

Ю. В. КАМЕНСКИЙ, П. Ф. КОВАЛЕВ,
член-корреспондент АН СССР М. Г. ВОРОНКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ВАРИАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ К РАСЧЕТУ СИЛОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

В настоящее время в общем подходе к квантовомеханическому расчету потенциальных функций молекул можно выделить несколько методов. Самыми естественными из них представляются методы, использующие теорию возмущений. Для вывода формул, применимых к расчету силовых коэффициентов, воспользуемся сравнительно простым методом возмущений, развитым Гельманом ⁽¹⁾ на основе вариационной теории. В этом случае оказывается необходимым знать только низшее собственное значение $E_0^{(0)}$ и соответствующую ему собственную функцию $\psi_0^{(0)}$ невозмущенной системы.

Пусть молекула подвергается последовательному воздействию малых возмущений H_1, H_2, \dots, H_n . Гамильтониан такой системы можно записать:

$$H(1) = H_0 + H_1, \quad H(2) = H(1) + H_2, \quad H(n) = H(n-1) + H_n, \quad (1)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной системы.

Представляя пробные функции в виде

$$\begin{aligned} \psi_0^{(1)} &= (1 + \beta_1 H_1') \psi_0^{(0)}, \\ \psi_0^{(2)} &= (1 + \beta_2 H_2') \psi_0^{(1)}, \\ &\vdots \\ \psi_0^{(n)} &= (1 + \beta_n H_n') \psi_0^{(n)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где вариационные параметры β_1, \dots, β_n определяются соответственно из условия минимума энергии $E_0^{(1)}, \dots, E_0^{(n)}$ (в (2) H_i' совпадает с H_i , за исключением областей вблизи особых точек, но не имеет нигде особенностей), и ограничиваясь членами второго порядка малости, для энергии возмущенной системы получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} E_0^{(n)} &= E_0^{(0)} + \sum_{i=1}^n (H_i)_{00} + \sum_{i=1}^n \beta_i [(H_i H_i')_{00} - (H_i)_{00} (H_i')_{00}] + \\ &+ 2 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n \beta_j [(H_i H_j')_{00} - (H_i)_{00} (H_j')_{00}]; \end{aligned} \quad (3)$$

в (3)

$$\beta_i = - \frac{(H_i H_i')_{00} - (H_i)_{00} (H_i')_{00}}{[D(H_i')]_{00}}, \quad (4)$$

где

$$[D(H_i)]_{00} = \frac{1}{2} \left\langle \psi_0^{(0)} \left| \sum_{j=1}^m \sum_{\tau_j} \left(\frac{\partial H_i}{\partial \tau_j} \right)^2 \right| \psi_0^{(0)} \right\rangle. \quad (5)$$

Усреднение везде проводится по собственным функциям невозмущенной системы. В (5) суммирование осуществлено по всем электронным координатам ($\tau_j = x_j, y_j, z_j$), m — общее число электронов.

Симметризуем уравнение (3) относительно вариационных параметров

$$E_0^{(n)} = E_0^{(0)} + \sum_{i=1}^n (H_i)_{00} + \sum_{i=1}^n \beta_i [(H_i H_i')_{00} - (H_i)_{00} (H_i')_{00}] + \\ + \sum_{\substack{i, j=1 \\ i > j}}^n \{ \beta_i [(H_i' H_j)_{00} - (H_i')_{00} (H_j)_{00}] + \beta_j [(H_j' H_i)_{00} - (H_j')_{00} (H_i)_{00}] \}. \quad (6)$$

Необходимо заметить, что эти выражения получены при условии, что операторы H_i и H_j коммутируют между собой.

Соотношение (6) может быть использовано для определения силовых коэффициентов. Для этого разложим гамильтониан H в ряд по некоторым малым ядерным параметрам λ_i около положения равновесия:

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda_i} \right)_{\lambda_i=0} \lambda_i + \frac{1}{2} \sum_{i, j=1}^n \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right)_{\substack{\lambda_i=0 \\ \lambda_j=0}} \lambda_i \lambda_j. \quad (7)$$

Если λ_i представляют собой декартовы координаты смещений ядер из положений равновесия, то $n=3N$, где N — число ядер в молекуле.

Координаты электронов при дифференцировании будем считать постоянными. Так как операторы кинетической энергии и межэлектронного взаимодействия содержат только координаты электронов, то $\partial H / \partial \lambda_i = \partial U / \partial \lambda_i$, где U — оператор потенциальной энергии, равный сумме операторов взаимодействия ядер и притяжения электронов к ядрам.

