

М.А. Булдаков¹, В.Н. Черепанов²**Функции динамической поляризуемости молекул Н₂ и N₂**¹ *Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск*² *Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 14.03.2005 г.

Предложено аналитическое описание функций динамической поляризуемости молекул Н₂ и N₂. Частотные зависимости функций поляризуемости этих молекул определены во всем диапазоне изменений межъядерных расстояний $R = [0, \infty)$ и обладают корректным асимптотическим поведением при малых и больших R . Численные значения полученных функций динамической поляризуемости молекул Н₂ и N₂ являются разумной оценкой их верхней границы.

Введение

В адиабатическом приближении тензор электронной поляризуемости является функцией координат ядер молекулы и частоты внешнего электромагнитного поля ω . Для двухатомных молекул тензор электронной поляризуемости имеет только две независимые компоненты (функции или поверхности поляризуемости) $\alpha_{zz}(\omega, R)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R) = \alpha_{yy}(\omega, R)$, где R – межъядерное расстояние, а ось z совпадает с осью молекулы.

В настоящее время поверхности поляризуемости в широком диапазоне R и ω известны только для молекулы водорода [1–7], причем в большинстве работ использованы специальные высокоточные *ab initio* методы расчетов, применимые лишь к двухатомным молекулам с одним или двумя электронами. Для многоэлектронных двухатомных молекул *ab initio* расчеты поляризуемости проведены лишь для относительно небольших интервалов межъядерных расстояний в окрестности их равновесного расстояния R_e (см., например, [8–10]). Для полного диапазона межъядерных расстояний получены статические функции поляризуемости только для молекул N₂ [11–15], CH [12] и O₂ [13–15], причем эти функции рассчитаны в рамках полумпирического подхода. Частотная же зависимость поляризуемости многоэлектронных двухатомных молекул исследована лишь для равновесных межъядерных расстояний молекул R_e (см., например, [16–19]).

Цель данной работы – показать характер трансформации функций электронной поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R) = \alpha_{yy}(\omega, R)$ молекул Н₂ и N₂ при изменении частоты внешнего электрического поля.

Аналитическое представление функции динамической поляризуемости

Тензор динамической электронной поляризуемости двухатомной гомоядерной молекулы в электронном состоянии n может быть представлен в виде

$$\alpha_{ii}^{(n)}(\omega, R) = 2 \sum_{m \neq n} \frac{[E_m(R) - E_n(R)] \langle n(R) | d_i | m(R) \rangle^2}{[E_m(R) - E_n(R)]^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (1)$$

где $\langle n(R) | d_i | m(R) \rangle$ – i -я компонента дипольного момента перехода между электронными состояниями n и m с энергиями $E_n(R)$ и $E_m(R)$. Очевидно, что характер частотной зависимости поляризуемости молекулы полностью определяется структурой ее электронных уровней энергии и вероятностями электродипольных переходов между ними и поэтому индивидуален как для каждой молекулы, так и для ее различных компонент тензора поляризуемости.

В первом приближении для молекулы в основном электронном состоянии выражение (1) может быть представлено в виде произведения статической поляризуемости молекулы $\alpha_{ii}^{(0)}(0, R)$ и частотного фактора $f_i(\omega, R)$:

$$\alpha_{ii}^{(0)}(\omega, R) \approx \alpha_{ii}^{(0)}(0, R) f_i(\omega, R), \quad (2)$$

где

$$f_i(\omega, R) = \frac{[E_{1i}(R) - E_0(R)]^2}{[E_{1i}(R) - E_0(R)]^2 - (\hbar\omega)^2}. \quad (3)$$

Здесь $E_0(R)$ – энергия основного электронного состояния молекулы; $E_{1i}(R)$ – энергия низшего возбужденного электронного состояния молекулы, в которое разрешен электродипольный переход из основного состояния. Отметим, что в выражении (3) энергии $E_{1i}(R)$ различны для компонент тензора поляризуемости $\alpha_{zz}^{(0)}(\omega, R)$ и $\alpha_{xx}^{(0)}(\omega, R) \equiv \alpha_{yy}^{(0)}(\omega, R)$ и определяются правилами отбора по Λ , где Λ – собственное значение проекции орбитального момента электронов на ось молекулы. Так, для компоненты тензора $\alpha_{zz}^{(0)}(\omega, R)$ низшее возбужденное электронное состояние (энергия $E_{1i}(R)$) определяется правилом отбора $\Delta\Lambda = 0$, а для компонент $\alpha_{xx}^{(0)}(\omega, R) \equiv \alpha_{yy}^{(0)}(\omega, R)$ – правилом отбора $|\Delta\Lambda| = 1$.

