

УДК 539.194.01

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ И МЕТОД ОПТИМИЗИРОВАННЫХ РАСШИРЕНИЙ БАЗИСА

А. Я. Цауне и А. И. Апросюхин

Метод оптимизированных расширений базиса применен к вычислению в гауссовом базисе динамической поляризуемости молекул. Детально рассмотрен вопрос о виде функций, расширяющих исходный базис. Составлена программа и проведены расчеты для молекул H_2^+ , H_2 , He_2^{2+} , HeH^+ . Результаты находятся в хорошем соответствии с данными других авторов. Сделан вывод о возможности применения рассматриваемого метода к большим молекулам.

Анализ работ, посвященных расчету поляризуемостей молекул с одним или двумя электронами [$1-4$], показывает, что получение достаточно точных результатов в рамках общепринятых методик связано с применением базисов больших размерностей. Это обстоятельство является серьезным препятствием для расчетов ab initio поляризуемостей многоэлектронных молекул.

В настоящей работе на примере расчета динамической поляризуемости ряда малых молекул развивается подход, позволяющий достигнуть в сравнительно небольших базисах результатов, сравнимых по точности с расчетами в базисах большой размерности. В основу рассматриваемого подхода положен метод оптимизированных расширений исходного базиса [5]. Суть работы заключается в следующем.

Предположим, что частота внешнего электрического поля, изменяющегося во времени по гармоническому закону, удовлетворяет условиям: а) разность между частотой электронного перехода и частотой падающего излучения много больше частот колебаний ядер; б) частота падающего излучения много больше частот колебаний ядер.

Сделанное предположение позволяет рассматривать задачу в приближении поляризуемости [6], что значительно упрощает общую теорию. В соответствии с [7] тензор динамической поляризуемости может быть записан в виде

$$a_{\rho\sigma} = \langle s_0 | M_\rho | \psi_\sigma^+ \rangle + \langle \psi_\sigma^- | M_\rho | s_0 \rangle, \quad (1)$$

где $\rho, \sigma = x, y, z$; M_ρ — проекции операторов дипольных моментов на оси координат, векторы $|s_0\rangle$, $|\psi_\sigma^\pm\rangle$ удовлетворяют уравнениям

$$(H_0 - E_0 + \omega) |\psi_\sigma^+\rangle = (M_\sigma - \epsilon_1) |s_0\rangle, \quad (2a)$$

$$(H_0 - E_0 - \omega) |\psi_\sigma^-\rangle = (M_\sigma - \epsilon_1) |s_0\rangle, \quad (2б)$$

$$(H_0 - E_0) |s_0\rangle = 0, \quad (2в)$$

где H_0 — электронный гамильтониан, E_0 — энергия основного состояния, $\epsilon_1 = \langle s_0 | M_\rho | s_0 \rangle$. Если определить $|\psi_\sigma^\pm\rangle$, подействовав на (2a) и (2б) оператором резольвенты [8], который для дискретного спектра оператора H_0 можно представить в виде

$$R_s(\pm\omega) = \sum_t \frac{|t\rangle\langle t|}{E_0^s - E_0^t \pm \omega}, \quad (3)$$

то из (1) получим обычно применяемое выражение для поляризуемости, содержащее резонансные знаменатели.

Приведенные формулы справедливы в предположении, что задача решается в бесконечномерном гильбертовом пространстве X . Однако всякий неэмпирический расчет характеристик молекул, содержащих более одного электрона, проводится в конечном базисе, функции которого подбираются с учетом симметрии задачи. При включении внешнего поля симметрия задачи меняется, что требует расширения исходного базиса специально выбранными функциями. Принципиальное отличие предлагаемого подхода от существующих в настоящее время вариационных методов заключается в том, что при расширении исходного подпространства $\mathcal{P}X$ до некоторого подпространства ΠX вводится дополнительное требование

$$\Pi (H_0 - E_0) |s_0\rangle = 0, \quad |s_0\rangle = \Pi |s_0\rangle, \quad (4)$$

где \mathcal{P} , Π — соответствующие ортопроекторы, т. е. расширение производится таким образом, что E_0 и $|s_0\rangle$, являющиеся точными в исходном подпространстве, остаются таковыми и в расширенном подпространстве [5], что обеспечивает применимость используемого ниже вариационного принципа.

