На правах рукописи

РУСАКОВА Ирина Леонидовна

МЕТОД РАСЧЕТА ЛИНЕЙНЫХ И НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ПРОПАГАТОРА

01.04.02 – теоретическая физика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2009

Работа выполнена в Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук
Трофимов Александр Борисович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Воронов Владимир Кириллович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Плахутин Борис Николаевич

кандидат физико-математических наук
Мысовский Андрей Сергеевич

Ведущая организация: Физический факультет
Казанского государственного университета

Защита диссертации состоится "17" декабря 2009 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д.212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан "17" ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук, доцент Б. В. Мангазеев

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В связи с быстро развивающимися в последние десятилетия лазерными и оптическими технологиями, а также новыми возможностями в области генерации сильных электромагнитных полей, все большее значение приобретают вопросы теоретического изучения и интерпретации различных линейных и нелинейных свойств молекул, наблюдаемых при взаимодействии излучения с веществом. Неэмпирические методы, позволяющие из первых принципов (*ab initio*) рассчитывать отклик системы на стационарные и зависящие от частоты поля возмущения, востребованы при дизайне новых нелинейно активных материалов.

На микроскопическом уровне важнейшим проявлением отклика системы на электромагнитное возмущение является появлении в молекуле индуцированного дипольного момента, который при разложении по степеням поля в линейном приближении обусловлен поляризуемостью α_{ij}, а в более точных приближениях, учитывающих нелинейные члены, – гиперполяризуемостями первого (β_{ijk}), второго (γ_{ijkl}) и более высокого порядка. Поскольку линейные и нелинейные свойства (функции отклика) α_{ij}, β_{ijk}, γ_{ijkl}, … зависят от комбинации частот ω и типа прилагаемых полей, на практике наблюдается большое многообразие обусловленных ими макроскопических эффектов. Кроме того, гиперполяризуемости тесно связаны с вероятностями многофотонных переходов.

В настоящее время известно лишь несколько неэмпирических подходов, позволяющих рассчитывать зависящие от частоты поля (динамические) свойства молекул. Все они имеют серьезные ограничения в плане практического применения либо из-за недостаточной точности результатов, либо по причине неприемлемо высоких вычислительных затрат. Основной проблемой здесь является сложность электронной природы рассматриваемых свойств, требующая для получения надежных результатов выхода за рамки одноэлектронных приближений и схем первого порядка в целях более точного описания многоэлектронных эффектов. В тоже время, расчетный метод, ориентированный на современный интерес к большим нелинейно активным органическим молекулам, должен обладать масштабируемостью вычислительных затрат, не превышающей n^5-n^6 относительно числа одноэлектронных орбиталей n, чтобы его применение оставалось оправданным. В связи с этим актуальной является разработка новых неэмпирических методов расчета линейных и нелинейных свойств, сочетающих надежность и вычислительную эффективность.

Одно из перспективных направлений разработки таких методов связано с теорией поляризационного пропагатора (функций Грина), где применительно к задачам изучения электронной структуры молекул хорошо зарекомендовал себя предложенный Ширмером подход алгебраического диаграммного построения (ADC) [A1, A2]. В сочетании с формализмом так называемых "промежуточных состояний" (ISR) [A3, A4] данный подход открывает возможность создания при-

ближенных схем для расчета практически любых линейных и нелинейных свойств молекул в основном электронном состоянии.

Целью работы явилось создание общего метода расчета линейных и нелинейных свойств молекул на основе подхода алгебраического диаграммного построения (ADC) для поляризационного пропагатора и представления промежуточных состояний (ISR).

При этом решались следующие **задачи**:

- Вывод уравнений, описывающих функции линейного и нелинейного отклика в формализме ADC/ISR, на примере ряда важных электрических дипольных свойств:

  – поляризуемости $\alpha_{ij}(-\omega;\omega)$,
  – первой гиперполяризуемости $\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2)$,
  – второй гиперполяризуемости $\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$,
  – вероятности резонансных двухфотонных переходов δ_{rTPA}.

- Разработка приближенных расчетных схем ADC/ISR(n) первого ($n = 1$) и второго ($n = 2$) порядка для рассматриваемых свойств.

- Разработка вычислительной процедуры для функции линейного и нелинейного отклика, алгоритма и программы, реализующих метод ADC/ISR.

- Апробирование метода ADC/ISR в расчетах ряда прототипных молекул и установление основных характеристик разработанных расчетных схем на основе сопоставления полученных результатов с данными других неэмпирических методов и эксперимента.

Научная новизна и практическая значимость работы. Разработан новый общий метод (ADC/ISR) расчета линейных и нелинейных свойств молекул (как статических, так и зависящих от частоты поля). Реализованы схемы ADC/ISR 1-го и 2-го порядка для расчета молекулярных электрических поляризуемостей, первой и второй гиперполяризуемостей и вероятностей резонансных двухфотонных переходов. Изучены основные характеристики нового метода и его вариантов, сходимость используемых вычислительных процедур. Разработан соответствующий пакет программ для неэмпирических расчетов. Сформулированы концепции расширения разработанного метода на случай других линейных и нелинейных свойств (таких как магнитные восприимчивости произвольных порядков, вероятности многофотонных переходов, константы экранирования и спин-спинового взаимодействия ЯМР).

Работа была поддержана грантом РФФИ № 05-03-32141-а «Новый метод расчета линейных и нелинейных свойств молекулярных систем на основе теории поляризационного пропагатора».

На защиту выносятся:

- Вывод уравнений в формализме ADC/ISR для функций линейного и нелинейного отклика, описывающих поляризуемость, первую и вторую гиперполяризуемости, а так же интенсивности резонансных двухфотонных переходов.
- Процедура вычисления функций линейного и нелинейного отклика на основе блочного алгоритма Ланцоша.
- Алгоритм и программная реализация схем ADC/ISR 1-го и 2-го порядка для перечисленных линейных и нелинейных свойств.
- Результаты исследования характеристик реализованных схем ADC/ISR (точности, сходимости результатов по отношению к одноэлектронному базису и числу итераций процедуры Ланцоша) на примере расчетов линейных и нелинейных свойств ряда прототипных систем.

Апробация и публикации. По теме диссертации опубликовано 6 печатных работ, в том числе статья в международном журнале Chemical Physics. Результаты работы представлялись на X, XI и XII Конференциях им. В. А. Фока по квантовой и вычислительной химии (Казань-2006, Анапа-2007, Казань-2009), Молодежной конференции по органической химии (Уфа-2007), XXI Симпозиуме по физической химии (Туапсе - 2009).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 180 страницах, содержит 22 таблицы, 10 рисунков и графиков. Список цитируемой литературы включает 272 наименования.

Основное содержание работы

Первая глава посвящена литературному обзору. В нем кратко рассмотрены основные положения теории линейных и нелинейных свойств молекулярных систем, проанализированы основные подходы, методы и современные проблемы в области неэмпирических расчетов таких свойств.

Вторая глава посвящена обзору теории, лежащей в основе развиваемого в работе метода. В главе рассматривается теория поляризационного пропагатора, метод алгебраического диаграммного построения (ADC) [A1] и формализм промежуточных состояний (ISR) [A3].

Поляризационный пропагатор

Поляризационный пропагатор (функция Грина частицы-дырки)

$$\Pi_{pq,rs}(t,t') = -i\langle\Psi_0|\hat{T}c_q^\dagger(t)c_p(t)c_r^\dagger(t')c_s(t')|\Psi_0\rangle$$
$$+i\langle\Psi_0|c_q^\dagger(t)c_p(t)|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|c_r^\dagger(t')c_s(t')|\Psi_0\rangle \qquad (1)$$

определен по отношению к точному основному состоянию N-электронной системы $|\Psi_0\rangle$. В (1) c_q и $c_q^\dagger$ – операторы рождения и уничтожения для одночастичных состояний $|\varphi_q\rangle$ (харти-фоковских орбиталей), а $\hat{T}$ – виковский оператор

упорядочивания по времени t. Основное состояние $|\Psi_0\rangle$ предполагается невырожденным.

