

М.А. Булдаков<sup>1</sup>, В.Н. Черепанов<sup>2</sup>, Н.С. Нагорнова<sup>2</sup>Функции динамической поляризуемости молекул LiH и Li<sub>2</sub><sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск<sup>2</sup>Томский государственный университет

Поступила в редакцию 3.07.2007 г.

Предложено аналитическое описание тензора динамической электронной поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  двухатомных молекул LiH и Li<sub>2</sub> как функций их межъядерного расстояния  $R$  и частоты внешнего электромагнитного поля  $\omega$ . Описание базируется на оценках верхних и нижних границ  $\alpha_{ii}(R, \omega)$ , которые рассчитываются с помощью известных функций статической поляризуемости молекулы  $\alpha_{ii}(R, 0)$ , конечного числа энергий возбужденных электронных состояний молекулы  $E_m(R)$  и моментов электродипольных переходов  $(d_i)_{0m}(R)$ .

## Введение

Электронная поляризуемость двухатомной молекулы представляет собой тензор второго ранга, который имеет две независимые компоненты  $\alpha_{zz}(R, \omega)$  и  $\alpha_{xx}(R, \omega) = \alpha_{yy}(R, \omega)$ , каждая из них задает поверхность в координатах межъядерного расстояния  $R$  и частоты внешнего электромагнитного поля  $\omega$  (ось  $z$  декартовой системы координат совпадает с осью молекулы). В настоящее время наиболее полно поверхности поляризуемости рассчитаны для молекулы водорода [1, 2].

В работе [1] проведен расчет поляризуемости молекулы H<sub>2</sub> в диапазоне межъядерных расстояний  $0,6 \leq R \leq 10,0$  а.е. для ряда частот  $\omega = 0,07200; 0,15351; 0,19785; 0,23538; 0,25000; 0,30000$  а.е. на основе специального высокоточного *ab initio* метода [3], использующего волновые функции Джеймса–Кулиджа.

В работе [2] предложен метод, позволяющий в аналитическом виде описывать поверхности поляризуемости двухатомной молекулы, и с высокой точностью проведены расчеты  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  молекулы водорода в интервале изменений  $R \in [0, \infty)$  и на частотах  $\omega \leq 0,6$  а.е.

Из других работ, в которых представлены поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  в широком диапазоне изменений  $R$  и  $\omega$ , следует отметить расчеты поверхностей поляризуемости молекул LiH [4] и N<sub>2</sub> [5]. Функции поляризуемости молекулы LiH [4] рассчитаны *ab initio* методом в диапазоне  $2,0 \leq R \leq 12,0$  а.е. для статического поля и двух частот  $\omega = 0,0147$  и  $0,0294$  а.е., но точность этих расчетов заметно ниже, чем для молекулы водорода.

В работе [5] приведено аналитическое описание поверхностей поляризуемости молекулы N<sub>2</sub>, однако использованные в этой работе приближения дают заметно завышенную оценку функций  $\alpha_{ii}(R, \omega)$ , при этом частотная область ее определения ограничена частотой первого разрешенного электродипольного электронного перехода. Наряду с этими работами имеется ряд *ab initio* расчетов (см., например, [6–14]), в которых представлены лишь небольшие участки

поверхностей поляризуемости различных двухатомных молекул в окрестности их равновесных положений  $R_e$  и достаточно широком диапазоне частот.

Целью данной работы является получение поверхностей поляризуемости  $\alpha_{zz}(R, \omega)$  и  $\alpha_{xx}(R, \omega) = \alpha_{yy}(R, \omega)$  молекул LiH и Li<sub>2</sub> в основном электронном состоянии. Для расчета поверхностей поляризуемости использован метод, предложенный нами в работе [2], который позволяет получить функции  $\alpha_{zz}(R, \omega)$  и  $\alpha_{xx}(R, \omega) = \alpha_{yy}(R, \omega)$  в аналитическом виде.

