

AB INITIO РАСЧЕТ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ НЕКОТОРЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В. И. Перевозчиков и Л. А. Грибов

Описаны результаты ab initio расчетов силовых постоянных двухатомных молекул Li_2 , B_2 , N_2 , CO методом ССП ЛКАО с варьируемыми слэтеровскими параметрами АО. Параметры Слэтера представлялись в виде ряда по координате растяжения молекулы. Близкие к экспериментальным значениям силовые постоянные получаются при выборе параметра Слэтера ξ в форме $\xi = \xi_0 + k(R_{AB} - R_e)^2$. Определены величины ξ и k для всех рассчитанных молекул.

Развитые в настоящее время неэмпирические методы численного расчета силовых постоянных молекул весьма трудоемки и требуют больших затрат машинного времени. Кроме того, получаемые в результате таких вычислений спектроскопические постоянные еще значительно уступают по точности экспериментальным. Это обусловлено тем, что применяемая при расчетах электронных энергий молекул волновая функция является слишком грубой. Она не обладает необходимой гибкостью, чтобы обеспечить правильное распределение электронной плотности на связи при изменении межатомных расстояний.

Рядом авторов в работах [1-5] предложено улучшить гибкость МО, расширив минимальный базис введением функций d и f , а также учетом взаимодействия конфигураций. Однако это не приводит к желаемым результатам. Расширяя же минимальный базис, мы тем самым увеличиваем порядок векового уравнения, что в свою очередь требует для решения задачи ССП больших затрат машинного времени.

Неудовлетворенность, испытываемая при анализе расчетов силовых постоянных, проведенных в вышеуказанных работах, побуждает исследователей к поиску других методов улучшения гибкости волновой функции. Так, в работах [6, 7] авторами уже высказывались предположения о необходимости вариации слэтеровских параметров ξ с изменением межатомных расстояний R_{AB} для улучшения согласия с экспериментом. Поэтому было целесообразно выяснить, по какому закону следовало варьировать ξ с изменением R_{AB} , чтобы получить МО, близкие к истинной волновой функции молекулы.

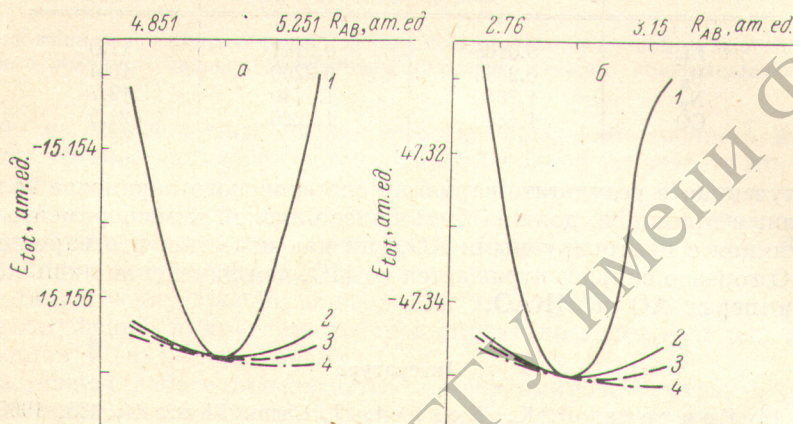
Для проведения расчета силовых постоянных с вариацией слэтеровских параметров была использована алгопрограмма, описанная нами в работе [8]. В программе реализуется метод ЛКАО ССП для замкнутых оболочек, причем все одноцентровые интегралы рассчитывались точно, а двухцентровые и прочие одно- и двухэлектронные интегралы рассчитываются по приближенным формулам. С помощью этой программы были получены значения силовых постоянных для следующих двухатомных молекул: Li_2 , B_2 , N_2 , CO . Выбор именно этих молекул в качестве объектов исследования не случаен. Они имеют различные равновесные межатомные расстояния R_e ($2.07 \leq R_e \leq 5.05$ ат. ед.), различный базис, различные распределения электронных плотностей на связи; в N_2 и CO существуют неподеленные электронные пары и CO — несимметричная молекула.

