

УДК 539.194

## Мультипольные электрические моменты и высшие поляризуемости молекул: методика и некоторые результаты *ab initio* расчета

Ю.Н. Калугина, В.Н. Черепанов\*

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 18.03.2015 г.

Описана методика расчета электрических мультипольных моментов и высших поляризуемостей молекул. Рассчитаны с помощью *ab initio* методов высокого уровня (R)CCSD(T) и CCSD(T) с расширенными aug-ccVXZ-базисами ( $X = Q, 5$ ) дипольные, квадрупольные, октупольные, гексадекапольные моменты и дипольные, диполь-квадрупольные, диполь-октупольные, квадруполь-квадрупольные поляризуемости молекул  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CN$ ,  $HCl$ ,  $HCN$ ,  $NaCl$ ,  $OH$ ,  $N_2H^+$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ .

**Ключевые слова:** мультипольные моменты, высшие поляризуемости, *ab initio* расчеты; multipole moments, higher polarizabilities, *ab initio* calculations.

### Введение

Блестящая работа Н. Partridge и D.W. Schwenke [1] явилась своего рода точкой отчета нового подхода в теоретической молекулярной спектроскопии для обработки колебательно-вращательных спектров, когда стали активно применяться методы квантовой химии. В настоящее время квантово-химические расчеты поверхностей потенциальных энергий, дипольного момента (спектры поглощения), поляризуемости (спектры комбинационного рассеяния) молекул получили широкое распространение в связи с использованием современных программных пакетов, таких как, например, GAUSSIAN [2], MOLPRO [3], CROUR [4], DALTON [5], GAMESS [6], TURBOMOL [7] и др. Вместе с тем постоянно повышаются требования к точности расчетов таких поверхностей, что приводит к катастрофическому возрастанию плотности расчетных точек на поверхностях. Частично эту проблему снимают аналитические методы расчета [8–10] для больших межатомных расстояний в молекуле или больших межмолекулярных расстояний при описании столкновительных процессов или спектров ван-дер-ваальсовских молекул. Однако в аналитических методах необходимо знать значения большого количества мультипольных электрических моментов и высших поляризуемостей молекул. Зачастую современные пакеты программ не обеспечивают напрямую возможность расчета необходимого набора их значений желаемым методом. Магнитные мультипольные моменты и поляризуемости в данной статье не рассматриваются, поскольку магнитные взаимодействия молекул на порядки меньше элек-

трических [11, 12]. Отметим только, что эти магнитные характеристики молекул могут быть рассчитаны по той же методике, что и электрические, при замене в схеме расчета электрических полей на магнитные.

Несмотря на то что в последнее время появились замечательные публикации [13–15], в которых обобщаются результаты исследования электрических свойств молекул, следует признать, что данные исследования в литературе представлены недостаточно полно. В настоящей статье описан рецепт расчета практически любых мультипольных электрических моментов и высших поляризуемостей молекул с использованием современных квантово-химических пакетов программ и приведены результаты расчета ряда молекул, имеющих важное значение для физики атмосферы и межзвездного пространства.

### Общие теоретические положения

Рецепт расчета мультипольных электрических моментов и высших поляризуемостей удобно представить, если записать энергию молекулы во внешнем электрическом поле (в общем случае неоднородном). Для этого запишем гамильтониан молекулы в поле так [9, 10]:

$$H = H_0 + H' = H_0 - \sum_n \frac{1}{(2n-1)!!} M_{\alpha\beta\dots\nu} F_{\alpha\beta\dots\nu}^0, \quad (1)$$

где  $H_0$  – гамильтониан молекулы в отсутствие поля,  $H'$  – оператор взаимодействия молекулы с внешним полем;  $M_{\alpha\beta\dots\nu}$  – операторы электрических мультипольных моментов ранга  $n$  молекулы (число греческих индексов  $\alpha, \beta, \dots, \nu$ , принимающих значения  $x, y, z$ , равно  $n$ ; по повторяющимся греческим индексам подразумевается суммирование);

\* Юлия Николаевна Калугина; Виктор Николаевич Черепанов (vnch@phys.tsu.ru).

$F_{\alpha\beta\dots\nu}^0 = (\nabla_\alpha \nabla_\beta \dots F_\nu^0)_O$ . Здесь внешнее электрическое поле  $F_\alpha^0$ , его градиенты  $F_{\alpha\beta}^0, F_{\alpha\beta\gamma}^0, \dots$  определены в некотором выбранном начале системы координат  $O$  молекулы. Важно помнить в практических приложениях, что мультипольные моменты зависят от выбора положения центра координат (за исключением момента молекулы нулевого ранга — заряда молекулы). В случае нейтральных молекул зависимость от центра координат появляется только для мультипольных моментов с рангом  $n \geq 2$ . Из (1) следует, что энергия молекулы  $W_m$  в заданном состоянии  $m$  является функцией многих независимых переменных  $F_\alpha^0, F_{\alpha\beta}^0, F_{\alpha\beta\gamma}^0, F_{\alpha\beta\gamma\delta}^0, \dots$ . При слабых полях и их градиентах  $W_m(F_\alpha^0, F_{\alpha\beta}^0, F_{\alpha\beta\gamma}^0, F_{\alpha\beta\gamma\delta}^0, \dots)$  может быть разложено в ряд Тейлора (см. также [9, 10]):