Заметим, что такой специальный выбор подпространства ΠX позволяет избежать непоследовательности, имеющей место в вариационной теории возмущений в случае, когда E_0 и $|s_0\rangle$ — приближенные, а H_0 — точный гамильтониан задачи [9].

В подпространстве ΠX уравнения (2а), (2б) имеют вид

$$\Pi (H_0 - E_0 + \omega) \Pi |\psi_\pm^+\rangle = \Pi (M_\sigma - \varepsilon_1) \Pi |s_0\rangle, \quad (5а)$$

$$\Pi (H_0 - E_0 - \omega) \Pi |\psi_\pm^-\rangle = \Pi (M_\sigma - \varepsilon_1) \Pi |s_0\rangle. \quad (5б)$$

Очевидно, при расширении исходного подпространства возможен некоторый произвол, что позволяет в ряде случаев упростить вычисления. Общие соображения, которые могут быть использованы при выборе вида функций, расширяющих исходный базис, не определяют значения параметров, задающих сами функции.

В основу оптимального выбора соответствующих параметров могут быть положены вариационные принципы. Рассмотрим уравнение (5а). Так как оператор $\Pi (H_0 - E_0 + \omega) \Pi$ положительно полуопределен, то, согласно основной теореме вариационного исчисления [10], вектор $|v\rangle$, минимизирующий функционал

$$\Phi^+ = \langle v | \Pi (H_0 - E_0 + \omega) \Pi | v \rangle - 2 \langle v | \Pi (M_\sigma - \varepsilon_1) \Pi | s_0 \rangle \quad (6)$$

одновременно является решением уравнения (5а). Минимизация функционала (6) при варьировании не только $|v\rangle$, но и подпространства ΠX позволяет, как было показано в [5], найти оптимальное для данного класса базисных функций значение $|\psi_\pm^+\rangle$.

Этот подход применим и при оптимизации решения уравнения (5б) в случае, если в рамках применяемой вычислительной схемы обеспечена положительная полуопределенность оператора $\Pi (H_0 - E_0 - \omega) \Pi$. Это возможно, например, в случае, если частота ω внешнего электрического поля удовлетворяет условию $E_1 > E_0 + \omega$, где E_1 — собственное значение первого возбужденного состояния молекулы, определяемое в подпространстве ΠX .

Применение приближения поляризуемости оправдано лишь для частот падающего излучения больших, чем частоты колебательных переходов. Но понятие динамической поляризуемости справедливо для всех значений частоты возбуждающего излучения ω и при $\omega \rightarrow 0$ переходит в понятие статической поляризуемости. Поэтому обычно [1, 2, 11] расчеты динамической поляризуемости проводятся в широком интервале частот от $\omega=0$ до первого резонанса, что улучшает сравнимость результатов применения различных приближенных методов расчета.

На основании вышеизложенного в гауссовом базисе были проведены расчеты продольной α_{zz} и поперечной α_{xx} динамической поляризуемости гомоядерных молекул H_2^+ , H_2 , He_2^{++} , а также α_{xx} гетероядерной молекулы HeH^+ .

В качестве исходных взяты базисные функции μ_i и коэффициенты разложения C_i волновой функции $|\psi_0\rangle$ основного состояния, приведенные в [12, 13]. Мы ограничились данными, полученными по методу ВС КВ. Ось z системы координат находится в центре масс для H_2^+ , H_2 , He_2^{++} и на ядре He для HeH^+ .

Стационарные состояния отдельной двухатомной гомоядерной молекулы в отсутствие внешнего электрического поля описываются волновыми функциями, обладающими осевой симметрией и центром инверсии. Поэтому функции конечного базиса основного состояния молекулы, построенные из безузловых гауссовых функций, симметричны и четны относительно продольной оси молекулы. При наложении внешнего электрического поля исчезает по крайней мере одна из этих симметрий (в зависимости от направления поля). Поэтому базис необходимо дополнить функциями, которые по свойствам симметрии отличны от исходных. Кроме того, эти функции желательно выбрать так, чтобы автоматически выполнялось условие (4), так как в противном случае его нужно явно учитывать в процессе минимизации функционала (6), что значительно усложняет расчет.

