

Ю.А. Кругляк, д.х.н., Е.В. Мищенко, асс.

Одесский государственный экологический университет

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

На основе метода уравнений движения с эффективным учетом важнейших обменно-поляризационных эффектов в приближении функционала плотности Lee-Yang-Parr выполнен расчет энергий возбужденных состояний озона.

Ключевые слова: уравнения движения, $2p-2h$ эффекты, функционал плотности

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 явно 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 схемой 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 [1–14]. В основе нашей процедуры лежит использование эффективных энергетически зависящих обменно-поляризационных *ab initio* функционалов плотности (ФП) [6-10], 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 $2p-2h$ ПВ, могут давать вклад в энергии переходов до 3 эВ, а в значения сил осцилляторов до 30%. В данной работе мы впервые проводим апробацию известного в теории ФП корреляционного ФП Lee-Yang-Parr (LYP) (см., например, [11,12]), отлично зарекомендовавшего себя в различных расчетах.

Метод расчета. Остановимся на деталях метода расчета. Детальное изложение дано, напр., в работах [6-9]. В рамках МУД оператор Q_λ^+ , генерирующий возбужденное состояние $|\lambda\rangle$ молекулы из основного состояния $|0\rangle$ с частотой перехода ω_λ , 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 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 (3) волновая функция имеет вид хартри-фоковской $|HF\rangle$ [6]:

$$\begin{aligned} |0\rangle &\cong N_0(1+U)|HF\rangle, \\ U &= (1/2) \sum C_{m\gamma n\delta} C_{m\gamma}^+ C_{n\delta}^+. \end{aligned} \quad (5)$$

С учетом этого матричные элементы A, B, D принимают вид:

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

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

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

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, ν , 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 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 констант молекул. Приемлемая точность расчета здесь достигается даже при ограниченном по объему базисе орбиталей за счет корректного рассмотрения наиболее важных эффектов ПВ, связанных с возбуждениями типа $2p-2h$ [13,14]. Дело в том, что, хотя наиболее существенные низлежащие 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 остоле основной конфигурации [6-8,13,14]. Учет $2p-2h$ компонент в Q_{λ}^{+} эквивалентен перенормировке матриц в выражении (3), приводящей к зависимости от ω . В [6-9] 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,e*), а также результаты *ab initio* расчета в многоконфигурационном приближении (МКП; колонка *b*), *ab initio* расчета с учетом взаимодействия конфигураций (ВК; колонка *c*) и экспериментальные данные (колонка *a*) [1,3,10]. Естественно, ключевой аспект данного расчета связан с учетом обменно-поляризационных эффектов в приближении функционала плотности, т.е. адекватный выбор последнего имеет принципиальное значение. Мы впервые провели апробацию известного в теории функционала плотности корреляционного функционала Lee-Yang-Parr (LYP) (см. напр., [11,12]), отлично зарекомендовавшего себя в различных многоэлектронных вычислениях. Расчет показал, что учет $2p-2h$ ПВ, согласно процедуре [7-9], 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.

Таблица 1 - Энергии (в эВ) состояний озона: а- эксперимент, b- ab initio МКП, с- ab initio расчет с учетом ВК, d – наш расчет (МУД) [10]; e – наш расчет с использованием приближения ФП (е-МУД-ФП LYP)

Состояние	a	b	c	d	e
3A_2	1,24	1,34	1,92	1,27	1,26
3B_2	1,29	1,09	1,50	1,22	1,24
3B_1	1,48	1,78	2,00	1,53	1,51
1A_2	-----	1,57	2,17	1,31	1,30
1B_1	2,04	2,01	2,32	1,99	2,00

Список литературы

1. *Becker U.* Photoelectron Spectroscopy of Molecules and Fullerenes// Photonic, Electronic, 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. *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.
6. *Glushkov A.V.,* Calculation of molecular constants of diatomic molecules in quasiparticle approximation of density functional// J.Phys.Chem.-1989.-Vol.63. N11.-С.3072-3074.
7. *Glushkov A.V.,* Account of 2p-2h correlations in the equations of motion method for complex molecules// J.Phys.Chem.-1990.-Vol.64,N11.-P.3100-3103
8. *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.
9. *Mischenko E.V.,* An effective account of correlation in calculation of excited states energies for molecules by equation of motion method// Photoel.-2007.- Vol.16.-P.71-75.
10. *Мищенко Е.В., Середенко С.С.,* Метод уравнений движения в расчетах квантовых систем: учет 2p-2h эффектов// Вестник Одесск.гос.эколог.ун-та.-2006.-№2.-С. 246-250.
11. *Gross E.K.U., Petersilka M., Grabo T.* Conventional quantum chemical correlation energy versus density-functional correlation energy// In: Density-functional methods in Chemistry. - ACS series, North-Holland.- 1996.
12. *Kobayashi K., Kurita N., Kumahora H., Kuzatami T.,* Bond-energy calculations of Cu , Ag, CuAg with gradient approximation// Phys.Rev.A.-1991.-Vol.43.-P.5810-5813.
13. *Глушков А.В., Кругляк Ю.А.,* Квазичастичный лагранжев метод в теории атома// В кн.: Актуальные проблемы спектроскопии.-М.:Изд-ва АН СССР, 1985.-С. 291-393.
14. *Kruglyak Yu.A., Glushkov A.V.,* Numerical method for calculating energies and chemical bond lengths in a quasidelectrons model// J.Phys.Chem.-1986.-Vol.60,N5.-P.1259-1261.

Метод рівнянь руху в розрахунках квантових систем: врахування 2p-2h ефектів в наближенні функціоналу густини. Кругляк Ю.А., Мищенко О.В.

На основі методу рівнянь руху з ефективним врахуванням обмінно-поляризаційних ефектів в наближенні функціоналу густини Lee-Yang-Parr виконано розрахунок енергій збуджених станів озону.

Ключові слова: рівняння руху, 2p-2h ефекти, функціонал густини

Equations of motion method in calculation of quantum systems: account of 2p-2h effects in density functional approximation. Yu.A.Kruglyak, E.V.Mischenko.

The results of calculation of excited states for ozone molecule within equations of motion method with effective account of important polarization effects in density functional approximation Lee-Yang-Parr are presented.

Keywords: equations of motion, 2p-2h effects, density functional