Физическая информация, заключенная в поляризационном пропагаторе, наиболее ясно выражена в т. н. спектральном представлении, которое может быть получено из (1) при помощи преобразования Фурье

$$\Pi_{pq,rs}(\omega) = \sum_{n\neq 0} \frac{<\Psi_0 \mid c_q^\dagger c_p \mid \Psi_n><\Psi_n \mid c_r^\dagger c_s \mid \Psi_0>}{\omega + E_0^N - E_n^N} +$$

$$+ \sum_{n\neq 0} \frac{<\Psi_0 \mid c_r^\dagger c_s \mid \Psi_n><\Psi_n \mid c_q^\dagger c_p \mid \Psi_0>}{-\omega + E_0^N - E_n^N} = \Pi^+_{pq,rs}(\omega) + \Pi^-_{pq,rs}(\omega) \qquad (2)$$

где суммирование ведется по всем N-электронным возбужденным состояниям системы. Полюсы $\mathbf{\Pi}$ имеют смысл энергий вертикальных возбуждений, а вычеты в точках полюса позволяют рассчитать вероятности соответствующих процессов. Поскольку части $\mathbf{\Pi}^+(\omega)$ и $\mathbf{\Pi}^-(\omega)$ содержат идентичную информацию, в дальнейшем будем полагать $\mathbf{\Pi}(\omega) \equiv \mathbf{\Pi}^+(\omega)$.

Выражение (2) может рассматриваться как "диагональное представление" поляризационного пропагатора

$$\mathbf{\Pi}(\omega) = \mathbf{x}^\dagger (\omega - \mathbf{\Omega})^{-1} \mathbf{x} \qquad (3)$$

где $\mathbf{\Omega}$ – диагональная матрица энергий вертикальных переходов

$$\Omega_n = E_n^N - E_0^N \qquad (4)$$

а $\mathbf{x}$ – матрица "спектроскопических амплитуд", имеющая вид

$$x_{rs}^n = \langle \Psi_n | c_r^\dagger c_s | \Psi_0 \rangle \qquad (5)$$

Метод алгебраического диаграммного построения (ADC)

Разработанный в [A1] метод ADC систематического построения приближенных схем для неэмпирических квантовомеханических расчетов исходит из существования общего "недиагонального" представления поляризационного пропагатора

$$\mathbf{\Pi}(\omega) = \mathbf{f}^\dagger (\omega - \mathbf{M})^{-1} \mathbf{f} \qquad (6)$$

которое связано с диагональным представлением $\mathbf{\Pi}$ (3) унитарным преобразованием $\mathbf{Y}$. Уравнение (6) может рассматриваться как результат перехода от базиса точных состояний $|\Psi_n\rangle$ к базису т. н. "промежуточных" состояний $|\tilde{\Psi}_J\rangle$ [A3]

$$|\Psi_n\rangle = \sum_J Y_{Jn} |\tilde{\Psi}_J\rangle \qquad (7)$$

Переход от представления ADC (6) к диагональному представлению (3) эквивалентен решению задачи на собственные значения для эрмитовой матрицы "эффективного взаимодействия" $\mathbf{M}$

$$\mathbf{M}\mathbf{Y} = \mathbf{Y}\mathbf{\Omega}, \quad \mathbf{Y}^{\dagger}\mathbf{Y} = \mathbf{1} \tag{8}$$

собственные векторы **Y** которой связывают спектроскопические амплитуды **x** с "эффективными спектроскопическими амплитудами" **f** согласно выражению

$$\mathbf{x} = \mathbf{Y}^{\dagger}\mathbf{f} \tag{9}$$

Удобно также определить "вектор модифицированных моментов переходов" **F**

$$F_J = \sum_{rs} f_{J,rs}\, d_{rs} \tag{10}$$

(где $d_{rs} = \langle \varphi_r | \hat{D} | \varphi_s \rangle$ – матричный элемент одноэлектронного оператора перехода), позволяющий рассчитывать моменты переходов T_n из основного состояния $|\Psi_0\rangle$ в возбужденное состояние $|\Psi_n\rangle$ согласно выражению

$$T_n = \mathbf{F}^{\dagger}\mathbf{Y}_n \tag{11}$$

Если эффективные величины **M** и **f** (**F**) известны, последовательность шагов (8)-(11) предлагает легко реализуемый способ извлечения из $\mathbf{\Pi}$ представляющей интерес физической информации.

Построение приближенных схем в методе ADC состоит в определении величин **M** и **f** (**F**) в требуемом приближении. Считают что существует разложение данных величин в ряд теории возмущений по остаточному межэлектронному взаимодействию, которое не учитывается в приближении Хартри-Фока (ХФ)

$$\mathbf{M} = \mathbf{K} + \mathbf{C} = \mathbf{K}^{(0)} + \mathbf{C}^{(1)} + \mathbf{C}^{(2)} + \cdots \tag{12}$$
$$\mathbf{f} = \mathbf{f}^{(0)} + \mathbf{f}^{(1)} + \mathbf{f}^{(2)} + \cdots$$

Подстановка данных разложений в (6) с разложением знаменателя в ряд и группировкой членов одинакового порядка малости позволяет получить пертурбативное представление поляризационного пропагатора. Сравнение членов полученного алгебраического ряда теории возмущений (ТВ) с хорошо известным представлением $\mathbf{\Pi}$ при помощи диаграммной теории возмущений Фейнмана-Голдстоуна позволяет определить (имеющие вид поправок ТВ) выражения для величин $\mathbf{K}_{\mu\mu}$, $\mathbf{C}^{(n)}_{\mu\nu}$ и $\mathbf{f}^{(n)}_{\mu}$, где индексы μ и ν нумеруют блоки, связанные с классами однократно, двукратно, трехкратно и т. д. возбужденных состояний. Приближенные схемы ADC(n) получаются путем учета всех блоков и поправок, необходимых для последовательного описания $\mathbf{\Pi}$ в n-м порядке ТВ.

Формализм промежуточных состояний (ISR)

Приближения ADC(n) могут быть получены также и через явное построение промежуточных состояний $|\tilde{\Psi}_J\rangle$, по которым раскладываются точные состояния $|\Psi_n\rangle$ в (7) [A3]. Данный подход (ISR) является более трудоемким, но и более общим. Он открывает ряд новых возможностей, не свойственных обычным пропагаторным методам и принципиально важных для расчета нелинейных свойств. Не вдаваясь в подробности процедуры построения промежуточного базиса [A3, A4], отметим лишь, что при использовании данного формализма,

основные эффективные величины метода ADC **M** и **F** определены следующим образом

$$M_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{H} - E_0 | \tilde{\Psi}_J \rangle \tag{13}$$

$$F_I(\hat{D}) = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{D} | \Psi_J \rangle \tag{14}$$

где матричные элементы вычисляются для оператора сдвинутого гамильтониана $\hat{H} - E_0$ и одноэлектронного оператора перехода $\hat{D}$, соответственно.

Существенно новой в подходе ISR является возможность определения эффективной величины

$$\tilde{D}_{IJ} = \langle \tilde{\Psi}_I | \hat{D} | \tilde{\Psi}_J \rangle \tag{15}$$

представляющей собой матричный элемент перехода между состояниями промежуточного базиса. Очевидно, что величины $\tilde{\mathbf{D}}$ позволяют вычислять моменты перехода D_{nm} между возбужденными состояниями $|\Psi_n\rangle$ и $|\Psi_m\rangle$ в соответствии с выражением

$$D_{nm} = \mathbf{Y}_n^{\dagger} \tilde{\mathbf{D}} \mathbf{Y}_m \tag{16}$$

Возможность вычисления D_{nm} является принципиально важной для расчета функций нелинейного отклика.

Промежуточные состояния по построению зависят лишь от точного основного состояния $|\Psi_0\rangle$. Приближения ADC(n) получаются при параметризации $|\Psi_0\rangle$ и E_0 по ТВ и сохранении в уравнениях (13, 14) тех классов конфигураций и членов, которые необходимы для последовательного описания $\mathbf{\Pi}$ в n-м порядке ТВ. В случае уравнения (15) описанный подход приводит к приближенным схемам, которые являются расширением приближений ADC(n) и обозначаются ISR(n).

В работах [A1, A2] были получены схемы ADC(n), обеспечивающие последовательное описание энергий возбуждений до 3-го порядка ТВ включительно и моментов переходов – до 2-го порядка ТВ включительно. В работе [A4] была получена схема ISR(2), описывающая моменты переходов между возбужденными состояниями до 2-го порядка ТВ включительно. Все методы были программно реализованы и успешно опробованы в различных молекулярных приложениях. Таким образом, как сам формализм ADC/ISR, так и полученные в его рамках расчетные схемы могут быть использованы для дальнейшей разработки методов расчета молекулярных свойств, отличных от энергий и вероятностей переходов.

Третья глава посвящена описанию сформулированного в диссертации нового метода расчета линейных и нелинейных свойств молекул на основе приближений ADC/ISR для поляризационного пропагатора: выводятся уравнения, описывающие в формализме ADC/ISR поляризуемость, первую и вторую гиперполяризуемости, вероятности резонансных двухфотонных переходов; описывается разработанная процедура расчета функций линейного и нелинейного откли-

ка, использующая блочный алгоритм Ланцоша; обсуждаются вопросы программной реализации метода.