Указанным условиям удовлетворяют базисные функции, нечетные по отношению к продольной или поперечной осям, в зависимости от того, какая поляризуемость рассматривается, продольная или поперечная. В частности, такими функциями могут быть функции вида

$$\eta_i^{(\sigma)} = a_i M_{\sigma} \mu_i, \quad (7)$$

где μ_i — функции исходного базиса, a_i — постоянные. Однако при вычислении матричных элементов удобнее представить (7) в виде

$$\eta_i^{(\sigma)} = \partial \mu_i / \partial \sigma, \quad (8)$$

что значительно упрощает расчетную часть задачи.

Приведенные соображения справедливы и в случае расчета поперечной поляризуемости α_{xx} гетероядерной молекулы HeH^+ .

В связи с вышесказанным при определении продольной α_{zz} и поперечной α_{xx} динамической поляризуемости молекулы H_2^+ расширение производилось соответственно функциями

$$\eta_i^{(z)} = \partial \mu_i / \partial z, \quad \eta_i^{(x)} = \partial \mu_i / \partial x. \quad (9)$$

При вычислении α_{xx} для H_2 , He_2^{++} , HeH^+

$$\eta_i^{(x)} = \sum_{\gamma=1}^2 (\partial \mu_i / \partial x^{(\gamma)}) / 2\alpha_i^{(\gamma)}, \quad (10)$$

где γ — индекс электрона, $\alpha_i^{(\gamma)}$ — экспоненциальные множители гауссовых функций. При вычислении α_{zz} для H_2 , He_2^{++}

$$\eta_i^{(z)} = G_{i1}^+(1) G_{i2}^-(2) + G_{i2}^-(1) G_{i1}^+(2) - G_{i1}^-(1) G_{i2}^+(2) - G_{i2}^+(1) G_{i1}^-(2), \quad (11)$$

где $G_{i\nu}^{\pm}(\gamma)$ — безузловые гауссовы функции [12].

В процессе оптимизации расширений базиса был использован численный метод прямого поиска, предложенный в [14]. Расчеты проводились

Таблица 1

Динамическая поляризуемость H_2^+ (а. е.)

ω	α_{zz}	α_{xx}
0.01	5.028	1.743
0.05	5.091	1.751
0.10	5.301	1.779
0.15	5.692	1.830
0.20	6.345	1.896
0.25	7.447	1.996
0.30	9.453	2.135
0.35	13.872	2.326

Примечание. Размерность исходного базиса $n=4$. Межядерное расстояние $R=2$.

Таблица 2
Динамическая поляризуемость H_2 (а. е.)

ω	α_{zz}	α_{xx}	$\alpha_{cp.} = \frac{1}{3}(\alpha_{zz} + 2\alpha_{xx})$			
	наши результаты	наши результаты	наши результаты	[¹]	[²]	эксперимент *
0.01	6.151	4.648	5.149			
0.05	6.213	4.674	5.187	5.280	5.246	
0.10	6.395	4.769	5.311	5.424	5.376	5.646
0.15	6.724	4.935	5.531	5.682	5.598	5.934
0.20	7.254	5.192	5.879	6.097	5.984	6.400
0.25	8.087	5.574	6.412	6.742	6.557	7.080
0.30	9.447	6.130	7.236	7.785	7.464	
0.35	11.907	6.992	8.630	9.652	9.029	

Примечание. Межъядерное расстояние $R = 1.4$. Звездочка — экспериментальные данные получены из данных, приведенных в работе [¹⁰].

на ЭВМ. Наши расчеты, расчеты других авторов и экспериментальные данные приведены в табл. 1—3.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы.

Таблица 3
Динамическая поляризуемость He_2^{++} , HeH^+ (а. е.)