Разность энергий $E_{1i}(R) - E_0(R)$ в выражении (3) может быть представлена в виде конечной и непрерывной функции во всем диапазоне изменений межъядерных расстояний $R \in [0, \infty)$, вследствие чего частотный фактор $f_i(\omega, R)$ является непрерывной функцией от R . Частотный фактор $f_i(\omega, R) = 1$ при $\omega = 0$ и увеличивается с возрастанием частоты электромагнитного поля ω . Отметим, что выражение (2) задает верхнюю границу для компонент тензора динамической поляризуемости молекулы $\alpha_{ii}^{(0)}(\omega, R)$ в области частот $\omega < [E_{1i}(R) - E_0(R)]/\hbar$.

Динамическая поляризуемость молекулы водорода

Предлагаемый способ расчета $\alpha_{ii}(\omega, R)$ (выражения (2) и (3)) был проверен на молекуле водорода (здесь и далее верхний индекс, обозначающий основное электронное состояние молекулы, опущен). Для этого по формулам (2) и (3) были рассчитаны функции динамической поляризуемости молекулы H_2 , которые затем сравнивались с высокоточными *ab initio* значениями $\alpha_{ii}(\omega, R)$ из [6]. Для расчета $\alpha_{ii}(\omega, R)$ были построены разности энергий $E_{1i}(R) - E_0(R)$, где значения потенциальной энергии $E_0(R)$ основного электронного состояния ($X^1\Sigma_g^+$) взяты из [20], а значения энергий $E_{12}(R)$ и $E_{1\pi}(R)$ возбужденных электронных состояний ($B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u$, соответственно) — из работы [21]. В области малых межъядерных расстояний ($R \leq 0,5 \text{ \AA}$) недостающие значения разности энергий

$\Delta E_z(R) = E_{12}(R) - E_0(R)$ и $\Delta E_x(R) = E_{1\pi}(R) - E_0(R)$ были доопределены путем их интерполяции к значению

$$\Delta E_z(0) = \Delta E_x(0) = E(1P^0) - E(1S),$$

где $E(1S)$ и $E(1P^0)$ — термы основного состояния ($1S$) и первого разрешенного правилами отбора возбужденного состояния ($1P^0$) «объединенного» атома He. Рассчитанные функции $\Delta E_z(R)$ и $\Delta E_x(R)$ для молекулы H_2 приведены на рис. 1.

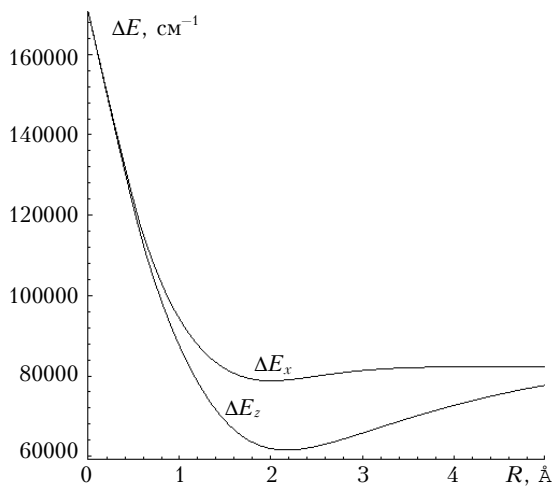


Рис. 1. Разность электронных термов молекулы H_2

Данные функции были использованы для расчета частотных факторов $f_z(\omega, R)$ и $f_x(\omega, R)$, которые затем совместно со статической поляризуемостью $\alpha_{ii}(0, R)$ из работы [2] позволили рассчитать функции компонент тензора динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R) = \alpha_{yy}(\omega, R)$ и его инвариантов: средней поляризуемости

$$\alpha(\omega, R) = [\alpha_{zz}(\omega, R) + 2\alpha_{xx}(\omega, R)]/3 \quad (4)$$

и анизотропии поляризуемости

$$\gamma(\omega, R) = \alpha_{zz}(\omega, R) - \alpha_{xx}(\omega, R). \quad (5)$$

Полученные инварианты тензора динамической поляризуемости молекулы водорода приведены на рис. 2, где для сравнения также показаны результаты *ab initio* расчетов инвариантов тензора динамической поляризуемости из работы [6].