Функции линейного и нелинейного отклика в формализме ADC/ISR

Теория линейного отклика для точных состояний приводит к следующему выражению для поляризуемости

$$\alpha_{ij}(-\omega;\omega) = \sum_{n\neq 0}\left(\frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\hat{D}_j|\Psi_0\rangle}{\omega-\Omega_n} - \frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_j|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\hat{D}_i|\Psi_0\rangle}{\omega+\Omega_n}\right) \quad (17)$$

где $\hat{D}_i$ – одна из компонент оператора дипольного момента ($i = x, y, z$). С учетом связи точных и промежуточных состояний (7), уравнение (17) может быть преобразовано в следующее уравнение

$$\alpha_{ij}(-\omega;\omega) = \mathbf{F}^{\dagger}(\hat{D}_i)(\omega-\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_j) - \mathbf{F}^{\dagger}(\hat{D}_j)(\omega+\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_i) \quad (18)$$

В уравнении (18) функция линейного отклика перестает быть "диагональной" и более не содержит "сумм по состояниям"; она полностью выражена через эффективные матричные величины формализма ADC и может быть вычислена без явного нахождения всех энергий возбуждений и моментов переходов при помощи численных методов матричной алгебры.

Выражения для гиперполяризуемостей, являющиеся результатом теории нелинейного отклика, также могут быть выражены в формализме ADC/ISR. Так, функция квадратичного отклика (первая гиперполяризуемость), записанная в виде "суммы по состояниям"

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2) = \\ = \sum P_{-\sigma,1,2}\sum_{n,m\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\bar{\hat{D}}_j|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\hat{D}_k|\Psi_0\rangle}{(\Omega_n-\omega_\sigma)(\Omega_m-\omega_2)} \quad (19)$$

в формализме ADC/ISR принимает вид

$$\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2) = \\ = \sum P_{-\sigma,1,2}\,\mathbf{F}^{\dagger}(\hat{D}_i)(\omega_\sigma-\mathbf{M})^{-1}\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_j)(\omega_2-\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_k) \quad (20)$$

Функция кубического отклика (вторая гиперполяризуемость)

$$\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3) = \sum P_{-\sigma,1,2,3}\times \\ \times\left(\sum_{m,n,p\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\bar{\hat{D}}_j|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\bar{\hat{D}}_k|\Psi_p\rangle\langle\Psi_p|\hat{D}_l|\Psi_0\rangle}{(\Omega_n-\omega_\sigma)(\Omega_m-\omega_2-\omega_3)(\Omega_p-\omega_3)}\right. \\ \left.-\sum_{m,n\neq 0}\frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\hat{D}_j|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|\hat{D}_k|\Psi_m\rangle\langle\Psi_m|\hat{D}_l|\Psi_0\rangle}{(\Omega_n-\omega_\sigma)(\Omega_m-\omega_3)(\Omega_m-\omega_3)}\right) \quad (21)$$

преобразуется в выражение

$$\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3) = -\sum P_{-\sigma,1,2,3} \times$$
$$\times\Big(\mathbf{F}^\dagger(\hat{D}_i)(\omega_\sigma - \mathbf{M})^{-1}\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_j)(\omega_2+\omega_3-\mathbf{M})^{-1}\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_k)(\omega_3-\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_l) \qquad (22)$$
$$+\mathbf{F}^\dagger(\hat{D}_i)(\omega_\sigma - \mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_j)\mathbf{F}^\dagger(\hat{D}_k)(\omega_3-\mathbf{M})^{-1}(\omega_2-\mathbf{M})^{-1}\mathbf{F}(\hat{D}_l)\Big)$$

В выражениях (19)-(21) использован оператор $\overline{\hat{D}}_i = \hat{D}_i - \langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_0\rangle$, через ω_σ обозначена сумма частот приложенных полей, оператор $P_{-\sigma,1,2,\ldots}$ переставляет пары индексов (–σ, *i*), (1, *j*), (2, *k*), …, а величина $\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_i)$ представляет собой *i*-компоненту оператора дипольного момента в промежуточном базисе за вычетом ее среднего значения по основному состоянию

$$\left(\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_i)\right)_{IJ} = \langle\tilde{\Psi}_I|\hat{D}_i|\tilde{\Psi}_J\rangle - \delta_{IJ}\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_0\rangle \qquad (23)$$

Вращательно усредненная вероятность резонансного двухфотонного перехода из основного состояния $|\Psi_0\rangle$ в состояние $|\Psi_f\rangle$ с поглощением двух фотонов с энергией $0.5\,\omega_f$ может быть записана следующим образом

$$\delta_{rTPA} = F\delta_F + G\delta_G + H\delta_H \qquad (24)$$

где коэффициенты *F*, *G* и *H* зависят от поляризации возбуждающего излучения, а величины

$$\delta_F = \sum_{\alpha,\beta} S_{\alpha\alpha}S^*_{\beta\beta}, \quad \delta_G = \sum_{\alpha,\beta} S_{\alpha\beta}S^*_{\alpha\beta}, \quad \delta_H = \sum_{\alpha,\beta} S_{\alpha\beta}S^*_{\beta\alpha} \qquad (25)$$

определены через матричные элементы двухфотонных моментов переходов $S_{\alpha\beta}$

$$S_{\alpha\beta} = \sum_k \left(\frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_\alpha|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{D}_\beta|\Psi_f\rangle}{\Omega_k - 0.5\omega_f} + \frac{\langle\Psi_0|\hat{D}_\beta|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|\hat{D}_\alpha|\Psi_f\rangle}{\Omega_k - 0.5\omega_f}\right) \qquad (26)$$

В формализме ADC/ISR моменты двухфотонных переходов выражаются следующим образом

$$S_{\alpha\beta} = -\left(\mathbf{F}^\dagger(\hat{D}_\alpha)\,(0.5\omega_f - \mathbf{M})^{-1}\,\tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_\beta)\,\mathbf{Y}_f\right) - (\alpha \leftrightarrow \beta) \qquad (27)$$

где $\mathbf{Y}_f$ – собственный вектор матрицы **M**, соответствующий собственному значению ω_f.

Очевидно, что аналогичным образом в формализме ADC/ISR могут быть записаны любые функции отклика, т. е. развиваемый метод расчета не привязан к каким-либо конкретным свойствам. Переход от одного свойства к другому осуществляется простой заменой одноэлектронных операторов перехода (например, на оператор магнитного момента). Кроме того, метод легко допускает обобщение на случай нелинейного отклика более высокого порядка.

Приближенные схемы ADC/ISR для расчета линейных и нелинейных свойств

Уравнения (18), (20), (22) и (27) получены для точных промежуточных состояний. Аппроксимация входящих в них величин **M**, **F**, $\tilde{\mathbf{D}}$ и $\langle\Psi_0|\hat{D}_i|\Psi_0\rangle$ позво-

ляет получать различные приближенные схемы для расчета линейных и нелинейных свойств. Исходя из имеющихся приближений ADC и ISR для энергий и моментов переходов [A1-A4], в работе были определены следующие приближенные схемы для функций отклика (Рис. 1, Табл. 1).

	p-h	*2p-2h*	*p-h*	*2p-2h*	
p-h	$\mathbf{M}_{11}^{(\mu)}$	$\mathbf{M}_{12}^{(\nu)}$	$\tilde{\mathbf{D}}_{11}^{(\gamma)}$	$\tilde{\mathbf{D}}_{12}^{(\delta)}$	$\mathbf{F}_{1}^{(\kappa)}$
2p-2h	*h.c.*	$\mathbf{M}_{22}^{(\lambda)}$	*h.c.*	$\tilde{\mathbf{D}}_{22}^{(\varepsilon)}$	$\mathbf{F}_{2}^{(\tau)}$

Рис. 1 Структура матриц эффективного взаимодействия **M**, оператора дипольного момента в ISR-представления $\tilde{\mathbf{D}}$ и вектора эффективных моментов переходов **F** в разработанных приближениях ADC/ISR (Табл. 1)

Таблица 1

Максимальный порядок теории возмущений, в котором описываются блоки эффективных величин в разработанных приближениях ADC/ISR (Рис. 1)

Приближение	μ	ν	λ	γ	δ	ε	κ	τ
TDA/ISR	1	–	–	0	–	–	0	–
ADC/ISR(1)	1	–	–	1	–	–	1	–
ADC/ISR(2)	2	1	0	2	1	0	2	1
ADC/ISR(2)-E	2	1	1	2	1	0	2	1
ADC/ISR(3/2)	3	2	1	2	1	0	2	1

(1) Схема 1-го порядка [ADC/ISR(1)]: В данной схеме используются приближения ADC(1) и ISR(1), где все матричные величины определены в пространстве однократно (*p-h*) возбужденных конфигураций по отношению к основному хартри-фоковскому состоянию и описываются в 1-м порядке ТВ. Отличие от известного приближения Тамма-Данкова (TDA) или метода однократного конфигурационного взаимодействия (CIS) состоит в том, что в методе TDA(CIS) все моменты переходов описываются лишь в 0-м порядке ТВ.

