

слой толщиной 0.01 мкм, содержащий радикалы OH^- [9-11]. Такой слой может не- сколько увеличивать коэффициент отражения в минимуме.

Проведенный анализ позволил в качестве неотражающего поглотителя для $\lambda = 40.6$ мкм выбрать как наиболее подходящий LiF [12, 13].

Литература

- [1] R. C. Rowley, P. C. Wilson. Appl. Opt. 11, 475, 1972.
- [2] H. Weichel, W. A. Danner, H. S. Pedrotti. Amer. Journ. Phys., 42, 106, 1974.
- [3] Н. Н. Бломберг. Квантовая электроника, 1, 786, 1974.
- [4] П. С. Киреев. Физика полупроводников, 529. Изд. «Высшая школа», М., 1969.
- [5] Е. М. Воронкова. Оптические материалы для инфракрасной техники. Изд. «Наука», М., 1965.
- [6] Н. А. Борисевич. Инфракрасные фильтры, 39. Изд. «Наука и техника», Минск, 1971.
- [7] Л. Д. Кисловский, В. В. Пучков. Опт. и спектр., 32, 843, 1972.
- [8] W. J. Spitzer, H. J. Fan. Phys. Rev., 106, 882, 1957.
- [9] P. A. Patterson, W. H. Vangham. J. Opt. Soc. Am., 53, 851, 1963.
- [10] Э. Я. Гоз, Р. С. Соколова, А. Я. Кузнецов. Опт.-механич. про- мышл., № 12, 69, 1969.
- [11] R. J. Davis. J. Opt. Soc. Am., 56, 837, 1966.
- [12] Е. И. Ивлев. Метрология, № 3, 31, 1973.
- [13] Е. И. Ивлев. Теплофизика высоких температур, 11, 1025, 1973.

Поступило в Редакцию 28 мая 1975 г.

УДК 539.194

ОБ ОДНОВРЕМЕННОМ РАСЧЕТЕ ЭФФЕКТОВ ВОЗМУЩЕНИЯ И НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

А. В. Лузанов и В. Э. Уманский

Различные задачи спектроскопии и теории молекул могут быть сведены к решению неоднородного уравнения

$$\hat{\Lambda}(X) = W, \quad (1)$$

где положительно определенная матрица $\hat{\Lambda}$, спектр которой обычно неизвестен, моделирует гамильтониан невозмущенной задачи, а вектор W описывает «возмущение». В методе матрицы плотности X и W являются матрицами, тогда как $\hat{\Lambda}$ — суперматрицей определенного строения [1-4]. Для нахождения решения (1) используем простую итерацию [5]

$$X = \sum_{i=0}^k \Delta_i, \quad \Delta_i = (I - \xi \hat{\Lambda}) \Delta_{i-1}, \quad \Delta_0 = \xi W, \quad (2)$$

где $\xi < 1/\lambda_{\max}$ — константа сходимости процесса (2), λ_{\max} — наибольшее собственное число $\hat{\Lambda}$. При этом обнаруживается следующее важное обстоятельство: при итерационном построении решения X из поправок Δ_i можно в качестве побочного результата дополнительно находить два низших собственных значения Λ и соответствующие собственные векторы. Действительно, максимальным собственным числом оператора $I - \xi \hat{\Lambda}$ является величина $\mu = 1 - \xi \lambda_1$, где λ_1 обозначает наименьшее собственное число $\hat{\Lambda}$. Следовательно, в соответствии со степенным методом определения собственных чисел [6] $\mu = (\Delta_k, \Delta_k) / (\Delta_k, \Delta_{k-1})$, откуда находится $\lambda_1 = (1 - \mu) / \xi$. Собственный вектор X_1 при этом приближенно совпадает с величиной

$$X_1 = \frac{1}{\sqrt{(\Delta_k, \Delta_k)}} \Delta_k. \quad (3)$$

Используя усовершенствованный метод « λ -разности», удастся также находить, хотя и с меньшей точностью, второе собственное значение λ_2 и собственный вектор X_2

$$I - \xi \lambda_2 = \frac{(Z_t, Z_t)}{(Z_t, Z_{t-1})}, \quad Z_t = \Delta_t - \mu \Delta_{t-1}, \quad X_2 = \frac{1}{\sqrt{(Z_t, Z_t)}} Z_t, \quad t < k. \quad (4)$$

Описанный метод был реализован нами в полуэмпирических расчетах статической дипольной поляризуемости в самосогласованной схеме. В вычислениях использовалась программа [6], в которой применялась техника матриц плотности в формулировке [1]. При этом можно следовать двум вариантам расчета — собственно самосогласованному и приближению Тамма—Данкова, отвечающему точному учету всех однократно возбужденных конфигураций [7, 8]. В первом случае суперматрица $\hat{\Lambda}$ имеет в качестве собственных значений числа стабильности, характеризующие устойчивость хартри-фоковского решения [9]. На основе таких чисел для низших переходов, определявшихся градиентным методом, в [1, 2] была построена полуэмпирическая схема расчета электронных спектров молекул. Во втором варианте энергии возбуждения совпадают с собственными числами соответствующей матрицы конфигурационного взаимодействия (КВ). Чтобы иметь возможность сравнения численных результатов, мы следовали второму варианту, для которого имеются программы расчета ограниченного (до 50 конфигураций) КВ [10, 11].

