

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Teoretycznej

Krzysztof WOLIŃSKI

**Rachunek zaburzeń Hartree-Focka w skończone wymiarowych bazach funkcyjnych.
Część II. Konstrukcja i zastosowanie zmiennych baz funkcyjnych do obliczeń
polaryzowalności dipolowych i kwadrupolowych***

Счёт возмущений Хартрее-Фоска для конечно вымерных базисов функции.
Часть II. Построение и приложение переменных базисов функции для вычисления
дипольной и квадрупольной поляризуемости

The Hartree-Fock Perturbation Theory for Finite Dimensional Basis Sets.
Part II. Construction and Application of the Variable Basis Sets in Calculations
of Dipole and Quadrupole Polarizabilities

1. WSTĘP

Oddziaływania między dwoma układami wieloelektronowymi (atom, jon, molekula) można rozpatrywać jako wynik oddziaływania rozkładu gęstości elektronowej jednego z nich z polem elektrycznym wytworzonym przez drugi [1]. Rozkład gęstości elektronowej reprezentowany być może przez trwałe, indukowane i fluktuacyjne momenty multipolowe [2]. Podobnie pole elektryczne pochodzić może od trwałych, indukowanych i fluktuacyjnych multipoli [1-3]. Przy założeniu dużej odległości R między układami mamy stąd trzy typy oddziaływań: elektrostatyczne, wynikające z oddziaływania trwałych momentów multipolowych obu układów, indukcyjne, będące wynikiem oddziaływania trwałych momentów jednego układu z momentami indukowanymi w drugim układzie, oraz dyspersyjne, pochodzące z oddziaływania momentów fluktuacyjnych obu układów [1-3].

Wielkość trwałych momentów multipolowych determinowana jest wyłącznie przez strukturę rozkładu gęstości elektronowej danego układu. O wielkości momentów indukowanych i fluktuacyjnych decyduje ponadto charakter i natężenie zewnętrznego pola elektrycznego. W słabym polu elektrycznym wielkość indukowanego momentu multipolowego jest wprost proporcjonalna do natężenia tego pola, a współczynnik proporcjonal-

* Praca była częściowo finansowana przez Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN w ramach tematu nr MR-I.9.4.3/2.

ności, wynikający ze struktury rozkładu ładunku elektrycznego danego układu, nosi nazwę polaryzowalności multipolowej [1, 2, 4, 5]. Za pomocą tych wielkości oraz trwałych momentów multipolowych można wyrazić dokładnie energię indukcyjnego oddziaływania między układami [1–3]. Charakter energii dyspersyjnej jest bardziej złożony [1, 2, 6]. Tym niemniej w przybliżeniu Unsölda [7] można ją wyrazić poprzez polaryzowalności multipolowe oddziałujących układów. Tak więc pełna energia oddziaływania, będąca sumą energii elektrostatycznej, indukcyjnej i dyspersyjnej, może być wyrażona poprzez trwałe multipole i polaryzowalności multipolowe izolowanych układów.

Trwałe momenty multipolowe oraz polaryzowalności multipolowe są charakterystyczną własnością danego, izolowanego układu wieloelektronowego. Reprezentują one odpowiednio rozkład gęstości elektronowej układu i jego podatność na deformację pod wpływem zewnętrznego pola.

Polaryzowalności multipolowe determinują wielkość indukcyjnej i dyspersyjnej energii oddziaływań, które można przedstawić jako nieskończone sumy postaci [6, 12]:

$$E_{ind} = \sum_{n=4} \frac{A_n}{R^n} \quad E_{dysp} = \sum_{n=6} \frac{C_n}{R^n}$$

Współczynniki A_n zawierają iloczyny trwałych momentów i polaryzowalności oddziałujących układów, a współczynniki C_n można w przybliżeniu przedstawić jako iloczyny ich polaryzowalności multipolowych. Z uwagi na założoną dużą wartość R istotny wkład do energii indukcyjnej i dyspersyjnej mają pierwsze człony obu szeregów, determinowane przez najniższe polaryzowalności multipolowe, to jest dipolową i kwadrupolową. Polaryzowalności te występują w energii indukcyjnej, począwszy od członów odpowiednio rzędu R^{-4} i R^{-6} , a w energii dyspersyjnej R^{-6} i R^{-8} [6, 12].

