

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА И ПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ НА ОСНОВЕ ТЕОРЕМЫ ВИРИАЛА

В. В. Россихин, Л. И. Заславская и В. П. Морозов

На основе теоремы вириала для молекулы, находящейся во внешнем поле, получены выражения для производных дипольного момента и поляризуемостей двухатомных молекул по межъядерному расстоянию в однопредельном приближении метода Хартри—Фока—Рутана. В качестве примера произведен расчет таких производных для молекулы гидроксида лития.

В последнее время уделяется большое внимание квантовомеханическим расчетам [1, 2] производных от дипольного момента и поляризуемостей молекул по параметрам, зависящим от координат ядер. Интерес к этому вызван потребностями инфракрасной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, а также лазерной спектроскопии и нелинейной оптики.

Данная работа рассматривает возможность теоретического определения таких производных на основе теоремы вириала для электронной энергии молекулы, находящейся во внешнем однородном поле, в однопредельном приближении метода Хартри—Фока—Рутана с использованием выражений для производных от орбитальных коэффициентов по параметрам, полученных в [3]. Необходимые при этом поправки первого порядка к базисным функциям слэтеровского типа находились по теории возмущений с применением кулоновской функции Грина.

В адиабатическом приближении теорема вириала для электронной энергии двухатомной молекулы, находящейся во внешнем электрическом поле напряженности  $F$ , имеет вид [4]

$$R \frac{\partial E}{\partial R} + E + \langle \Psi | T | \Psi \rangle = 2 \langle \Psi | W | \Psi \rangle, \quad (1)$$

где  $R$  — межъядерное расстояние,  $T$  — оператор кинетической энергии,  $W$  — оператор взаимодействия молекулы с внешним полем,  $E$  — электронная энергия молекулы,  $\Psi$  — точная собственная функция оператора  $H = T + V + W$ . Формула (1) справедлива также и для приближенной волновой функции, найденной в соответствии с энергетическим вариационным принципом, если в числе варьируемых имеется и масштабный параметр.

Как показано в [4], выражение для производных дипольного момента  $\mu$  и поляризуемости  $\alpha$  по межъядерному расстоянию можно получить, если представить функцию  $\Psi$  и энергию  $E$  в виде ряда по степеням напряженности внешнего поля, например,

$$\Psi = \Psi^{(0)} + F\Psi^{(1)} + F^2\Psi^{(2)} + \dots \quad (2)$$

и подставить в (1), что после приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях  $F$  приводит к

$$\frac{\partial \mu}{\partial R} = \frac{1}{R} (\mu + 2 \langle \Psi^{(0)} | T | \Psi^{(1)} \rangle), \quad (3)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial R} = \frac{1}{R} (3\alpha + 2 \langle \Psi^{(1)} | T | \Psi^{(1)} \rangle + 4 \langle \Psi^{(0)} | T | \Psi^{(2)} \rangle), \quad (4)$$

с учетом того, что  $W = Fd$ ,  $d$  — оператор дипольного момента молекулы и, кроме того  $\mu = -E^{(1)} = -\langle \Psi^{(0)} | d | \Psi^{(0)} \rangle$ , а  $\alpha = -2E^{(2)} = -2 \langle \Psi^{(0)} | d | \Psi^{(1)} \rangle$ . Для молекул с заполненными электронными оболочками приближенную волновую функцию  $\Psi^{(0)}$  можно представить в виде детерминанта

$$\Psi^{(0)} = (N!)^{-1/2} \det | \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_N^{(0)} |, \quad (5)$$