$$\begin{aligned} W_m(F_\alpha^0, F_{\alpha\beta}^0, F_{\alpha\beta\gamma}^0, F_{\alpha\beta\gamma\delta}^0, \dots) = & \\ = W_m^0 - \mu_\alpha^{(m)} F_\alpha^0 - \frac{1}{3} \Theta_{\alpha\beta}^{(m)} F_{\alpha\beta}^0 - \frac{1}{15} \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} F_{\alpha\beta\gamma}^0 - & \\ - \frac{1}{105} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^0 - \dots - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 - \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 - & \\ - \frac{1}{15} E_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 - \frac{1}{105} D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 F_\epsilon^0 - \frac{1}{6} C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 - & \\ - \dots - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 - \frac{1}{6} B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 - \dots - & \\ - \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 - \dots, & \quad (2) \end{aligned}$$

где  $W_m^0$  — энергия изолированной молекулы в состоянии  $m$ ;  $\mu_\alpha^{(m)}, \Theta_{\alpha\beta}^{(m)}, \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}, \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)}$  — ее дипольный, квадрупольный, октупольный и гексадекапольный моменты в стандартных обозначениях соответственно;  $\alpha_{\alpha\beta}^{(m)}, A_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}, E_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)}, D_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon}^{(m)}, C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)}, B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)}$  и  $\beta_{\alpha\beta\gamma}^{(m)}, \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(m)}$  — дипольная, диполь-квадрупольная, диполь-октупольная, диполь-гексадекапольная, квадруполь-квадрупольная, диполь-диполь-квадрупольная поляризуемости и первая и вторая гиперполяризуемости молекулы соответственно. Очевидно, что более высокие мультипольные моменты и поляризуемости определяются следующими членами разложения в (2). Явные аналитические выражения для мультипольных моментов и (высших) поляризуемостей получаются из теории возмущения для поправок к энергии молекулы с оператором возмущения из (1).

Выражение (2) собственно и дает рецепт расчета искомых моментов и поляризуемостей молекулы, как изолированной, так и в электрическом поле, через соответствующие производные энергии  $W_m(F_\alpha^0, F_{\alpha\beta}^0, F_{\alpha\beta\gamma}^0, \dots)$ , например:

$$\begin{aligned} \mu_\alpha^{(m)} = -\frac{\partial W_m}{\partial F_\alpha^0}, \quad \Theta_{\alpha\beta}^{(m)} = -3\frac{\partial W_m}{\partial F_{\alpha\beta}^0}, \quad \Omega_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} = -15\frac{\partial W_m}{\partial F_{\alpha\beta\gamma}^0}, \\ \alpha_{\alpha\beta}^{(m)} = -\frac{\partial W_m}{\partial F_\alpha^0 F_\beta^0}, \quad A_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} = -3\frac{\partial W_m}{\partial F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0}, \quad \beta_{\alpha\beta\gamma}^{(m)} = -\frac{\partial W_m}{\partial F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0} \end{aligned} \quad (3)$$

и т.д. В частности, эти производные при  $F_\alpha^0 = 0, F_{\alpha\beta}^0 = 0, F_{\alpha\beta\gamma}^0 = 0, \dots$  дают значения мультипольных

моментов и различных поляризуемостей изолированной молекулы.

Процедура расчета сохраняется, когда помимо внешнего поля на молекулу действуют поля взаимодействующих с ней молекул, например при описании столкновительных процессов или свойств ван-дер-ваальсовских молекулярных комплексов. Для этого в (2) внешнее поле надо заменить на полное поле:  $F_{\alpha\beta\dots\nu}^0 \rightarrow F_{\alpha\beta\dots\nu}^0 + F_{\alpha\beta\dots\nu}$ , где  $F_{\alpha\beta\dots\nu}$  — электрическое поле или его градиенты, наведенные на молекуле взаимодействующими с ней другими молекулами. Как следствие, мультипольные моменты и (высшие) поляризуемости системы взаимодействующих частиц будут зависеть как от расстояния между ними, так и от их взаимной ориентации [16–19].

Дальнейшее вычисление мультипольных моментов и высших поляризуемостей может быть проведено двумя способами: с использованием аналитического вычисления производных в (3) или численных методов. Преимуществом аналитических расчетов, как уже отмечалось выше, является возможность аналитического описания поверхности взаимодействующих молекул (или частей молекулы), когда последние находятся друг от друга на больших расстояниях, превышающих сумму их ван-дер-ваальсовских радиусов, и в большой степени сохраняют свою индивидуальность, что собственно и обеспечивает возможность выразить энергию взаимодействия, а следовательно и мультипольные моменты и высшие поляризуемости молекулярных комплексов через характеристики (мультипольные моменты, поляризуемости) взаимодействующих молекул (атомов) [9–11, 16–19].