Doświadczalne metody wyznaczania polaryzowalności dipolowych oparte są na badaniach refrakcji optycznej lub polaryzacji elektrycznej [3] zjawiska Kerra [8, 9], oraz pomiarze anizotropowego rozpraszania światła [10, 11]. Z uwagi na subtelność efektów będących podstawą pomiaru uzyskiwane wyniki są nie zawsze zadowalającej jakości [1, 2, 12]. Zdecydowanie mniejsze są obecnie możliwości doświadczalnego wyznaczenia polaryzowalności kwadrupolowych [12]. W tej sytuacji dużego znaczenia nabierają teoretyczne metody obliczania tych wielkości, oparte w większości na zastosowaniu rachunku zaburzeń w przybliżeniu Hartree-Focka [13–15]. Praktyczne wykorzystanie metody CHF wymaga jednak zastąpienia dokładnych rozwiązań Hartree-Focka przez przybliżone rozwiązania SCF uzyskane w skończonej wymiarowej bazie funkcyjnej [15]. Pojawia się wówczas problem zbieżności otrzymanywnych wyników do wartości dokładnych metody CHF [15, 16]. W tradycyjnych obliczeniach metodą CHF w ustalonych bazach funkcyjnych zbieżność ta jest bardzo wolna, co pociąga za sobą konieczność stosowania baz o dużych wymiarach [17]. To z kolei powoduje wzrost trudności numerycznych [15], które mogą ulec istotnej redukcji, jeżeli w obliczeniach zastosowane zostaną bazy funkcji nie ustalonych, lecz bezpośrednio zależnych od zaburzenia [18–24]. Możliwość poprawy zbieżności w metodzie CHF przez zastosowanie takich zmiennych baz funkcyjnych była

omawiana w części I*. W części II omówiony zostanie sposób konstrukcji zmiennych baz funkcyjnych odpowiednich dla obliczeń polaryzowalności dipolowych i kwadrupolowych.

2. POLARYZOWALNOŚCI MULTIPOLOWE

Polaryzowalności multipolowe są wielkościami tensorowymi rzędu $2l$ [1, 2]. Dla kolejnych wartości $l = 1, 2, \dots$ otrzymamy stąd tensory: drugiego rzędu polaryzowalności dipolowej α_1 , czwartego rzędu polaryzowalności kwadrupolowej α_2 itd. Omawiane tutaj wielkości wygodnie jest zdefiniować, wprowadzając zewnętrzne pole elektryczne o stałym $(l - 1)$ gradiencie natężenia (tensor l -tego rzędu). Energia danego układu w tym zewnętrznym polu elektrycznym może być zapisana jako**

$$E(V_l) = E^{(0)} - \boldsymbol{\mu}_l \cdot \mathbf{V}_l - \frac{1}{2} \mathbf{V}_l \cdot \boldsymbol{\alpha}_l \cdot \mathbf{V}_l - \dots$$

gdzie $E^{(0)}$ oznacza energię układu izolowanego, a $\boldsymbol{\mu}_l$ jest jego momentem multipolowym l -tego rzędu. Wszystkie występujące w tym równaniu tensory ($\boldsymbol{\mu}_l, \boldsymbol{\alpha}_l, \mathbf{V}_l$) można wyrazić bądź we współrzędnych kartezjańskich, bądź we współrzędnych sferycznych [1, 25]. W tej pracy zastosowano układ współrzędnych sferycznych.

Powyższe równanie pozwala zdefiniować składowe momentów i polaryzowalności multipolowych odpowiednio poprzez pierwsze i drugie pochodne energii $E(V_l)$ względem składowych gradientu pola \mathbf{V}_l

$$\mu_{l;m} = - \left[\frac{\partial E(V_l)}{\partial V_{l;m}} \right]_{V_l=0}, \quad \alpha_{l;mn} = - \left[\frac{\partial^2 E(V_l)}{\partial V_{l;m} \partial V_{l;n}} \right]_{V_l=0}$$

gdzie $m, n = -l, \dots, +l$. Tak zdefiniowane wielkości μ_l i α_l są identyczne z momentami i polaryzowalnościami multipolowymi wprowadzonymi przez Muldera [25].

Ostatnie równania ukazują związek omawianych wielkości z rachunkiem zaburzeń. Mamy mianowicie:

$$\mu_{l;m} = -E_{l;m}^{(1)}, \quad \alpha_{l;mn} = -2E_{l;mn}^{(2)}$$

Wielkości $E_{l;m}^{(1)}$ oraz $E_{l;mn}^{(2)}$ są odpowiednio energiami pierwszego i drugiego rzędu w rachunku zaburzeń:

* K. Woliński: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA, 34 (1979).