Таблица 1

Значения ξ' слэтеровских параметров, предложенные в [9],
и значения ξ_e , полученные нами

Атом	Тип АО					
	1s	2s	2p σ		2p π	
	$\xi' = \xi_e$	$\xi' = \xi_e$	ξ'	ξ_e	ξ'	ξ_e
Li	2.6894	0.6335	0.7609	1.0900	—	—
B	4.6794	1.3386	1.2105	2.1850	—	—
C	5.6726	1.6082	1.5681	1.4110	1.5681	1.4110
N	6.6652	1.9236	1.9170	1.5612	1.9170	1.5612
O	7.6580	2.2461	2.2262	1.5750	2.2262	1.5750

Суть метода расчета состояла в следующем. Сначала строилась потенциальная кривая при семи различных R_{AB} так, чтобы R_e совпало с экспериментальным равновесным расстоянием R_{exp} . Для этого значения слэ-



теровских экспонент ξ' , предложенные в работе [9] и представленные в табл. 1, менялись таким образом, чтобы при $\xi = \xi_e$ $R_e = R_{\text{exp}}$. Полученные нами значения параметров ξ_e приведены в табл. 1. Из физических соображений ясно, что изменению должны быть подвержены лишь слэтеровские параметры ξ валентных оболочек. Оказалось, что при выбранных параметрах значения полных энергий E_{tot} при $R_{AB} = R_e$ отличаются всего лишь на несколько процентов от экспериментальных; однако значения силовых постоянных в 3—10 раз больше экспериментальных, т. е. кривизна потенциальных кривых сильно завышена.

Чтобы получить более пологую потенциальную кривую и тем самым скорректировать распределение плотности электронов на связи, нами была проведена вариация слэтеровских экспонент ξ валентных оболочек. При небольших отклонениях от положения равновесия ξ можно разложить в ряд по степеням $(R_{AB} - R_e)$ вида

$$\xi = \xi_e + k_1(R_{AB} - R_e) + k_2(R_{AB} - R_e)^2 + \dots \quad (1)$$

В своих вычислениях мы ограничились вторым членом разложения. Расчеты показали, что если требуется получить симметричную потенциальную кривую с положением минимума при R_e , то нужно принять $k_1 = 0$. Величина и знак k_2 определялись следующим образом (см. рисунок). Сначала выбирался знак k_2 произвольным. Строилась потенциальная кривая. Если кривизна потенциальной кривой увеличивалась по сравнению с исходным случаем $\xi = \text{const}$, то знак менялся на противоположный. При уменьшении кривизны знак у k_2 оставался тем же. Изменение абсолютного значения k_2 прекращалось, когда положение минимума кривой

начинало меняться вправо или влево по отношению к R_e . Дальнейшее увеличение k_2 приводило к исчезновению минимума потенциальной кривой. Это служило критерием выбора окончательного значения k_2 и, следовательно, последующего определения силовой постоянной. Таким образом, были получены для молекул Li_2 , B_2 , N_2 и CO параметры K_2 , значения которых равны соответственно: -0.114 , -0.195 , 0.810 , 0.390 . Значения силовых постоянных этих молекул, рассчитанных нами и определенных из эксперимента [10], приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что отклонения значений силовых постоянных, определенных в этой работе, от экспериментальных составляют 10–20%.

Таблица 2

Значение силовых постоянных, рассчитанных в нашей работе и определенных из эксперимента [10]

Молекула	Силовые постоянные, ат. ед.		Ошибка, %
	расчет	эксперимент	
Li_2	0.0165	0.0141	17.0
B_2	0.2495	0.2260	10.4
N_2	1.7640	1.4740	19.7
CO	1.4840	1.2220	21.5

Полученная в результате вариации слэтеровского параметра волновая функция, в принципе, должна быть более близкой к экспериментальной, чем функция с неварьируемыми АО, так как известно, что вариация АО в ЛКАО гораздо сильнее отражается на МО, чем изменение лишь коэффициентов перед АО и ЛКАО.

Литература

- [1] P. F. Fougere, R. K. Nesbet. J. Chem. Phys., 44, 285, 1966.
- [2] R. K. Nesbet. J. Chem. Phys., 40, 3619, 1964.
- [3] H. Lefevre-Brion, C. M. Moser, R. K. Nesbet. J. Chem. Phys., 34, 1950, 1961.
- [4] G. Das, A. C. Wahl. J. Chem. Phys., 44, 87, 1966.
- [5] A. D. McLean. J. Chem. Phys., 40, 243, 1964.
- [6] S. Fraga, B. Ransil. J. Chem. Phys., 35, 669, 1961.
- [7] Л. А. Грибов, Б. К. Новосадов, В. Н. Тимонин. Опт. и спектр., 29, 671, 1970.
- [8] В. И. Перевозчиков, Л. А. Грибов. ЖСХ, 15, 958, 1974.
- [9] B. Ransil. Rev. Mod. Phys., 32, 245, 1960.
- [10] В. П. Морозов, В. В. Россихин. Успехи химии, 40, 349, 1971.

Поступило в Редакцию 1 февраля 1974 г.