Однако для произвольных межмолекулярных расстояний взаимодействующих молекул и для отдельных молекул универсальным способом расчета производных энергии в (3) являются квантово-химические методы. В настоящее время существует несколько численных подходов для расчета электрических характеристик молекулярных систем, включенных в современные квантово-химические пакеты (см., например, [2–7]). Для расчета мультипольных моментов молекул широко применяется метод конечных разностей (finite-field method). Он основан на том, что к системе прикладываются поле или градиенты поля, достаточно малые, чтобы состояние системы не изменилось, и в то же время достаточно большие, чтобы молекула отреагировала на поле (или их градиенты) заметным изменением потенциальной энергии. Затем численно вычисляется производная от энергии по приложенному полю (или соответствующему градиенту поля). При этом выбор значений полей и (или) его градиентов должен быть проведен очень тщательно. Для этого надо выполнить серию расчетов с разными малыми амплитудами внешнего поля  $F_\alpha^0$  и его градиентов. Из этих расчетов определяется диапазон амплитуд полей, где исследуемые свойства существенно не меняются с изменением амплитуды, но все же их изменения заметны. Значения полей только из этого диапазона могут быть использованы для дальнейшего

расчета. Иногда при расчетах различных свойств необходимо использовать разные значения амплитуд внешнего поля (градиентов поля).

Следует отметить также, что при расчете потенциальной энергии и электрических свойств молекул и молекулярных комплексов следует учитывать коррекцию BSSE (basis set superposition error), обусловленную расширением пространства собственных функций гамильтониана системы до «нефизического» при формировании полной волновой функции комплекса, что приводит к занижению его потенциальной энергии [9].

Другой подход расчета мультипольных моментов основан на расчете ожидаемых значений матричного элемента оператора мультипольного момента, например для дипольного момента  $\mu_z = \langle \Psi | \hat{\mu}_z | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ . Такой метод в настоящее время реализован в программе CFOUR [4] для вычисления мультипольных моментов вплоть до третьего порядка для методов HF, MPn, а также методов связанных кластеров. В Molpro 2012 [3] данный подход реализован при произвольном порядке мультипольного момента для вариационных методов, а также методов MP2, MP3, QCISD и QCISD(T).

В следующем разделе рассмотрим более подробно первый способ численного расчета, основанный на методе конечных разностей и наиболее распространенный в вычислительной практике, и некоторые его особенности при вычислении высших мультипольных моментов и поляризуемостей молекул и молекулярных комплексов, требующих часто дополнительного программирования их расчетных формул.

## Особенности метода конечных разностей

Можно предложить несколько вариантов численного расчета мультипольных моментов и (высших) поляризуемостей молекул, исходя из (2) и (3). Проиллюстрируем их более детально на примере дипольного момента. Первая техника расчета очевидна и основана на численном вычислении первой производной энергии  $W_m(F_\alpha^0)$  по внешнему полю  $F_\alpha^0$ . В этом случае погрешность вычисления компонент дипольного момента определяется количеством используемых значений переменной  $F_\alpha^0$ . Для простейшей двухточечной модели (с ошибкой  $\sim (F_\alpha^0)^2$ ) получаем элементарную расчетную формулу (далее индекс состояния  $m$  опускаем):

$$\mu_\alpha = -\frac{W(F_\alpha^0) - W(-F_\alpha^0)}{2F_\alpha^0}. \quad (4)$$

С уточнением такой модели погрешность уменьшается, так, например, для пятиточечной модели погрешность расчета уменьшается до  $\sim (F_\alpha^0)^4$ . Эта простая модель часто дает хорошие результаты [16–19]. Но тогда не устраняется вклад в дипольный момент высших поляризуемостей, который с ростом поля  $F_\alpha^0$  увеличивается. Действительно, из (2) следует, что, например, для изотропного поля

$$W(F_\alpha^0) = W^0 - \mu_\alpha F_\alpha^0 - \frac{1}{2} \alpha_{\alpha\beta} F_\alpha^0 F_\beta^0 - \frac{1}{6} \beta_{\alpha\beta\gamma} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 - \frac{1}{24} \gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\alpha^0 F_\beta^0 F_\gamma^0 F_\delta^0 - \dots, \quad (5)$$

и тогда даже при малых полях в производную по полю  $F_\alpha^0$  от энергии в (3), а значит и в дипольный момент молекулы, будут вклады от высших поляризуемостей. Для того чтобы устранить вклад высших поляризуемостей в дипольный момент молекулы, можно, используя (5), записать систему уравнений для  $W(F_\alpha^0)$  при  $\pm F_\alpha^0, \pm 2F_\alpha^0, \pm 4F_\alpha^0, \dots$ . В случае решения этой системы уравнений относительно  $\mu_\alpha$  зависимость от высших поляризуемостей устраняется. В частности, ограничиваясь разложением в (5) членами до  $(F_\alpha^0)^4$ , выражение для дипольного момента можно представить [20]:

$$\mu_\alpha = \frac{256D_\alpha(F^0) - 40D_\alpha(2F^0) + D_\alpha(4F^0)}{180F_\alpha^0},$$

где  $D_\alpha(F^0) = -\frac{W(-F_\alpha^0) - W(F_\alpha^0)}{2}$ . Очевидно, что на

этом пути легко можно устранить влияние на дипольный момент и более высоких членов разложения в (5).

