

М.А. Булдаков¹, В.Н. Черепанов², Н.С. Нагорнова²**Функции динамической поляризуемости молекул LiH и Li₂**¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск²Томский государственный университет

Поступила в редакцию 3.07.2007 г.

Предложено аналитическое описание тензора динамической электронной поляризуемости $\alpha_{ii}(R, \omega)$ двухатомных молекул LiH и Li₂ как функций их межъядерного расстояния R и частоты внешнего электромагнитного поля ω . 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 ω (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 H₂ 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 ω , следует отметить расчеты поверхностей поляризуемости молекул LiH [4] и N₂ [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 N₂, 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 Li₂ 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 ω (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

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

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]:

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

и

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

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)]:

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

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 ω ($\omega < \omega_{k+1}$).

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 Li₂, 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 Λ , где Λ — 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). Недостающие 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

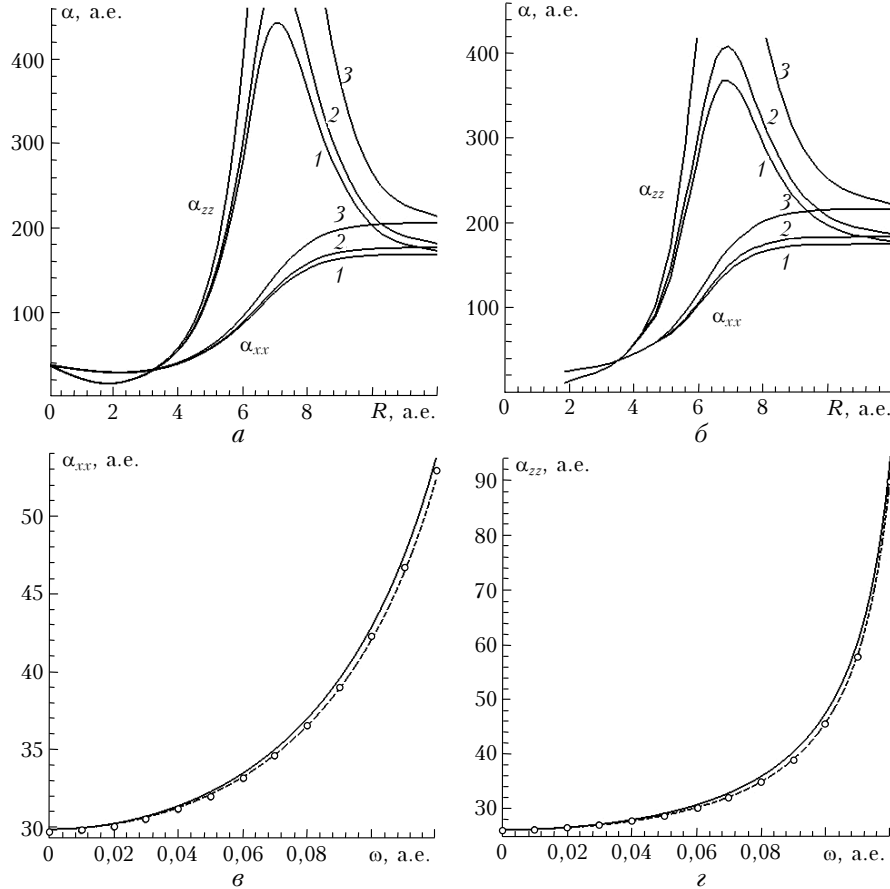


Рис. 1. Функции поляризуемости $\alpha_{xx}(R, \omega)$ и $\alpha_{zz}(R, \omega)$, верхние и нижние границы $\alpha_{ii}^{\max}(R_e, \omega)$ и $\alpha_{ii}^{\min}(R_e, \omega)$ молекулы LiH: a — данная работа; b — *ab initio* расчет [4] ($1 - \omega = 0$; $2 - \omega = 0,0147$ а.е.; $3 - \omega = 0,0294$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

в данной работе функции $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$ и результаты *ab initio* расчета [4] функций поляризуемости $\alpha_{ii}(R, \omega)$ при различных значениях частот ω .

Видно, что эти функции хорошо согласуются друг с другом, кроме небольшого различия в области максимума функции $\alpha_{zz}(R, \omega)$. Видно также, что рассчитанные функции $\alpha_{ii}^{\max}(R_e, \omega)$ и $\alpha_{ii}^{\min}(R_e, \omega)$ различаются незначительно ($< 3\%$) для частот $\omega < 0,12$ а.е. и близки к функциям $\alpha_{ii}(R_e, \omega)$ из [19].

