

УДК 539.186

А.В.Глушков, д.ф.-м.н., Ю.А.Кругляк, д.х.н., Е.В. Мищенко, асс.

*Одесский государственный экологический университет*

## МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ В РАСЧЕТАХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ

*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 этилена.*

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

**Введение.** В современных численных расчетах энергетических и спектроскопических характеристик различных квантовых систем, в частности, многоатомных молекул, широкое использование получили такие квантово-механические методы как метод Хартри-Фока-Рутаана, *ab initio* метод многоконфигурационного взаимодействия, теория возмущений с хартри-фоковским нулевым приближением (теория Меллера - Плесета), теория функционала плотности Кона-Шэма и т.д. (см., напр., [1–8]). Хотя большая часть данных, имеющих в литературе, о характеристиках многоатомных молекул получена с использованием указанных методов, тем не менее, искомым методам присущ целый ряд принципиальных недостатков. Напомним известные недостатки (см.[1-22]): а) недостаточная точность для матричных операторов физических величин, включая оператор взаимодействия, ответственный за корреляционное взаимодействие; б) недостаточно быстрая сходимость соответствующих рядов ТВ. В случае расчета сложных атомных систем, а также ридберговских и автоионизационных состояний крайне важное значение приобретает корректный учет таких специфических эффектов корреляции как “быстрое размазывание” исходного состояния по необозримому набору конфигураций, давление континуума и т.д. Эти эффекты в рамках выше упомянутых методов до сих пор не допускают адекватного описания. Более того, сейчас очевидно, что (см. [2,3,20-22]) некорректный учет искомых эффектов приводит фактически к переоценке роли коллективных корреляционных эффектов в многоэлектронной системе, что в итоге предопределяет существенные ошибки в численных расчетах уровней энергии и в целом спектров. Хорошо известны трудности в расчетах спектров тяжелых систем с учетом корреляционных эффектов методом наложения конфигураций. Искомые проблемы становятся практически непреодолимыми в расчетах спектров тяжелых и сверхтяжелых многоэлектронных систем.

Как известно, для определения любой характеристики многоатомной молекулы 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. Альтернативным в такой ситуации следует считать метод уравнений движения (МУД), предложенный Мак-Коем с сотр. и фактически базирующийся на использовании

приближения случайных фаз [5,22]. Метод позволяет непосредственно вычислять амплитуды различных квантовых процессов, избегая проблем, связанных с вычислением волновых функций, полных энергий. Для достижения приемлемой точности расчета можно использовать достаточно ограниченные по объему базисы орбиталей, однако при этом требуется обязательный корректный учет таких важных корреляционных эффектов, как  $2p-2h$  взаимодействия, "давление" континуума и т.д. Как известно, учет большинства из них по стандартным методикам приводит к значительному усложнению вычислений [1-6]. Новая версия МУД была разработана в серии работ [9-14] и отличается от стандартного варианта методикой эффективного учета поляризационных взаимодействий (ПВ) типа  $2p-2h$  (две частицы – две дырки) взаимодействий. В основе нового, модифицированного МУД лежит использование энергетически зависящих обменно-поляризационных *ab initio* функционалов плотности [11-13], 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%. В данной работе на основе модифицированного МУД выполнен расчет энергий возбужденных состояний молекулы этилена.

**Метод расчета.** Поскольку полное изложение МУД занимает большой объем, ниже остановимся лишь на ключевых аспектах метода расчета, следуя оригинальным работам [10-14]. В рамках МУД оператор  $Q_\lambda^+$ , генерирующий возбужденное состояние  $|\lambda\rangle$  молекулы из основного состояния  $|0\rangle$ , т.е.  $|\lambda\rangle = Q_\lambda^+ |0\rangle$ , является точным решением уравнения движения

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

где  $\omega_\lambda$  – частота перехода,

амплитуды  $Q_\lambda^+$  – элементы матрицы перехода для возбуждения  $|0\rangle \rightarrow |\lambda\rangle$ ,

двойной коммутатор:  $2[A, H, B] = [A, [H, B]] + [[A, H], B]$ .

