

ОДНОЦЕНТРОВЫЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ H_2

Л. Н. Иванов

При расчете молекул по теории возмущений предлагается в качестве возмущения рассматривать полное межэлектронное взаимодействие и несферическую часть электрон-ядерного взаимодействия. Это позволяет свести расчет энергий с точностью до третьего порядка к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений с известными граничными условиями при $r=0$. Рассчитана хартри-фоковская и часть корреляционной энергии первых четырех $^1\Sigma$ -состояний молекулы H_2 . При межъядерных расстояниях $R=1.2\div 2.8$ а. е. ошибка в определении хартри-фоковской энергии составила $0.0050\div 0.02\%$.

Введение

В одноцентровых расчетах молекул потенциал взаимодействия электронов с ядром заменяют некоторым сферически симметричным потенциалом, а остальную его часть учитывают по теории возмущений. Привлекательность этого метода — простота выражений для первых поправок. Сходимость ряда теории возмущений естественно зависит от выбора потенциала нулевого приближения. Наиболее известны два варианта: 1) модель удлиненного атома [1], [2], 2) модель с точным сферическим потенциалом [3]. В последнем случае взаимодействие электрона с ядром раскладывается в ряд по сферическим гармоникам относительно некоторого, вообще говоря, произвольно выбранного начала координат, и в нулевом приближении учитывается первый, сферически симметричный член этого разложения. Обычно в гамильтониан нулевого приближения включают также хартри-фоковскую часть межэлектронного взаимодействия [1, 3]. Мы считаем целесообразным в отличие от [3], все межэлектронное взаимодействие рассматривать как возмущение наряду с высшими гармониками электрон-ядерного потенциала. Это значительно упрощает и стандартизирует расчеты. В этом случае энергии всех молекул, независимо от зарядов ядер и ядерных конфигураций, выражаются через одни и те же суммы одноцентровых радиальных интегралов, а полная энергия, как и в случае атома, раскладывается в ряд по Z^{-1} (Z — суммарный заряд всех ядер). Опыт расчета атомов по теории возмущений позволяет надеяться на то, что включение всего межэлектронного взаимодействия в возмущение не ухудшит сходимости ряда теории возмущений. Кроме того, такой подход позволяет более детально исследовать структуру ряда, выделяя в каждом порядке чисто электрон-электронную, чисто электрон-ядерную и смешанную части вклада. Конечная цель такого исследования — выделить наиболее медленно сходящиеся подпоследовательности и указать способы их суммирования.

В настоящей работе мы рассчитали для первых четырех $^1\Sigma$ -состояний молекулы H_2 хартри-фоковские и частично корреляционные части вкладов диаграмм первых трех порядков при межъядерных расстояниях $R=1.2\div 2.8$ а. е. Хартри-фоковская часть рассчитана с точностью до четырех знаков после запятой, при расчете корреляционной части учтено вложение четырех низших $^1\Sigma$ -состояний.

Основные формулы

Полный гамильтониан системы двух электронов в поле двух ядер с зарядом $Z/2$, удаленных друг от друга на расстояние R , представим в виде

$$H = K + V^{(0)} + V^{(1)} + V^{(2)}. \quad (1)$$

Здесь K — оператор кинетической энергии, $V^{(0)}$ — сферически симметричная часть электрон-ядерного взаимодействия. Возмущение включает в себя высшие гармоники электрон-ядерного взаимодействия $V^{(1)}$ и межэлектронное взаимодействие $V^{(2)}$. В представлении вторичного квантования

$$V^{(0)} = - \sum_{ik} R_0 (n_i l_i, n_k l_k) a_i^\dagger a_k, \quad (2)$$

$$V^{(1)} = - \sum_{ik} \sum_q (2l_i + 1) (2l_k + 1) \begin{pmatrix} l_i & l_k & 2q \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_i & 2q & l_k \\ m_i & 0 & -m_k \end{pmatrix} R_{2q} (n_i l_i, n_k l_k) a_i^\dagger a_k, \quad (3)$$