Представляет интерес сравнить также частотную зависимость поляризуемости $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$ с имеющимися литературными данными при $R \rightarrow 0$ и $R \rightarrow \infty$, т.е. при переходе молекулы LiH к «объединенному» атому Be и ее распаде на атомы Li и H. Приведенные на рис. 2 результаты расчетов динамической поляризуемости $\bar{\alpha}_{ii}(0, \omega)$ и $\bar{\alpha}_{zz}(\infty, \omega) = \bar{\alpha}_{xx}(\infty, \omega)$ молекулы LiH показывают хорошее согласие с результатами *ab initio* расчетов [20–22].

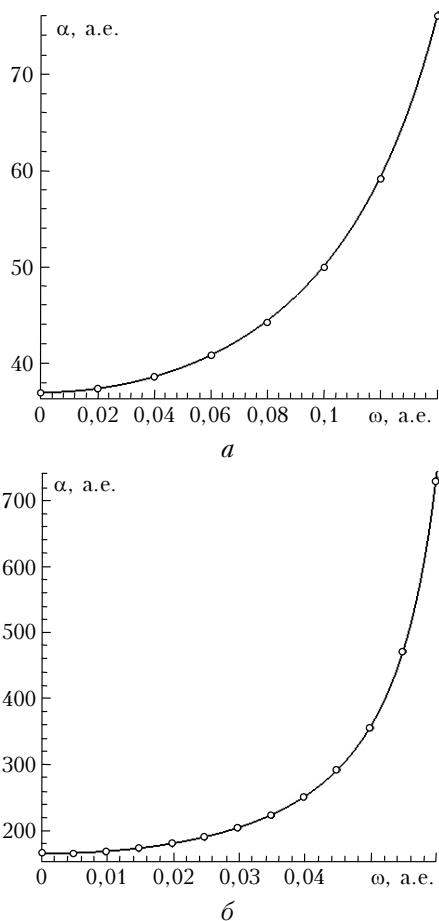


Рис. 2. Компоненты тензора динамической поляризуемости молекулы LiH: *a* – функция поляризуемости $\alpha_{ii}(0, \omega)$ (сплошная линия), кружки – *ab initio* расчет поляризуемости основного состояния атома Be [20]; *б* – $\alpha_{ii}(\infty, \omega)$ (сплошная линия), кружки – сумма поляризуемостей основных состояний атомов Li [21] и H [22]

Таким образом, рассчитанные функции $\bar{\alpha}_{ii}(R, \omega)$ являются хорошим приближением к реальным функциям поляризуемости $\alpha_{ii}(R, \omega)$ во всем диапазоне R

и для частот $\omega < \omega_{1i}$, где ω_{1i} – частоты первых резонансных переходов.

В рамках рассматриваемого подхода коэффициенты Коши являются функциями R , что позволяет проследить их поведение при различных значениях межъядерного расстояния молекулы. Результаты расчетов функций $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ и $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ для основного состояния молекулы LiH приведены на рис. 3.