построенного на хартри-фоковских спин-орбиталях  $\Psi_i^{(0)}$ , удовлетворяющих уравнениям Фока [5]. Тогда для  $\Psi^{(1)}$  и  $\Psi^{(2)}$  имеем

$$\Psi^{(1)} = (N!)^{-1/2} \sum_{i=1}^N \det | \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_i^{(1)}, \dots, \psi_N^{(0)} |, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)} = (N!)^{-1/2} & \left( \sum_{i=1}^N \det | \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_i^{(2)}, \dots, \psi_N^{(0)} | + \right. \\ & \left. + \sum_{i>j=1}^N \det | \psi_1^{(0)}, \psi_2^{(0)}, \dots, \psi_i^{(1)}, \dots, \psi_j^{(1)}, \dots, \psi_N^{(0)} | \right), \quad (7) \end{aligned}$$

где

$$\psi_i^{(n)} = \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n \psi_i}{\partial F^n} \right)_{F=0}. \quad (8)$$

С учетом (5), (6), (7), а также при суммировании по спину для независимого от спина Гамильтониана формулы (3) и (4) переписываются в виде

$$\frac{\partial \mu}{\partial R} = \frac{2}{R} \left( - \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle + 2 \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(1)} \rangle \right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial R} = \frac{4}{R} & \left[ -3 \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(1)} \rangle + \sum_i \langle \varphi_i^{(1)} | T | \varphi_i^{(1)} \rangle + \right. \\ & \left. + \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle + \right. \\ & \left. + 2 \sum_i \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(2)} \rangle + \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle \right]. \quad (10) \end{aligned}$$

В формулах (9) и (10) опущены слагаемые вида  $\sum_{i,j} \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_j^{(0)} \rangle \times \langle \varphi_j^{(0)} | \varphi_i^{(1)} \rangle$ , вследствие того что функции  $\varphi_i$  подчинены условиям

$$\sum_{m=0}^n \langle \varphi_i^{(m)} | \varphi_j^{(n-m)} \rangle = \delta_{ij} \delta_{0n}. \quad (11)$$

Из (11) следует также, что

$$\langle \varphi_i^{(2)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle. \quad (12)$$

С учетом этого формулу (10) можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial R} = \frac{4}{R} \sum_i \left( -3 \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | T | \varphi_i^{(1)} \rangle + 2 \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(2)} \rangle \right). \quad (13)$$

Последнее слагаемое в формуле (13) можно представить в виде, более удобном для проведения расчетов на основе следующих соображений. Запишем выражение для  $\varphi_i^{(2)}$  как в стандартной теории возмущений [6]

$$\begin{aligned} | \varphi_i^{(2)} \rangle = & \sum_j' \sum_k \frac{\langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_k^{(0)} \rangle \langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}) (\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})} | \varphi_j^{(0)} \rangle - \\ & - \sum_j' \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})^2} | \varphi_j^{(0)} \rangle - \frac{| \varphi_i^{(0)} \rangle}{2} \sum_j' \frac{|\langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})^2}. \quad (14) \end{aligned}$$

Основанием для записи  $\varphi_i^{(2)}$  в виде (14) является то, что расчет поправок к функциям Хартри—Фока производится здесь для строго фиксированного оператора  $f^{(0)} = h^{(0)} + g^{(0)}$ . Это соответствует одному из вариантов так называемой «несвязанной» схемы теории возмущений [7, 8].

Теперь для матричного элемента  $\langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(2)} \rangle$  имеем

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(2)} \rangle &= \sum_j' \sum_k' \frac{\langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_k^{(0)} \rangle \langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_j^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}) (\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})} - \\ &- \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \sum_j' \frac{\langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_j^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})^2} - \\ &- \frac{\langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle}{2} \sum_j' \frac{|\langle \varphi_j^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle|^2}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)})^2}. \end{aligned} \quad (15)$$

Первый член выражения (15), используя соотношение

$$\langle \varphi_j^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle = (\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}) \langle \varphi_j^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (16)$$

полученное нами в [9], в адиабатическом приближении из недиагональной теоремы вириала для однодетерминантной волновой функции, построенной из хартри-фовских спин-орбиталей, можно записать так:

$$\sum_k' \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)})} \sum_j' \langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_j^{(0)} \rangle \langle \varphi_j^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (17)$$