$$V^{(2)} = \frac{1}{Z} \sum_{ijk} \sum_{q_1 q_2} [(2l_i + 1) (2l_j + 1) (2l_k + 1) (2l_l + 1)]^{1/2} (-1)^{l_i} \sum_{m_i} (l_i - m_i + q_1 - q_2) \times$$

$$\times \begin{pmatrix} l_i & l_l & q_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & l_k & q_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_i & l_l & q_1 \\ m_i & -m_l & q_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & l_k & q_2 \\ m_j & -m_k & -q_2 \end{pmatrix} R_{q_1} (n_i l_i, n_j l_j; n_k l_k n_l l_l) a_i^\dagger a_j^\dagger a_k a_l. \quad (4)$$

Здесь введены следующие обозначения для радиальных интегралов:

$$R_q (n_i l_i, n_k l_k) = \int dr U_q (R/2, r) R_{n_i l_i} (r) R_{n_k l_k} (r) r^2, \quad (5)$$

$$R_q (n_i l_i; n_j l_j; n_k l_k, n_l l_l) = \int dr dr' U_q (r, r') R_i (r) R_j (r') R_k (r') R_l (r') r^2 r'^2, \quad (6)$$

$$U_q (r_1 r_2) = \begin{cases} r_1^q / r_2^{q+1}, & r_1 < r_2, \\ r_2^q / r_1^{q+1}, & r_2 < r_1, \end{cases} \quad (7)$$

$R_{nl}(r)$ — радиальные одноэлектронные функции нулевого приближения. Мы здесь рассмотрим состояния $1\sigma_g^2 1\Sigma$, $1\sigma_u^2 1\Sigma$, $2\sigma_g^2 1\Sigma$, $1\pi_u^2 1\Sigma$.

Первые два состояния вырождены при $R \rightarrow 0$, последние три — при $R \rightarrow \infty$. Поэтому ко всей группе состояний на всем интервале изменения R мы применим технику, развитую для расчета энергий вырожденных или почти вырожденных состояний. Согласно общим правилам [4-6], мы должны считать в некотором приближении, а затем диагонализировать

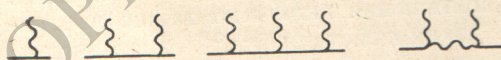


Рис. 1. Электрон-ядерные диаграммы.

для выбранной группы почти вырожденных состояний матрицу секулярного оператора.

Фейнмановские диаграммы первых трех порядков для элементов секулярной матрицы изображены на рис. 1—3. Вклады от этих диаграмм составляются по обычным правилам, сформулированным для расчета матричных элементов тензорного оператора, в данном случае оператора $U_{2k} (R/2, r) P_{2k} (\cos \theta)$. Напомним лишь, что в радиальной части вклада каждому четверному вертексу (с вертикальной штриховой линией) сопоставляется интеграл $R_q (n_1 l_1 n_2 l_2; n_3 l_3 n_4 l_4)$, а парному вертексу с вертикальной волнистой линией $R_q (n_1 l_1, n_2 l_2)$. Каждому разрезу между вертексами, пересекающему обычные электронные линии, сопоставляется множитель $(E_k' - E_0)^{-1}$, волнистые электронные линии — множитель $(E_k - E_0)^{-2} \langle \Psi_0 | V^{(1)} | \Psi_0 \rangle$, штриховые электронные линии — множитель $(E_k - E_0)^{-2} \langle \Psi_0 | V^{(2)} | \Psi_0 \rangle$, где E_k и E_0 — нулевые энергии виртуального и рассматриваемого состояний. Угловая часть вклада рассчитывается с помощью моментных диаграмм, топологически эквивалентных фейнмановским [8].