В используемом приближении поправка δY к одноэлектронной матрице плотности основного состояния Y , вызванная оператором дипольного момента R (какой-либо его декартовой компонентой), определяется из уравнения $\hat{\Pi}(\delta Y) = R - YRY$, где

$$\hat{\Pi}(X) \equiv [N, X]_+ - \frac{1}{2}(GX - YG(X)Y + [G(XY), Y])_-. \quad (5)$$

где $N = (f^2)^{1/2}$ — матричный модуль оператора Фока f , G — кулоновскообменная операция [1]. Собственные векторы суперматрицы $\hat{\Pi}$ совпадают с бесспиновой переходной матрицей плотности D . При вычислении матрицы линейного отклика δY по формулам типа (2)

$$\delta Y = \sum_{i=0}^k \Delta_i, \quad \Delta_i = (I - \xi \hat{\Pi})(\Delta_{i-1}), \quad \Delta_0 = \xi(R - YRY) \quad (2')$$

матричные поправки Δ_i с помощью соотношений (3), (4) (при этом операции скалярного произведения для матриц соответствует взятие шпура) образуют переходную матрицу плотности в первое и второе возбужденные состояния

$$D_1 = \frac{1}{\sqrt{\text{Sp} \Delta_k^2}} \Delta_k, \quad \mu = 1 - \xi \lambda_1 = \frac{\text{Sp} \Delta_k^2}{\text{Sp} \Delta_k \Delta_{k-1}}, \quad (6)$$

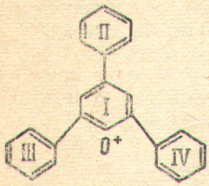
$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{\text{Sp} Z_i^2}} Z_i, \quad 1 - \xi \lambda_2 = \frac{\text{Sp} Z_i^2}{\text{Sp} Z_i Z_{i-1}}. \quad (7)$$

Компоненты тензора поляризуемости совпадают с числом $\text{Sp} R \delta Y$.

Укажем на некоторые особенности вычислительного характера. Расчет δY по уравнению (2') прекращается, когда максимальный по модулю элемент матрицы Δ_{k-1} не превосходит 10^{-6} . При этом, исходя из (6), сразу вычисляются λ_1 и D_1 той поляризации, которой отвечает R (x или y). Затем с матрицами Δ_{i-2} , Δ_{i-1} и Δ_i запасенными на той стадии расчета, когда максимальный по модулю элемент Δ_{i-2} был меньше 10^{-4} , находится второе собственное значение λ_2 и D_2 той же симметрии. Такой возврат (условие $i < k$ в формуле (4)) необходим для того, чтобы избежать вычисления разности весьма близких чисел, т. е. матрица Δ_i должна содержать не слишком малую долю переходной матрицы D_2 , которая и выделяется и при образовании Z_i . Вполне приемлемая численная точность такого определения λ иллюстрируется π -электронным расчетом с параметрами из [12] низших B_{3u} и B_{2u} термов. 4,4-бипиридила (x — длинная ось молекулы), для которых из вычислений поляризуемости получаются значения 4.6225 и 4.8937 эВ, тогда как прямая диагонализация по программе [11] матрицы КВ 36 порядка дает 4.6220 и 4.8936 (экспериментальные величины — 4.7 и 5.2 эВ [13]). Для вторых переходов при этом имеем 6.5030 и 6.4808 против «точных» значений 6.4423 и 6.4802.