ω	He_2^{++}		HeH^+
	α_{zz}	α_{xx}	α_{xx}
0.01	1.007	0.397	0.807
0.05	1.008	0.397	0.808
0.10	1.013	0.398	0.811
0.15	1.021	0.399	0.816
0.20	1.032	0.401	0.823
0.25	1.046	0.403	0.831
0.30	1.064	0.405	0.842
0.35	1.086	0.408	0.855

Примечание. Межъядерное расстояние для $He_2^{++}R = 1.3$; для $HeH^+ = 1.4$.

Полученные значения динамической поляризуемости находятся в хорошем соответствии с данными эксперимента и данными других работ, в которых, как правило, использованы базисы гораздо больших размерностей (например, в работе [²] для расчета динамической поляризуемости H_2 применяется 34 базисные функции, а в нашем расчете — 14).

Различное поведение при увеличении частоты электрического поля поляризуемостей, полученных в нашей и полученных в других работах, может быть обусловлено влиянием первого возбужденного уровня, точность вычисления которого недостаточно хороша и в разных работах различна из-за различия используемых базисов.

Сравнительно высокая точность полученных результатов при использовании небольших базисов указывает на возможность применения изложенного метода к расчету динамической поляризуемости многоэлектронных молекул.

Теоретический расчет свойств ионов H_2^+ , He_2^{++} , HeH^+ представляет значительный интерес еще и потому, что часто является единственным способом получения важной информации об особенностях их строения. Так, существование ионов H_2^+ , HeH^+ наблюдалось в ряде экспериментов

[16-18], однако эксперименты по определению их поляризуемостей нам неизвестны. Ион He_2^{++} в экспериментах не наблюдался. Заметим, что рассчитываемые характеристики могут играть роль при объяснении некоторых астрофизических явлений [16].

Литература

- [1] H. P. Kelly. *Phys. Rev.*, *A7*, 274, 1970.
[2] R. F. Stewart, D. K. Watson, A. Dalgarno. *J. Chem. Phys.*, *65*, 2104, 1976.
[3] H. E. Montgomery. *Chem. Phys. Lett.*, *56*, 307, 1978.
[4] W. Kolos, L. Wolniewicz. *J. Chem. Phys.*, *46*, 1426, 1967.
[5] А. Я. Цауне. Ст. деп. в ВИНТИ, № 3025-76, аннотация в Изв. вузов, физика, № 11, 1976.
[6] А. Вебер. В сб.: Применение спектров комбинационного рассеяния, «Мир», М., 1977.
[7] P. W. Langhoff, S. T. Epstein, M. Karplus. *Rev. Mod. Phys.*, *44*, 602, 1972.
[8] Т. Като. Теория возмущений линейных операторов. «Мир», М., 1975.
[9] М. Н. Адамов, Н. П. Борисова. В сб.: Проблемы теоретической физики. 1. Квантовая механика. ЛГУ, Л., 1974.
[10] Л. Коллатц. Функциональный анализ и вычислительная математика. «Мир», М., 1969.
[11] С. В. Христенко, С. И. Ветчинкин. *Опт. и спектр.*, *26*, 310, 1969.
[12] M. E. Schwartz, L. J. Schaad. *J. Chem. Phys.*, *46*, 4142, 1967.
[13] D. M. Bishop, A. Macias. *J. Chem. Phys.*, *51*, 4997, 1969.
[14] R. Hooke, T. A. Jeeves. *J. Assoc. Comp. Mach.*, *8*, 212, 1962.
[15] G. A. Victor, A. Dalgarno. *J. Chem. Phys.*, *50*, 2535, 1969.
[16] Riou (épouse Comtet) Genevieve, *Prédissoociation rotationnelle de HeH^+ par spectroscopie de translation*. Thèse doct. Univ. Paris—Sud, 1977.
[17] W. B. Peatman. *J. Chem. Phys.*, *64*, 4093, 1976.
[18] P. McGuire, H. Schmidt, F. Linder. *J. Chem. Phys.*, *66*, 4243, 1977.

Поступило в Редакцию 10 июля 1979 г.