

А. Г. ЛАЗАРЕВ, И. Ф. КОВАЛЕВ

РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ГИДРИДОВ ВТОРОГО РЯДА АН
С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕОРЕМЫ ВИРИАЛА

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 21 I 1970)

В недавних работах (¹⁻³) предложен метод расчета коэффициентов потенциальной энергии молекул с использованием квантовомеханической теоремы вириала и теоремы Гельмана — Фейнмана на волновых функциях Хартри — Фока — Рутана. В работе (²) впервые определены силовые коэффициенты второго, третьего и четвертого порядка для двухатомных гидридов первого ряда. Там же указывается, что выбор хартри-фоковских функций основывается главным образом на одноэлектронном характере оператора силы и производных от этого оператора по междядерным расстояниям R , в связи с чем для средних значений вычисляемых физических величин могут возникать погрешности лишь второго порядка малости.

Настоящая работа представляет собой продолжение расчетов силовых постоянных гармонической и ангармонической части потенциальной функции молекул АН. Рассматриваются двухатомные гидриды второго ряда NaH, MgH, AlH, PH, HCl в приближении заполненных электронных оболочек. Для вычисления силовых постоянных второго и третьего порядков использованы соотношения (^{1, 2}):

$$k_2 = -\frac{2}{R} \text{Sp}(\rho\Lambda)_e; \quad (1)$$

$$k_3 = -\frac{3}{R} k_2 - \frac{2}{R} \text{Sp}(\rho K)_e, \quad (2)$$

где $\Lambda = \partial T / \partial R - (aT + T\bar{a})$; $K = \partial \Lambda / \partial R - (a\Lambda + \Lambda\bar{a})$; $\rho = CC$ — матрица плотности; T — матрица кинетической энергии с элементами $T_{pq} = \langle \chi_p | T | \chi_q \rangle$; $\chi_p = AO$; $a = \mu S^{-1}$; причем μ — матрица с элементами $\mu_{pq} = \langle \frac{\partial \chi_p}{\partial R} | \chi_q \rangle$; S^{-1} — матрица, обратная матрице перекрывания. Расчет матричных элементов матрицы μ и производных матричных элементов T_{pq} подробно описан там же. Квантовомеханическая задача решается с применением волновых функций Хартри — Фока — Рутана, полученных в работе (⁴), включающих возбужденные состояния атомов и содержащих варьируемые масштабные множители. Число выбранных базисных функций для рассмотренных гидридов второго ряда равнялось 24. Вычисления интегралов и их производных выполнены частично по формулам, известным в литературе (^{5, 6}), частично в соответствии с уравнениями, составленными нами. Решение уравнений и обращение матриц перекрывания 8-го и 16-го порядков производилось на электронных вычислительных машинах. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Там же даны для сопоставления величины, вычисленные на основе потенциала Морзе с применением экспериментальных параметров для D_e и ω_e . Как видно из таблицы, при переходе к гидридам второго ряда точность расчетов сохраняется достаточной. Это особенно относится к молекулам NaH и AlH с заполненными электронными оболочками. Для силовых коэффициентов второго и

Силовые постоянные гидридов АН (а. е.)

Молекула	k_1		k_2		k_3	
	теор.	«эксп.»	теор.	«эксп.»	теор.	«эксп.»
NaH	0,0158	0	0,0513	0,0499	-0,0693	-0,0815
MgH $^2\Sigma^+$	0,0011	0	0,092	0,081	-0,1510	-0,1681
AlH	-0,00004	0	0,113	0,104	-0,206	-0,2129
PH $^3\Sigma^-$	0,0094	0	0,234	0,208	-0,495	-0,5742
HCl	0,0065	0	0,383	0,330	-0,962	-0,9762
LiH $(^2)$	-0,0028	0	0,072	0,066		
LiH	-0,0012	0	0,068	0,066		
BH $(^2)$	-0,0024	0	0,219	0,195		
BH	+0,0064	0	0,214	0,195		

третьего порядков отклонения вычисленных значений от «экспериментальных» изменяются от 1 до 16%, средние же ошибки в рассматриваемом ряду молекул составляют соответственно 10 и 8%.

В табл. 1 проведено также сравнение результатов, полученных при расчете LiH и BH авторами работы $(^2)$ с применением функций Рансила $(^7)$ и нами на 16 базисных функциях Кэда $(^4)$.

Для LiH функции Кэда лучше удовлетворяют теореме вириала, что приводит к более точным значениям силовых коэффициентов. На функциях Рансила полная энергия молекулы $E = -7,96992$ а. е., у Кэда $E = -7,987313$ а. е., экспериментальная величина $E = -8,0705$ а. е. Некоторое приближение вычисленного силового коэффициента молекулы BH к экспериментальному является следствием большей ангармоничности кривой потенциальной энергии Кэда.

Саратовский государственный
педагогический институт

Поступило
21 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. В. Россихин, В. П. Морозов, Техн. и эксп. хим., 2, 528 (1966). 2 В. В. Россихин, В. П. Морозов, Л. И. Беззуб, там же, 4, 37 (1968). 3 В. В. Россихин, В. П. Морозов, А. Я. Цауне, там же, 4, 42 (1968). 4 P. E. Cade, W. M. Huo, J. Chem. Phys., 47, 649 (1967). 5 R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 46, 500 (1949). 6 J. Miller, J. M. Gerhauser, F. A. Matsen, Quantum Chemistry Integrals and Tables, 1959. 7 B. I. Ransil, Rev. Mod. Phys., 42, 245 (1960).