** We wzorze występuje mnożenie tensorów odpowiedniego rzędu.

$$E_{l;m}^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}_{l;m} | \psi^{(0)} \rangle$$

$$E_{l;mn}^{(2)} = \frac{1}{2} [\langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}_{l;m} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(0)} | \hat{\mu}_{l;n} | \psi_m^{(1)} \rangle]_s$$

Funkcja $\psi^{(0)}$ opisuje stan układu niezaburzonego, a funkcje $\psi_m^{(1)}$ i $\psi_n^{(1)}$ są funkcjami pierwszego rzędu względem zaburzenia odpowiednio $-V_{l;m}\hat{\mu}_{l;m}$ oraz $-V_{l;n}\hat{\mu}_{l;n}$. Operator $\hat{\mu}_{l;m}$ jest operatorem m -tej składowej momentu multipolowego układu. Jak widać, obliczenie pozadiagonalnych składowych polaryzowalności multipolowych ($n \neq m$) wymaga stosowania rachunku podwójnych zaburzeń [22, 26].

Dla układów o symetrii sferycznej, z uwagi na izotropię $\alpha_{l;mn} = \delta_{mn}\alpha_l$, polaryzowalność multipolowa jest określona przez jedną składową (np. $\alpha_{l;00}$) równą jednocześnie średniej polaryzowalności multipolowej α_l

$$\alpha_l = \alpha_{l;00} = \frac{1}{2l+1} \sum_{m=-l}^{m=+l} \alpha_{l;mn}$$

Wielkość tę można wyrazić poprzez energię drugiego rzędu $E_{l;00}^{(2)} = E_l^{(2)}$

$$\alpha_l = -2E_l^{(2)}$$

w rachunku zaburzeń z pojedynczą perturbacją reprezentowaną przez

$$H^{(1)} = -V_{l;0} \hat{\mu}_{l;0}$$

Operator składowej momentu multipolowego $\hat{\mu}_{l;0}$ jest sumą operatorów jednoelektronowych postaci:

$$Q_{l;0} = -r^l P_l^0(\cos \theta)$$

Ograniczając rozważania do przypadku polaryzowalności dipolowych ($l = 1$) i kwadrupolowych ($l = 2$), otrzymamy:

$$\alpha_1 = \alpha_{1;00} = -2E_1^{(2)}, \quad \alpha_2 = \alpha_{2;00} = -2E_2^{(2)},$$

gdzie dla obu przypadków jednoelektronowe operatory zaburzenia mają odpowiednio postać:

$$Q_{1,0} = r \cos \Theta = z$$

$$Q_{2,0} = \frac{1}{2} r^2 (3 \cos^2 \Theta - 1) = \frac{1}{2} (2z^2 - x^2 - y^2)$$

W następnym punkcie tej pracy omówiony zostanie sposób konstrukcji baz funkcyjnych bezpośrednio zależnych od zaburzenia $-V_{l;0}Q_{l;0}$ dla $l = 1$ i $l = 2$. Bazy takie

były zastosowane do obliczeń dipolowych polaryzowalności atomów i molekuł [19–22] oraz ostatnio do obliczeń polaryzowalności kwadrupolowych [23, 24].

3. ZMIENNE BAZY FUNKCYJNE

Koncepcja użycia zmiennych baz funkcyjnych w obliczeniach elektrycznych własności atomów wprowadzona została przez Moccia [18]. Zaproponował on sposób konstrukcji zmiennych baz funkcyjnych odpowiednich dla obliczeń polaryzowalności dipolowych. Mając bazę funkcji dla problemu niezaburzonego $\{f_i^{(0)}\}$, utworzył on bazę funkcji zależnych od zaburzenia $-V_{1;0}Q_{1;0}$, mnożąc każdą funkcję $f_i^{(0)}$ przez wspólny czynnik wykładniczy:

$$f_i(V_{1;0}) = f_i^{(0)} \exp(k \cdot V_{1;0} \cdot z).$$

Dodatkowy parametr k wyznaczany był z warunku minimum energii drugiego rzędu.

Wynik uzyskany przez Moccia dla dipolowej polaryzowalności atomu He -1.1 au. (z $k = 0.68$) był jednak dość daleki od dokładnej wartości Hartree-Focka -1.32 au. [27]. Powodem tego niepowodzenia były prawdopodobnie nieodpowiednie własności funkcji $f_i(V_{1;0})$.

