

УДК 543.42 : 541.61

О НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

В. П. Морозов и В. В. Россихин

В статье дается последовательное изложение и анализ идей, лежащих в основе определения потенциальных постоянных (коэффициентов потенциальной функции, записанной в виде степенного ряда по обобщенным координатам) двухатомных и простых многоатомных молекул при применении квантово-химических методов. Кратко рассмотрены наиболее интересные в принципиальном и прикладном отношении расчеты конкретных молекул; результаты этих расчетов представлены в виде таблиц.

Библиография — 80 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	349
II. Численные методы расчета силовых постоянных	350
III. Аналитические методы расчета силовых постоянных	358

I. ВВЕДЕНИЕ

В данном обзоре рассматривается современное состояние решения задачи об определении потенциальной функции вида

$$V = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha\beta} q_{\alpha} q_{\beta} + \frac{1}{3!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} K_{\alpha\beta\gamma} q_{\alpha} q_{\beta} q_{\gamma} + \frac{1}{4!} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} K_{\alpha\beta\gamma\delta} q_{\alpha} q_{\beta} q_{\gamma} q_{\delta} + \dots \quad (1)$$

где $K_{\alpha\beta}$ — гармонические (квадратичные), $K_{\alpha\beta\gamma}$, $K_{\alpha\beta\gamma\delta}$ — ангармонические (кубические и квадратичные, соответственно) силовые постоянные молекулы, q_{α} — обобщенные координаты.

Определение силовых постоянных на основе решения колебательно-вращательной задачи наталкивается на принципиальную трудность — число неизвестных оказывается, в подавляющем большинстве случаев, больше числа уравнений, которые можно составить на основе имеющихся экспериментальных данных.

Поэтому подход, базирующийся на решении электронной задачи в адиабатическом приближении¹, в соответствии с которым

$$K_{\alpha\beta} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta}} \right)_e, \quad K_{\alpha\beta\gamma} = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta} \partial q_{\gamma}} \right)_e, \quad K_{\alpha\beta\gamma\delta} = \left(\frac{\partial^4 E}{\partial q_{\alpha} \partial q_{\beta} \partial q_{\gamma} \partial q_{\delta}} \right)_e, \quad (2)$$

представляет несомненный интерес в связи с принципиальной возможностью устранения вышеуказанной трудности, а также возможностью более глубокого понимания природы силовых взаимодействий в молекулах.

Естественно, что в настоящее время основной целью является разработка методики расчетов силовых постоянных и проверка их эффективности на сравнительно простых объектах, а не только получение новых данных о силовых постоянных конкретных молекул.

Итак, в (2) E — полная энергия молекулярной системы, содержащей N ядер с зарядами Z_1, \dots, Z_N и n -электронов.*

$$E = E_e + E_N, \quad (3)$$

где

$$E_e = \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \quad (4)$$

— энергия электронных оболочек в поле ядер данной конфигурации и

$$E_N = \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

— энергия электростатического взаимодействия ядер, не включая кинетическую энергию движения последних.

В формулах (4), (5) $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$ — электронная волновая функция, H_e — электронный гамильтониан

$$H_e = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (6)$$

$R_{\alpha\beta} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|$ — расстояние между ядрами α и β
 $r_{\alpha i} = |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|$ — расстояние между i -электроном и α -ядром,
 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ — расстояние между электронами i и j , причем ядерная конфигурация описана векторами $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$, а электронная $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$.

В адиабатическом приближении (3) играет роль потенциальной энергии V относительных колебаний атомов, используемой в теории молекулярных колебаний³. Таким образом, в состоянии равновесия полная энергия может быть представлена в виде ряда (1) и теперь задача определения силовых постоянных молекулы в заданном электронном состоянии сводится к вычислению производных от полной энергии системы по обобщенным координатам.

II. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ

Рассмотрим сначала возможности, которые открывает при решении поставленной задачи метод самосогласованного поля (ССП) Хартри — Фока — Ротана^{4, 5}. Применение и обсуждение различных аспектов метода СПП к расчету других свойств атомов и молекул можно найти в обзоре Соколова⁶.

На основе хартри-фоковских методов рядом авторов были выполнены расчеты электронной энергии для различных ядерных конфигураций (в окрестности равновесной) двух- и небольших многоатомных молекул. Такие расчеты дают возможность построить потенциальные кривые и поверхности и определить на основе численного дифференцирования потенциальные постоянные. Подчеркнем, что интенсификация расчетов такого рода, особенно в последнее время, стала возможной в связи с появлением электронных вычислительных машин (ЭВМ).

Характерным примером такого, как обычно называют в литературе, «традиционного» подхода, является расчет силовых постоянных двухатомных молекул в основном и некоторых возбужденных состояниях, проведенный Фрагой и Рэнсилом⁷ и выполненный на основе функций

* Формула и численные результаты в обзоре, там где специально не оговорено, даны в атомных единицах (а.е.)².

ССП как в однодетерминантном приближении, так и с учетом взаимодействия конфигураций (ВК).

В этой работе потенциальная кривая аппроксимируется многочленом третьей степени относительно R вида

$$E = a + bR + cR^2 + dR^3, \quad (7)$$

значения коэффициентов которого определяются на основании решения методом наименьших квадратов системы уравнений, составленной по (7) для различных R и соответствующих E . Поскольку выражения колебательно-вращательных констант (ω_e , ω_x , X_e , B_e , α_e , K_{ab}) могут быть получены при решении соответствующего уравнения Шредингера с потенциальной функцией вида ⁸:

$$E = a - fR^2 - gR^3 \quad (8)$$

то в ⁷ выполнен переход от коэффициентов (7) к коэффициентам (8) по формулам: $g = -d$; $f = (c^2 - 3bd)^{1/2}$. Такой численный анализ потенциальных кривых, принципиально не отличается от применяемого в большинстве работ. Отличие может заключаться либо в выборе аппроксимирующей функции, либо в способе оценки близости функций на некотором интервале и т. д.