С учетом 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

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

а  $C^+$  – частично-дырочный оператор рождения ( $C$  – уничтожения),  
 $H$  – гамильтониан молекулы в представлении вторичного квантования.

Индексы  $m, n$  в (3) обозначают частичные состояния, а индексы  $\delta, \gamma$  – дырочные состояния. Далее запишем волновую функцию основного состояния в стандартном виде [3]

$$|0\rangle \cong N_0(1+U)|HF\rangle, \quad (4)$$

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

где  $|HF\rangle$  – хартри-фоковская функция.

Тогда матричные элементы  $A, B, D$  в (3) принимают вид :

$$A_{m\gamma\delta} = A_{m\gamma\delta}^0 + \delta_{\gamma\delta} \left[ T_{mn} - (1/2)(\epsilon_m + \epsilon_n - 2\epsilon_\gamma) \rho_{mn}^{(2)} \right] - \delta_{mn} \left[ T_{\gamma\delta} - (1/2)(\epsilon_m - \epsilon_\gamma - \epsilon_\delta) \rho_{\gamma\delta}^{(2)} \right],$$

$$B_{m\gamma\delta} = B_{m\gamma\delta}^0 + (-1)^\lambda S_{m\gamma\delta}, \quad (5)$$

$$D_{m\gamma\delta} = \delta_{mn} \delta_{\gamma\delta} + \delta_{mn} \rho_{\gamma\delta}^{(2)} - \delta_{\gamma\delta} \rho_{\gamma\delta}^{(2)}.$$

Здесь матрицы  $A^0, B^0$  – это стандартные матрицы приближения случайных фаз [5], а величины  $S, T$  определяются выражениями [10]

$$S_{m\gamma\delta} = - \sum_{\rho\mu} \left\{ V_{m\mu\delta\rho} c_{\rho\mu\gamma} + c_{\rho\mu\delta} V_{n\mu\gamma\rho} \right\} \quad (6)$$

$$T_{\gamma\delta} = \frac{1}{2} \sum_{pqv} \left\{ V_{pq\gamma v} c_{p\delta q v} + V_{\delta v p q} c_{p\gamma q v} \right\}$$

$$T_{mn} = - \frac{1}{2} \sum_{q\mu v} \left\{ V_{mq\mu v} c_{n\mu q v} + V_{\mu v n q} c_{m\mu q v} \right\} \quad (7)$$

и далее

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

В приведенных выражениях индексы  $p, q$ , как и  $m, n$ , относятся к частичным состояниям, а  $\mu, \nu$ , как и  $\gamma, \delta$  – к дырочным. Величины  $\epsilon$  в выражениях (5) определяют хартри-фоковские орбитальные энергии, а величины  $\rho_{mn}^{(2)}$  и  $\rho_{\gamma\delta}^{(2)}$  определяют поправки к матрице плотности второго порядка, зависящие квадратично от корреляционных коэффициентов. С использованием указанной аппроксимации уравнения движения для определения  $1p-1h$  амплитуд  $\{Y\}$  и  $\{Z\}$  и соответствующих энергий возбуждения  $\omega$  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. Для достижения приемлемой точности даже при использовании ограниченных по объему базисов орбиталей принципиальным является корректный учет  $2p-2h$  ПВ. Хотя наиболее существенные низколежащие возбужденные состояния соответствуют парам  $1p-1h$  и в полном разложении  $Q_\lambda^+$  имеют наибольшие амплитуды, однако  $2p-2h$  компоненты также очень важны,