(2) Схема 2-го порядка [ADC/ISR(2)]: Уравнения схемы определены в пространстве однократно (*p-h*) и двукратно (2*p-2h*) возбужденных конфигураций. Блоки 11, 12 и 22 матриц **M** и $\tilde{\mathbf{D}}$ описываются соответственно с точностью до 2-го, 1-го и 0-го порядка ТВ, а компоненты 1 и 2 вектора **F** описываются соответственно с точностью до 2-го и 1-го порядка ТВ.

(3) Расширенная схема 2-го порядка [ADC/ISR(2)-E]: отличается от предыдущей улучшенным описанием двукратно возбужденных конфигураций за счет учета их взаимодействия друг с другом в 1-м порядке ТВ в блоке 22 матрицы **M**.

(4) Схема 2-го порядка ADC/ISR(3/2): Данный вариант определен на основе схемы ADC(3) для энергий возбуждений [A2] и схем 2-го порядка для $\tilde{\mathbf{D}}$ и **F**; использует описание блоков 11, 12 и 22 матрицы **M** с точностью до 3-го, 2-го и 1-го порядка ТВ.

Таблица 2

Основные характеристики схем ADC/ISR и связанных кластеров (CC): пространство конфигураций; порядок ТВ, в котором описываются энергии основного состояния E_0, энергии возбуждений *p-h*-, 2*p*-2*h*-типа, функции отклика; масштабируемость вычислительных затрат (ВЗ) относительно числа одноэлектронных орбиталей *n*

Метод	Пространство конфигураций	E_0	*p-h*	2*p*-2*h*	Функции отклика	ВЗ
CCS	*p-h*	1	1	–	0	n^4
ADC/ISR(1)	*p-h*	1	1	–	1	n^4
ADC/ISR(2)	*p-h*, 2*p*-2*h*	2	2	0	2	n^5
CC2	*p-h*, 2*p*-2*h*	2	2	0	1	n^5
ADC/ISR(2)-E	*p-h*, 2*p*-2*h*	2	2	1	2	n^6
CCSD	*p-h*, 2*p*-2*h*	3	2	1	2	n^6
ADC/ISR(3/2)	*p-h*, 2*p*-2*h*	3	3	1	2	n^6
CC3	*p-h*, 2*p*-2*h*, 3*p*-3*h*	4	3	2	3	n^7

В схеме ADC/ISR(1) использование эффективных величин, описываемых в 1-м порядке ТВ, при замещении их в уравнения (18), (20), (22) и (27) приводит к последовательному описанию результирующих функций отклика на уровне не ниже 1-го порядка ТВ (Табл. 2). Этим метод ADC/ISR(1) выгодно отличается от приближения CCS [A5], имеющего сопоставимые вычислительные затраты ($\sim n^4$), но описывающего функции отклика лишь в 0-м порядке ТВ.

Схемы 2-го порядка ADC/ISR(2), ADC/ISR(2)-E, ADC/ISR(3/2) последовательно описывают рассчитываемые линейные и нелинейные свойства с точностью не ниже 2-го порядка ТВ (Табл. 2). В строгом теоретическом смысле все они эквивалентны. Различия между этими схемами имеются лишь на уровне учета вкладов более высокого порядка. Наибольшее число таких вкладов учитывается в схеме ADC/ISR(3/2), которая ближе всех стоит к полной схеме 3-го порядка, и, следовательно, на практике может обеспечивать наилучший уровень результатов. Схема ADC/ISR(2)-E характеризуется улучшенным описанием 2*p*-2*h* конфигураций и может быть рекомендована при изучении систем, в которых возрастает роль двукратных возбуждений. Расширенные схемы, однако, имеют на порядок большие вычислительные затраты, чем простая схема ($\sim n^6$ против $\sim n^5$).

Схема CC2 обладает близкими к простой схеме ADC/ISR(2) характеристиками (Табл. 2). При одинаковых вычислительных затратах и точности описания энергетических свойств она, однако, уступает схеме ADC/ISR(2) по уровню описания отклика, последовательно описывая его лишь в 1-м порядке ТВ. Впервые 2-й порядок описания отклика в методах связанных кластеров (CC) достигается в схеме CCSD при вычислительных затратах $\sim n^6$ (т.е. на порядок больших, чем в методах ADC/ISR). Схема CC3 обеспечивает принципиально более высокий уровень результатов как для энергетических свойств, так и для функций отклика, описывая последние в 3-м порядке ТВ. Она, однако, является также и наиболее трудоемкой из всех рассмотренных схем с масштабированием вычислительных затрат $\sim n^7$.

На основании проведенного теоретического анализа (Табл. 2), таким образом, ясно, что сформулированные в работе приближения ADC/ISR для расчета линейных и нелинейных свойств полностью удовлетворяют современным требованиям вычислительной эффективности, а по соотношению вычислительных затрат к уровню описания функций отклика – превосходят наиболее распространенные на сегодня схемы метода связанных кластеров.

Схемы ADC/ISR для функций отклика "наследуют" многие полезные свойства приближенных схем ADC и ISR для энергий возбуждений и моментов переходов [A1-A4]. Они оптимальным образом сочетают в себе элементы пертурбативного и вариационного подходов, последовательно учитывают эффекты электронной корреляции, орбитальной релаксации и поляризации; позволяют свести вычисление функций линейного и нелинейного отклика к простым алгебраическим операциям над эрмитовыми матрицами; обладают такими важными свойствами, как: (*i*) сбалансированность описания начального и конечных состояний; (*ii*) компактность конфигурационного базиса (обеспечивающая меньшую размерность задачи по сравнению с сопоставимыми по точности методами на основе подхода конфигурационного взаимодействия); (*iii*) регулярность пертурбативных выражений (заключающаяся в отсутствии "опасных знаменателей"); (*iv*) сепарабельность, гарантирующая размерную согласованность метода (необходимую при изучении больших многоатомных молекул), (*v*) возможность эффективной реализации (обусловленная простой структурой уравнений, отсутствием "нефизических" базисных конфигураций и неэрмитовых матричных величин, встречающихся в других методах расчета линейных и нелинейных свойств).

Блочный метод Ланцоша для вычисления функций линейного и нелинейного отклика

Размерность эффективных матричных величин схем ADC/ISR, определенных в пространстве однократных, двукратных и т. д. возбуждений, может достигать очень больших значений, так что они не могут храниться в оперативной памяти компьютера и не могут быть диагонализированы точно. Это создает

серьезные трудности при нахождении функций отклика, в особенности, при вычислении входящих в них ω-зависимых обратных матриц. Для вычисления таких (резольвентных) матриц в работе был адаптирован метод, использующий блочный вариант алгоритма Ланцоша [A6].

На вход методу подается r ортонормированных стартовых векторов $\mathbf{Q} \equiv (\boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_r)$, имеющих ненулевое перекрывание с собственными векторами $\mathbf{M}$. Далее выполняется построение пространства Крылова, на каждом шаге которого генерируется r дополнительных базисных векторов. После выполнения m шагов ($m << n$, где n – размерность матрицы $\mathbf{M}$), базис $\mathbf{Q}$ состоит из mr векторов $(\boldsymbol{q}_1, \ldots, \boldsymbol{q}_{mr})$, проектирование матрицы $\mathbf{M}$ на которые приводит к ленточной матрице $\mathbf{T}$ с шириной ленты $2r+1$

$$\mathbf{T} = \mathbf{Q}^{\dagger}\mathbf{M}\,\mathbf{Q} \tag{28}$$

Диагонализация (обычно небольшой) ленточной матрицы $\mathbf{T}$ не составляет труда и дает mr собственных значений $\tilde{\omega}_k$, $k = 1, \ldots, mr$, аппроксимирующих собственные значения матрицы $\mathbf{M}$. Соответствующие приближенные собственные векторы могут быть найдены в соответствии с выражением

$$\tilde{\mathbf{Y}}_k = \mathbf{Q}\mathbf{Z}_k \tag{29}$$

где $\mathbf{Z}_k$ – собственный вектор матрицы $\mathbf{T}$. Используя найденные приближенные собственные пары $(\tilde{\omega}_k, \tilde{\mathbf{Y}}_k)$, можно получить приближенное спектральное представление уравнения (18)

$$\tilde{\alpha}_{ij}(-\omega;\omega) = \sum_{k=1}^{mr}\left(\frac{f_i^{(k)^*} f_j^{(k)}}{\omega - \tilde{\omega}_k} - \frac{f_j^{(k)^*} f_i^{(k)}}{\omega + \tilde{\omega}_k}\right), \quad \text{где} \quad f_i^{(k)} = \mathbf{F}_i^{\dagger}\tilde{\mathbf{Y}}_k \tag{30}$$

Сравнительно небольшого количества итераций m ($m << n$) обычно достаточно, чтобы получить приближенные значения поляризуемости $\tilde{\alpha}_{ij}$, хорошо согласующиеся с точными значениями α_{ij}. Сходимость $\tilde{\alpha}_{ij}$ достигается задолго до сходимости индивидуальных собственных значений, что является фундаментальным свойством описываемой процедуры, делающим ее практически безальтернативной в случае матриц большой размерности.