Диаграммы, изображенные на рис. 1, дают электрон-ядерную часть вклада, которая равна удвоенной электронной энергии иона H_2^+ и может быть рассчитана практически точно. На рис. 2 представлены электрон-электронные диаграммы, дающие энергию двух электронов в сферически симметричном поле $V^{(0)}$. Эта часть энергии тоже может быть рассчитана практически точно любым из методов, применяемых в теории атома He. Таким образом, в молекулярной задаче нас интересуют главным образом методы расчета и вопросы сходимости той подпоследовательности ряда теории возмущений, которая представляется смешанными диаграммами, изображенными на рис. 3.

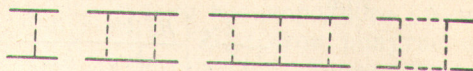


Рис. 2. Электрон-электронные диаграммы.

Приближение простых знаменателей

При расчете полной энергии в формулах для матричных элементов суммирование по виртуальным состояниям распространяется на весь спектр состояний нулевого гамильтониана, за исключением той специально выбранной группы состояний, для которой вычисляется секулярная матрица. Здесь мы ограничимся лишь однократно возбужденными виртуальными состояниями. Соответствующая часть ряда теории возмущений представляется членами с простыми знаменателями [9]. Этим членам сопоставляются обычные фейнмановские диаграммы, лишь для разрезов,

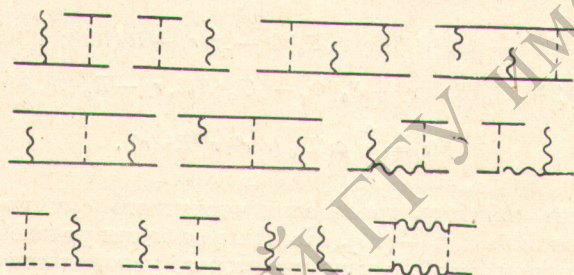


Рис. 3. Смешанные диаграммы.

пересекающих более одной внутренней электронной линии (диаграммы второго и третьего порядков по межэлектронному взаимодействию), вводятся очевидные ограничения на область изменения индексов этих линий. Можно показать, что, как и в случае атомов, диагональные матричные элементы секулярной матрицы в приближении простых знаменателей представляют полную хартри-фоковскую энергию, а начиная с третьего порядка включают и часть корреляционной поправки.

Расчет энергии в указанном приближении рассмотрим на примере основного состояния $1\sigma_g^{21}\Sigma$. Поправки первых трех порядков равны

$$\Delta\tilde{E}^{(1)} = ZR_0(1010; 1010), \quad (8)$$

$$\Delta\tilde{E}^{(2)} = -2S \sum_k \left[\frac{R_0^2(k010; 1010)}{E_{k0} - E_{10}} + \frac{Z}{2q+1} \sum_q \frac{R_q^2(kq, 10)}{E_{kq} - E_{10}} \right], \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{E}^{(3)} = & S \sum_{k_1 k_2} \frac{2}{Z(E_{k_1 0} - E_{10})(E_{k_2 0} - E_{10})} R_0(k_1 010; 1010) [R_0(k_1 010; 10k_2 0) + \\ & + R_0(k_1 010; k_2 010)] R_0(k_2 010; 1010) + 2Z \sum_{k_1 k_2} \frac{1}{E_{k_1 q} - E_{10}} \left\{ \frac{1}{(2q+1)(E_{k_1 q} - E_{10})} \times \right. \\ & \times R_q(k_1 q, 10) \left[R_q(k_1 q, 10; 10k_2 q) + \frac{1}{2q+1} R_q(k_1 q 10; k_2 q 10) \right] R_q(k_2 q, 10) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{(2q+1)(E_{k_1 0} - E_{10})} R_0(k_1 010; 1010) R_q(k_1 0, k_2 q) R_q(k_2 q, 10) \Big\} - \\
& - 2Z^2 S \sum_{k_1 k_2} \sum_{q_1 q_2 q_3} \frac{1}{(E_{k_1 q_1} - E_{10})(k_2 q_2 - E_{10})} \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & q_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 R_{q_1}(10, k_1 q_1) R_{q_3}(k_1 q_1, k_2 q_2) R_{q_2}(k_2 q_2, 10) + \\
& + \frac{2}{Z} S \sum_k \left[\frac{R_0^2(k 010; 1010)}{E_{k 0} - E_{10}} + \frac{Z}{2q+1} \sum_q \frac{R_q^2(k q, 10)}{E_{k q} - E_{10}} \right]. \quad (10)
\end{aligned}$$

Знак S обозначает суммирование по дискретному и интегрирование по непрерывному спектру. Члены, обращающие знаменатель в нуль, опускаются. Для того чтобы получить хартри-фоковскую часть поправки, нужно у второго слагаемого в (10) удвоить коэффициент.