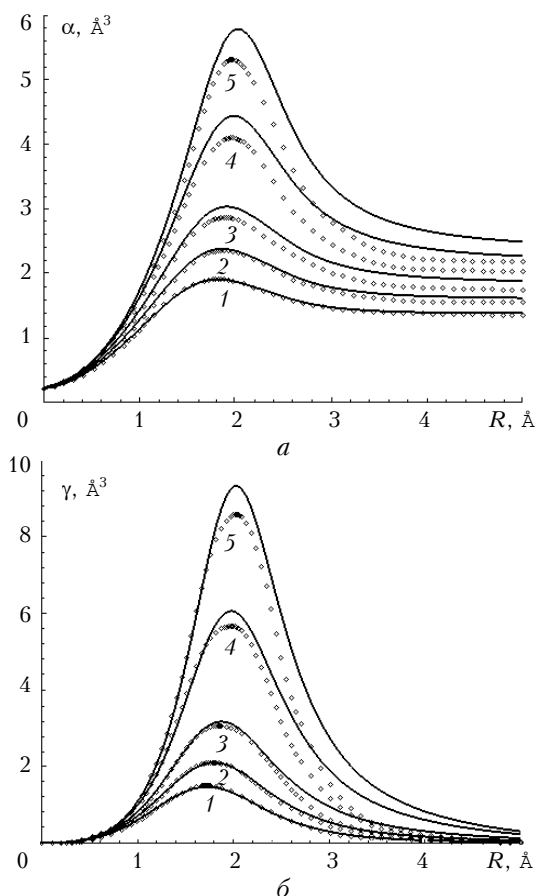


Рис. 2. Средняя динамическая поляризуемость (а) и анизотропия динамической поляризуемости (б) молекулы H_2 : 1 — $\omega = 15803 \text{ см}^{-1}$; 2 — 33692 см^{-1} ; 3 — 43424 см^{-1} ; 4 — 51658 см^{-1} ; 5 — 54867 см^{-1} . Сплошные линии — данная работа; ромбы — *ab initio* расчет [6]

Хорошо видно, что, несмотря на свою простоту, предлагаемый метод расчета адекватно отражает зависимость инвариантов поляризуемости молекулы H_2 от частоты внешнего электрического поля. Очевидно, что данный вывод будет справедлив и для отдельных компонент тензора динамической поляризуемости молекулы водорода. Сравнение расчи-

таных компонент тензора динамической поляризуемости молекулы водорода проведено также с литературными данными для характерных межъядерных расстояний $R = 0, R_e, \infty$.

На рис. 3 представлены результаты расчета $\alpha_{zz}(\omega, 0) = \alpha_{xx}(\omega, 0)$ и динамической поляризуемости основного состояния атома гелия из [22, 23] (рис. 3, а), а также $\alpha_{zz}(\omega, \infty)/2 = \alpha_{xx}(\omega, \infty)/2$ и динамической поляризуемости основного состояния атома водорода из [24] (рис. 3, б).

Динамическая поляризуемость молекулы водорода при $R = R_e$ [3, 7] и частотные зависимости компонент тензора поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R_e)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R_e)$ приведены на рис. 3, в, г. Анализ приведенных зависимостей показывает, что превышение рассчитанных значений динамических поляризуемостей над

ab initio данными невелико и не приводит к существенному искажению вида функций динамической поляризуемости. Отметим, что данный метод дает также удовлетворительные результаты и для частотной зависимости компонент тензора производных поляризуемости (рис. 4)

$$(\alpha'_{ii})_e = R_e \partial \alpha_{ii}(\omega, R) / \partial R |_{R=R_e}.$$

Таким образом, предложенный способ расчета функций динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R) = \alpha_{yy}(\omega, R)$ удовлетворительно описывает их поведение при изменении частоты ω для молекулы H_2 и может быть применен к другим двухатомным молекулам.