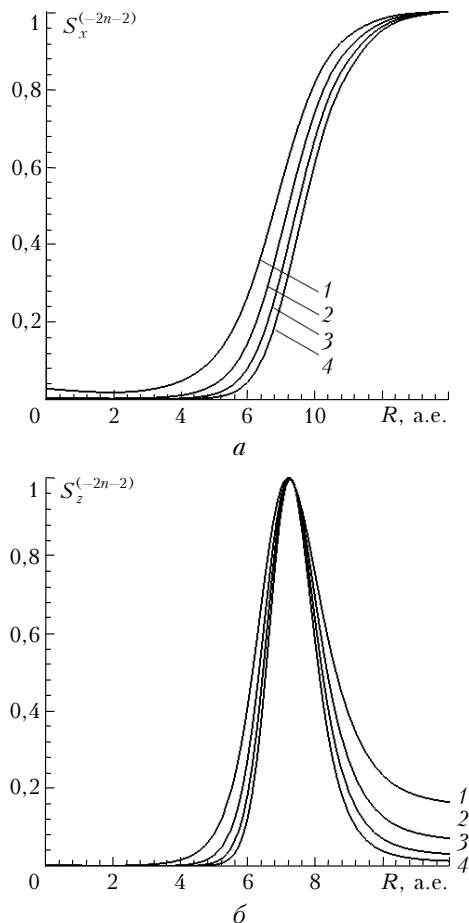


Рис. 3. Нормированные коэффициенты Коши $S_i^{(-2n-2)}(R)$ молекулы LiH: $n = 1$ (кривая 1), 2 (2), 3 (3), 4 (4). Коэффициенты нормировки для $S_x^{(-2n-2)}(R)$ равны $0,3492 \cdot 10^5$; $0,7495 \cdot 10^7$; $0,1618 \cdot 10^{10}$; $0,3497 \cdot 10^{12}$, а для $S_z^{(-2n-2)}(R)$ – $0,2315 \cdot 10^6$; $0,1201 \cdot 10^9$; $0,6217 \cdot 10^{11}$; $0,3228 \cdot 10^{14}$ соответственно для $n = 1, 2, 3, 4$

Обращает на себя внимание различный вид этих функций. Так, функции $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ плавно возрастают с увеличением R , достигая максимума при $R \rightarrow \infty$, в то время как функции $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ имеют резко выраженные максимумы, которые плавно смещаются от $\approx 7,2$ до $\approx 7,25$ а.е. при изменении n от 1 до 4. Приведенный вид функций $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ свидетельствует о более сильной частотной зависимости поляризуемости атома Li (вклад атома H в суммарную поляризуемость атомов H и Li пренебрежимо мал) по сравнению с частотной зависимостью поляризуемости молекулы LiH при малых и средних R .

Аналогичное поведение характерно и для коэффициентов Коши $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ и $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ с более высокими значениями n . Поскольку в научной литературе зависимость коэффициентов Коши от межъядерного расстояния молекулы рассматривалась только для молекулы водорода [2], то сравнение полученных коэффициентов Коши для молекулы LiH (и Li₂) с результатами других авторов возможно только для некоторых фиксированных значений R . В табл. 1 приведены результаты расчетов коэффициентов Коши

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты Коши $S_i^{(-2n-2)}$ для атома Be и молекулы LiH при $R = R_e$, а.е.

n	Be	LiH	
		i = x	i = z
0	0,3703E+02 0,4207E+02* 0,4524E+02**	0,2996E+02	0,2608E+02
1	0,9708E+03 0,9697E+03* 0,1422E+04**	0,8496E+03	0,9769E+03
2	0,2567E+05 0,23357E+05* 0,4512E+05**	0,2686E+05	0,4778E+05
3	0,6807E+06 0,57614E+06* 0,1434E+07**	0,8952E+06	0,2594E+07
4	0,1808E+08 0,14415E+08* 0,4559E+08**	0,3056E+08	0,1459E+09
5	0,4804E+09 0,36375E+09* 0,1498E+10**	0,1055E+10	0,8300E+10
6	0,1277E+11 0,92267E+10* 0,4611E+11**	0,3659E+11	0,4740E+12
7	0,3395E+12 0,234783E+12* 0,1466E+13**	0,1272E+13	0,2711E+14
8	0,9025E+13 0,598578E+13* 0,4663E+14**	0,4427+14	0,1551E+16

* Из работы [23]. ** Из работы [24]. ($E + n$ эквивалентно умножению на 10^n).

$S_i^{(-2n-2)}$ для атома Be и молекулы LiH при ее равновесном расстоянии R_e . В данном случае возможно сравнение полученных коэффициентов Коши $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(0) = \bar{S}_x^{(-2n-2)}(0)$ с результатами *ab initio* расчетов коэффициентов Коши $S^{(-2n-2)}$ для основного состояния атома Be.

Из табл. 1 видно, что рассчитанные коэффициенты Коши лучше согласуются с данными из [23], чем

с данными из [24]. Учитывая, что уровни энергий и моменты переходов, использованные в работе, рассчитаны более точными методами [15–18], мы полагаем, что наши коэффициенты Коши более реалистичны, чем в [23, 24].

Молекула Li₂

Компоненты тензора поляризуемости $\alpha_{ii}(R, \omega)$ молекулы Li₂ рассчитывались с использованием численных значений электронных уровней энергии $E_m(R)$ из работ [25, 26]. При расчетах были использованы по два нижних возбужденных электронных уровня энергии $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$ соответственно для компонент тензора поляризуемости $\alpha_{zz}(R, \omega)$ и $\alpha_{xx}(R, \omega) = \alpha_{yy}(R, \omega)$.