Расчет сумм радиальных интегралов

Все суммы радиальных интегралов, фигурирующие в (8—10), можно представить в виде однократных и двукратных интегралов от функций нулевого приближения $R_{1s}(r)$ и функций

$$\Phi(r) = S_k \frac{1}{E_{k 0} - E_{10}} R_{k 0}(r) R_0(k 010; 1010), \quad (11)$$

$$\Phi_q(r) = S_q \frac{1}{r^q (E_{k q} - E_{10})} R_{k q}(r) R_q(k q 10). \quad (12)$$

Последние ищались как решения обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\Phi'' = -2\Phi' - [U_0(R/2, r) + E_0] \Phi - [f(r) - R(1010; 1010)] R_{10}, \quad (13)$$

$$\Phi_q'' = -2(q+1)\Phi_q' - [U_0(R/2, r) + E_0] \Phi_q - [U_q(R/2, r) - R_0(10, 10) \delta_{q, 0}] R_{10}/r^q, \quad (14)$$

$$f(r) = \int dr' U_0(r, r') r'^2 R^2(r'). \quad (15)$$

Это позволяет избежать проведения численного суммирования по виртуальным состояниям в (8)—(10). Искомые решения уравнений (13) должны быть регулярны при $r=0$. В качестве второго условия при отборе решений в случае функций $\Phi(r)$ и $\Phi_0(r)$ выступают условие их ортогональности функции $R_{10}(r)$, а для функций $\Phi_q(r)$ с $q \neq 0$ — условие их конечности при $r \rightarrow \infty$. Регулярные при $r=0$ функции Φ и Φ_0 автоматически обращаются в нуль при $r \rightarrow \infty$.

Решение уравнения (13) или (14) мы искали в виде

$$y(r) = v(r) + Cu(r), \quad (16)$$

где $v(r)$ — решение данного уравнения (13) или (14), а $u(r)$ — решение соответствующего ему однородного уравнения, такие, что

$$v(0) = v'(0) = 0, \quad (17)$$

$$u(0) = 1, \quad u'(0) = 0. \quad (18)$$

Так определенная функция $y(r)$ удовлетворяет при всех C условию регулярности при $r=0$. Константа C определялась таким образом, чтобы удовлетворить второму условию. Очевидно, что для функции Φ и Φ_0

$$C = - \frac{\int u(r) v(r) r^2 dr}{\int dr u^2(r) r^2}, \quad (19)$$

а для функции $\Phi_q(r)$ с $q \neq 0$

$$C = \lim_{r \rightarrow \infty} C(r), \quad \text{где } C(r) = -v(r)/u(r). \quad (20)$$

Таким образом, наша задача сводится к двум краевым задачам с известными граничными условиями при $r=0$. Интегрируя совместно уравнения для u и v с граничными условиями (17), (18), до таких значений r , когда $C(r)$ перестает меняться, и, находя таким образом C , переходим к повторному интегрированию теперь уже только неоднородного уравнения с граничными условиями $y(0)=c$ $y'(0)=0$. При этом попутно вычисляются все нужные суммы радиальных интегралов. Расчет каждой из них с помощью предложенного в [10] приема сводится к решению простой системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Так, например,

$$S_{k_1 k_2} \frac{R_0(k_1 010; 1010) R_0(k_1 010; 10 k_2 0)}{(E_{k_1 0} - E_{10})} \frac{R_0(k_2 010; 1010)}{(E_{k_2 0} - E_{10})} = z(\infty), \quad (21)$$

$$\left. \begin{aligned} z'(r) &= z_1(r) R_{10}(r) R_{10}(r) r + z_2(r) \Phi(r) \Phi(r) r, \\ z_1'(r) &= \Phi(r) \Phi(r) r^2, \\ z_2'(r) &= R_{10}(r) R_{10}(r) r^2. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Таким образом, весь расчет энергий в рассматриваемом приближении свелся к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений с известными граничными условиями при $r=0$.