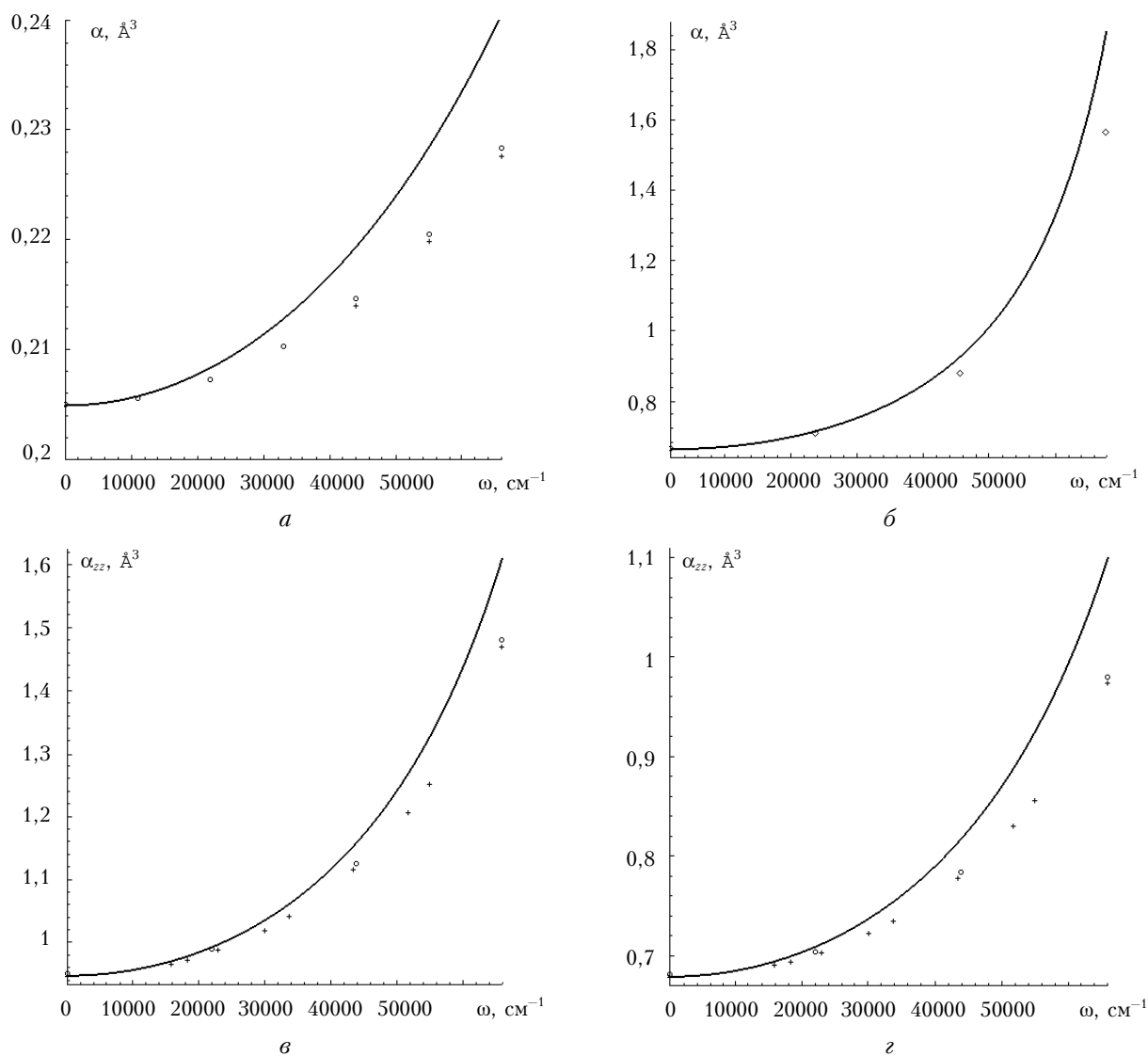


Рис. 3. Динамические поляризуемости атомов He, H и молекулы H_2 при $R = R_e$; а – атом He: сплошная линия – данная работа, кружки – *ab initio* расчет [22], кресты – *ab initio* расчет [23]; б – атом H: сплошная линия – данная работа, ромбы – *ab initio* расчет [24]; в, г – молекула H_2 : сплошная линия – данная работа, кресты – *ab initio* расчет [3], кружки – *ab initio* расчет [7]