## 1. Аналитическое представление функций динамической поляризуемости

Квантово-механическое выражение для динамической электронной поляризуемости двухатомной молекулы в основном электронном состоянии представляется в виде (а.е.)

$$\alpha_{ii}(R, \omega) = 2 \sum_{m \neq 0} \frac{[E_m(R) - E_0(R)](d_i)_{0m}(R)^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

где  $|(d_i)_{0m}(R)|$  —  $i$ -я компонента дипольного момента перехода между основным и возбужденными электронными состояниями с энергиями  $E_0(R)$  и  $E_m(R)$ , а суммирование проводится по бесконечному числу возбужденных состояний, включая и состояния непрерывного спектра (здесь и далее под энергиями  $E_0(R)$  и  $E_m(R)$  понимается чисто электронная энергия, в которую не включена потенциальная энергия отталкивания ядер молекулы). Хотя выражение (1) является формально корректным для любой частоты  $\omega$  (вдали от резонанса), оно малоприспособно для расчетов динамической поляризуемости молекулы из-за бесконечного числа слагаемых. Тем не менее это выражение можно использовать для расчета верхних и нижних границ функций динамической поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  двухатомной молекулы, зная лишь ее функции статической поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, 0)$ , а также конечное число электронных энергий  $E_m(R)$  и моментов переходов  $(d_i)_{0m}(R)$  [2].

Пусть нам известны функции  $\alpha_{ii}(R, 0)$  и  $E_0(R)$  для основного электронного состояния и функции  $E_m(R)$  и  $(d_i)_{0m}(R)$  для  $k$  нижних возбужденных электронных состояний молекулы. Тогда выражение (1) можно представить в виде

$$\alpha_{ii}(R, \omega) = 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} + 2 \sum_{m=k+1}^{\infty} \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

Для задания верхней и нижней границ  $\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega)$  и  $\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)$  воспользуемся тем, что множитель  $[E_m(R) - E_0(R)]^2 / \{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2\}$  во втором слагаемом выражения (2) монотонно убывает по абсолютной величине с ростом  $m$  для частот, удовлетворяющих условию  $\omega < E_{k+1}(R) - E_0(R)$ . На основании этого выражения для верхней и нижней границ поляризуемости можно записать в виде [2]:

$$\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega) = 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} + \frac{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} 2 \sum_{m=k+1}^{\infty} \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \quad (3)$$

и

$$\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega) = 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} + \frac{[E_0(R)]^2}{[E_0(R)]^2 - \omega^2} 2 \sum_{m=k+1}^{\infty} \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)}. \quad (4)$$

Процедуру суммирования по бесконечному числу возбужденных состояний (включая состояния непрерывного спектра) во вторых слагаемых в выражениях (3) и (4) можно избежать, используя квантово-механическое выражение для статической поляризуемости молекулы [см. выражение (1)]:

$$\alpha_{ii}(R, 0) = 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} + 2 \sum_{m=k+1}^{\infty} \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)}. \quad (5)$$

С учетом (5) выражения (3) и (4) могут быть переписаны в виде

$$\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega) = \alpha_{ii}(R, 0) \frac{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} + 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \left\{ \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} - \frac{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} \right\} \quad (6)$$

и

$$\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega) = \alpha_{ii}(R, 0) \frac{[E_0(R)]^2}{[E_0(R)]^2 - \omega^2} + 2 \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \times \left\{ \frac{[E_m(R) - E_0(R)]^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^2 - \omega^2} - \frac{[E_0(R)]^2}{[E_0(R)]^2 - \omega^2} \right\}, \quad (7)$$

в которых суммы с бесконечным верхним пределом устранены. Сама же функция динамической поляризуемости двухатомной молекулы может быть представлена как

$$\alpha_{ii}(R, \omega) = \frac{\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega) + \alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)}{2} \pm \frac{\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega) - \alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)}{2} = \bar{\alpha}_{ii}(R, \omega) \pm \Delta\alpha_{ii}(R, \omega), \quad (8)$$

где  $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$  — оценочная функция динамической поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$ ;  $\Delta\alpha_{ii}(R, \omega)$  — погрешность определения функции  $\alpha_{ii}(R, \omega)$ , вносимая рассматриваемым методом. Выражения (6)–(8) корректно описывают функцию  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  в области частот до  $\omega_{k+1} = E_{k+1}(R) - E_0(R)$ . Очевидно, что при  $k \rightarrow \infty$  функция  $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$  стремится к  $\alpha_{ii}(R, \omega)$ , а погрешность  $\Delta\alpha_{ii}(R, \omega)$  — к нулю. Отметим также, что  $\Delta\alpha_{ii}(R, \omega)$  равна нулю при  $\omega = 0$ , поскольку  $\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega) = \alpha_{ii}^{\min}(R, 0) = \alpha_{ii}(R, 0)$ , и монотонно возрастает с увеличением  $\omega$  ( $\omega < \omega_{k+1}$ ).

