

Е.В. Мищенко, С.С. Середенко

Одесский государственный экологический университет

МЕТОД УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ В РАСЧЕТАХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ: УЧЕТ $2p-2h$ ЭФФЕКТОВ

На основе модифицированного метода уравнений движения с эффективным учетом важнейших обменно-поляризационных эффектов, включая так называемые $2p-2h$ частично-дырочные взаимодействия, выполнен расчет энергий возбужденных состояний озона и автоотрывных состояний иона гелия.

Ключевые слова: метод уравнений движения, $2p-2h$ взаимодействия, озон

Введение. Для определения спектроскопических характеристик различных квантовых систем, как правило, требуется предварительный расчет волновых функций и полных энергий соответствующих состояний с максимально возможной точностью, что, в свою очередь, требует адекватных, порой весьма значительных вычислительных усилий, особенно в случае молекул. Для последних в расчетах используются различные квантово-механические методы, в частности *ab initio* метод многоконфигурационного взаимодействия, теория возмущений с хартри-фоковским нулевым приближением (теория Меллера - Плесета) и т.д. [1–6]. Альтернативным в такой ситуации следует считать метод уравнений движения (МУД), предложенный Мак-Коем с сотрудниками, и использующий приближение случайных фаз [3]. Такой подход позволяет непосредственно вычислять амплитуды различных квантовых процессов, избегая проблем, связанных с вычислением волновых функций, полных энергий. В настоящей работе для расчета характеристик озона, а также автоотрывных состояний иона гелия применен новый МУД, отличающийся от стандартного варианта методикой эффективного учета поляризационных взаимодействий (ПВ) типа $2p-2h$ (две частицы – две дырки) [6–10]. При этом для достижения приемлемой точности можно использовать достаточно ограниченные по объему базисы орбиталей, однако при этом требуется обязательный корректный учет таких важных корреляционных эффектов, как эффекты, связанные с $2p-2h$ взаимодействиями, "давление" континуума, энергетическая зависимость потенциала самосогласованного поля и другие. Известно, что учет большинства из них по стандартным методикам приводит к значительному усложнению вычислений [1–6]. В основе нашей процедуры лежит использование эффективных энергетически зависящих обменно-поляризационных *ab initio* функционалов плотности [6-8], применение которых в схеме МУД позволяет адекватно учесть, например, $2p-2h$ ПВ без значительного увеличения объема вычислений и при сохранении приемлемой точности расчета. Эффекты, связанные с этими взаимодействиями, могут давать вклад в энергии переходов до 3 эВ, а в значения сил осцилляторов до 30%.

Метод расчета. Остановимся на деталях метода расчета. В рамках МУД оператор Q_λ^+ , генерирующий возбужденное состояние $|\lambda\rangle$ молекулы из основного состояния $|0\rangle$, т.е. $|\lambda\rangle = Q_\lambda^+ |0\rangle$, является точным решением уравнения движения [6,7]:

$$\langle 0 | [\delta Q_\lambda, H, Q_\lambda^+] | 0 \rangle = \omega_\lambda [\delta Q_\lambda, Q_\lambda^+], \quad (1)$$

где ω_λ – частота перехода, амплитуды Q_λ^+ – элементы матрицы перехода для возбуждения $|0\rangle \rightarrow |\lambda\rangle$, двойной коммутатор: $2[A, H, B] = [A, [H, B]] + [[A, H], B]$. С учетом в (1) возбуждений типа одна частица – одна дырка ($1p-1h$) уравнение (1) можно привести к матричному уравнению для амплитуд $\{Y_{m\gamma}\}$ и $\{Z_{m\gamma}\}$

$$\begin{vmatrix} A & B \\ -B^* & -A^* \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Y(\lambda) \\ Z(\lambda) \end{vmatrix} = \omega_\lambda \begin{vmatrix} D & 0 \\ 0 & D \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Y(\lambda) \\ Z(\lambda) \end{vmatrix}, \quad (2)$$