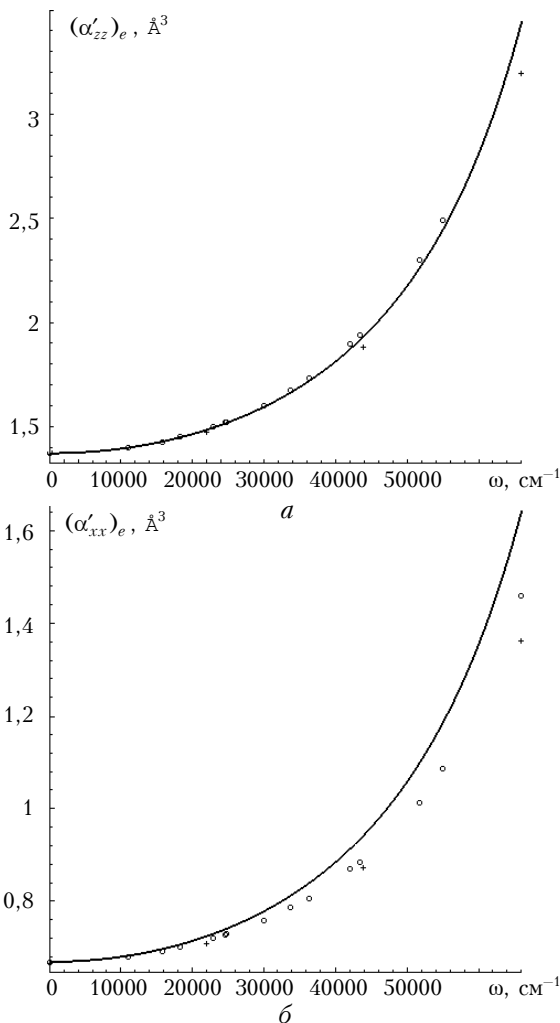


Рис. 4. Частотные зависимости $(\alpha'_{zz})_e$ (а) и $(\alpha'_{xx})_e$ (б) молекулы N_2 при $R = R_e$. Сплошные линии – данная работа, кружки – *ab initio* расчет [6], кресты – *ab initio* расчет [7]

Динамическая поляризуемость молекулы азота

Рассмотренный выше подход применен для расчета функций динамической электронной поляризуемости молекулы азота. На рис. 5 приведены функции $\Delta E_z(R)$ и $\Delta E_x(R)$, для вычисления которых использовались численные значения энергии $E_0(R)$ основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ из [25] и энергий $E_{1z}(R)$ и $E_{1x}(R)$ первых возбужденных электронных состояний ($^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$ соответственно) из [26].

При этом, как и в случае молекулы H_2 , в области малых межъядерных расстояний ($R \leq 0,85 \text{ \AA}$) недостающие значения разности энергий $\Delta E_z(R)$ и $\Delta E_x(R)$ были доопределены путем их интерполяции к значению

$$\Delta E_z(0) = \Delta E_x(0) = E(^1P^0) - E(^1D),$$

где $E(^1D)$ и $E(^1P^0)$ – термы возбужденных состояний 1D и $^1P^0$ «объединенного» атома Si. Эти термы определены в соответствии с правилами корреляции

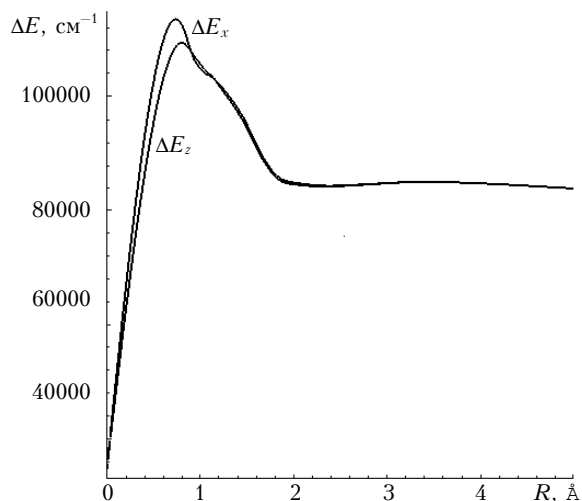


Рис. 5. Разность электронных термов молекулы N_2

электронных состояний двухатомной молекулы с состояниями «объединенного» атома. С помощью найденных функций $\Delta E_z(R)$, $\Delta E_x(R)$ и компонент тензора статической поляризуемости $\alpha_{ii}(0, R)$ из [15] рассчитаны компоненты тензора динамической поляризуемости молекулы азота (рис. 6).