поскольку могут давать сдвиг  $\omega_\lambda$  до нескольких эВ. Физически их включение соответствует учету самосогласованной перестройки дырочных орбиталей в процессе виртуальных возбуждений в остоле основной конфигурации [12,18,19]. Учет  $2p-2h$  компонент в  $Q_\lambda^+$  эквивалентен перенормировке матриц в выражении (3), приводящей к зависимости от  $\omega$ . В [9-14] предложены новые эффективные процедуры учета  $2p-2h$  компонент, основывающиеся на использовании новых *ab initio* поляризационных функционалов. В [11,15-17] искомые процедуры использовались в расчетах некоторых систем (гелий, формальдегид и т.д.). Отметим, что зная амплитуды  $\{Y_{m\gamma}\}, \{Z_{m\gamma}\}$ , далее нетрудно определить и момент перехода  $M_{0\lambda}$  и силу осциллятора  $f \sim M^2$ . В частности, момент перехода определяется выражением

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

**Результаты расчета и выводы.** Перейдем к изложению некоторых результатов расчета. Выбранная для расчета геометрия молекулы соответствует общепринятой геометрии молекулы этилена [1,3]. В расчете использован  $[4s2p/2s]$  - базис контрактированных гауссовых орбиталей, дополненный диффузными функциями. В таблице 1 приведены рассчитанные нами энергии и силы осцилляторов N-V, N-R''' переходов (колонка c), а также результаты *ab initio* расчета в многоконфигурационном приближении (колонка a), МУД Мак-Коя с учетом частично-дырочных взаимодействий в приближении случайных фаз (колонка b: вариант  $1p1h$  и вариант  $2p2h$  отдельно) и экспериментальные данные (колонка d) [1,3,10]. Расчет показал, что учет  $2p-2h$  ПВ, согласно процедуре [9-12,23], 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. В принципе неплохая точность расчета была достигнута и в работе Мак-Коя и сотрудников с применением, однако, значительно более громоздкого с численной точки зрения приближения случайных фаз.

Таблица 1 – Энергии возбуждения (вертикальные)  $\Delta E$  (эВ) и силы осцилляторов  $f$  в молекуле этилена: *ab initio* расчет в многоконфигурационном приближении (колонка a), МУД с учетом частично-дырочных взаимодействий в приближении случайных фаз (колонка b), наши данные (колонка c), экспериментальные данные (колонка d)

	A	b(1p1h)	b(2p2h)	c	d	a	c	d
Переход	$\Delta E$	$\Delta E$ [3]	$\Delta E$ [3]	$\Delta E$	$\Delta E_{\text{эксп}}$	$f$ [3]	$f$	$f_{\text{эксп}}$
N-V	9,0	9,1	7,9	7,58	7,6	0,4	0,33	0,34
N-R'''	10,4	10,2	8,4	8,97	9,05	-	0,015	-

Наиболее интересным представляется определение силы осциллятора ридбергова перехода N-R''', для которого надежные экспериментальные оценки отсутствуют (имеются лишь теоретические оценки типа 0,002-0,01). Рекомендуем нами значение силы осциллятора для этого перехода 0,015.

Один из авторов ( А. В. Г.) выражает глубокую признательность профессорам Walter Kohn, Vincent McKoy, Clemens Roothaan, Stephen Wilson за полезные дискуссии и ценные советы.