Описанная выше процедура вычисления дипольного момента справедлива и для высших мультипольных моментов и поляризуемостей с небольшой коррекцией согласно определениям этих величин в (3). Так, например, в первом приближении для квадрупольного момента получим

$$\Theta_{\alpha\alpha} = -\frac{W(F_{\alpha\alpha}^0) - W(-F_{\alpha\alpha}^0)}{6F_{\alpha\alpha}^0},$$

для октупольного момента [21]:

$$\Omega_{xyz} = -\frac{5}{2} \frac{W(F_{xyz}^0) - W(-F_{xyz}^0)}{2F_{xyz}^0}, \quad (6)$$

для поляризуемости

$$\alpha_{\alpha\alpha} = -\frac{W(F_\alpha^0, F_\alpha^0) - 2W(0, 0) + W(-F_\alpha^0, -F_\alpha^0)}{2(F_\alpha^0)^2},$$

$$\alpha_{\alpha\beta} = -\frac{W(F_\alpha^0, F_\beta^0) - W(F_\alpha^0, -F_\beta^0) - W(-F_\alpha^0, F_\beta^0) + W(-F_\alpha^0, -F_\beta^0)}{4F_\alpha^0 F_\beta^0},$$

$$\alpha \neq \beta \quad (7)$$

и т.д. Устранение влияния на эти величины более высоких членов разложения в (2) аналогично процедуре, описанной выше для дипольного момента (см. также [20]).

Отметим также, что расчет поляризуемостей молекулы может проводиться и несколько иначе, чем описано выше, с использованием функции отклика [22]. Функция отклика является мерой того, насколько система меняется в присутствии одного или более возмущений в линейном или нелинейном приближениях.

## Результаты расчета

Расчеты электрических характеристик проводились в данной статье по методике конечных разностей методом (R)CCSD(T) с различными базисными наборами для ряда молекул, имеющих важное астрофизическое и атмосферное значение. Амплитуды приложенных полей были выбраны следующими:

$F_\alpha = 0,0025$ ,  $F_{\alpha\beta} = 0,0001$ ,  $F_{\alpha\beta\gamma} = 0,00001$  и  $F_{\alpha\beta\gamma\delta} = 0,000001$  а.е. Мультипольные моменты до 4-го порядка включительно представлены в табл. 1.

Для сравнения в табл. 1 также приведены литературные данные. В табл. 2 показаны результаты расчета мультипольных поляризуемостей для того же набора молекул с базисным набором и геометрией, что и в табл. 1.

Таблица 1

Независимые и отличные от нуля дипольный ( $\mu_z$ ), квадрупольный ( $\Theta_{zz}$ ), октупольный ( $\Omega_{zzz}$ ) и гексадекапольный моменты ( $\Phi_{zzzz}$ ), а.е.

Молекула	Используемая длина связи, а.е.	Базисный набор	$\mu_z$	$\Theta_{zz}$	$\Omega_{zzz}$	$\Phi_{zzz}$
H <sub>2</sub>	$r_{\text{HH}} = 1,4487$	aV5Z	—	0,48 <b>0,46</b> [23]	—	0,32 <i>0,31</i> [24]
O <sub>2</sub>	$r_{\text{OO}} = 2,29$	aVQZ	—	-0,21 <b>-0,3(1)</b> [25]	—	4,67 <i>4,48</i> [26]
N <sub>2</sub>	$r_{\text{NN}} = 2,1066$	aV5Z	—	-1,08 <b>-1,09</b> [27]	—	-6,81 <i>-6,75</i> [28]
CO <sub>2</sub>	$r_{\text{CO}} = 2,2117$	aV5Z	—	-3,15 <b>-3,12</b> [29]	—	-2,08 <i>-1,7</i> [30]
CO	$r_{\text{CO}} = 2,1322$	aV5Z	0,046 <b>0,048</b> [31]	-1,46 <b>-1,44</b> [32]	3,54 <b>4,15</b> [33]	-8,96 <b>-8,15</b> [33]
CN	$r_{\text{CN}} = 2,21$	aVQZ	0,560 <b>0,57</b> [34]	0,42	1,21	-2,76
HCl	$r_{\text{HCl}} = 2,41$	aV5Z	0,432 <b>0,436</b> [35]	2,69 <b>2,78</b> [36]	3,99 <i>4,17</i> [37]	13,56 <i>14,3</i> [37]
HCN	$r_{\text{CH}} = 2,0135$ $r_{\text{CN}} = 2,1792$	aV5Z	-1,188 <i>-1,18</i> [38]	1,70 <i>1,65</i> [38]	-9,82 <i>-9,76</i> [38]	23,27 <i>22,45</i> [38]
NaCl	$r_{\text{NaCl}} = 4,4613$	awCVQZ	-3,537 <b>-3,53</b> [39]	6,14 <i>6,26</i> [40]	-19,40 <i>-20,30</i> [40]	47,90 <i>50,33</i> [40]
OH	$r_{\text{OH}} = 1,8502$	aV5Z	-0,649 <i>-0,656</i> [41]	1,29 <i>1,28</i> [42]	-2,35 <i>-2,39</i> [42]	4,99 <i>5,10</i> [42]
N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	$r_{\text{NH}} = 1,9551$ $r_{\text{NN}} = 2,0649$	aVQZ	-1,070	4,41	-14,25	37,66
CH <sub>4</sub>	$r_{\text{CH}} = 2,0674$	aVQZ	—	—	2,65* <i>2,41*</i> [43]	-7,93 <i>-7,69</i> [43]

Примечание. В молекулах CO, CN, HCl, HCN, NaCl, OH, N<sub>2</sub>H<sup>+</sup> направление оси  $z$  выбрано, соответственно, к атомам O, C, H, N, Cl, O, N. В молекуле CO положительное значение дипольного момента соответствует направлению от C<sup>-</sup> к O<sup>+</sup>. \* — значения компоненты  $\Omega_{xyz}$  молекулы CH<sub>4</sub>.