Отметим, что эти численные значения энергии имеются только в области $R \geq 3,5$ а.е., поэтому функции поляризуемости молекулы Li₂ были рассчитаны только в этой области. Функции статической поляризуемости $\alpha_{ii}(R, 0)$ были взяты из работы [27], а значения дипольных моментов переходов из работы [28].

Функции $E_m(R)$ и $(d_i)_{0m}(R)$, а также функции статической поляризуемости $\alpha_{ii}(R, 0)$ были использованы для расчетов верхних и нижних границ функций динамической поляризуемости основного состояния молекулы Li₂.

Расчет показал, что функции $\alpha_{ii}^{\max}(R, \omega)$ и $\alpha_{ii}^{\min}(R, \omega)$ практически совпадают друг с другом. На рис. 4 приведены результаты расчета функций динамической поляризуемости молекулы Li₂.

Видно, что рассчитанные функции $\alpha_{ii}(R_e, \omega)$ хорошо согласуются с *ab initio* расчетами из [29]. Отметим также, что функции $\bar{\alpha}_{ii}(R = \infty, \omega)/2$ молекулы Li₂ хорошо согласуются с *ab initio* расчетами динамической поляризуемости атома Li [21] и функциями поляризуемости $\bar{\alpha}_{ii}(R = \infty, \omega)$ молекулы LiH (см. рис. 2, б).

Рассчитанные коэффициенты Коши $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ и $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ как функции межъядерного расстояния молекулы Li₂ приведены на рис. 5.

Как и следует ожидать, функции $\bar{S}_x^{(-2n-2)}(R)$ и $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ молекулы Li₂ имеют тот же характер, что и для молекулы LiH.

Основное отличие от молекулы LiH заключается в том, что максимальные значения коэффициентов Коши $\bar{S}_z^{(-2n-2)}(R)$ молекулы Li₂ достигаются при большем межъядерном расстоянии ($R = 8,3$ а.е.) и практически не зависят от n .

Рассчитанные значения коэффициентов Коши $S_i^{(-2n-2)}$ для атома Li и молекулы Li₂ при ее равновесном расстоянии R_e хорошо согласуются с *ab initio* расчетами из [29] (табл. 2).