где  $A$  — оператор вида

$$A = \sum_{\tau} X_{\tau} \nabla_{\tau} + \sum_{\nu} x_{\nu} \nabla_{\nu}, \quad (18)$$

а  $X_{\tau}$  — координаты ядер,  $x_{\nu}$  — координаты электронов. Далее сумма по  $j$  в формуле (17) может быть легко преобразована к виду

$$\begin{aligned} &\sum_j' \langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_j^{(0)} \rangle \langle \varphi_j^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \varphi_k^{(0)} | dA | \varphi_i^{(0)} \rangle - \langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Окончательно первый член (15) с подстановкой (17) и (19) будет

$$(I) = \langle \varphi_i^{(1)} | dA | \varphi_i^{(0)} \rangle - \langle \varphi_i^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (20)$$

где учтено, что

$$\langle \varphi_i^{(1)} | = \sum_k' \frac{\langle \varphi_k^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle}{(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)})} \langle \varphi_k^{(0)} |. \quad (21)$$

Аналогично могут быть представлены второй и третий члены выражения (15), а именно

$$(II) = \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle, \quad (22)$$

$$(III) = \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle. \quad (23)$$

Подставляя теперь (20), (22) и (23) в формулу (13), получим окончательно

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial R} &= \frac{4}{R} \sum_i' \left[ -3 \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | T | \varphi_i^{(1)} \rangle + \right. \\ &+ 2 \left( \langle \varphi_i^{(1)} | dA | \varphi_i^{(0)} \rangle - \langle \varphi_i^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle - \right. \\ &\left. \left. - \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (24)$$

Таким образом, формула (24) для  $\partial\alpha/\partial R$ , так же как (9), требует знания только невозмущенной функции  $\varphi_i^{(0)}$  и поправочной функции первого порядка  $\varphi_i^{(1)}$ .

Орбитали  $\varphi_i$  можно искать приближенно [10], как разложение в ряд по конечномерному базису АО —  $\chi_p$ , а именно

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p, \quad (25)$$

где  $C_{ip}$  — орбитальные коэффициенты — и  $\chi_p$  являются функциями некоторого параметра  $\lambda$  (в общем случае нескольких параметров), причем  $C_{ip}(\lambda) \rightarrow C_{ip}^{(0)}$  и  $\chi_p(\lambda) \rightarrow \chi_p^{(0)}$  при  $\lambda \rightarrow 0$ . Тогда для  $\partial\varphi_i/\partial\lambda$  имеем

$$\frac{\partial\varphi_i}{\partial\lambda} = \sum_p \left( \frac{\partial C_{ip}}{\partial\lambda} \chi_p + C_{ip} \frac{\partial\chi_p}{\partial\lambda} \right). \quad (26)$$

Вычисление  $\partial C_{ip}/\partial\lambda$  ведется на основе разложения вида [3,9]

$$\frac{\partial C_{ip}}{\partial\lambda} = \sum_{j=1}^m K_{ij}^{(\lambda)} C_{jp} - \sum_{q,r=1}^m C_{iq} \mu_{qr}^{(\lambda)} (S^{-1})_{rp}, \quad (27)$$

где  $K_{ij}^{(\lambda)} = \left\langle \frac{\partial\varphi_i}{\partial\lambda} \middle| \varphi_j \right\rangle$ ,  $\mu_{qr}^{(\lambda)} = \left\langle \frac{\partial\chi_q}{\partial\lambda} \middle| \chi_r \right\rangle$ ,  $i, j$  — индексы МО —  $\varphi$ ,  $p, q, r$  — индексы АО —  $\chi$ ,  $m$  — число АО.