Численные результаты

В табл. 1 представлены результаты расчета энергии основного состояния H_2 . Приведено разложение хартри-фоковской энергии в ряд теории возмущений (величины $\Delta E^{(i)}$), полная хартри-фоковская энергия, энергия в приближении простых знаменателей $\bar{E}$, а также вклады E_i различных гармоник электрон-ядерного взаимодействия в смешанные диаграммы. Приведена для сравнения рассчитанная в [3] хартри-фоковская энергия третьего порядка теории возмущений по $V^{(1)}$ и результаты точного расчета

Таблица 1
Характеристики основного состояния H_2

	$R, \text{ а. е.}$					
	0	1.2	1.6	2.0	2.4	2.8
E^0	-4	-2.61487	-2.29039	-2.03701	-1.83449	-1.66913
$\Delta E^{(1)}$	1.25	0.80538	0.70535	0.62802	0.56658	0.51666
$\Delta E^{(2)}$	-0.11100	-0.15489	-0.16526	-0.17157	-0.17537	-0.17745
$\Delta E^{(3)}$	-0.00053	-0.00610	-0.00167	-0.01147	-0.02244	-0.03369
$E_{x\phi}$	-2.86153	-1.95828	-1.75197	-1.59204	-1.46573	-1.36361
$E_{x\phi}^{[3]}$	—	-1.95693	-1.74858	-1.58729	-1.45956	—
$E_{x\phi}(\text{точн.})$	-2.86168	-1.95836	-1.75135	-1.59165	-1.46600	—
$\bar{E}$	—	-1.96529	-1.75579	-1.59808	-1.47152	-1.36921
E_2	—	0.01794	0.02061	0.01728	0.01531	0.01288
E_4	—	0.00169	0.00190	0.00195	0.00188	0.00172
E_6	—	0.00037	0.00044	0.00046	0.00046	0.00044

в приближении Хартри—Фока [10]. Оказалось, что включение полного межэлектронного взаимодействия в возмущение при всех R уменьшает ошибку больше чем на порядок. Ошибка в расчете хартри-фоковской энергии основного состояния H_2 оказалась сравнимой с ошибкой аналогичного расчета по теории возмущений по полному межэлектронному взаимодействию для атома He ($R=0$). Это объясняется, по-видимому, частичной компенсацией межэлектронного взаимодействия и высших гармоник электрон-ядерного взаимодействия, что ускоряет сходимость ряда теории возмущений.

К сожалению, нам не с чем сравнить результаты расчета для возбужденных состояний. Однако мы считаем, что для этих состояний несферичность

потенциала должна еще меньше отразиться на сходимости ряда теории возмущений, поскольку в этом случае электроны в среднем более удалены от ядер.

В [3] отмечалась плохая сходимость энергии по гармоникам электрон-ядерного взаимодействия, причем эта сходимость быстро ухудшается с ростом R . В нашем случае это справедливо лишь для электрон-ядерных диаграмм, не учитывающих межэлектронного взаимодействия. Расчет вкладов этих диаграмм относительно прост. Для смешанных же диаграмм последовательность E_i сходится гораздо быстрее, причем эта сходимость практически не ухудшается с ростом R . Это объясняется тем, что деформация электронных орбиталей вследствие несферичности потенциала электрон-ядерного взаимодействия мало влияет на эффективное межэлектронное взаимодействие. Для возбужденных состояний разложение энергии по гармоникам электрон-ядерного взаимодействия сходится еще быстрее. Так, для состояния $(2\sigma_g)^2 1\Sigma$ уже $E_4 = 0.00013 \div 0.00016$ при $R = 1.2 \div 2.8$. Таким образом, введенное нами разделение диаграмм по типу взаимодействий позволяет преодолеть основную вычислительную трудность молекулярных расчетов, связанную с медленной сходимостью разложения энергии по сферическим гармоникам ядерного потенциала: оказалось, что медленная сходимость — характерная черта одноэлектронной задачи. Вследствие этого оказалось возможным выделить медленно сходящуюся подпоследовательность, вклад которой равен сумме одночастичных энергий и может быть рассчитан практически точно одним из методов, применяемых в теории одноэлектронных систем.