Таблица 2

Поляризуемости молекул, рассчитанные методом CCSD(T), а.е.

Свойство	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CN	HCl	HCN	NaCl	OH	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>4</sub>
$\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$	4,73	8,20	10,33	12,92	11,86	16,24	16,66	13,93	28,44	6,22	7,75	16,61
$\alpha_{zz}$	6,72	15,09	15,14	27,11	15,45	25,19	18,34	22,25	33,03	8,63	13,91	16,61
$\alpha^*$	5,39	10,49	11,93	17,65	13,06	19,22	17,22	16,70	29,97	7,03	9,80	16,61
	<b>5,42</b>	<b>10,59</b>	<b>11,74</b>	<i>17,69</i>	<b>13,09</b>	<b>19,28</b>	<b>17,39</b>	<i>16,74</i>	28,70			<b>17,24</b>
	[24]	[44]	[45]	[30]	[46]	[47]	[48]	[49]	[40]			[45]
$A_{x,xz}$	—	—	—	—	-15,01	5,07	3,75	-1,49	47,78	-0,20	1,65	—
					[50]		[37]					
$A_{z,zz}$	—	—	—	—	-13,70	4,56	14,01	-11,71	72,23	-6,28	-5,57	—
					[50]		[37]					
$A_{x,yz}$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,32
												<i>9,01</i>
												[51]
$E_{x,xxx}$	4,45	20,95	-23,01	190,16	58,73	75,11	22,52	100,16	210,43	13,29	54,08	-18,97
		<i>18,81</i>	<i>-23,42</i>	<i>187,6</i>	<i>60,9</i>		<i>20,0</i>	<i>100,16</i>	<i>210,43</i>		<i>54,08</i>	<i>-18,9</i>
		[26]	[28]	[30]	[50]		[37]					[51]
$E_{z,zzz}$	-1,78	-17,93	38,25	-68,62	-37,65	-40,83	2,19	-34,23	-95,17	-8,89	-18,60	-18,97
		<i>-18,06</i>	<i>39,59</i>	<i>-68,9</i>	<i>-38,06</i>		<i>3,0</i>	<i>-34,23</i>	<i>-95,17</i>		<i>-18,60</i>	<i>-18,9</i>
		[26]	[28]	[30]	[50]		[37]					[51]
$C_{xx,xx}$	4,83	12,84	20,20	33,93	25,41	25,71	32,65	34,00	90,23	5742,7	13,74	37,30
		<i>13,64</i>	<i>20,51</i>	<i>34,13</i>	<i>25,51</i>		<i>35,38</i>	<i>34,98</i>				<i>36,77</i>
		[26]	[28]	[30]	[50]		[37]	[49]				[43]
$C_{zz,zz}$	6,36	22,30	34,82	82,26	45,94	42,72	39,92	67,18	160,02	832,21	30,20	37,23
		<i>23,00</i>	<i>34,64</i>	<i>80,94</i>	<i>46,25</i>		<i>41,68</i>	<i>68,59</i>				<i>36,77</i>
		[26]	[28]	[30]	[50]		[37]	[49]				[43]
$C_{xz,xz}$	4,45	19,75	27,54	53,73	37,33	32,09	24,38	39,89	100,70	8,9	17,90	32,69
		<i>20,48</i>	<i>27,20</i>	<i>54,81</i>	<i>37,61</i>		<i>26,11</i>	<i>40,51</i>				<i>31,99</i>
		[26]	[28]	[30]	[50]		[37]	[49]				[43]

\*  $\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$  — средняя поляризуемость молекулы.

Мультипольные моменты и поляризуемости (а.е.) молекулы H<sub>2</sub>O, рассчитанные методом CCSD(T) с базисом aV5Z. Молекула воды находится в плоскости xz, атом кислорода лежит на оси z в ее положительном направлении