Заметим, что если параметром возмущения  $\lambda$  является напряженность внешнего электрического поля  $F$ , то  $\varphi_i^{(1)}$  соответствует  $(\partial\varphi_i/\partial F)_{F=0}$  [см. формулу (8)], а коэффициенты  $K_{ij}^{(1)}$  можно вычислять как в стандартной теории возмущений, т. е.

$$K_{ij}^{(1)} = \sum_{p,q} \frac{C_{jp}^{(0)} d_{pq} \tilde{C}_{iq}^{(0)}}{(\varepsilon_j^{(0)} - \varepsilon_i^{(0)})} \text{ при } i \neq j, \quad (28)$$

где  $\varepsilon_i^{(0)}$  — одноэлектронная энергия  $i$ -го состояния;  $K_{ii}^{(1)} = 0$  из-за условия  $\langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(0)} \rangle = 0$ , а  $d_{pq} = \langle \chi_p^{(0)} | d | \chi_q^{(0)} \rangle$ .

Поправки  $\chi_p^{(1)} = (\partial\chi_p/\partial F)_{F=0}$  находятся по теории возмущений с применением замкнутого представления кулоновской функции Грина [11–13].

Изложенный метод был применен к расчету производных от дипольного момента и продольной и поперечной поляризуемостей по межъядерному расстоянию молекулы LiH на основе функции Рэнсила [14] в базисе слэтеровских  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p_z$ -функций с варьированными показателями экспонент.

Оператор  $d$  для двухатомной молекулы в однородном электрическом поле имеет вид (в ат. ед.)

$$d = - \sum_{\nu} (x_{\nu} + y_{\nu} + z_{\nu}), \quad (29)$$

где  $x_{\nu}, y_{\nu}, z_{\nu}$  — координаты  $\nu$ -го электрона в системе координат, начало которой связано с центром масс молекулы. Если ось  $z$  в молекуле направить вдоль межъядерной оси, то вследствие вращательной симметрии относительно оси  $z$  ненулевыми будут только диагональные элементы тензора поляризуемости, причем  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ . При произвольной ориентации поля (без ограничения общности) можно рассматривать поле только в направлении  $x$  и  $z$ , т. е. рассчитывать  $\partial\alpha_{xx}/\partial R$  и  $\partial\alpha_{zz}/\partial R$ .

Для двухатомной молекулы оператор  $A$  принимает форму

$$A = R \frac{\partial}{\partial R} + \sum_{\nu} x_{\nu} \nabla_{\nu}, \quad (30)$$

причем легко видеть (если записать оператор  $x_{\nu} \nabla_{\nu}$  в эллиптических координатах  $\lambda, \mu, \varphi$ ), что матричные элементы второго слагаемого оператора  $A$

(а также и оператора  $dA$ ) в базисе  $1s$ -,  $2s$ - и  $2p_z$ -функций равны нулю вследствие вращательной симметрии задачи относительно оси  $z$ .

С учетом вышесказанного, а также того, что матричные элементы  $\langle \varphi_i^{(0)} | A | \varphi_i^{(0)} \rangle = R \langle \varphi_i^{(0)} | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_i^{(0)} \rangle$  равны нулю, из-за свойства антисимметрии матрицы оператора  $\partial/\partial R$  имеем для  $\partial\alpha/\partial R$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\alpha}{\partial R} = & \frac{4}{R} \sum_i \left[ -3 \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(1)} \rangle + \langle \varphi_i^{(1)} | T | \varphi_i^{(1)} \rangle + \right. \\ & + 2 \left( R \langle \varphi_i^{(1)} | d \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_i^{(0)} \rangle - R \langle \varphi_i^{(0)} | d | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi_i^{(0)} \rangle - \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \langle \varphi_i^{(0)} | T | \varphi_i^{(0)} \rangle \langle \varphi_i^{(1)} | \varphi_i^{(1)} \rangle \right) \right]. \end{aligned} \quad (31)$$

В алгебраическом варианте теории формула (9) переписывается так:

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu}{\partial R} = & \frac{2}{R} \sum_i \sum_{p,q} \left[ -C_{ip}^{(0)} \langle \chi_p^{(0)} | d | \chi_q^{(0)} \rangle \tilde{C}_{iq}^{(0)} + \right. \\ & \left. + 2 (C_{ip}^{(0)} \langle \chi_p^{(0)} | T | \chi_q^{(0)} \rangle \tilde{C}_{iq}^{(1)} + C_{ip}^{(0)} \langle \chi_p^{(0)} | T | \chi_q^{(1)} \rangle \tilde{C}_{iq}^{(0)}) \right]. \end{aligned} \quad (32)$$

Формула для  $\partial\alpha/\partial R$  в том же варианте теории, имеющая более громоздкий вид, чем (32), здесь не приводится, так как может быть получена аналогичным образом из формулы (31).

Необходимые при расчете  $\partial\mu/\partial R$  и  $\partial\alpha/\partial R$  коэффициенты  $C_{ir}^{(1)} = (\partial C_{ir}/\partial F)_{F=0}$  и  $C_{ir}^R = (\partial C_{ir}/\partial R)_{R=R_0}$  могут быть найдены по формуле (27);

матричные элементы  $K_{ij}^{(1)} = \langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial F} | \varphi_j \rangle$  определяются по формуле (28); что

касается матричных элементов  $K_{ij}^{(R)} = \langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial R} | \varphi_j \rangle$ , то, как показано в [1], учет их в формуле (27) дает вклад в производную поляризуемости менее 5%. Поэтому при расчете  $C_{ir}^{(R)}$  мы пренебрегали первым слагаемым в формуле (27).

Рассмотрим несколько подробнее вычисление поправок  $\chi_p^{(1)}$  и  $\chi_p^{(R)}$  к базисным слэтеровским функциям. Расчет  $\chi_p^{(R)}$  связан с дифференцированием по  $R$  функции  $\chi_p$ ; это в свою очередь сталкивается с необходимостью вычисления производной по  $R$  от радиуса-вектора электрона до соответствующего ядра, которая может быть легко найдена для двухатомной молекулы в соответствующей системе координат.

Для определения  $\chi_p^{(1)}$  рассмотрим водородоподобный атом, помещенный во внешнее однородное электрическое поле. Гамильтониан такой физической системы имеет вид  $H_0 + FW$ , где  $W = -r \cos \vartheta$ , а  $H_0 = \sum_i \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{1}{r_i} \right)$ . Заметим, что здесь и в дальнейшем принята модифициро-

ванная система атомных единиц  $a = a_0/Z^*$ , где  $Z^*$  — заряд ядра водородоподобного атома,  $a_0$  — боровский радиус. Тогда в первом порядке теории возмущений

$$\chi_p^{(1)} = \frac{2}{r} \sum_{l,m} \int G_l(r, r'; E_0) Y_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}^*(\mathbf{r}') W \chi_p^{(0)} r' dr' d\Omega', \quad (33)$$

где  $G_l(r, r'; E_0)$  — функция Грина радиального уравнения Шредингера для атома водорода, определяемая спектральным разложением

$$G_l(r, r'; E_0) = \frac{rr'}{2} \sum_{k>l} \frac{R_{kl}(r) R_{kl}(r')}{E_0 - E_k}, \quad (34)$$

$R_{kl}(r)$  — радиальные водородные волновые функции,  $Y_{lm}(\mathbf{r})$  — сферические функции, причем такая запись означает зависимость ее от поляр-

ных углов вектора  $g$ . При вычислении  $\chi_p^{(1)}$  по формуле (33) использовалось замкнутое представление кулоновской функции Грина [11-13].