Чрезвычайно важным для описываемой процедуры является вопрос о выборе стартовых векторов. В работе показано, что при вычислении линейных свойств имеет смысл начинать процесс с трех декартовых компонент вектора $\mathbf{F}$. Тогда для вычисления величин $f_i^{(k)}$ не требуется собственных векторов $\mathbf{Y}$, но достаточно лишь первых трех строк матрицы собственных векторов $\mathbf{Z}$. Действительно, матричные элементы Z_{ik} представляют собой проекции собственных векторов $\mathbf{Y}$ на базисные векторы $\mathbf{Q}$. Поскольку среди векторов $\mathbf{Q}$ первые три вектора – это стартовые векторы $\mathbf{F}$, то проекции Z_{ik} есть не что иное как скалярные произведения векторов $\mathbf{F}(\hat{D}_i)$ и $\mathbf{Y}_k$, то есть, искомые величины $f_i^{(k)}$:

$$Z_{ik} = \langle q_i | Y_k \rangle = \mathbf{F}(\hat{D}_i)^{\dagger} \mathbf{Y}_k = f_i^{(k)}, \quad i = 1, 2, 3 \tag{31}$$

Установлено, что такой же выбор стартовых векторов оптимален при вычислении функции квадратичного отклика. Здесь, однако, уже требуется явное вычисление приближенных собственных векторов $\tilde{\mathbf{Y}}$ для нахождения величин

$$b_i^{(k,l)} = \tilde{\mathbf{Y}}_k^{\dagger} \tilde{\mathbf{B}}(\hat{D}_i) \tilde{\mathbf{Y}}_l \tag{32}$$

требующихся при вычислении приближенного спектрального выражения, соответствующего уравнению (20)

$$\tilde{\beta}_{rst}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) = \sum P_{-\sigma,1,2} \sum_{k,l=1}^{mr} \frac{f_r^{(k)^*} b_s^{(k,l)} f_t^{(l)}}{(\omega_\sigma - \tilde{\omega}_k)(\omega_2 - \tilde{\omega}_l)} \tag{33}$$

В работе было обнаружено, что при вычислении функции кубического отклика (22), набор стартовых векторов должен быть расширен, так как стартовые векторы **F** обеспечивают сходимость лишь к собственным векторам, отвечающим т. н. "светлым" состояниям, т. е. доступным из основного состояния посредством переходов, разрешенных дипольными правилами отбора. Как следует из соответствующего приближенного выражения для второй гиперполяризуемости

$$\begin{aligned} \tilde{\gamma}_{qrst}(-\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2, \omega_3) = -\sum P_{-\sigma,1,2,3} \times \\ \left(\sum_{j,k,l=1}^{mr} \frac{f_q^{(j)^*} b_r^{(j,k)} b_s^{(k,l)} f_t^{(l)}}{(\omega_\sigma - \tilde{\omega}_j)(\omega_2 + \omega_3 - \tilde{\omega}_k)(\omega_3 - \tilde{\omega}_l)} - \right. \\ \left. - \sum_{k,l=1}^{mr} \frac{f_q^{(k)^*} f_r^{(k)} f_s^{(l)^*} f_t^{(l)}}{(\omega_\sigma - \tilde{\omega}_k)(\omega_3 - \tilde{\omega}_l)(\omega_3 - \tilde{\omega}_l)} \right) \end{aligned} \tag{34}$$

суммы по индексам j и l действительно могут пробегать лишь "светлые" состояния, но сумма по индексу k должна включать также и "темные" состояния. В работе установлено, что оптимальным расширением набора стартовых векторов является добавление к трем компонентам вектора **F** девяти векторов, получающихся в результате всех попарных произведений декартовых компонент матрицы $\tilde{\mathbf{D}}$ и векторов **F**. Такой выбор начального приближения всегда гарантирует наличие всех необходимых членов в суммах в правой части уравнения (34) и быструю сходимость γ. Вопрос о сходимости к "темным" состояниям является также актуальным при рассмотрении моментов двухфотонных переходов в соответствии с выражением (27), поскольку именно недоступные в обычном однофотонном эксперименте "темные состояния" чаще всего представляют интерес в экспериментах по двухфотонной абсорбции.

Программная реализация

Программа, реализующая приближения ADC/ISR для расчета поляризуемости, первой и второй гиперполяризуемостей и характеристик двухфотонных

переходов, была написана как расширение программного комплекса, объединяющего различные методы ADC и ISR для поляризационного пропагатора, разработанного А. Б. Трофимовым и И. Ширмером. При написании первой версии модулей, относящихся к расчету линейных и нелинейных свойств, основное внимание уделялось правильной безошибочной реализации. В связи с этим использовалась стратегия, согласно которой всегда выбирался наиболее простой для реализации алгоритм, а не наиболее выгодный в плане численной эффективности (переход к более эффективным алгоритмам и оптимизация программы могут быть осуществлены в дальнейшем). При разработке широко использовались уже имеющиеся программные модули, например, рассчитывающие в различных приближениях величины **M**, **F**, $\tilde{\mathbf{D}}$ и $\langle \Psi_0 | \hat{D}_i | \Psi_0 \rangle$ и сохраняющие их в дисковой памяти компьютера. Подготовка перечисленных величин в выбранном приближении по сути завершает первый этап вычислений. Далее к матрице **M** применяется реализованный в работе блочный алгоритм Ланцоша, на выходе из которого получается информация о "псевдоспектре" ($\tilde{\omega}_k, \tilde{\mathbf{Y}}_k$). Приближенные собственные векторы затем подаются в специально разработанную процедуру для вычисления величин $f_i^{(k)}$ и $b_i^{(k,l)}$ в соответствии с уравнениями (31) и (32). Заметим, что важной особенностью уравнения (32), также как и алгоритма Ланцоша, является отсутствие необходимости явного вычисления и хранения матриц (**M** или $\tilde{\mathbf{D}}$): ключевым шагом в обоих случаях является умножение матрицы на вектор, результат которого может быть рассчитан по соответствующим выражениям при каждом умножении. Переход в дальнейшем к такому "прямому" алгоритму без хранения (больших) массивов **M** или $\tilde{\mathbf{D}}$ должен обеспечить значительное повышение эффективности метода за счет резкого уменьшения числа операций ввода-вывода (I/O). На окончательном этапе проводится расчет нужной функции отклика по уравнениям (30), (33), (34) или характеристик двухфотонного поглощения. Расчет каждого из свойств реализован в виде отдельного модуля, имеющего ряд опций, позволяющих, в частности, задавать нужные комбинации и значения частот "входящего" и результирующего полей. Программа написана на языке Фортран-77; весь комплекс насчитывает несколько десятков тысяч строк кода, модификации, связанные с темой работы – несколько тысяч строк кода. Программный комплекс имеет интерфейс к пакету программ неэмпирических расчетов молекул и атомов GAMESS, который используется для проведения стандартного хартри-фоковсокого расчета с использованием гауссовых базисных наборов. На вход методам ADC/ISR подаются одноэлектронные функции ("молекулярные орбитали") и их энергии, а также матричные элементы операторов межэлектронного взаимодействия и дипольного момента в базисе рассчитанных орбиталей.

<u>Четвертая глава</u> посвящена апробированию разработанного метода и анализу полученных результатов: сравнению их с данными других неэмпирических подходов и эксперимента.

Поляризуемость $\alpha_{ij}(-\omega;\omega)$

Наиболее строгим способом оценки точности неэмпирических расчетных схем является сравнение их результатов с данными метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI), которые соответствуют точному решению электронного уравнения Шредингера для используемого базиса. В Табл. 3 приводятся данные FCI-расчетов для поляризуемости атома Ne [A7] (рассмотрение атомной поляризуемости в качестве первого примера позволяет также исключить эффекты, связанные с ядерной динамикой в молекулах). С данными FCI (базисный набор d-aug-cc-pVDZ) сопоставляются значения $\alpha(-\omega;\omega)$, полученные в работе при использовании схем ADC(1) и ADC(2), а также результаты различных схем в методе связанных кластеров и метода SOPPA (приближение 2-го порядка для поляризационного пропагатора, разработанное Оддершедэ) [A8].