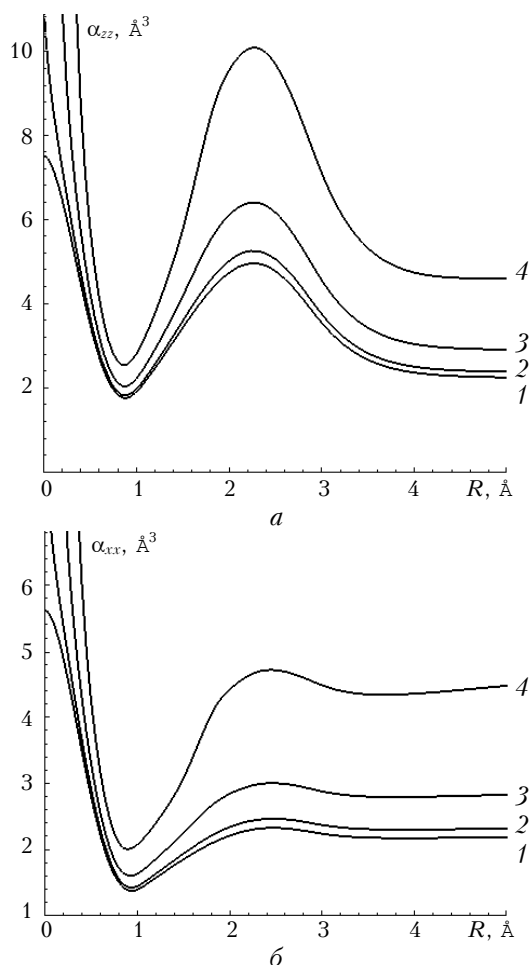


Рис. 6. Компоненты тензора динамической поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R)$ (а) и $\alpha_{xx}(\omega, R)$ (б) молекулы N_2 : 1 – $\omega = 0 \text{ cm}^{-1}$; 2 – 20000 cm^{-1} ; 3 – 40000 cm^{-1} ; 4 – 60000 cm^{-1}

В отличие от молекулы N_2 , где частотная зависимость компонентов тензора поляризуемости наиболее сильно проявляется в области значений $R \approx 2 \text{ \AA}$, у молекулы азота такая сильная зависимость поляризуемости имеет место при малых межъядерных расстояниях. При этом минимальная частота резонансного перехода молекулы N_2 совпадает с частотой резонансного перехода «объединенного» атома Si ($\approx 34\,700 \text{ см}^{-1}$). По этой причине на рис. 6 не приведены значения компонент тензора поляризуемости в области $R \leq 0,3 \text{ \AA}$, принимающие либо очень большие, либо отрицательные значения. Представленные на рис. 6 зависимости можно проверить лишь для конкретных значений межъядерных расстояний. На рис. 7, а показаны частотные зависимости компонент тензора поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, R_e)$ и $\alpha_{xx}(\omega, R_e)$, полученные в данной работе и рассчитанные в [27].

Видно, что эти зависимости хорошо согласуются друг с другом. В пределе «объединенного» атома можно провести сравнение с литературными данными лишь для средних поляризуемостей $\alpha(\omega, 0)$ (рис. 7, б). Анализ частотных зависимостей поляризуемостей показывает, что превышение результатов наших расчетов над данными работы [28] относительно невелико до частот $\omega \leq 25\,000 \text{ см}^{-1}$ и быстро возрастает при дальнейшем увеличении частоты. Такое возрастание обусловлено близостью частоты ω к частоте резонансного перехода «объединенного» атома Si ($\approx 34\,700 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 7, в представлены результаты расчета компонент тензора поляризуемости $\alpha_{zz}(\omega, \infty)/2 = \alpha_{xx}(\omega, \infty)/2$ и динамической поляризуемости основного состояния атома азота из [29]. Здесь следует отметить, что динамическая поляризуемость атома азота в [29] задана в виде разложения Коши

$$\alpha(\omega) = \sum_{n=0}^{\infty} S(-2n-2)\omega^{2n}, \quad (6)$$

где моменты Коши $S(-2n-2)$ определены только для $n = 0, 1, 2$. Вследствие этого динамическая поляризуемость атома азота из работы [29] в области больших частот занижена. Тем не менее приведенные на рис. 7, в зависимости удовлетворительно согласуются между собой. В целом можно считать, что рассчитанные функции $\alpha_{ii}(\omega, R)$ (см. рис. 6) корректно отражают поведение поляризуемости молекулы N_2 при изменении ее межъядерного расстояния R и частоты внешнего электромагнитного поля ω .