Приведем найденные нами [15] выражения для поправок первого порядка к рассматриваемым  $1s$ ,  $2s$  и  $2p_z$  слэтеровским функциям (отметим, что поправки к таким функциям могут быть легко выражены через поправки к водородоподобным функциям).

$$\left. \begin{aligned} \chi_{1s}^{(1)} &= \frac{3}{2} \left( \frac{1}{\pi Z_1^*} \right)^{1/2} \rho \left( 1 + \frac{\rho}{2} \right) \cos \vartheta \exp(-\rho), \\ \chi_{2s}^{(1)} &= \frac{1}{4\sqrt{3}} \left( \frac{1}{\pi Z_2^{*3}} \right)^{1/2} \left[ \left( \rho + \frac{1}{4} \rho^2 \right) \cos \vartheta + \frac{1}{2} (\rho - 5) \right] \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right), \\ \chi_{2p_z}^{(1)} &= \frac{1}{4} \left( \frac{1}{\pi Z_3^*} \right)^{1/2} \left[ 5 \left( \frac{1}{3} \rho^3 + \frac{3}{2} \rho^2 \right) \cos^2 \vartheta - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{1}{3} \rho^3 + 3\rho^2 + \frac{33}{2} \rho - 21 \right) \right] \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right), \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

где  $\rho = Z^*r$  для  $\chi_{1s}^{(1)}$  и  $\rho = 2Z^*r$  для  $\chi_{2s}^{(1)}$  и  $\chi_{2p_z}^{(1)}$ .

Результаты расчета приведены в таблице и сопоставлены, где возможно, с экспериментом и известными нам результатами других авторов. Экспериментальное значение  $\left\langle \frac{\partial \alpha}{\partial R} \right\rangle = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial R} + \frac{\partial \alpha_{yy}}{\partial R} + \frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial R} \right)$  для молекулы LiH нам неизвестно.

Однако отметим, что достаточно удовлетворительное совпадение с экспериментом для  $\frac{\partial \mu}{\partial R}$  дает некоторое основание надеяться на достоверность результатов расчета производных поляризуемостей.

#### Производные дипольного момента и поляризуемостей молекулы LiH

$\frac{\partial \mu}{\partial R}, D/\text{Å}$	-2.5 (наш расчет)	$\frac{\partial \alpha_{zz}}{\partial R}, \text{Å}^2$	{	7.14 (наш расчет)
				5.05 [1]
	-18.77 [16]	$\frac{\partial \alpha_{xx}}{\partial R}, \text{Å}^2$	{	0.56 (наш расчет)
				0.32 [1]
	$\pm 2 \pm 0.3$ (эксп.)			

#### Литература

- [1] А. Ю. Слепучин, М. А. Ковнер, К. И. Гурьев. ТЭХ, 9, 799, 1973.
- [2] Ю. В. Каменский, И. Ф. Ковалев, И. Д. Молоденкова. Опт. и спектр., 37, 668, 1974.
- [3] В. В. Россихин, В. П. Морозов. ТЭХ, 2, 528, 1966.
- [4] М. Н. Адамов, А. В. Тулуб. Ж. структ. химии, 7, 473, 1966.
- [5] В. А. Фок. Усп. физ. наук, 93, 342, 1967.
- [6] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ГИФМЛ, М., 1963.
- [7] A. Dalgarno. Proc. Roy. Soc., A251, 282, 1959.
- [8] A. Dalgarno, J. M. McNamee. J. Chem. Phys., 35, 1517, 1961.
- [9] В. В. Россихин, А. Б. Болотин, Л. И. Заславская. Лит. физ. сб., 12, 753, 1972.
- [10] С. С. J. Roothaan. Revs. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
- [11] L. Hostler. J. Math. Phys., 5, 591, 1964.
- [12] М. С. Борисов, С. И. Ветчинкин. ТЭХ, 6, 158, 1970.
- [13] А. И. Грейсер, В. В. Толмачев. ТЭХ, 4, 165, 1968.
- [14] V. I. Ransil. Revs. Mod. Phys., 32, 245, 1960.
- [15] Л. И. Заславская, В. В. Россихин, Г. О. Ярковой. Препринт ИТФ-75-55Р, Киев, 1975.
- [16] J. Gerratt, I. Mills. J. Chem. Phys., 49, 1730, 1968.