Динамическая поляризуемость  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  может быть также представлена в виде дисперсионного разложения Коши, которое корректно описывает частотную зависимость поляризуемости в длинноволновой области спектра. В этом случае функции  $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$  и  $\Delta\alpha_{ii}(R, \omega)$  могут быть записаны в виде

$$\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \bar{S}_i^{(-2n-2)}(R) \omega^{2n}, \quad (9)$$

$$\Delta\alpha_{ii}(R, \omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \Delta S_i^{(-2n-2)}(R) \omega^{2n}, \quad (10)$$

где  $\bar{S}_i^{(-2n-2)}(R)$  и  $\Delta S_i^{(-2n-2)}(R)$  являются оценкой и погрешностью определения  $n$ -го коэффициента Коши и зависят от межъядерного расстояния молекулы. Эти функции имеют следующий вид:

$$\bar{S}_i^{(-2n-2)}(R) = \frac{\alpha_{ii}(R, 0)}{2} \times \left\{ \frac{1}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^{2n}} + \frac{1}{[E_0(R)]^{2n}} \right\} + \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \left\{ \frac{2}{[E_m(R) - E_0(R)]^{2n}} - \frac{1}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^{2n}} - \frac{1}{[E_0(R)]^{2n}} \right\}, \quad (11)$$

$$\Delta S_i^{(-2n-2)}(R) = \left[ \frac{\alpha_{ii}(R, 0)}{2} - \sum_{m=1}^k \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{E_m(R) - E_0(R)} \right] \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{[E_{k+1}(R) - E_0(R)]^{2n}} - \frac{1}{[E_0(R)]^{2n}} \right\}. \quad (12)$$

Очевидно, что при  $k \rightarrow \infty$  погрешность оценки коэффициентов Коши  $\Delta S_i^{(-2n-2)}(R)$  стремится к нулю, а сама оценка  $\bar{S}_i^{(-2n-2)}(R)$  стремится к хорошо известному выражению для коэффициентов Коши:

$$S_i^{(-2n-2)}(R) = 2 \sum_m \frac{|(d_i)_{0m}(R)|^2}{[E_m(R) - E_0(R)]^{2n+1}} \quad (13)$$

при произвольном межъядерном расстоянии  $R$ .

## 2. Результаты расчета

Изложенный выше метод применен для построения функций динамической поляризуемости молекул LiH и Li<sub>2</sub>, находящихся в основных электронных состояниях  $^1\Sigma^+$  и  $^1\Sigma_g^+$ . Матричные элементы дипольного момента для компонент тензора поляризуемости  $\alpha_{zz}(R, \omega)$  и  $\alpha_{xx}(R, \omega) \equiv \alpha_{yy}(R, \omega)$  определяют для них различные правила отбора по  $\Lambda$ , где  $\Lambda$  — собственное значение проекции орбитального момента электронов на ось молекулы. Так, для компоненты тензора поляризуемости  $\alpha_{zz}(R, \omega)$  возбужденные электронные состояния  $E_m(R)$ , в которые разрешены переходы, определяются правилом отбора  $\Delta\Lambda = 0$  ( $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ ,

$g \rightarrow u$ ), а для компонент  $\alpha_{xx}(R, \omega) \equiv \alpha_{yy}(R, \omega)$  — правилом отбора  $|\Delta\Lambda| = 1$  ( $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ ,  $g \rightarrow u$ ).