где матричные элементы A, B, D определяются в виде

$$\begin{aligned} A_{m\gamma n\delta} &= \langle [C_{m\gamma}, H, C_{n\delta}^+] \rangle, \\ B_{m\gamma n\delta} &= \langle [C_{m\gamma}, H, C_{n\delta}^+] \rangle, \\ D_{m\gamma n\delta} &= \langle [C_{m\gamma}, H, C_{n\delta}^+] \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

а C^+ – частично-дырочный оператор рождения (C – уничтожения), индексы m, n здесь обозначают частичные состояния, δ, γ – дырочные; H – гамильтониан молекулы в представлении вторичного квантования. Для оценки матричных элементов (3) приближенная волновая функция основного состояния записывается как [6]:

$$|0\rangle \cong N_0(1+U)|HF\rangle, \quad (5)$$

$$U = (1/2)\sum C_{m\gamma n\delta} C_{m\gamma}^+ C_{n\delta}^+,$$

где $|HF\rangle$ – хартри-фоковская функция. С учетом этого матричные элементы A, B, D принимают вид

$$\begin{aligned} A_{m\gamma n\delta} &= A_{m\gamma n\delta}^0 + \delta_{\gamma\delta} \left[T_{mn} - (1/2)(\epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_\gamma) \rho_{mn}^{(2)} \right] - \delta_{mn} \left[T_{\gamma\delta} - (1/2)(\epsilon_m - \epsilon_\gamma - \epsilon_\delta) \rho_{\gamma\delta}^{(2)} \right], \\ B_{m\gamma n\delta} &= B_{m\gamma n\delta}^0 + (-1)^\lambda S_{m\gamma n\delta}, \\ D_{m\gamma n\delta} &= \delta_{mn} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{mn} \rho_{\gamma\delta}^{(2)} - \delta_{\gamma\delta} \rho_{\gamma\delta}^{(2)}. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь матрицы A^0, B^0 – это стандартные матрицы приближения случайных фаз [6], а S, T определяются выражениями [6]:

$$\begin{aligned} S_{m\gamma n\delta} &= -\sum_{\rho\mu} \{ V_{m\mu\delta\rho} c_{\rho\mu\gamma} + c_{\rho\mu\delta} V_{n\mu\gamma\rho} \}, \\ T_{\gamma\delta} &= \frac{1}{2} \sum_{p,q,v} \{ V_{pq\gamma v} c_{p\delta q v} + V_{\delta v p q} c_{p\gamma q v} \}, \\ T_{mn} &= -\frac{1}{2} \sum_{q,\mu,v} \{ V_{mq\mu v} c_{n\mu q v} + V_{\mu v n q} c_{m\mu q v} \}, \end{aligned} \quad (7)$$

и далее

$$V_{ijkl} = \langle i(1)j(2) | r_{12}^{-1} | k(1)l(2) \rangle. \quad (8)$$

В (7), (8) индексы p, q , как и m, n , относятся к частичным состояниям, а μ, v , как и γ, δ – к дырочным. Величины ϵ в (6) определяют хартри-фоковские орбитальные энергии; $\rho_{mn}^{(2)}$ и $\rho_{\gamma\delta}^{(2)}$ – поправки к матрице плотности второго порядка, зависящие квадратично от корреляционных коэффициентов. Если поправочными коэффициентами пренебречь, то матричные элементы (7) сводятся к соответствующим матричным элементам