Свойство	Настоящая статья	Литература	Свойство	Настоящая статья	Литература
$\mu_z$	-0,729	<b>-0,7296</b> [52]	$A_z, yy$	3,90	4,070 [54]
$\Theta_{xx}$	1,96	<b>1,96</b> [53]	$A_x, xz$	-7,04	-6,742 [54]
$\Theta_{yy}$	-1,84	<b>-1,85</b> [53]	$A_y, yz$	-2,41	-1,786 [54]
$\Theta_{zz}$	-0,13	<b>-0,10</b> [53]	$E_{x, xxx}$	-3,51	-3,273 [54]
$\Omega_{zxx}$	-3,32	-3,032 [54] -3,138 [55]	$E_{x, xyy}$	-3,17	-4,904 [54]
$\Omega_{zyy}$	1,35	1,259 [55]	$E_y, yyy$	0,88	4,453 [54]
$\Omega_{zzz}$	1,98	1,879 [55]	$E_y, yxx$	-1,34	-4,013 [54]
$\Phi_{xxx}$	-1,17	-1,046 [55]	$E_z, zzz$	-2,56	-2,986 [54]
$\Phi_{yyy}$	3,98	3,995 [55]	$E_z, xxz$	4,56	5,646 [54]
$\Phi_{zzz}$	-4,00	-3,603 [55]	$C_{xx, xx}$	14,66	11,22 [55]
$\Phi_{xxyy}$	-3,41	-3,276 [55]	$C_{yy, yy}$	15,25	9,44 [55]
$\Phi_{xxzz}$	4,57	4,322 [55]	$C_{zz, zz}$	14,16	10,69 [55]
$\Phi_{yyzz}$	-0,57	-0,719 [55]	$C_{xx, yy}$	-7,88	-4,98 [55]
$\alpha$	9,72	<b>9,64</b> [56] <b>9,92</b> [57]	$C_{xx, zz}$	-6,78	-6,23 [55]
$\alpha_{xx}$	10,17	<b>10,31</b> [57]	$C_{yy, zz}$	-7,37	-4,46 [55]
$\alpha_{yy}$	9,30	<b>9,55</b> [57]	$C_{xz, xz}$	13,10	10,35 [55]
$\alpha_{zz}$	9,69	<b>9,91</b> [57]	$C_{xy, xy}$	10,98	7,65 [55]
$A_{z, zz}$	-2,65	-2,194 [54]	$C_{yz, yz}$	10,96	6,78 [55]

В табл. 3 отдельно даны электрические характеристики низкосимметричной молекулы H<sub>2</sub>O, которая является наиболее важным атмосферным поглотителем инфракрасной радиации. Расчет для молекулы H<sub>2</sub>O проведен по  $r_0$  геометрии:  $r_{OH} = 0,9716$  а.е.,  $\angle HOH = 104,68^\circ$ . В случае молекулы NaCl электронная корреляция остовных и остовно-валентных электронов была также принята во внимание (коррелируют все электроны). В качестве литературных данных выбраны наиболее надежные, на наш взгляд, экспериментальные значения (выделены полужирным) или в их отсутствие – теоретические (курсивом). Из табл. 1–3 видно, что согласие полученных значений параметров как с экспериментальными, так и с известными расчетными данными очень хорошее. Это позволяет сделать вывод, что наши расчеты и других характеристик являются также достаточно надежными. Что касается литературных теоретических расчетов, то их большая часть была получена менее точными методами и с малыми базисными наборами. Кроме того, для молекул N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, OH, CN, HCN и NaCl часть высших мультипольных моментов и поляризуемостей была получена впервые.

### Заключение

В настоящей статье приведен краткий обзор методов расчета мультипольных моментов и (высших) поляризуемостей как отдельных, так и взаимодействующих молекул. Подробно описан наиболее часто используемый метод конечных разностей, с помощью которого были выполнены расчеты электрических характеристик ряда важных молекул для атмосферных и астрофизических приложений.

Показано, что данные методики позволяют рассчитывать мультипольные моменты и высшие поляризуемости молекул, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Для некоторых молекул расчет электрических характеристик высших порядков был проведен впервые. Данные результаты могут быть использованы при моделировании столкновительно-индуцированных спектров, а также для исследования дальнедействующих поверхностей потенциальной энергии и электрических характеристик молекулярных комплексов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-05-00751.

1. Partridge H., Schwenke D.W. The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive *ab initio* calculations and experimental data // J. Chem. Phys. 1997. V. 106, N 11. P. 4618–4638.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam M.J., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision D.01. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.

3. Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., Celani P., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K.R., Adler T.B., Amos R.D., Bernhardtsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J., O'Dobyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hesselmann A., Hetzer G., Hrenar T., Jansen G., Köppl C., Liu Y., Lloyd A.W., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklass A., O'Neill D.P., Palmieri P., Peng D., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Shiozaki T., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M., Wolf A. Molpro, version 2012.1, a package of ab initio programs. URL: <http://www.molpro.net>
4. CFOUR, a quantum chemical program package written by J.F. Stanton, J. Gauss, M.E. Harding, P.G. Szalay with contributions from A.A. Auer, R.J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D.E. Bernholdt, Y.J. Bomble, L. Cheng, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W.J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, L.A. Mück, D.P. O'Neill, D.R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, C. Simmons, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J.D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P.R. Taylor), PROPS (P.R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H.J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen), and ECP routines by A.V. Mitin and C. van Wüllen. URL: <http://www.cfour.de>
5. Dalton, a molecular electronic structure program, release Dalton2013.0. URL: <http://daltonprogram.org/>
6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14, N 11. P. 1347–1363.
7. TURBOMOLE V6.2 2010, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007. URL: <http://www.turbomole.com>
8. Келух С. Молекулярная нелинейная оптика: Пер. с польск. / Под ред. И.Л. Фабелинского. М.: Наука, 1981. 672 с.
9. Бэкингем Э. Основы теории межмолекулярных сил. Применение к малым молекулам // Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Под ред. Б. Пюльмана. М.: Мир, 1981. С. 9–98.
10. Buckingham D. Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces // Adv. Chem. Phys. 1967. V. 12. P. 107–142.
11. Kalugina Yu. Theoretical investigation of the potential energy, dipole moment and polarizability surfaces of the CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> van der Waals complexes: Thesis to obtain the degree of Doctor of Physics. Dijon: ICB, 2010. 206 p.
12. Salam A. Molecular Quantum Electrodynamics: Long-Range Intermolecular Interactions. New Jersey: John Wiley and Sons, 2010. 399 p.
13. Atoms, molecules and clusters in electric fields. Theoretical approaches to calculation of electric polarizability. Computational, numerical and mathematical methods in science and engineering. V. 1 / Ed. by G. Maroulis. Singapore: Imperial College Press, 2006. 692 p.
14. Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters / Ed. by G. Maroulis. Amsterdam: IOS Press, 2006. 536 p.
15. Atomic and Molecular Nonlinear Optics: Theory, Experiment and Computation. A homage to the pioneering work of Stanislaw Kielich (1925–1993) / Ed. by G. Maroulis, T. Bancewicz, B. Champagne, A.D. Buckingham. Amsterdam: IOS Press, 2011. 531 p.
16. Zvereva-Loëte N., Kalugina Yu.N., Boudon V., Buldakov M.A., Cherepanov V.N. Dipole moment surface of the van der Waals complex CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, N 18. P. 184302.
17. Buldakov M.A., Cherepanov V.N., Kalugina Yu.N., Zvereva-Loëte N., Boudon V. Static polarizability surfaces of the van der Waals complex CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> // J. Chem. Phys. 2009. V. 132, N 16. P. 164304.
18. Kalugina Yu.N., Cherepanov V.N., Buldakov M.A., Zvereva-Loëte N., Boudon V. Theoretical Investigation of the Ethylene Dimer: Interaction Energy and Dipole Moment // J. Comput. Chem. 2012. V. 33, N 3. P. 319–330.
19. Kalugina Yu.N., Buldakov M.A., Cherepanov V.N. Static Hyperpolarizability of the van der Waals Complex CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> // J. Comput. Chem. 2012. V. 33, iss. 32. P. 2544–2553.
20. 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.
21. Stone J. The Theory of Intermolecular Forces. Oxford: Clarendon Press, 2002. 264 p.
22. Olsen J., Jørgensen P. Linear and nonlinear response functions for an exact state and for an MCSCF state // J. Chem. Phys. 1985. V. 82, N 7. P. 3235–3264.
23. Buckingham A.D., Cordle J.E. Nuclear motion corrections to some electric and magnetic properties of diatomic molecules // Mol. Phys. 1974. V. 28, N 4. P. 1037–1047.
24. Wormer P.E.S., Hettner H., Thakkar A.J. Intramolecular bond length dependence of the anisotropic dispersion coefficients for H<sub>2</sub>-rare gas interactions // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 9. P. 7140–7144.
25. Buckingham A.D., Disch R.L., Dummur D.A. The quadrupole moments of some simple molecules // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90, N 12. P. 3104–3107.
26. Bartolomei M., Carmona-Novillo Estela Hernández Marta I., Campos-Martínez José, Hernández-Lamonedá Ramón. Long-Range Interaction for Dimers of Atmospheric Interest: Dispersion, Induction and Electrostatic Contributions for O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> // J. Comput. Chem. 2011. V. 32, N 2. P. 279–290.
27. Buckingham A.D., Graham C., Williams J.H. Electric field-gradient-induced birefringence in N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Cl<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>3</sub>F // Mol. Phys. 1983. V. 49, N 3. P. 703–710.
28. Maroulis G. Accurate electric multipole moment, static polarizability and hyperpolarizability derivatives for N<sub>2</sub> // J. Chem. Phys. 2003. V. 118, N 6. P. 2673–2687.
29. Kling H., Huettner W. The temperature dependence of the Cotton-Mouton effect of N<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, OCS, and CS<sub>2</sub> in the gaseous state // Chem. Phys. 1984. V. 90, N 1–2. P. 207–214.
30. Maroulis G. Electric (hyper)polarizability derivatives for the symmetric stretching of carbon dioxide // Chem. Phys. 2003. V. 291, N 1. P. 81–95.
31. Meerts W.L., De Leeuw F.H., Dymanus A. Electric and magnetic properties of carbon monoxide by molecular-beam electric-resonance spectroscopy // Chem. Phys. 1977. V. 22, N 2. P. 319–324.
32. Roco J.M.M., Calvo Hernandez A., Velasco S. Far-infrared permanent and induced dipole absorption of diatomic molecules in rare-gas fluids. I. Spectral theory // J. Chem. Phys. 1995. V. 103, N 21. P. 9161–9174.
33. Roco J.M.M., Medina A., Calvo Hernandez A., Velasco S. Far-infrared permanent and induced dipole absorption