Zaproponowany przez Moccia sposób konstrukcji zmiennych baz funkcyjnych nie ma prostego uzasadnienia fizycznego. Sposób konstrukcji, który zostanie przedstawiony niżej, oparty jest natomiast na rozważaniu wpływu zaburzeń typu $-V_{l;0}Q_{l;0}$ (z $l = 1, 2$) na trójwymiarowy oscylator harmoniczny.

Rozwiązaniem zagadnienia własnego dla niezaburzonego oscylatora harmonicznego:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + 2a^2r^2\right]g = e \cdot g$$

są, jak wiadomo, iloczyny funkcji Gaussa i wielomianów Hermite'a, które można zapisać w postaci:

$$g = g_x(x; a_x) \cdot g_y(y; a_y) \cdot g_z(z; a_z),$$

gdzie $a = a_x = a_y = a_z$ jest wykładnikiem funkcji g . Właśnie fakt, że rozwiązania dla oscylatora harmonicznego są związane z funkcjami Gaussa, spowodował zainteresowanie tym modelem fizycznym. Funkcje gaussowskie są bowiem często stosowane jako bazy w obliczeniach kwantowo-chemicznych.

Jeżeli oscylator poddany zostanie zaburzeniu postaci $-V_{l;0}Q_{l;0}$ z $l = 1, 2$, to rozwiązaniem równania:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + 2a^2r^2 - V_{l;0}Q_{l;0}\right]g(V_{l;0}) = e(V_{l;0})g(V_{l;0})$$

są odpowiednio zmodyfikowane funkcje g . Dla $l = 1$ można je zapisać jako:

$$g(V_{1;0}) = g_x(x; a_x) \cdot g_y(y; a_y) \cdot g_z(z'(V_{1;0}); a_z),$$

$$\text{gdzie } z' = z - \frac{1}{4a^2} V_{1;0}.$$

Dla przypadku $l = 2$ otrzymamy natomiast:

$$g(V_{2;0}) = g_x(x; a'_x(V_{2;0})) g_y(y; a'_y(V_{2;0})) g_z(z; a'_z(V_{2;0})),$$

$$\text{gdzie } a'_x = a'_y = a \left(1 + \frac{1}{4a^2} V_{2;0}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ i } a'_z = a \left(1 - \frac{2}{4a^2} V_{2;0}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Tak więc zaburzenie o charakterze dipolowym ($l = 1$) powoduje w przypadku funkcji g ogólnej postaci $g(\mathbf{r}; \mathbf{R}, \mathbf{a})$ przesunięcie jej centrum $\mathbf{R} = [X, Y, Z]$:

$$\mathbf{R} \xrightarrow{-V_{1;0} Q_{1;0}} \mathbf{R}'(V_{1;0}),$$

gdzie $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \Delta \mathbf{R}$ z $\Delta R_i = \delta_{iz} \frac{1}{4a^2} V_{1;0}$ ($i = x, y, z$) [19]. Nie ulega przy tym zmianie

sferyczna symetria wykładniczej części funkcji

$$e^{-a(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \xrightarrow[l=1]{\text{zaburzenie}} e^{-a(\mathbf{r} - \mathbf{R}')^2}.$$

Odwrotnie jest w przypadku zaburzenia o charakterze kwadrupolowym ($l = 2$): położenie centrum nie ulega przesunięciu, zmienia się natomiast wykładnik:

$$\mathbf{a} \xrightarrow{-V_{2;0} Q_{2;0}} \mathbf{a}'(V_{2;0}), \quad (2)$$

gdzie:

$$a'_i = a \left[1 + (1 - 3\delta_{iz}) \frac{1}{4a^2} V_{2;0}\right]^{\frac{1}{2}}.$$

Powoduje to zmianę symetrii wykładniczej części funkcji ze sferycznej na eliptyczną:

$$e^{-a(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2} \xrightarrow[l=2]{\text{zaburzenie}} e^{-a'_x(x - X)^2 - a'_y(y - Y)^2 - a'_z(z - Z)^2}.$$

Powyższe rozważania pozwoliły ustalić fizycznie uzasadnioną postać zależności funkcji Gaussa od zaburzenia $-V_{l;0} Q_{l;0}$ dla $l = 1$ i $l = 2$. Mając daną bazę funkcji Gaussa dla problemu niezaburzonego można w oparciu o te zależności wyprowadzić zbiór funkcji zależnych od $V_{1;0}$ oraz zbiór funkcji zależnych od $V_{2;0}$. Funkcje te opisują stan zbioru niezależnych oscylatorów w zewnętrznym polu elektrycznym o stałym odpowiednio natężeniu i gradiencie natężenia. Ponieważ dany układ wieloelektronowy nie może być dokładnie reprezentowany przez zbiór niezależnych oscylatorów, to aby uwzględnić istniejące różnice wprowadza się dodatkowy parametr skalujący wpływ zaburzenia $V_{l;0}$. Parametr ten wyznaczany będzie z warunku minimum odpowiedniej energii drugiego rzędu. Dla przypadku dipolowego będzie to parametr k_1 [19]:

$$\Delta R_i = \delta_{iz} \frac{k_1}{4a^2} V_{1;0}, \quad (3)$$

a dla przypadku kwadrupolowego parametr k_2 :

$$a'_i = a [1 + (1 - 3\delta_{iz}) \frac{k_2}{4a^2} V_{2;0}]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Ostatecznie więc zmienne bazy funkcji gaussowskich (GTO = Gaussian Type Orbitals), zależnych od zaburzenia postaci $-V_{l;0} Q_{l;0}$, wyprowadza się z początkowej bazy funkcyjnej dla problemu niezaburzonego:

$$g_i^{(0)} = g_i^{(0)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, \mathbf{a}) \begin{cases} \nearrow g_i(V_{1;0}, k_1) = g_i[\mathbf{r}; \mathbf{R}(V_{1;0}, k_1), \mathbf{a}] \\ \searrow g_i(V_{2;0}, k_2) = g_i[\mathbf{r}; \mathbf{R}, \mathbf{a}'(V_{2;0}, k_2)] \end{cases} \quad (5)$$

gdzie \mathbf{R}' i \mathbf{a}' określone są wzorami (3) i (4).

Koncepcję uzmienniania baz GTO rozszerzono na bazy funkcji typu Slatera (STO = Slater Type Orbitals). W tym celu wykorzystano znaną transformację całkową [28], pozwalającą wyrazić wykładniczą część orbitalu STO przez wykładniczą część orbitalu GTO:

$$\exp(-br) = \frac{b}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty a^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{b^2}{4a}\right) \exp(-ar^2) da.$$

Podstawiając w miejsce wykładniczej części orbitalu GTO uzyskane poprzednio wyrażenie, opisujące jej zależność od wielkości zaburzenia $V_{l;0}$, otrzymamy równanie opisujące zmianę wykładniczej części orbitalu STO pod wpływem tego zaburzenia. Mając takie wyrażenie, można już otrzymać zależne od zaburzenia $-V_{l;0} Q_{l;0}$ bazy STO:

$$s_i^{(0)} = s_i^{(0)}(\mathbf{r}; \mathbf{R}, \mathbf{b}) \begin{cases} \nearrow s_i(V_{1;0}, k_1) = s_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}, b, V_{1;0}, k_1) \\ \searrow s_i(V_{1;0}, k_2) = s_i(\mathbf{r}; \mathbf{R}, b, V_{2;0}, k_2) \end{cases}.$$

Przedstawione wyżej zmienne bazy GTO i STO mają szereg ciekawych własności. Po pierwsze, wymiar zmiennej bazy jest taki sam, jak wymiar bazy początkowej (dla problemu niezaburzonego), ponieważ każda zmienna funkcja wyprowadzana jest z jednej funkcji początkowej. Po drugie, używając w obliczeniach energii drugiego rzędu, np. m -wymiarowej zmiennej bazy, korzystamy w rzeczywistości ze znacznie większej liczby funkcji. Obliczając bowiem $E_l^{(2)}$, zgodnie z formułą podaną w Części I, posługujemy się funkcjami bazy w pierwszym i drugim rzędzie, które to funkcje są liniowymi kombinacjami, nie występujących w bazie początkowej, orbitali o wyższej symetrii. Na przykład, jeśli początkowa baza GTO zawierała orbital typu s , to wyprowadzony z niego orbital zależny od $V_{l;0}$ będzie miał w pierwszym i drugim rzędzie postać:

$$f_i^{(1)} = k_1 p_i^{(0)}$$

dla $l=1$ [22]