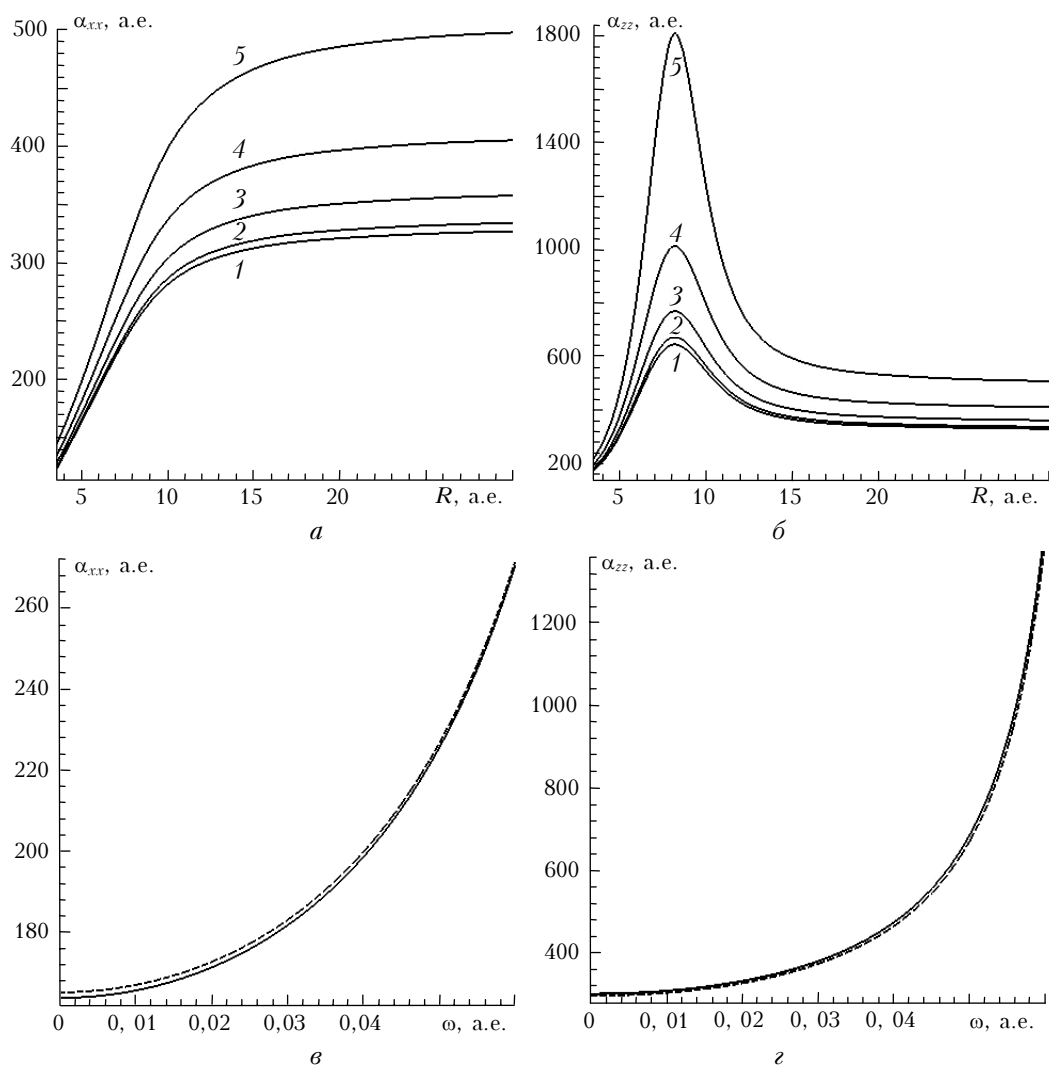


Рис. 4. Функции поляризуемости молекулы Li_2 : а – $\alpha_{xx}(R, \omega)$; б – $\alpha_{zz}(R, \omega)$ (1 – $\omega = 0$; 2 – $\omega = 0,01$ а.е.; 3 – $0,02$ а.е.; 4 – $0,03$ а.е.; 5 – $0,04$ а.е.); в – $\alpha_{xx}(R_e, \omega)$; г – $\alpha_{zz}(R_e, \omega)$ (сплошные линии – данная работа, штриховые линии – *ab initio* расчет [29])

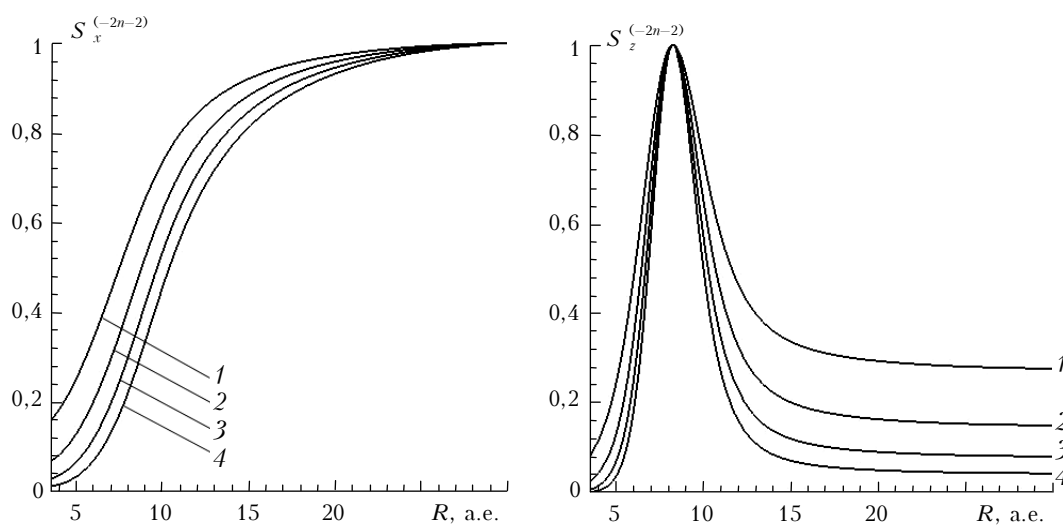


Рис. 5. Нормированные коэффициенты Коши $S_i^{(-2n-2)}(R)$ молекулы Li_2 (цифрами на рисунках обозначены значения n). Коэффициенты нормировки для $S_x^{(-2n-2)}(R)$ равны $0,6995 \cdot 10^5$; $0,1500 \cdot 10^8$; $0,3219 \cdot 10^{10}$; $0,6906 \cdot 10^{12}$, а для $S_z^{(-2n-2)}(R)$ – $0,2606 \cdot 10^6$; $0,1045 \cdot 10^9$; $0,4186 \cdot 10^{11}$; $0,1678 \cdot 10^{14}$ соответственно для $n = 1$ (кривая 1), 2 (2), 3 (3), 4 (4)