### Молекула LiH

Компоненты тензора поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  молекулы LiH рассчитывались с использованием численных значений возбужденных электронных уровней энергии  $E_m(R)$  (по два нижних уровня симметрии  $^1\Sigma^+$  и  $^1\Pi$ ) из работы [15] (за вычетом электростатической энергии отталкивания ядер  $Z_1Z_2/R$ ). Недостаточные значения электронных уровней энергии в области малых межъядерных расстояний ( $R < 1,8$  а.е. для возбужденных состояний  $^1\Pi$  и  $R < 2$  а.е. для возбужденных состояний  $^1\Sigma^+$ ) были доопределены интерполяцией с помощью кубического сплайна к соответствующим состояниям объединенного атома Be [16]. Значения дипольных моментов переходов  $(d_i)_{0m}(R)$  в эти состояния рассчитаны в работе [17] и для  $R < 1,75$  а.е. доопределены нами аналогичным образом до значений дипольных моментов переходов между соответствующими состояниями атома Be.

Функции  $E_m(R)$  и  $(d_i)_{0m}(R)$ , а также функции статической поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, 0)$  из работы [18] были использованы далее для расчетов верхних и нижних границ функций динамической поляризуемости  $\alpha_{ii}(R, \omega)$  и ее оценочной функции  $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$  основного состояния молекулы LiH (см. выражения (6)–(8) с  $k = 2$ ). На рис. 1 представлены рассчитанные

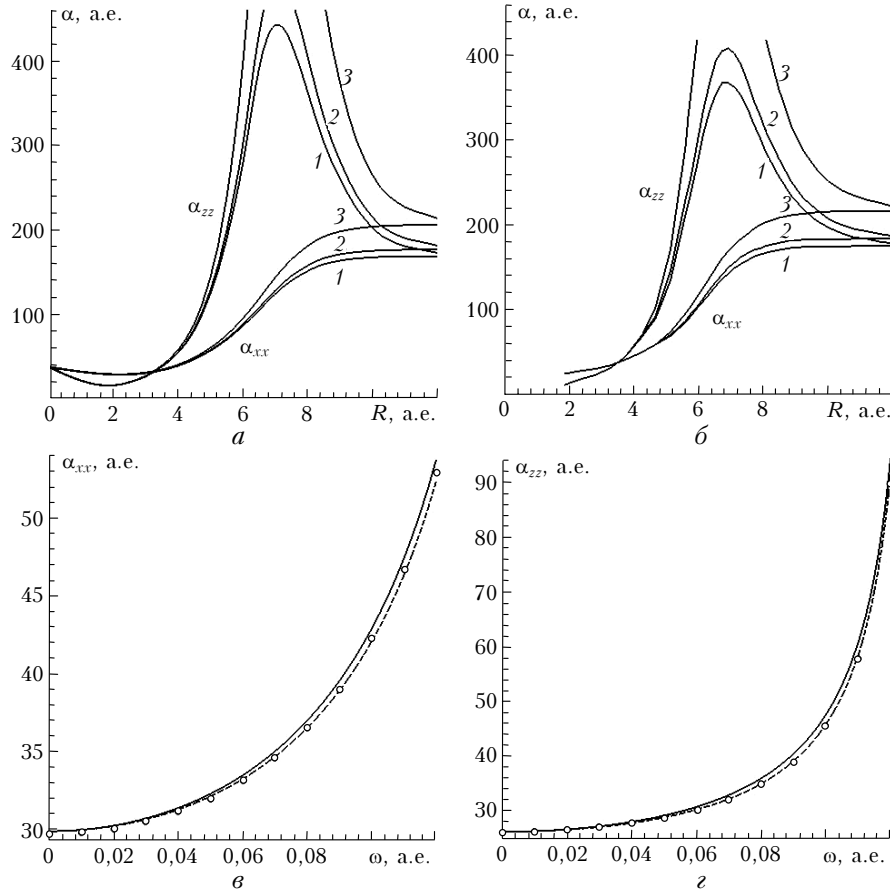


Рис. 1. Функции поляризуемости  $\alpha_{xx}(R, \omega)$  и  $\alpha_{zz}(R, \omega)$ , верхние и нижние границы  $\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega)$  и  $\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)$  молекулы LiH: а — данная работа; б — *ab initio* расчет [4] ( $1 - \omega = 0$ ;  $2 - \omega = 0,0147$  а.е.;  $3 - \omega = 0,0294$  а.е.); в, г — данная работа (сплошные линии —  $\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega)$ , штриховые —  $\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)$ , кружки — *ab initio* расчет [19])