### 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. *Wilson S.*, Handbook on Molecular Physics and Quantum Chemistry.-Chichester: Wiley.- 2007.- 700P.
3. *Durand Ph., Malrieu J.P.* Ab initio methods of Quantum Chemistry.- N.Y.:Acad., 1997.
4. *Kohn W., Sham L.J.*, Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas//Phys. Rev. A.-1964.-Vol.140.-P.1133–1142
5. *Rose J., Shibus T., McKoy V.*, Equations of motion method in molecular calculations: Random phase approximation// J.Chem.Phys.-1973.-Vol.58.-P.174-186.
6. *Roothaan C.J.*, New algorithms for calculating 3n-j symbols// Intern.Journ. Quant.Chem.-1993.- V.27.- P. 13-24.
7. *Кругляк Ю.А.*, Метод Хартри-Фока в квантовой химии.-Киев: Наукова Думка.-1969
8. *Глушков А.В.*, Релятивистские и корреляционные эффекты в спектрах атомных систем.- Одесса, ТЕС. 2006.
9. *Глушков А.В.*, Расчет молекулярных постоянных двухатомных молекул в квазичастичном приближении функционала плотности//Журн. Физ. химии. 1989.-Т.63. N11.С.3072-3074.
10. *Глушков А.В.*. Учет 2p-2h корреляций в методе уравнений движения для сложных молекул. Спектр и структура бензола и формальдегида//Журн. Физ.химии.-1990.-Т.64,№11.-С.3100-3109.
11. *Глушков А.В.*, Расчет электронного спектра формальдегида // Журн. прикл. спектр.-1990.- Т.53,№6.-С.1010-1018.
12. *Глушков А.В.*, Эффективный оптимизированный энергетический функционал в теории молекул// Журн. Структ. химии.-1990.-Т.31,№1.-С.11-16.
13. *Глушков А.В.* Новый метод расчета энергии связи отрицательных молекулярных ионов// Оптика и Спектроскопия.- 1990.- Т.66,№6.-С.1298-1302.
14. *Glushkov A.V.* New method for calculation of molecules ionization potentials by Greens functions method// J.Phys.Chem..-1992.-Vol.66,№4.-P.589- 596.
15. *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.
16. *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.251-255.
17. *Кругляк Ю.А., Мищенко Е.В.*, Метод уравнений движения в расчетах квантовых систем: учет 2p-2h эффектов в приближении функционала плотности// Вестник Одесск.гос.эколог.ун-та.-2007.-№4.-С.359-362.
18. *Глушков А.В., Кругляк Ю.А.*, Квазичастичный лагранжев метод в теории атомов и ионов// В кн.: Актуальные проблемы спектроскопии.-М.:Изд-ва АН СССР, 1985.-С. 291-393.
19. *Кругляк Ю.А., Глушков А.В.*, Метод расчета энергий и длин химических связей в модели квазиэлектронов// Журн.Физ.Химии.-1986.-Т.60, №5.-С.1259-1261.
20. *Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Loboda A.V., Prepelitsa G.P.*, Consistent quantum approach to new laser-electron-nuclear effects in diatomic molecules // J.Phys.CS.-2006.-Vol.35.-P.420-424.
21. *Glushkov A.V., Malinovskaya S.V., Prepelitsa G.P., Ignatenko V.*, Manifestation of the new laser-electron nuclear spectral effects in thermalized plasma: QED theory of cooperative laser-electron-nuclear processes// J.Phys.CS.-2005.-Vol.11.-P.199-206.
22. *McKoy V., Winstead C.*, Interactions of Slow Electrons with Biomolecules// J. Phys. CS.-2007.- Vol.88.-P.012072-1-10.

23. Glushkov A.V., Ambrosov S.V., Loboda A.V., Gurnitskaya E.P., Prepelitsa G.P., Consistent QED approach to calculation of electron-collision excitation cross-sections and strengths// Intern. Journ.Quant.Chem.-2005.-Vol.104.-P. 562-579.

**Модифікований метод рівнянь руху в розрахунках квантових систем.**

**Глушков О.В., Кругляк Ю.О., Міщенко О.В.**

*На основі модифікованого методу рівнянь руху з ефективним урахуванням важливих обмінно-поляризаційних ефектів, включаючи 2p–2h частково–діркові взаємодії, виконано розрахунок енергій збуджених станів етілену.*

**Ключові слова:** метод рівнянь руху, 2p–2h частково–діркові взаємодії

**Modified equations of motion method in calculation of quantum systems.**

**Glushkov A.V., Kruglyak Yu.A., Mischenko E.V.**

*The results of calculation of the excited states for ethylene molecule 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