$$f_i^{(2)} = k_1^2 [c_1 d_i^{(0)} + c_2 s_i^{(0)}]$$

oraz

$$f_i^{(1)} = k_2 d_i^{(0)}$$

dla $l=2$

$$f_i^{(2)*} = k_2^2 [c_1 g_i^{(0)} + c_2 d_i^{(0)} + c_3 s_i^{(0)}],$$

gdzie orbitale $s_i^{(0)}$, $p_i^{(0)}$, $d_i^{(0)}$, $g_i^{(0)}$ mają symetrię typu odpowiednio s, p, d, g , a wykładniki w nich występujące są takie same jak w orbitalu $f_i^{(0)}$ bazy początkowej. Tak więc, korzystając z funkcji bazy w pierwszym i drugim rzędzie, rozszerzamy w rzeczywistości bazę funkcyjną o wyższe orbitale, których parametry są dokładnie znane i nie wymagają dodatkowych optymalizacji. Dodać przy tym należy, że zarówno typ tych „dodatkowych” orbitali, jak również ich wkład do funkcji pierwszego i drugiego rzędu jest wewnętrznie kontrolowany przez samą metodę. Po trzecie, dzięki przedstawionemu sposobowi wprowadzania parametrów skalujących k_1 i k_2 odpowiednie energie drugiego rzędu są parabolami względem nich. Pozwala to wyznaczyć w bardzo prosty sposób optymalne wartości k_1 i k_2 .

Na zakończenie warto podkreślić, że największy wkład do energii drugiego rzędu będą miały orbitale z małymi wykładnikami. Zgodnie bowiem z równaniami (3) i (4) takie właśnie orbitale doznają największych zmian pod wpływem zewnętrznego zaburzenia. Jest to zrozumiałe pod względem fizycznym, ponieważ orbitale z małymi wykładnikami dają główny wkład do gęstości elektronowej dla większych odległości od jądra. Gęstość elektronowa w tym obszarze decyduje z kolei o polaryzowalności układu, a tym samym o wartości odpowiedniej energii drugiego rzędu.

4. OBLICZENIA POLARYZOWALNOŚCI DIPOLOWYCH I KWADRUPOLOWYCH

Opisane w poprzednim punkcie zmienne bazy GTO i STO zastosowane zostały do obliczeń polaryzowalności dipolowych [19–22] oraz kwadrupolowych. Odpowiednie energie drugiego rzędu obliczane były metodą CHF zgodnie z równaniem na $E^{(2)}$, podanym w Części I. Optymalne wartości parametrów k_1 i k_2 wyznaczane były analitycznie z warunku minimum paraboli $E_1^{(2)}(k_1)$ i $E_2^{(2)}(k_2)$. Zmienne bazy GTO i STO wprowadzane były z początkowych, optymalizowanych względem $E^{(0)}$, baz GTO van Duijneveldta [29] oraz baz STO Clementiego [30].

Pierwsze testowe obliczenia przeprowadzone zostały dla atomu wodoru. Układ ten jest bardzo wygodny do prowadzenia badań testowych, ponieważ znane są w tym wypadku dokładne rozwiązania zarówno dla problemu niezaburzonego, jak również zaburzonego z perturbacjami typu $-V_{l;0} Q_{l;0}$ [4]. Dokładnym rozwiązaniem dla układu niezaburzonego w stanie podstawowym jest funkcja $f^{(0)} = N \exp(-r)$. Dla zaburzeń omawianego tutaj typu dokładne funkcje pierwszego rzędu mają postać:

$$f_{\text{dok}}^{(1)} = Q_{1;0} \left(1 + \frac{1}{2} r\right) f^{(0)}, \quad f_{\text{dok}}^{(2)} = \frac{1}{2} Q_{2;0} \left(1 + \frac{2}{3} r\right) f^{(0)}.$$

Zmienne orbitale STO wyprowadzone z funkcji $f^{(0)}$ zgodnie z opisaną poprzednio metodą dają w pierwszym rzędzie funkcje postaci:

$$f_1^{(1)} = k_1 Q_{1;0} (1 + r) f^{(0)}, \quad f_2^{(1)} = \frac{1}{2} k_2 Q_{2;0} (1 + r) f^{(0)}.$$

Optymalne wartości parametrów k_1 i k_2 wyznaczone z minimum paraboli:

$$E_1^{(2)} = 88 k_1^2 - 28 k_1, \quad E_2^{(2)} = 13.6875 k_2^2 - 20.25 k_2$$

są równe odpowiednio 0.636363 oraz 0.739726. Odpowiadają im minima $E_1^{(2)} = -2.2273$ [20] oraz $E_2^{(2)} = -7.489726$, które pozostają w bardzo dobrej zgodności z dokładnymi wartościami $E_{\text{dok}}^{(2)} = -2.25$ i $E_{\text{dok}}^{(2)} = -7.5$. Równie dokładne rezultaty otrzymano dla atomów i jonów wieloelektronowych. Przedstawiono je w tab. 1, w której obok wyników otrzymanych metodą CHF w zmiennych bazach funkcyjnych zamieszczono również rezultaty uzyskane przez innych autorów w ustalonych bazach o dużych wymiarach.