Таблица 3

Поляризуемость $\alpha(-\omega;\omega)$ (а.е.) атома Ne как функция частоты поля ω (а.е.), рассчитанная методами ADC(1) и ADC(2), в сравнении с данными метода FCI и других неэмпирических методов

Метод ω:	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
FCI [а]	2.67	2.70	2.79	2.97	3.31	4.09
Отклонение						
ADC(1)	–0.29	–0.30	–0.32	–0.38	–0.51	–0.88
ADC(2)	0.16	0.16	0.18	0.22	0.32	0.85
CCS [а]	–0.23	–0.24	–0.27	–0.32	–0.44	–0.82
CC2 [а]	0.15	0.15	0.17	0.20	0.28	0.66
CCSD [а]	0.03	0.04	0.04	0.05	0.07	0.14
CC3 [а]	0.0	0.0	0.0	0.01	0.01	0.01
SOPPA [б]	0.15	0.15	0.17	0.21	0.31	0.92

[а] Данные [A7]; [б] Данные S.P.A. Sauer, 2006.

Результаты расчета пляризуемости существенно улучшаются при переходе от схемы ADC(1) к схеме ADC(2). При этом результаты схем ADC(1) и ADC(2) наиболее близки к результатам схем CCS и CC2, соответственно. Сопоставимый с методом ADC(2) уровень результатов обеспечивает родственный ему метод SOPPA (напомним, что поляризуемость – единственное свойство, которое может быть рассчитано в рамках стандартного пропагаторного подхода без привлечения формализма ISR). Хотя схема CCSD по формальным признакам сопоставима со схемой ADC(2), она обеспечивает заметно более точные результаты, что отмечалось уже для случая энергетических свойств [A2]. Существенно более точной, чем все остальные, является схема CC3, результаты которой практически не

меняются по мере приближения к точке полюса, соответствующего энергии низшего дипольно-разрешенного перехода Ne (FCI: $\omega = 0.61$ а.е.). Рассчитанные $\alpha(0)$ достаточно близки к экспериментальному значению 2.67 а.е.

Таблица 4

Усредненная поляризуемость <α> и анизотропия поляризуемости Δα (а.е.) фурана, пиррола и тиофена, рассчитанные различными методами ADC и связанных кластеров, в сравнении с экспериментальными данными

Молекула	*ij*	ADC(1)	ADC(2)	CC2	CCSD	Эксп.[a]
Фуран	<α>	45.6	50.9	50.5	48.4	49.1
	Δα	18.5	23.1	22.1	20.3	21.9
Пиррол	<α>	51.3	57.0	56.7	54.6	55.8
	Δα	20.8	25.3	24.4	22.8	
Тиофен	<α>	58.8	67.8	66.4	64.0	64.9
	Δα	26.3	33.6	31.8	29.7	31.9

[a] Данные [A9].

В качестве примера задач, встречающихся в приложениях, в работе с использованием базисных наборов cc-pVDZ были рассчитаны статические поляризуемости фурана (C_4H_4O), пиррола (C_4H_5N) и тиофена (C_4H_4S) – пятичленных гетероциклических молекул, на основе которых создаются электропроводящие и электрооптически активные полимерные материалы (Табл. 4). Рассчитанные по методу ADC(2) значения усредненной поляризуемости и анизотропии поляризуемости хорошо согласуются с экспериментальными данными. Близкие значения получены в рамках метода CC2. Схема CCSD обеспечивает несколько лучшее согласие с экспериментом, хотя вновь необходимо отметить, что это достигается за счет больших по сравнению с методом ADC(2) вычислительных затрат.

Таблица 5

Сходимость итераций блочного алгоритма Ланцоша для энергий вертикальных возбуждений Ω (а.е.) в низшие состояния $^1\Pi$ и $^1\Sigma^+$ и компонент статической поляризуемости α (а.е.) молекулы CO в схеме ADC(2)

Количество итераций	$\Omega\ (^1\Pi)$ [a]	$\Omega\ (^1\Sigma^+)$ [б]	$\alpha_{xx}=\alpha_{yy}$	α_{zz}
30	0.365354	0.477467	11.87908	17.31481
50	0.323858	0.443533	11.88485	17.31763
100	0.320735	0.416355	11.88488	17.31764
300	0.320734	0.406282	11.88488	17.31764
500	0.320734	0.406282	11.88488	17.31764

[a] Размерность матрицы 125488; [б] Размерность матрицы 138782.

Эффективность разработанной процедуры вычисления свойств линейного и нелинейного отклика на базе блочного алгоритма Ланцоша хорошо иллюстрируют данные, полученные при расчете компонент α_{xx} (α_{yy}) и α_{zz} поляризуемости молекулы CO по методу ADC(2) с базисным набором d-aug-cc-pVTZ (Табл. 5): сходимость компонент поляризуемости наступает значительно быстрее, чем сходимость отдельных собственных значений (энергий возбуждений). Достаточная для большинства приложений точность вычисления α достигается уже при 50 итерациях.

Первая гиперполяризуемость $\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2)$

Полученные в работе данные, иллюстрируемые в Табл. 6 результатами для молекул NH_3 и H_2CO (экспериментальная геометрия, базисный набор cc-pVDZ), свидетельствуют о наличии систематического улучшения точности расчета второй гиперполяризуемости в ряду схем ADC/ISR(1), ADC/ ISR(2), ADC/ISR(3/2).

Таблица 6

Первая гиперполяризуемость $\beta_{ijk}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2)$ (а.е.) NH_3 и H_2CO: статический случай $\beta(0)$ и случай генерации второй гармоники β(SHG) при длине волны $\lambda = 694.3$ нм по данным схем ADC/ISR и связанных кластеров

Свойство	*ijk*	ADC / ISR(1)	ADC / ISR(2)	ADC / ISR(3/2)	CC2 [a]	CC3 [a]
NH_3						
$\beta(0)$	*xxx*	14.12	13.92	13.53	13.33	12.67
	xyy	18.82	19.72	18.94	19.02	18.02
	yyy	22.21	22.40	21.70	21.86	20.76
β(SHG)	*xxx*	18.51	20.01	19.39	19.24	18.26
	xyy	22.44	25.01	23.94	24.18	22.93
	yyx	21.58	23.11	22.22	22.32	21.16
	yyy	24.59	25.09	24.35	24.50	23.30
H_2CO						
$\beta(0)$	*xxz*	8.59	5.36	5.20	4.25	4.32
	yyz	55.59	78.56	65.07	81.53	63.35
	zzz	72.71	62.77	41.40	53.90	38.55
β(SHG)	*xxz*	9.12	5.78	5.60	4.52	4.62
	yyz	64.14	100.13	78.85	103.49	77.66
	zxx	9.71	6.05	6.04	4.76	4.93
	zyy	62.17	94.28	74.80	97.57	74.02
	zzz	80.90	73.34	45.47	62.67	43.34

[a] Данные J. Gauss, 2009.

Полученные в приближении ADC/ISR(3/2) результаты для статической гиперполяризуемости $\beta_{ijk}(0;0,0)$ и эффекта генерации второй гармоники (SHG) $\beta_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega)$ при длине волны $\lambda = 694.3$ нм находятся в хорошем согласии с результатами метода CC3, точность которого сопоставима с точностью метода

полного конфигурационного взаимодействия (FCI). Результаты схем ADC/ISR(2) и CC2 близки между собой. Данные методы имеют также сопоставимые вычислительные затраты, но следует напомнить, что в отличие от ADC/ ISR(2) схема CC2 не обеспечивает последовательного описания гиперполяризуемости во 2-м порядке ТВ.