Заключение

Мы полагаем, что предложенная схема расчета, несмотря на его простоту, дает физически правильное описание поведения поляризуемости двухатомной гомоядерной молекулы при изменении ее межъядерного расстояния и частоты внешнего электрического поля. Вместе с тем следует сделать ряд замечаний относительно применимости такого подхода. Во-первых, применение данного способа расчета ограничено частотой первого разрешенного

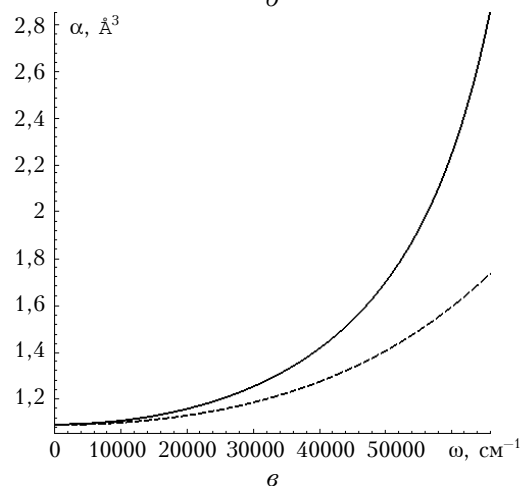
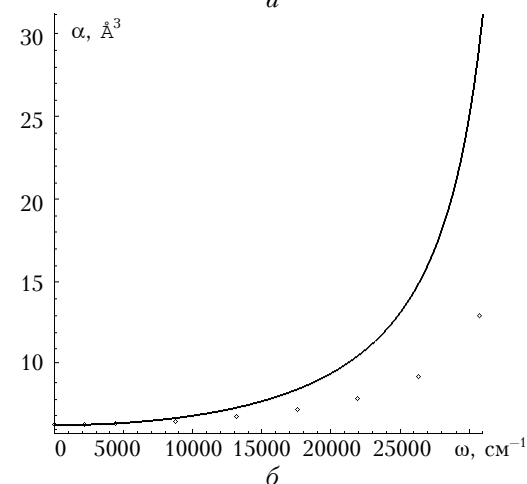
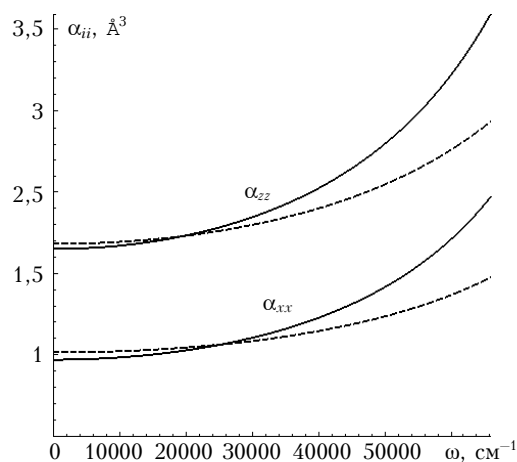


Рис. 7. Динамические поляризуемости атомов Si, N и молекулы N_2 при $R = R_e$; а – молекула N_2 : сплошные линии – данная работа, штриховые линии – *ab initio* расчет [27]; б – атом Si (4D): сплошная линия – данная работа, ромбы – *ab initio* расчет [28]; в – атом N (4S): сплошная линия – данная работа, штриховая линия – *ab initio* расчет [29]

электродипольного электронного перехода. Во-вторых, такой метод дает разумную оценку верхней границы значений функции поляризуемости, при этом их завышение определяется структурой возбужденных электронных уровней энергии молекулы.