Следовательно,

$$H_i = \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \lambda_i + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2 U}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \lambda_i \lambda_j \quad (7')$$

и силовой коэффициент

$$K_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right)_{00} + \beta_i \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \lambda_j} \right)_{00} - \left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_i} \right)_{00} \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda_j} \right)_{00} \right] + \\ + \beta_j \left[\left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_j} \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{00} - \left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_j} \right)_{00} \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{00} \right], \quad (8)$$

где

$$\beta_i = - \frac{\left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_i} \frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{00} - \left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_i} \right)_{00} \left(\frac{\partial U}{\partial \lambda_i} \right)_{00}}{\left[D \left(\frac{\partial U'}{\partial \lambda_i} \right) \right]_{00}}. \quad (9)$$

В однодетерминантном приближении функция $\psi_0^{(0)}$, по которой производится усреднение, представляется слэтеровским определителем, построенным из м.о. Φ_m . В приближении МО ЛКАО $\Phi_m = \sum_{\mu} C_{m\mu} \chi_{\mu}$ (χ_{μ} — а.о.).

Тогда для случая молекулы с заполненной оболочкой мы можем записать выражение для силовой постоянной в виде

$$K_{ij} = \frac{\partial^2 V_{nn}}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} + \text{Sp} \rho |v^{\lambda_i \lambda_j}| + \beta_i [\text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i'} v_e^{\lambda_j}| - \frac{1}{4} \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i'}| \cdot |\overline{v_e^{\lambda_j}}| \bar{\rho} - \\ - \frac{1}{2} \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i'}| \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_j}|] + \beta_j [\text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i} v_e^{\lambda_j'}| - \frac{1}{4} \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i}| \cdot |\overline{v_e^{\lambda_j'}}| \bar{\rho} - \\ - \frac{1}{2} \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_i}| \text{Sp} \rho |v_e^{\lambda_j'}|], \quad (10)$$

$$\beta_i = -A_i / \text{Sp} \rho |B_i|, \quad (11)$$

где ρ будет являться матрицей электронной плотности $\rho=2\mathcal{C}\mathcal{C}$,

$$A_i = -\frac{1}{2} \text{Sp } \rho |v_e^{\lambda_i}| \text{Sp } \rho |v_e^{\lambda_i}| + \text{Sp } \rho |v_e^{\lambda_i} v_e^{\lambda_i'}| - \frac{1}{4} \text{Sp } \rho |v_e^{\lambda_i'}| |v_e^{\lambda_i}| \bar{\rho},$$

$|B_i|$ — матрица с элементами

$$(B_i)_{\mu\nu} = \sum_{\tau_e} \left(\frac{\partial^2 v_e}{\partial \tau_e \partial \lambda_i} \right)_{\mu\nu},$$

$|v_e^{\lambda_i \lambda_j}|, |v_e^{\lambda_i} v_e^{\lambda_j}|, |v_e^{\lambda_i}|$ — матрицы с элементами

$$\left(\frac{\partial^2 v_e}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} \right)_{\mu\nu}, \quad \left(\frac{\partial v_e}{\partial \lambda_i} \frac{\partial v_e}{\partial \lambda_j} \right)_{\mu\nu}, \quad \left(\frac{\partial v_e}{\partial \lambda_i} \right)_{\mu\nu};$$

$$V_{nn} = \sum_{\substack{k, j=1 \\ k > j}}^N \frac{Z_j Z_k}{R_{jk}}, \quad v_e = - \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{r_{ek}}$$

операторы взаимодействия ядер и притяжения электронов к ядрам.

Для проверки полученных соотношений произведен расчет силовой постоянной растяжения связи в молекуле SiH. В этом случае в качестве λ_i рассматривается изменение межъядерного расстояния R . Матрица орбитальных коэффициентов была взята из (2).

Все интегралы, входящие в (10), рассчитывались методом прямого численного интегрирования Коробова (3) по составленной программе для ЭВМ М-220. Время вычисления одного интеграла составляло 2 сек.

Ниже приводится полученное в результате расчета значение силовой постоянной молекулы SiH (а.е.) в сопоставлении с результатами, полученными нами на основе теорем вириала и Гельмана — Фейнмана, которые исследуются в (4, 5), и «экспериментальными» значениями:

Теорема вириала 0,1658; теорема Гельмана — Фейнмана 0,1718;

формула (10) 0,1663; «эксперимент» 0,1535.

Между методами наблюдается достаточно удовлетворительное согласие. Формула (10) удобна для использования ЭВМ.

Матрицы кинетической энергии, ее производных по изменению межъядерного расстояния и интегралов перекрывания, необходимые при использовании дифференциальных теорем, рассчитывались по программе, составленной группой Л. А. Грибова, за что мы выражаем им глубокую благодарность.

Иркутский институт органической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
23 III 1974

Саратовский педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Гомбаш, Проблема многих частиц в квантовой механике, М., 1952. ² Р. Е. Cade, W. M. Huo, J. Chem. Phys., v. 47, 649 (1967). ³ Н. М. Коробов, Теоретико-числовые методы в приближенном анализе, М., 1963. ⁴ В. В. Россихин, В. П. Морозов, Л. П. Беззуб, Теоретич. и эксп. хим., т. 4, 37 (1968). ⁵ В. В. Россихин, В. П. Морозов, там же, т. 5, 322 (1969).