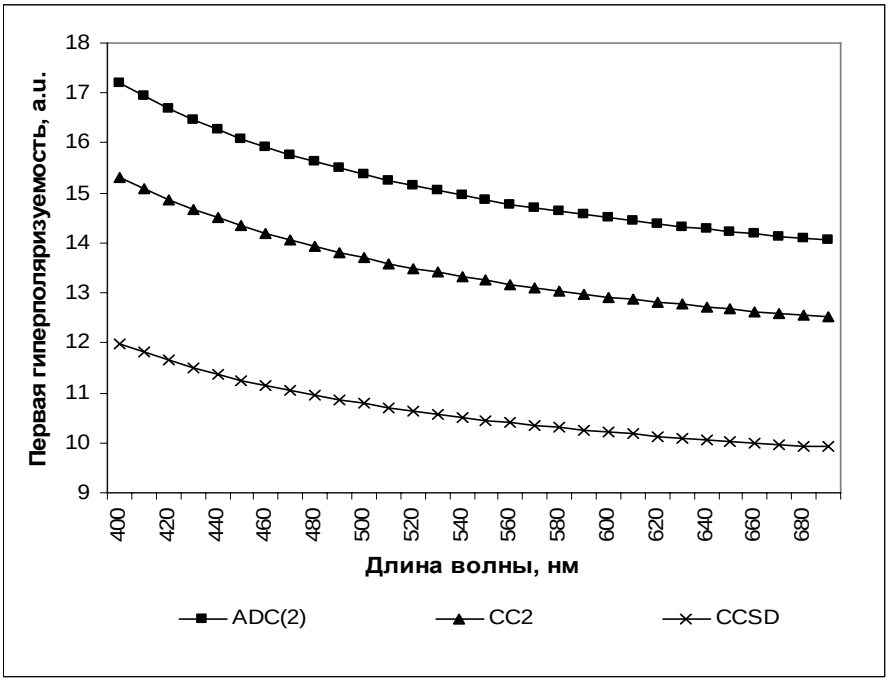

Рис. 2 Дисперсионное поведение первой гиперполяризуемости HF $\beta_{zzz}(-2\omega;\omega;\omega)$ (эффект SHG) по данным схем ADC/ISR(2), CC2 и CCSD

На Рис. 2 приведена частотная зависимость эффекта SHG для молекулы HF, рассчитанная в работе по схемам ADC/ISR(2), CC2 и CCSD (экспериментальная геометрия, базисный набор d-aug-cc-pVDZ). Наблюдается хорошее согласие предсказываемых разными методами тенденций поведения первой гиперполяризуемости. Все три зависимости свидетельствуют о монотонном убывании $\beta_{zzz}(-2\omega;\omega;\omega)$ при изменении частоты падающего излучения от фиолетового до красного, что хорошо согласуется с известной обратной квадратичной зависимостью эффективности эффекта SHG (отношение интенсивности излучения SHG к интенсивности падающего излучения) от длины волны падающего излучения.

В случае функций нелинейного отклика разработанная процедура на базе алгоритма Ланцоша, как и в случае поляризуемости, обеспечивает эффективное вычисление нелинейных свойств. Как следует из представленного на Рис. 3 графика сходимости *zzz*-компоненты статической гиперполяризуемости β молекулы HF, полученного в приближении ADC/ISR(2) (экспериментальная геометрия, базисный набор aug-cc-pVTZ), сходимость наступает уже при 60-70 итерациях, что можно считать очень хорошим результатом при общей размерности матрицы **M**, составляющей в данном случае 70875.

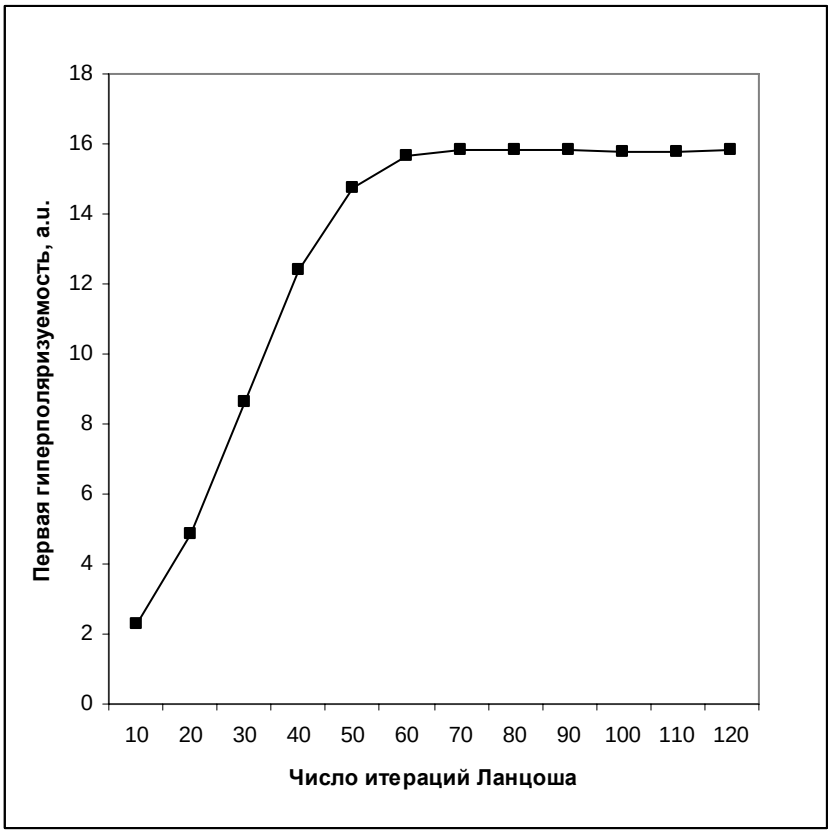

Рис. 3 Сходимость процедуры Ланцоша на примере расчета статической первой гиперполяризуемости HF $\beta_{zzz}(0;0;0)$ в схеме ADC/ISR(2)

Вторая гиперполяризуемость $\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$

Результаты расчета вторых гиперполяризуемостей в заметно большей степени зависят от используемого метода и демонстрируют значительно большие вариации при переходе от одного уровня приближения к другому, даже в рамках одного и того же подхода (Табл. 7 и 8).

Особенно большие изменения отмечаются при переходе от схемы ADC/ISR (1) к схеме ADC/ISR(2), где значения γ меняются в несколько раз. При отсутствии данных методов FCI и CC3 объективное обсуждение точности результатов разных схем не представляется возможным. На основании полученных в работе данных однако можно сделать вывод о том, что результаты схем ADC/ISR(2) и ADC/ISR(3/2) во всех случаях хорошо согласуются друг с другом и предсказывают близкие по порядку величины значения γ. Кроме того, особенно в статическом случае, результаты метода ADC/ISR(3/2) оказываются достаточно близкими к результатам уже хорошо зарекомендовавшей себя в практических расчетах схемы CCSD. Согласие несколько хуже в случае динамических эффектов, что видно из представленных в Табл. 8 данных для эффекта $\gamma(2\omega;\omega;\omega;0)$ генерации второй гармоники в постоянном поле (ESHG) в молекуле HF. Общие тенденции здесь однако такие же, как и в статическом случае. В об-

суждаемой ситуации можно констатировать, что все схемы ADC/ISR 2-го порядка для второй гиперполяризуемости демонстрируют примерно сопоставимую точность, которая в целом соответствует точности схем CC2 и CCSD и свидетельствует о работоспособности разработанных схем ADC/ISR.

Таблица 7

Вторая гиперполяризуемость $\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ (a.e.) HF, H_2O, NH_3, H_2CO: статический случай $\gamma(0)$ по данным схем ADC/ISR и связанных кластеров [a]

Молекула	*ijkl*	ADC / ISR(1)	ADC / ISR(2)	ADC / ISR(3/2)	CC2	CCSD
HF	*zzzz*	149.8	153.8	135.6	145.5	128.8
	xxxx	0.3	1.4	1.7	1.9	1.8
	zzxx	4.7	10.1	9.5	11.3	10.6
H_2O	*zzzz*	92.0	146.7	160.0	180.2	169.9
	xxxx	1.6	5.7	7.5	8.6	8.2
	zzxx	5.2	16.1	17.6	21.0	20.2
NH_3	*zzzz*	77.9	256.4	354.2	395.7	375.2
	xxxx	4.9	91.5	132.9	140.3	145.3
	zzxx	85.5	134.9	143.9	144.6	142.2
H_2CO	*zzzz*	595.7	129.0	81.9	19.3	100.3
	xxxx	48.7	26.3	17.2	15.0	14.9
	zzxx	40.7	15.6	12.5	21.0	17.1

[a] Экспериментальная геометрия, базисный набор 6-31G.

Таблица 8

Вторая гиперполяризуемость $\gamma_{ijkl}(-\omega_\sigma;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ (a.e.) HF: статический случай $\gamma(0)$ и случай генерации второй гармоники в постоянном поле $\gamma(\mathrm{ESHG})_1$ и $\gamma(\mathrm{ESHG})_2$ при длинах волн $\lambda = 488.0$ и 694.3 нм, соответственно, по данным схем ADC/ISR и связанных кластеров [a]

Свойство	*ijkl*	ADC / ISR(1)	ADC / ISR(2)	ADC ISR(3/2)	CC2	CCSD
$\gamma(0)$	*zzzz*	195.7	307.1	264.5	375.1	307.0
	xxxx	105.5	250.5	195.3	297.3	233.4
$\gamma(\mathrm{ESHG})_1$	*zzzz*	264.0	425.8	351.2	472.0	381.1
	xxxx	145.3	379.9	270.8	435.0	328.4
$\gamma(\mathrm{ESHG})_2$	*zzzz*	220.1	349.6	294.9	418.9	340.7
	xxxx	123.2	304.2	227.8	354.9	273.9

[a] Экспериментальная геометрия, базисный набор aug-cc-pVDZ.

