* **124**, 184302 (2006).
4. D.I. Lyakh, V.V. Ivanov, and L. Adamowicz, *J. Chem. Phys.* **128**, 074101 (2008).
5. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
6. В.В. Иванов, Т.А. Клименко, А.А. Толстая, Вісник Харківського національного університету, вип. 14(37), № 731, 25 (2006).
7. Z. Zhu, J. Sun, D. Shi *et al.*, *J. Mol. Str.: THEOCHEM* **802**, 7 (2007).
8. A.S. Coolidge, M.J. Hubert, and E.L. Vernon, *Phys. Ref.* **54**, 726 (1938).
9. V.V. Meshkov, E.A. Pazyuk, A. Zaitsevskii, and A.V. Stolyarov, *J. Chem. Phys.* **123**, 204307 (2005).
10. I.N. Levine, *Molecular Spectroscopy* (Wiley-Interscience, New York, 1975).
11. Н.Г. Рамбиди, Н.Ф. Степанов, А.И. Дементьев, *Итоги науки и техники* **7**, 110 (1979).
12. Е.А. Волков, *Численные методы: Учебное пособие* (Наука, Москва, 1982).
13. P. Botschwina, *J. Mol. Spectr.* **118**, 76 (1986).
14. Wei-Tzou Luh and W. C. Stwalley, *J. Mol. Spectr.* **102**, 12 (1983).
15. А.А. Локшин, В.И. Тюлин, Е.А. Сагомоян, *Вестник Московского университета, сер.2, Химия* **40**, №2, 84 (1999).

16. H.F. Geerd, Chem. Phys. **115**, 15 (1987).
17. К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг, *Константы двухатомных молекул* (Мир, Москва, 1984).
18. M.L. Abrams and C.D. Sherrill, J. Chem. Phys. **118**, 1604 (2003).

Одержано 27.07.09

ПОВЕРХНОСТИ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ  
ОСНОВНОГО И ВОЗБУЖДЕННЫХ  
СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ  $^{11}\text{BH}$   
В МУЛЬТИРЕФЕРЕНСНОЙ ТЕОРИИ  
СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ

*Т.О. Клименко, В.В. Иванов, Д.И. Лях*

Резюме

В методе мультиреференсной теории связанных кластеров для заданного состояния проведены расчеты поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы  $^{11}\text{BH}$  в основном и возбужденных состояниях. ППЭ аппроксимированы набором аналитических функций, обобщающих потенциал Морзе. Исследовано влияние точности аппроксимации ППЭ на решение ра-

диального уравнения Шредингера и значения спектроскопических постоянных.

POTENTIAL ENERGY SURFACES OF THE GROUND  
AND EXCITED STATES OF  $^{11}\text{BH}$  MOLECULE  
IN THE MULTIREFERENCE COUPLED  
CLUSTER THEORY

*T.A. Klimenko, V.V. Ivanov, D.I. Lyakh*

V.N. Karazin Kharkiv National University  
(4, Svobody Ave., Kharkiv 61077, Ukraine;  
e-mail: [vivanov@univer.kharkov.ua](mailto:vivanov@univer.kharkov.ua))

S u m m a r y

The multireference state-specific coupled cluster theory is used for the calculation of the potential energy surfaces (PES) of  $^{11}\text{BH}$  molecule in the ground and excited states. The PESs are approximated by a number of analytical functions generalizing the Morse potential. The solution of a radial Schrödinger equation and the values of spectroscopic constants depending on the accuracy of the PES approximation are analyzed.