Таблица 2

Коэффициенты Коши $S_i^{(-2n-2)}$ для атома Li
и молекулы Li₂ при $R = R_e$, а.е.

n	Li	Li ₂	
		i = x	i = z
0	0,1644E+03 0,1639E+03*	0,1638E+03 0,1653E+03*	0,3012E+03 0,2977E+03*
1	0,3585E+05 0,3507E+05*	0,1784E+05 0,1784E+05*	0,6449E+05 0,6313E+05*
2	0,7804E+07 0,7578E+07*	0,1968E+07 0,1965E+07*	0,1393E+08 0,1363E+08*
3	0,1698E+10 0,1639E+10*	0,2177E+09 0,2178E+09*	0,3013E+10 0,2947E+10*
4	0,3697E+12 0,3544E+12*	0,2412E+11 0,2417E+11*	0,6520E+12 0,6373E+12*
5	0,8049E+14 0,7664E+14*	0,2672E+13 0,2683E+13*	0,1411E+15 0,1378E+15*
6	0,1753E+17 0,1657E+17*	0,2961E+15 0,2979E+15*	0,3053E+17 0,2981E+17*
7	0,3820E+19 0,3584E+19*	0,3281E+17 0,3308E+17*	0,6608E+19 0,6446E+19*
8	0,8328E+21 0,7751E+21*	0,3636E+19 0,3673E+19*	0,1430E+22 0,1394E+22*

* Рассчитано с использованием данных [29].

Заключение

Полученные нами аналитические выражения для поверхности поляризуемости двухатомных молекул LiH и Li₂ в широком диапазоне изменения их межъядерных расстояний и частоты внешнего электромагнитного поля не уступают по точности *ab initio* расчетам динамической поляризуемости этих молекул и представлены в более удобной для дальнейшего анализа форме. Зависимости коэффициентов Коши молекул LiH и Li₂ от их межъядерного расстояния впервые получены.

1. Rychlewski J. Frequency dependent polarizabilities for the ground state of H₂, HD, and D₂ // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. N 12. P. 7252–7259.
2. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Nagornova N.S. Dynamic polarizability functions of the hydrogen molecule // Comput. Lett. 2007. V. 3 (in press).
3. Bishop D.M., Cheung L.M. Accurate one- and two-electron diatomic molecular calculations // Adv. Quantum Chem. 1980. V. 12. P. 1–42.
4. Sasagane K., Mori K., Ichihara A., Itoh R. The multi-configuration time-dependent Hartree-Fock method based on a closed-shell-type multiconfiguration self-consistent field reference state and its application to the LiH molecule // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. N 6. P. 3619–3632.
5. Булдаков М.А., Черепанов В.Н. Функции динамической поляризуемости молекул H₂ и N₂ // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 9. С. 825–830.
6. Pecul M., Rizzo A. Linear response coupled calculation of Raman scattering cross sections // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 4. P. 1259–1268.