приближения случайных фаз [3]. С использованием этого приближения уравнения движения для определения $1p-1h$ амплитуд $\{Y\}$ и $\{Z\}$ и соответствующих энергий возбуждения ω решаются стандартными методами матричной алгебры. Рассматриваемое до сих пор $1p-1h$ приближение в уравнении (1) не может, однако, в большинстве случаев обеспечить достаточную точность расчета спектроскопических характеристик. Приемлемая точность расчета здесь достигается даже при ограниченном по объему базисе орбиталей за счет корректного рассмотрения наиболее важных эффектов ПВ, связанных с возбуждениями типа $2p-2h$. Дело в том, что, хотя наиболее существенные низколежащие возбужденные состояния соответствуют парам $1p-1h$ и в полном разложении Q_λ^+ имеют наибольшие амплитуды, однако $2p-2h$ компоненты также очень важны, поскольку могут давать сдвиг ω_λ до нескольких эВ. Физически их включение соответствует учету самосогласованной перестройки дырочных орбиталей в процессе виртуальных возбуждений в остове основной конфигурации. Учет $2p-2h$ компонент в Q_λ^+ эквивалентен перенормировке матриц в выражении (3), приводящей к зависимости от ω . В [8-10] предложены новые эффективные процедуры учета $2p-2h$ компонент, основывающиеся на использовании новых *ab initio* поляризационных функционалов. Далее амплитуды $\{Y_{m\gamma}\}, \{Z_{m\gamma}\}$ определяют момент перехода $M_{0\lambda}$ и силу осциллятора $f \sim M^2$:

$$M_{0\lambda} = (2)^{1/2} \sum_{m\gamma} \{ Y_{m\gamma}^*(\lambda) M_{m\gamma} + Z_{m\gamma}^*(\lambda) M_{m\gamma} \}$$

Результаты расчета и выводы. Перейдем к изложению некоторых результатов расчета. Выбранная для расчета геометрия молекулы соответствует общепринятой геометрии молекулы озона [1,3]. В расчете использован $[4s3p]$ - базис contracting гауссовых орбиталей. В таблице 1 приведены рассчитанные нами энергии возбужденных состояний (колонка *d*), а также результаты *ab initio* расчета в многоконфигурационном приближении (колонка *b*), *ab initio* расчета с учетом взаимодействия конфигураций (колонка *c*) и экспериментальные данные (колонка *a*) [1,3,10]. Расчет показал, что учет $2p-2h$ ПВ, согласно процедуре [6], оказывается принципиально необходим, уменьшая ошибку вычисления от десятых эВ (средняя ошибка расчета в $1p-1h$ приближении) до сотых долей эВ. Рассчитанные значения энергий вполне приемлемо согласуются с экспериментом. Атом (ион) гелия относится к числу очень хорошо изученных атомных систем и, как правило, используется в качестве теста для апробирования эффективности того или иного теоретического подхода. Расчет энергий возбужденных термов, сил осцилляторов переходов и других спектроскопических характеристик не проводился в очень большом числе работ, существует обширная библиография для этого атома, имеются и очень точные экспериментальные данные [2-5].

Таблица 1. Энергии (в эВ) возбужденных состояний озона

| Состояние | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
|-----------|----------|----------|----------|----------|
| $3A_2$ | 1,24 | 1,34 | 1,92 | 1,27 |
| $3B_2$ | 1,29 | 1,09 | 1,50 | 1,22 |
| $3B_1$ | 1,48 | 1,78 | 2,00 | 1,53 |
| $1A_2$ | ----- | 1,57 | 2,17 | 1,31 |
| $1B_1$ | 2,04 | 2,01 | 2,32 | 1,99 |

Здесь, однако, мы не будем приводить всю эту обширную информацию, а ограничимся лишь теми моментами, которые касаются выполненного в данной работе расчета энергий автоотрывных состояний отрицательного иона гелия. Автоотрывные состояния отрицательных ионов изучались в достаточно большом числе работ [2-5]. Настоящий расчет проводился МУД с применением $[12s/8p]$ базиса гауссовых орбиталей (для конструирования базиса использовались экспоненты Хузинаги [6, 10]). В таблице 2 приведены результаты выполненного нами расчета автоотрывных состояний иона гелия (колонка а), а также аналогичные значения, полученные на основе расчета методом функционала локальной плотности (колонка b) [5]. Экспериментальное значение энергии возбуждения автоотрывного состояния $1s2s^2$ иона гелия $19,29 \pm 0,02$ эВ [1]. Как показывает сравнение полученных значений энергий, сил осцилляторов переходов с другими результатами, примененная в работе эффективная методика учета эффектов $2p-2h$ ПВ приводит к достаточно точным результатам. В принципе подобная точность расчета была достигнута и в работе Мак-Коя и сотрудников с применением, однако, значительно более громоздкого с численной точки зрения приближения случайных фаз. Отметим, что учет $2p-2h$ эффектов, согласно процедуре [6,8,10], как и следовало ожидать, оказывается здесь достаточно важным, значительно уменьшая ошибку расчета значений энергий.