Dokładność wyników otrzymanych omawianą metodą w istotny sposób zależy od wymiaru i jakości bazy funkcyjnej dla układu niezaburzonego, z której wyprowadzana jest baza zależna od zaburzenia. Obrazuje to tab. 2. Zamieszczono w niej wyniki dla dipolowej i kwadrupolowej polaryzowalności atomu He, uzyskane w różnych bazach GTO i STO. Jak widać, podstawą uzyskania dokładnych wartości polaryzowalności jest użycie dobrych (ze względu na $E^{(0)}$) baz funkcyjnych dla układu niezaburzonego. Tabela 2 po-

Tab. 1. Dipolowa i kwadrupolowa polaryzowalność atomów i jonów
(wszystkie wielkości w jednostkach atomowych)

Atom jon	Polaryzowalność					
	dipolowa			kwadrupolowa		
	GTO ^a	STO ^b	CHF ^c	GTO ^f	STO ^f	CHF ^d
He	1.3214	1.3193	1.3227	2.323	2.326	2.330
Li ⁺		0.1889	0.1896		0.112	0.113
Be ⁺²		0.0514	0.0519		0.015	0.016
B ⁺³		0.0192	0.0196		0.003	0.004
C ⁺⁴		0.0089	0.0089		0.001	0.001
Be	43.344		45.6 ^e	340.76	339.55	347.02

^a Ref. 22.

^b A. J. Sadlej: Acta Phys. Pol. A53, 297 (1978).

^c S. T. Epstein, R. E. Johnson: J. Chem. Phys. 47, 2275 (1967).

^d P. W. Langhoff, M. Karplus, R. P. Hurst: J. Chem. Phys. 44, 505 (1966).

^e R. R. Teachout, R. T. Pack: Atomic Data 3, 195.

^f Wyniki własne.

Tab. 2. Zbieżność w metodzie CHF w zmiennych bazach GTO i STO. Dipolowa i kwadrupolowa polaryzowalność atomu He w jednostkach atomowych

Wymiar bazy	$-E^0$	α_1^a	k_1^a	α_2^b	k_2^b
GTO					
2	2.747066	0.8834	0.701	0.936	1.092
3	2.835680	1.0866	0.634	1.424	0.940
5	2.859896	1.2720	0.571	2.050	0.800
8	2.861625	1.3177	0.544	2.290	0.733
10	2.861673	1.3214	0.539	2.316	0.723
STO					
1	2.8476563	1.1226	0.6504	3.642	2.077
2	2.8616700	1.3210	0.5404	2.330	0.726
4	2.8616785	1.3193	0.5328	2.256	0.676
5	2.8616799	1.3212	0.5360	2.334	0.707

^a Ref. 22.

^b Wyniki własne.

kazuje również, że zmienne bazy STO są bardziej efektywne niż bazy GTO, głównie jednak w przypadku polaryzowalności dipolowych, gdzie wynik uzyskany w bazie 2 STO i bazie 10 GTO jest praktycznie taki sam. W obliczeniach polaryzowalności kwadrupolowej przewaga baz STO nad bazami GTO jest mniejsza.

Stan podstawowy izolowanych atomów i jonów (H, He—C⁺₄, Be) może być opisany w bazach zawierających wyłącznie funkcje typu *s*. Metoda CHF w ustalonych bazach funkcji typu *s* daje dipolowe i kwadrupolowe polaryzowalności równe tożsamościowo zero, co wynika z symetrii odpowiednich operatorów zaburzenia. Natomiast użycie zmiennych baz wyprowadzonych z funkcji typu *s* pozwala uzyskać wyniki o bardzo dobrej dokładności, przy czym konieczna jest tylko prosta optymalizacja parametru k_l .

Na zakończenie warto podkreślić, że zastosowania przedstawionej metody nie ograniczają się do wyznaczenia polaryzowalności dipolowych i kwadrupolowych. Możliwe jest bowiem obliczenie wszystkich tych wielkości, które są związane z kolejnymi, wyższymi poprawkami energetycznymi w rachunku zaburzeń z perturbacją typu $-V_{l;m} Q_{l;m}$ dla $l = 1$ i $l = 2$. Są to, jak wiadomo, dipolowe i kwadrupolowe hiperpolaryzowalności różnych rzędów. Ponadto metoda nadaje się do obliczania dipolowych i kwadrupolowych czynników ekranowania jąder. Te ostatnie obliczenia są obecnie prowadzone. Pierwsze otrzymane wyniki, szczególnie dla czynników kwadrupolowych, są wysoce zadowalające.