1. Kolos W., Wolniewicz L. Polarizability of the hydrogen molecule // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 4. P. 1426–1432.
2. Rychlewski J. An accurate calculation of the polarizability of the hydrogen molecule and its dependence on rotation, vibration and isotopic substitution // Mol. Phys. 1980. V. 41. N 4. P. 833–842.
3. Rychlewski J. A variation-perturbation calculation of the dynamic polarizability of the H₂ molecule // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. N 1. P. 135–138.
4. Bishop D.M., Cheung L.M. Dynamic dipole polarizability of H₂ and HeH⁺ // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 9. P. 5125–5132.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. Maroulis G. A systematic study of basis set, electron correlation, and geometry effects on the electric multipole moments, polarizability, and hyperpolarizability of HCl // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. N 13. P. 5432–5448.
9. Maroulis G., Makris C., Xenides D., Karamanis P. Electric dipole and quadrupole moment and dipole polarizability of CS, SiO and SiS // Mol. Phys. 2000. V. 98. N 8. P. 481–491.
10. Maroulis G. Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N₂ // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. N 6. P. 2673–2687.
11. Temkin A. Internuclear dependence of the polarizability of N₂ // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. N 3. P. 1232–1235.
12. Varandas A.J.C., Rodrigues S.P.J. Internuclear dependence of static dipole polarizability in diatomic molecules // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 245. N 1. P. 66–74.
13. Булдаков М.А., Матросов И.И. Поляризуемость двухатомной молекулы как функция межъядерного расстояния // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 78. № 1. С. 26–30.
14. Булдаков М.А. Поляризуемость двухатомных гомоядерных молекул: функция межъядерного расстояния // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 9. С. 829–833.
15. Булдаков М.А., Черепанов В.Н. Электронная поляризуемость молекул N₂ и O₂: роль обменных взаимодействий // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 11. С. 1015–1020.
16. Hettema H., Wormer P.E.S., Jorgensen P., Jensen H.J.A., Heldaker T. Frequency-dependent polarizabilities of O₂ and van der Waals coefficients of dimers containing O₂ // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. N 2. P. 1297–1302.
17. Jamorski C., Casida M.E., Salahub D.R. Dynamic polarizabilities and excitation spectra from a molecular implementation of time-dependent density-functional response theory: N₂ as a case study // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. N 13. P. 5134–5147.
18. Spelsberg D., Meyer W. *Ab initio* dynamic dipole polarizabilities for O₂, its photoabsorption spectrum in the Schumann-Runge region, and long-range interaction coefficients for its dimer // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 22. P. 9802–9810.
19. Spelsberg D., Meyer W. Dynamic multipole polarizabilities, reduced spectra, and interaction coefficients for N₂ and CO // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 21. P. 9618–9624.
20. Wolniewicz L. Nonadiabatic energies of the ground state of the hydrogen molecule // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. N 5. P. 1792–1799.
21. Wolniewicz L., Dressler K. The B¹Σ_u⁺, B¹Σ_u⁺, C¹Π_u, and D¹Π_u states of the H₂ molecule. Matrix elements of angular and radial nonadiabatic coupling and improved *ab initio* potential energy curves // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 6. P. 3861–3870.
22. Masili M., Starace A.F. Static and dynamic dipole polarizability of the helium atom using wave functions involving logarithmic terms // Phys. Rev. A. 2003. V. 68. N 1. P. 012508.
23. Mercouris T., Themelis S.I., Nicolaidis C.A. Nonperturbative theory and computation of the nonlinear response of He to dc and ac fields // Phys. Rev. A. 2000. V. 61. N 1. P. 013407.
24. Tang A.Z., Chan F.T. Dynamic multipole polarizability of atomic hydrogen // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. N 6. P. 3671–3678.
25. Wright J.S., Buenker R.J. MRD-CI potential surfaces using balanced basis sets. III. HCl and N₂ // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 8. P. 4059–4068.
26. Speisberg D., Meyer W. Dipole-allowed excited states of N₂: Potential energy curves, vibrational analysis, and absorption intensities // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. N 14. P. 6438–6449.
27. Speisberg D., Meyer W. Dynamic multipole polarizabilities, reduced spectra, and interaction coefficients for N₂ and CO // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. N 21. P. 9618–9624.
28. Mukherjee P.K., Ohno K. Dynamic polarizabilities and Rydberg states of silicon, phosphorous, and sulfur // Phys. Rev. A. 1989. V. 40. N 4. P. 1753–1759.
29. Hettema H., Wormer P.E.S. Frequency-dependent polarizabilities and van der Waals coefficients of half-open-shell systems in the time-dependent coupled Hartree-Fock approximation // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 5. P. 3389–3396.

M.A. Buldakov, V.N. Cherepanov. **Dynamical polarizability functions of H₂ and N₂ molecules.**

The analytical description of dynamical polarizability functions of H₂ and N₂ molecules has been proposed. The frequency dependences of the polarizability functions of these molecules have been determined over all internuclear separations $R = [0, \infty)$ and have a correct asymptotic behavior at small and large R . The numerical values of the dynamical polarizability functions obtained are reasonable estimation of their upper limit.