7. Merawa M., Begue D., Pouchan C. Time-dependent gauge-invariant calculations of the dynamic polarizabilities of NO⁺ in its electronic ground state X¹Σ⁺ // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2003. V. 633. N 2–3. P. 157–161.
8. Merawa M., Dargelos A. Theoretical determination of electric properties and Raman intensities of HCl and HF // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2000. V. 528. N 1–3. P. 37–48.
9. Svendsen E.N., Oddershede J. *Ab initio* calculation of the Raman intensity of the N₂ molecule // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 7. P. 3000–3005.
10. Oddershede J., Svendsen E.N. Dynamic polarizabilities and Raman intensities of CO, N₂, HCl, and Cl₂ // Chem. Phys. 1982. V. 64. N 3. P. 359–369.
11. Stroyer-Hansen T., Svendsen E.N. *Ab initio* calculation of the dynamic polarizability of N₂ // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. N 3. P. 1950–1951.
12. Merawa M., Rerat M., Busserly-Honvault B. Intramolecular dependence of the frequency-dependent polarizabilities of K₂ (a³Σ_g⁺) and van der Waals dispersion coefficients for X + K₂, X₂ + K and X₂ + K₂ (X = Li, Na, K) // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2003. V. 633. N 2–3. P. 137–144.
13. Cheung L.M., Bishop D.M., Drapcho D.L., Rosenblatt G.M. Relative Raman line intensities for H₂ and for D₂. Correction factors for molecular non-rigidity // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 80. N 3. P. 445–450.
14. Reinsch E.A. Calculation of dynamic polarizabilities of He, H₂, Ne, HF, H₂O, NH₃, and CH₄ with MC – SCF wave functions // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 11. P. 5784–5791.
15. Boutalib A., Gadea F.X. *Ab initio* adiabatic potential-energy curves of the LiH molecule // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. N 2. P. 1144–1156.
16. <http://www.physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>
17. Partridge H., Langhoff S.R. Theoretical treatment of the X¹Σ⁺, A¹Σ⁺, and B¹Π, states of LiH // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. N 4. P. 2361–2371.
18. Merawa M., Begue D., Dargelos A. *Ab initio* calculation of the polarizability for the ground state X¹Σ⁺ and the first low-lying excited states a³Σ⁺ and A¹Σ⁺ of LiH and NaH // J. Phys. Chem. A. 2003. V. 107. N 45. P. 9628–9633.
19. Rerat M., Merawa M., Pouchan C. Performance of a gauge-invariant method on calculated dynamic polarizabilities // Phys. Rev. A. 1992. V. 45. N 9. P. 6263–6267.
20. Chernov V.E., Dorofeev D.L., Kretinin I.Yu., Zon B.A. Method of the reduced-added Green function in the calculation of atomic polarizabilities // Phys. Rev. A. 2005. V. 71. 022505.
21. Merawa M., Rerat M., Pouchan C. Dynamic polarizabilities and van der Waals coefficients for the ground 2²S and excited 2⁴P⁰ states of Li // Phys. Rev. A. 1994. V. 49. N 4. P. 2493–2497.
22. Tang A.Z., Chan F.T. Dynamic multipole polarizability of atomic hydrogen // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. N 6. P. 3671–3678.
23. Bartolotti L.J., Xie Q. Dipole Cauchy moments of the atoms H through Ar. An application of the hydrodynamic formulation of time-dependent Kohn–Sham theory using the atomic gradient expansion of the exchange-correlation energy density functional // Theor. Chim. Acta. 1990. V. 77. N 4. P. 239–251.
24. Silvi B., Fourati N. Coupled Hartree–Fock method for the calculation of Cauchy moments for atomic and molecular dynamic polarizabilities // Mol. Phys. 1984. V. 52. N 2. P. 415–430.
25. Schmidt-Mink I., Muller W., Meyer W. Ground- and excited-state properties of Li₂ and Li₂⁺ from *ab initio*

- calculations with effective core polarization potentials // Chem. Phys. 1985. V. 92. N 2–3. P. 263–285.
26. *Konowalow D.D., Fish J.L.* The molecular electronic structure of the twenty-six lowest lying states of Li_2 at short and intermediate internuclear separations // Chem. Phys. 1984. V. 84. N 3. P. 463–475.
27. *Muller W., Meyer W.* Static dipole polarizabilities of Li_2 , Na_2 and K_2 // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. N 2. P. 953–957.
28. *Ratchliff L.B., Fish J.L., Konowalow D.D.* Electronic transition dipole moment functions among the twenty six lowest-lying states of Li_2 // J. Mol. Spectrosc. 1987. V. 122. N 2. P. 293–312.
29. *Spelsberg D., Lorenz T., Meyer W.* Dynamic multipole polarizabilities and long range interaction coefficients for the systems H, Li, Na, K, He, H^- , H_2 , Li_2 , Na_2 , and K_2 // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. N 10. P. 7845–7858.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov, N.S. Nagornova. **Dynamic polarizability functions of LiH and Li_2 molecules.**

Analytical description of the dynamic electronic polarizability tensor $\alpha_{ii}(R, \omega)$ for LiH and Li_2 molecules as the functions of their internuclear separation R and external electromagnetic field frequency ω are proposed. The description is based on estimations of upper and lower bounds of $\alpha_{ii}(R, \omega)$, which are calculated using the known static polarizability function $\alpha_{ii}(R, 0)$ and a limited number of excited electronic energy levels $E_m(R)$ of a molecule and the electric dipole transition moments $(d_i)_{0m}(R)$.