Pragnę serdecznie podziękować Panu Doc. Drowi hab. Andrzejowi J. Sadlejowi za dużą pomoc okazaną przy pisaniu tej pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Buckingham A. D.: *Quart. Rev. Chem. Soc.* **13**, 183; A (1959).
2. Buckingham A. D.: *Adv. Chem. Phys.* **12**, 107 (1967).
3. Kielich S.: *Molekularna optyka nieliniowa*. PWN, Warszawa-Poznań 1977.
4. Dalgarno A.: *Adv. Phys.* **11**, 281 (1962).
5. Amos A. T., Crispin R. J.: *Theoretical Chemistry. Advances and Perspectives*. Eds. H. Eyring, D. Henderson, Academic Press, New York 1967, **2**, 1.
6. Margenau H., Kestner N. R.: *Theory of Intermolecular Forces*. Pergamon Press, Oxford 1971.
7. Unsöld A.: *Z. Phys.* **43**, 563 (1927).
8. LeFevre R. J. W.: *Adv. Phys. Org. Chem.* **3**, 1 (1965).
9. Stuart H. A.: *Molekülstruktur*. Springer Verlag, Berlin 1967.
10. Bothere! P.: *J. Coll. Interface Sci.* **27**, 529 (1968).
11. Lalanne J. R.: *J. Phys.* **30**, 643 (1969).
12. Buckingham A. D., Utting B. D.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* **21**, 287 (1970).
13. Langhoff P. W., Karpus M., Hurst R. P.: *J. Chem. Phys.* **44**, 505 (1966).
14. Stevens R. M., Pitzer R. M., Lipscomb W. N.: *J. Chem. Phys.* **38**, 550 (1963).
15. Sadlej A. J.: *Rachunek zaburzeń w metodzie Hartree-Focka*. Rozprawa habilitacyjna. Wydawnictwo UMK, Toruń 1972.
16. Kelly H. P., Taylor H. S.: *J. Chem. Phys.* **40**, 1478 (1964).
17. Reinsch E. A., Meyer W.: *Phys. Rev.* **18**, A 1793 (1978).
18. Moccia R.: *Chem. Phys. Lett.* **5**, 260 (1970).
19. Sadlej A. J.: *Chem. Phys. Lett.* **47**, 50 (1977).
20. Sadlej A. J.: *Acta Phys. Pol. A* **53**, 297 (1978).
21. Sadlej A. J.: *Mol. Phys.* **34**, 731 (1977).
22. Dodds J. L., McWeeny R., Sadlej A. J.: *Mol. Phys.* **34**, 1779 (1977).
23. Woliński K., Sadlej A. J.: *Chem. Phys. Lett.* **64**, 51 (1979).
24. Woliński K., Sadlej A. J.: *Acta Phys. Pol. A* **56**, nr 5 (1979).
25. Mulder F., van Hemert M. C., Wormer P. E. S., van der Avoird A.: *Theoret. Chim. Acta.* **46**, 39 (1977).
26. Dodds J. L., McWeeny R., Raynes W. T., Riley I. P.: *Mol. Phys.* **33**, 611 (1977).
27. Moccia R.: *Theoret. Chim. Acta* **8**, 192 (1967).
28. Shavitt I.: *Methods in Computational Physics*. Academic Press, New York 1963, **2**, 1.
29. van Duijneveldt F. B.: *IBM J. Res. RJ* **945** (1971).
30. Clementi E.: *IBM J. Res. Dev., Suppl* **9**, 2 (1965).

РЕЗЮМЕ

В данной работе обсуждено метод построения переменных базисов функции, которые непосредственно зависят от напряжения, а также от градиента напряжения электрического поля. Переменные функции были получены на основе анализа соответственных решений для гармонического осциллятора. Затем, переменные базисы функции были приложены до вычисления квадрупольных поляризуемости атомов. Обнаружено большую эффективность этих переменных базисов.

SUMMARY

The method of constructing the GTO and STO bases which depend explicitly on the electric field strength and the electric field gradient strength is discussed. The appropriate variable basis sets are derived from the solution for the perturbed harmonic oscillator model. They have been applied to the calculation of atomic quadrupole polarizabilities in the framework of CHF method. Similar results obtained previously for the dipole polarizabilities are also analysed. It is pointed out that the proposed variable basis sets are very efficient in polarizability calculations. Moreover, other possibilities of application of the present approach are also discussed.