- of diatomic molecules in rare-gas fluids. II. Application to the CO-Ar system // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 103, N 21. P. 9175–9186.
34. Thomson R., Dalby F.W. Experimental determination of the dipole moments of the  $X(^2\Sigma^+)$  and  $B(^2\Sigma^+)$  states of the CN molecule // *Can. J. Phys.* 1968. V. 46, N 24. P. 2815–2819.
  35. Kaiser E.W. Dipole Moment and Hyperfine Parameters of  $H^{35}Cl$  and  $D^{35}Cl$  // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53, N 5. P. 1686–1703.
  36. De Leeuw F.H., Dymanus A. Magnetic properties and molecular quadrupole moment of HF and HCl by molecular-beam electric-resonance spectroscopy // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 48, N 3. P. 427–445.
  37. 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. 5432–5445.
  38. Pouchan C., Maroulis G. Accurate electric multipole moments for HCN and HCP from CCSD(T) calculations with large Gaussian basis sets // *Theor. Chim. Acta.* 1996. V. 93, N 3. P. 131–140.
  39. Hebert A.J., Lovas F.J., Melendres C.A., Hollowell C.D., Story T.L., Jr., Street K., Jr. Dipole Moments of Some Alkali Halide Molecules by the Molecular Beam Electric Resonance Method // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48, N 6. P. 2824–2825.
  40. Maroulis G. Evaluating the performance of DFT methods in electric property calculations: sodium chloride as a test case // *Reports in Theoretical Chemistry.* 2013. V. 2, N 1. P. 1–8.
  41. Meerts W.L., Dymanus A. Electric dipole moments of OH and OD by molecular beam electric resonance // *Chem. Phys. Lett.* 1973. V. 23, N 1. P. 45–47.
  42. Laaksonen L., Muller-Plathe F., Dierksen G.H.F. Fully numerical restricted Hartree–Fock calculations on open-shell hydrides: On the basis-set truncation error // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 89, N 8. P. 4903–4908.
  43. Maroulis G. Electric dipole hyperpolarizability and quadrupole polarizability of methane from finite-field coupled cluster and fourth-order many-body perturbation theory calculations // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 226, N 3–4. P. 420–426.
  44. Newell A.C., Baird R.C. Absolute determination of Refractive Indices of Gases at 47.7 Gigahertz // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36, N 12. P. 3751–3759.
  45. Schmidt J.W., Moldover M.R. Dielectric permittivity of eight gases measured with cross capacitors // *Int. J. Thermophys.* 2003. V. 24, N 2. P. 375–403.
  46. Parker G.A., Pack R.T. Van der Waals interactions of carbon monoxide // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64, N 5. P. 2010–2012.
  47. Medved M., Urban M., Kello V., Dierksen G.H.F. Accuracy assessment of the ROHF-CCSD(T) calculations of static dipole polarizabilities of diatomic radicals: O<sub>2</sub>, CN, and NO // *J. Mol. Struct. (Theochem).* 2001. V. 547, N 1–3. P. 219–232.
  48. Kumar A., Meath W.J. Integrated dipole oscillator strength and dipole properties for Ne, Ar, Kr, Xe, HF, HCl and HBr // *Can. J. Chem.* 1985. V. 63, N 7. P. 1616–1630.
  49. Maroulis G., Pouchan C. Molecules in static electric fields: Linear and nonlinear polarizability of HCN and HCP // *Phys. Rev. A.* 1998. V. 57, N 4. P. 2440–2447.
  50. Maroulis G. Quadrupole polarizability and hyperpolarizability of carbon monoxide // *Theor. Chim. Acta.* 1992. V. 84, N 3. P. 245–253.
  51. Maroulis G. Dipole–quadrupole and dipole–octupole polarizability for CH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105, N 18. P. 8467–8468.
  52. Dyke T.R., Muentner J.S. Electric dipole moments of low *J* states of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59, N 6. P. 3125–3127.
  53. Verhoeven J., Dymanus A. Magnetic Properties and Molecular Quadrupole Tensor of the Water Molecule by Beam-Maser Zeeman Spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52, N 6. P. 3222–3233.
  54. John I.G., Bacskay G.B., Hush N.S. Finite field method calculations. VI. Raman scattering activities, infrared absorption intensities and higher-order moments: SCF and CI calculations for the isotopic derivatives of H<sub>2</sub>O and SCF calculations for CH<sub>4</sub> // *Chem. Phys.* 1980. V. 51, N 1–2. P. 49–60.
  55. Huiszoon C. *Ab initio* calculations of multipole moments, polarizabilities and isotropic long range interaction coefficients for dimethylether, methanol, methane, and water // *Mol. Phys.* 1986. V. 58, N 5. P. 865–885.
  56. Zeiss C.D., Meath W.J. Dispersion energy constants  $C_6(A, B)$ , dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, NO and N<sub>2</sub>O // *Mol. Phys.* 1977. V. 33, N 4. P. 1155–1176.
  57. Вебер А. Вращательные спектры КР высокого разрешения в газах // *Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях* / Под ред. А. Вебера, И.Л. Фабелинского; пер. с англ. И.Л. Фабелинского. М.: Мир, 1982. С. 93–153.

*Yu.N. Kalugina, V.N. Cherepanov.* **Multipole electric moments and higher polarizabilities of molecules: The methodology and some results of *ab initio* calculations.**

A technique for calculation of the electric multipole moments and higher molecular polarizabilities is described. The dipole, quadrupole, octupole, hexadecapole moments and the dipole, dipole-quadrupole, dipole–octupole, quadrupole–quadrupole polarizabilities of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CN, HCl, HCN, NaCl, OH, N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O molecules have been calculated using *ab initio* methods (R)CCSD(T) and CCSD(T) of high level with different aug-ccVXZ bases (X = Q, 5).