Как видно из сопоставления хартри-фоковской энергии и полной энергии, рассчитанной Колосом и Вольневичем [11] (третья строка табл. 2), для H_2 роль корреляций в основном состоянии больше, чем для He. Это объясняется сближением уровней одной симметрии, но разных конфигураций при росте R . Диагонализовав секулярную матрицу между выбранными состояниями, мы учитываем наложение ближайших к основному состоянию конфигураций. Только с этой целью и был предпринят в настоящей работе расчет энергий возбужденных состояний, который проведен менее тщательно, чем расчет энергии основного состояния. Окончательные результаты приведены в табл. 2. Сравнение с результатами Колоса и Вольневича показывает, что наложение выбранных нами конфигураций учитывает значительную часть корреляций в основном состоянии, причем эта часть растет с ростом R за счет сближения уровней $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_u^2$.

Таблица 2
Полные электронные энергии уровней Σ молекулы H_2

Состояние	R, а. е.					
	0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8
$1\sigma_g^2$	—	—1.97298	—1.76642	—1.61166	—1.48803	—1.45263
$1\sigma_g^2$ (точн.)	—2.90370	—1.99826	—1.79358	—1.63813	—1.51908	—1.42781
$1\pi_u^2$	—	—0.61988	—0.58161	—0.54905	—0.52120	—0.45636
$1\sigma_u^2$	—	—0.840317	—0.93155	—0.99250	—1.02236	—1.03268
$2\sigma_g^2$	—	—0.46690	—0.43796	—0.41330	—0.39447	—0.35222

Надо отметить, что молекула H_2 — не самый подходящий объект для применения одноцентровых методов, поскольку в ней нет выделенного массивного центра. Тем не менее нам кажется, что проведенный здесь расчет хартри-фоковской энергии свидетельствует о том, что по крайней мере для симметричных гомоядерных молекул и гидридов можно рассчитывать энергии с точностью, типичной для атомных расчетов, применяя при этом простые вычислительные методы, развитые в теории атома. Весь расчет проведен на ЭВМ «Наири-С».

Литература

- [1] J. H. Miller, H. P. Kelly. Phys. Rev. Lett., 26, 689, 1971.
- [2] И. Л. Сапиро. Сб. «Теория электронных оболочек атомов и молекул», 204. Минтис, 1971.
- [3] S. W. Maskrodt. J. Chem. Phys., 54, 7, 1971.
- [4] Л. Н. Иванов, В. В. Толмачев. Изв. вузов, физика, 12, 89, 1968.
- [5] V. V. Tolmachev. Adv. Chem. Phys., 14, 1969.
- [6] Л. Н. Иванов, У. И. Сафронова. Квант. химия, 1976.
- [7] Л. Н. Иванов, В. В. Толмачев. Изв. вузов, физика, 2, 83, 1969.
- [8] А. П. Юцис, И. Б. Левинсон, В. В. Ванагас. Математический аппарат теории момента количества движения. Вильнюс, 1960.
- [9] Л. Н. Иванов. Опт. и спектр., 32, 210, 1972.
- [10] P. Nauck, H. Kim, P. G. Parr, H. F. Hamer. J. Chem. Phys., 47, 2677, 1967.
- [11] W. Kolos, K. Wolniewicz. J. Chem. Phys., 43, 2429, 1965.

Поступило в Редакцию 24 октября 1974 г.