Таблица 2. Энергии (в эВ) возбуждения автоотрывных состояний иона гелия

| Конфигурация | <i>a</i> | <i>b</i> |
|--------------|----------|----------|
| $1s2s^2$ | 19.320 | 19.919 |
| $1s3s^2$ | 22.368 | 22.853 |
| $1s4s^2$ | 23.354 | 23.838 |
| $1s5s^2$ | 23.872 | 24.279 |

Список литературы

1. *Becker U.* Photoelectron Spectroscopy of Molecules and Fullerenes// Photonic, Electronic and Atomic Collisions. Eds. Aumar F., Winter H.-Singapore: World Sci.Pub.-1998.- P.141-148.
2. *Amusia M.Ya.* Atomic Photoeffect.-N.-Y.:Kluwer,-1997.-272p.
3. *Durand Ph., Malrieu J.P.* Ab initio methods of Quantum Chemistry.- N.Y.:Acad., 1997.
4. *Doggett G., Fletcher G.D., Manby F.R.* Excited states of HeH: an application of the spin-coupled model// J. Mol.Struct.-1993.- V.300,N1.- P. 191-201.
5. *Фарберович О.В., Ростовцев В.С., Власов С.В., Ремета Е.Ю.*, Расчет энергий автоотрывных состояний методом функционала локальной плотности// Опт. Спектр.- 1987.-Т.62, №5.-С.1179-1181.
6. *Глушков А.В.* Расчет молекулярных постоянных двухатомных молекул в квазичастичном приближении функционала плотности//Журн. Физ. химии. 1989.- Т.63. N11.С.3072-3074.
7. *Глушков А.В.* Новый метод расчета энергии связи отрицательных молекулярных ионов// Оптика и Спектроскопия.- 1990.- Т.66,N6.-С.1298-1302.
8. *Глушков А.В.* Учет $2p-2h$ корреляций в методе уравнений движения для сложных молекул //Журн. Физ.химии.-1990.-Т.64,№11.-С.3100-3103
9. *Glushkov A.V.* New method for calculation of molecules ionization potentials by Greens functions method// J.Phys.Chem.-1992.-Vol.66,N4.-P.589- 596.

10. Glushkov A.V., Aurov V.V., Mischenko E.V., Nonlinear Photodetachment of electron from negative ions// Proc. of European Science Foundation REHE School and Workshop on Spin-Orbit Coupling in Chemical Reactions.- Torun, 1998.- p.P.26.

**Метод рівнянь руху в розрахунках квантових систем: врахування 2p-2h ефектів.
Міщенко О.В., Середенко С.С.**

На основі модифікованого методу рівнянь руху з ефективним урахуванням важливих обмінно-поляризаційних ефектів, включаючи 2p-2h частково-діркові взаємодії, виконано розрахунок енергій збуджених станів озону й автовідривних станів іону гелія.

Ключові слова: метод рівнянь руху, 2p-2h частково-діркові взаємодії, озон

**Equations of motion method in calculation of quantum systems: account of 2p-2h effects
E. Mischenko, S.Seredenko**

The results of calculation of the excited states for ozone molecule and autodetached states for helium ion on the basis of modified equations of motion method with an effective account of important polarization effects (including 2p-2h interactions) are presented.

Keywords: equations of motion method, 2p-2h interactions, ozone.