Возможности получения в таких вычислениях полезной для спектроскопии информации демонстрируются данными расчета величины λ_R и поляризуемостей σ_{RR} для трифенилпирилевого иона (24 атома, 144 конфигурации) и фталоцианина (40 атомов, 399 конфигураций). Решение полной проблемы собственных значений на доступных ЭВМ едва ли было бы возможно и целесообразно, и метод матричных уравнений для решения неполной проблемы собственных значений демонстрирует здесь свои очевидные преимущества. В таблице, помимо энергий перехода λ_x и λ_y в возбужденные состояния, поляризованные вдоль осей x и y , помещены также моменты переходов, совпадающие с величинами $Q = \text{Sp} RD$ и введенные в [14] коллективности переходов $\kappa = 2\text{Sp} D^4$; значения в скобках отвечают экспериментальным величинам [15, 16]. То, что числа κ попадают в интервал $[0.5 \div 1]$, указывает на слабое конфигурационное смешение, а именно, в этом случае рассчитанные переходы имеют в основном двухконфигурационный характер. Далее, по диагональным элементам D^2 могут быть найдены числа локализации L возбуждения на фрагментах [14]. В случае трифенилпирилевого иона переход симметрии B имеет $L_{I+II+III} = 0.95$, т. е. возбуждение почти не затрагивает кольцо II, тогда как для первого A перехода $L_{I+II} = 0.81$. Из приведенных чисел локализации сразу следует, что введение заместителя в фенильное кольцо II практически не изменит положение первой полосы B -перехода, но сместит A -терм. Для вторых переходов качественная картина оказывается обратной (L_{II} составляет 0.39 и 0.03 соот-

Характеристики низших возбужденных термов из расчетов поляризуемостей

Молекула $\begin{matrix} \uparrow \\ y \\ \rightarrow x \end{matrix}$	Возмущение R	$\lambda_R^{(1)}$, эВ	$Q_R^{(1)}$, Å	$\chi^{(1)}$	$\lambda_R^{(2)}$, эВ	$Q_R^{(2)}$, Å	$\chi^{(2)}$	α_{RR} , Å
 Фталоцианин *	x (термы B)	2.94 (3.13)	1.68	0.92	3.55	0.37	0.86	57.0
	y (термы A)	3.25	1.66	0.96	3.92	0.71	0.59	58.4
	x (термы B_{2u})	1.82	1.90	0.69	3.26	2.67	0.64	166.8
	y (термы B_{2u})	1.67 (1.77)	1.87	0.62	3.13	2.57	0.60	187.1

* Ось y проходит через атомы азота пиррольных колец.

ответственно). В случае фталоцианина для длинноволнового B_{2u} -перехода мера возбуждения тетразапорфинового фрагмента составляет 86%. Кроме того, с помощью данных, приведенных в таблице, можно оценить вклад низших возбуждений в поляризуемость, исходя при этом из двухчленной формулы типа

$$\alpha_{xx}^{[1,2]} = 2e^2 \left(\frac{|Q_x^{(1)}|^2}{\lambda_x^{(1)}} + \frac{|Q_x^{(2)}|^2}{\lambda_x^{(2)}} \right). \quad (8)$$

При этом оказывается, что для иона трифенилпирриля формула (8) дает не более 50% полной π -поляризуемости, а для фталоцианина около 70%.

В заключение укажем, что подобная процедура одновременного расчета возмущений и возбужденных состояний может быть применена при распространении сходных методов на незамкнутые оболочки, в расчетах со всеми валентными электронами, при определении энергии корреляции по методу [4] с одновременным определением частоты двухэлектронного перехода, при вычислении констант спин-спинового взаимодействия и триплетных возбуждений и т. д.

Литература

- [1] М. М. Местечкин. Сб. «Строение молекул и квантовая химия», 111. Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.
- [2] М. М. Местечкин, Л. С. Гутыря. Опт. и спектр., 26, 159, 1969; 28, 454, 1970.
- [3] Ю. Б. Малыханов, М. М. Местечкин. Опт. и спектр., 28, 469, 1972.
- [4] А. В. Лузанов. ТЭХ, 11, 3, 1975.
- [5] Д. К. Фаддеев, В. Н. Фаддеева. Вычислительные методы линейной алгебры. Физматгиз, М., 1960.
- [6] В. Э. Уманский, А. В. Лузанов. Сб. ФТИНТ АН УССР «Вычислительная математика и вычислительная техника», 5, 10, 1974.
- [7] J. A. Pople. Proc. Roy. Soc., 233A, 241, 1955.
- [8] Т. Н. Рабана. Опт. и спектр., 8, 458, 1960.
- [9] J. Sipek, J. Paldus. J. Chem. Phys., 47, 3979, 1967.
- [10] Ю. А. Кругляк. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. «Наукова думка», Киев, 1969.
- [11] Г. И. Казан. Автореф. канд. дисс. ИОХ АН СССР, 1968.
- [12] F. Billingsley, J. Bloor. Theor. Chim. Acta, 11, 325, 1968.
- [13] Organic Electronic Spectral Data, vol. 1, II, Interscience, 1960, 1963.
- [14] А. В. Лузанов, А. А. Сухоруков, В. Э. Уманский. ТЭХ, 10, 456, 1974.
- [15] V. Klotzerman, D. Hoestern. J. Chem. Phys., 51, 377, 1969.
- [16] Р. Н. Нурмухамбетов. Пислання и люминисценция ароматических соединений. ИИ. Изд. «Литва», М., 1971.

Получено в Редакцию 25 марта 1975 г.