Вероятности резонансных двухфотонных переходов

Разработанные методы ADC/ISR обеспечивают возможность точного описания вероятностей и энергий вертикальных резонансных двухфотонных переходов (Табл. 9). Как следует из представленных для молекул H_2O и H_2CO данных (экспериментальная геометрия, базисный набор aug-cc-pVDZ), на уровне схемы ADC/ISR(3/2) имеется очень хорошее согласие с данными схемы CC3, которая, как отмечалась выше, может использоваться в качестве метода сравнения в случае отсутствия данных метода FCI.

В ряду схем ADC/ISR(1), ADC/ISR(2), ADC/ISR(2)-E, ADC/ISR(3/2) наблюдается хорошо выраженная тенденция к улучшению результатов. Проводя сопоставление схем ADC/ISR и приближений в методе связанных кластеров, следует отметить сходство результатов, полученных в приближениях ADC/ISR(1) и CCS, а также в приближениях ADC/ISR(2) и CC2.

Таблица 9

Энергии Ω (эВ) и δ вероятности (а.е.) вертикальных резонансных двухфотонных переходов из основного в возбужденные состояния в молекулах H_2O и H_2CO, рассчитанные по схемам ADC/ISR и связанных кластеров

Состояние		ADC / ISR(1)	ADC / ISR(2)	ADC / ISR(2)-E	ADC / ISR(3/2)	CCS [a]	CC2 [a]	CC3 [a]
H_2O								
$^1B_1$	Ω	8.64	6.94	6.68	7.60	8.65	7.07	7.50
	δ	3.9	7.2	7.0	4.8	2.7	7.5	4.7
$^1A_2$	Ω	10.32	8.57	8.43	9.41	10.33	8.69	9.26
	δ	23.9	56.6	62.9	42.2	21.5	61.7	45.6
$^2B_1$	Ω	11.13	9.11	9.04	10.11	11.14	9.24	9.91
	δ	23.5	51.5	61.6	43.5	22.8	55.3	45.6
$^2A_1$	Ω	11.45	9.39	9.23	10.39	11.46	9.52	10.12
	δ	129.9	111.9	252.0	214.8	116.4	127.6	213.3
H_2CO								
$^1A_2$	Ω	4.54	3.90	3.11	3.63	4.54	4.08	3.99
	δ	0.0	0.3	0.3	0.1	0.0	0.4	0.2

[a] Данные [A10].

Литература, цитируемая в автореферате

A1. J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1982.– Vol. 26.– P. 2395.

A2. A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, J. Chem. Phys.– 1999.– Vol. 111.– P. 9982;
A. B. Trofimov, G. Stelter, J. Schirmer, J. Chem. Phys.– 2002.– Vol. 117.– P. 6402.

A3. J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1991.– Vol. 43.– P. 4647;
F. Mertins, J. Schirmer, Phys. Rev. A.– 1996.– Vol. 53.– P. 2140.

A4. J. Schirmer, A. B. Trofimov, J. Chem. Phys.– 2004.– Vol. 120.– P. 11449.

A5. O. Christiansen, S. Coriani, J. Gauss, C. Hättig, P. Jørgensen, F. Pawłowski, A. Rizzo, Challenges and advances in computational chemistry and physics. Vol. 1. Non-linear optical properties of matter. From molecules to condensed phases / Eds. M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski.– Dordrecht, Springer, 2006.– P. 51.

A6. H.-D. Meyer, S. Pal, J. Chem. Phys.– 1989.– Vol. 91.– P. 6195.

A7. H. Larsen, J. Olsen, C. Hättig, P. Jørgensen, O. Cristiansen, J. Gauss, J. Chem. Phys.– 1999.– Vol. 111.– P. 1917.

A8. J. Oddershede, P. Jørgensen, D. L. Yeager, Comp. Phys. Rep.– 1985. – Vol. 2.– P. 35;
K. L. Bak, H. Koch, J. O. Oddershede, O. Christiansen, S. P. A. Sauer, J. Chem. Phys.– 2000.– Vol. 112.– P. 4173.

A9. S. Millefiori, A. Alparone, J. Mol. Struct. (Theochem).– 1998.– Vol. 431.– P. 59;
A. Alparone, H. Reis, M. G. Papadopoulos, J. Phys. Chem. A.– 2006.– Vol. 110.– P. 5909.

A10. M. J. Paterson, O. Cristiansen, F. Pawlowski, P. Jørgensen, C. Hättig, T. Helgaker, P. Salek, J. Chem. Phys.– 2006.– Vol. 124.– P. 054322.

Выводы

1. Разработан новый общий метод (ADC/ISR) расчета линейных и нелинейных свойств молекулярных систем, основанный на подходе алгебраического диаграммного построения (ADC) для поляризационного пропагатора и представлении промежуточных состояний (ISR).
2. Сформулированы приближенные расчетные схемы ADC/ISR(1) и ADC/ISR(2), последовательно описывающие рассчитываемые свойства в 1-м и 2-м порядке теории возмущений. Предложены два расширенных варианта схемы 2-го порядка – метод ADC/ISR(2)-E, описывающий взаимодействие двукратно возбужденных конфигураций в 1-м порядке ТВ, и метод ADC/ISR(3/2), описывающий энергии возбуждений в 3-м порядке теории возмущений.
3. Показано, что возникающие в формализме ADC/ISR выражения для функций линейного и нелинейного отклика могут быть эффективно рассчитаны при помощи специально разработанной процедуры вычисления резольвентных матриц на основе блочного алгоритма Ланцоша.
4. Разработан алгоритм и выполнена программная реализация полученных схем ADC/ISR для случая динамических и статических дипольных электрических свойств: поляризуемости α, первой (β) и второй (γ) гиперполяризуемости и вероятностей резонансных двухфотонных переходов δ.
5. Приближенные схемы ADC/ISR опробованы в расчетах ряда прототипных молекул: H_2O, HF, CO, H_2CO, HCN, NH_3. Полученные результаты для эффектов генерации второй гармоники (SHG), оптического выпрямления (OR), индуцированной постоянным электрическим полем генерации второй гармоники (ESHG), резонансного двухфотонного поглощения (rTPA), а также статической поляризуемости и гиперполяризуемостей хорошо согласуются с данными других точных неэмпирических подходов и эксперимента. Результаты схемы ADC/ISR(3/2) лишь незначительно уступают результатам схемы CC3 в формализме связанных кластеров, точность которой сопоставима с точностью метода полного конфигурационного взаимодействия (FCI).
6. Для схем ADC/ISR 2-го порядка показана быстрая сходимость результатов по отношению к одноэлектронному базису и числу итераций процедуры Ланцоша. Вместе со сравнительно низким масштабированием вычислительных затрат это делает схемы 2-го порядка перспективными для теоретического изучения широкого круга линейных и нелинейных свойств больших молекулярных систем.

Публикации по теме диссертации

1. A. B. Trofimov, I. L. Krivdina, J. Weller, J. Schirmer, Algebraic-diagrammatic construction propagator approach to molecular response properties // Chem. Phys.– 2006.– Vol. 329.– P. 1-10.
2. I. L. Krivdina, A. B. Trofimov, J. Schirmer, A new polarization propagator approach to molecular polarizability // Тез. докл. The 10-th V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry.– Kazan, 2006. – С. 5.
3. I. L. Krivdina, A. B. Trofimov, V. K. Voronov, J. Schirmer, Calculation of frequency-dependent polarizabilities using the second-order algebraic diagrammatic construction (ADC(2)) polarization propagator approach // Тез. докл. The 11-th V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry.– Anapa, 2007. – С. 13.
4. И. Л. Русакова, А. Б. Трофимов, В. К. Воронов, Расчет поляризуемости фурана, пиррола и тиофена методом функций Грина // Тез. докл. X Молодежной конференции по органической химии. – Уфа, 2007. – С. 254.
5. И. Л. Русакова, А. Б. Трофимов, В. К. Воронов, Новый метод расчета гиперполяризуемости на основе подхода поляризационного пропагатора // Тез. докл. XXI симпозиума "Современная химическая физика".– Туапсе, 2009. – С. 98.
6. I. L. Rusakova, A. B. Trofimov, A new propagator approach to molecular response properties: hyperpolarizabilities and two-photon absorption // Тез. докл. The 12-th V. A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry.– Kazan, 2009. – С. 6.