Можно отметить удовлетворительное согласие K_{ab} с экспериментом ⁸ в однодетерминантном приближении, несмотря на то, что молекулярные орбитали (МО) включают только внутренние и валентные слэтеровские АО, а многочлен (7) ограничен третьей степенью по R (см. табл. 1); отклонение от экспериментального значения колеблется в пределах 8—20% для молекул H_2 , LiH и Li_2 .

Интересный результат был получен Несбетом при хартри-фоковских вычислениях ряда двухатомных молекул ^{9, 10}; заметное улучшение при вычислении силовых постоянных в одноконfigurационном приближении возникает при допущении поляризации и деформации АО, вследствие их внутримолекулярного окружения, в отличие от предположения о том, что МО могут быть построены как линейная комбинация (ЛК) недеформированных АО. Этот эффект может быть описан включением большего числа базисных функций, чем минимальный набор, с более высокими угловыми квантовыми числами, по сравнению с разделенными атомами.

Приведем для иллюстрации вышесказанного результаты такого типа вычислений для $^1\Sigma^+$ состояний изоэлектронных молекул N_2 , CO и BF , выполненных в ¹¹, причем в данном случае потенциальная кривая аппроксимируется рядом по функциям Чебышева.

Полученное аналитическое выражение для потенциальной кривой можно затем представить в форме

$$E = b_0 \xi^2 \sum_k b_k \xi^k \quad (9)$$

где $\xi = \frac{R - R_e}{R_e}$. Как известно, Данхэм ¹² решил колебательно-вращательное уравнение Шредингера с потенциалом вида (9), что дает возможность на основе полученных формул найти все основные спектроскопические постоянные для любого связанного состояния. Такой численный анализ потенциальных кривых обычно называют анализом Данхэма.

Как видно из табл. 1, имеется заметное согласие с экспериментальными силовыми постоянными. На примере N_2 видно некоторое улучшение постоянной K_{ab} по сравнению с величиной, рассчитанной с минимальным базисным набором.

Удовлетворительное согласие с экспериментом получено и в работе Валя¹³ для молекулы F_2 , где также применена процедура Хартри—Фока—Ротана при получении потенциальной кривой с дальнейшим анализом Данхэма, приводящим к силовым постоянным. Необходимо сказать, что эта работа является первой в серии статей, задуманных автором и сотр. с целью получения аналитических волновых функций Хартри—Фока для основного и некоторых возбужденных состояний двухатомных молекул. Выполняемые расчеты должны, по их мнению, дать основу для критического анализа теории электронной структуры малых молекул. Так в третьей статье¹⁴ этой серии рассчитаны волновые функции N_2^+ и N_2 в основном и возбужденных состояниях с различными видами базисных рядов. Все вычисления выполнены для большого числа меядерных расстояний, что дает возможность рассчитать силовые постоянные (табл. 1). Для устранения ошибок вычислительного характера было сделано несколько полиномиальных приближений с вариацией числа (от 4 до 10) и вида точек¹⁵, взятых на хартри-фоксовской потенциальной кривой. Отклонения рассчитанных спектроскопических постоянных по сравнению с экспериментом составляют от нескольких процентов до нескольких десятков процентов, а для силовой постоянной в пределах 34—64%.

Сравнение потенциальных кривых с экспериментальными, проведенное как в вышеуказанных работах, так и в работе Лейеса¹⁶ на примере молекулы H_2 (рассчитанной на основе волновой функции Хартри—Фока, полученной в работе Колоса и Ротана¹⁷) позволяет предположить¹⁸, что кривые относительно конгруэнтны вблизи равновесия (и при $R < R_e$); различие в их поведении возрастает с увеличением меядерного расстояния. В свою очередь результаты расчетов как силовых, так и некоторых других колебательно-вращательных постоянных, полностью адекватны ходу потенциальных кривых. Таким образом, хартри-фоксовский потенциал растет более круто от равновесной точки ($K_{ab} >$), но имеет, однако, меньшую ангармоничность ($\omega_e X_e <$), чем экспериментальный потенциал. Такое поведение хартри-фоксовских потенциальных кривых обусловлено, очевидно, следующими обстоятельствами: хартри-фоксовские МО приводят к неправильному диссоциационному пределу для большинства молекул, т. е. диссоциируют на сумму нейтральных и ионных атомных состояний; кроме того, хартри-фоксовский потенциал не включает энергию корреляции, что частично обуславливает эффект, описанный выше.

С точки зрения этих обстоятельств введение масштабного множителя в волновую функцию и вариация его в зависимости от R ¹⁹ для улучшения значений силовых постоянных, как показал Йошимин²⁰, не имеет особого смысла (хотя, должным образом выполненная вариация масштабных множителей и изменяет эти постоянные в желаемом направлении, но незначительно, табл. 1). Применение Хуо еще более расширенного²¹ (молекулы CO и BF) по сравнению с¹¹ базисного ряда и оптимизация масштабных множителей не дает существенного улучшения величин силовых постоянных.

Прежде чем перейти к работам, в которых сделаны попытки улучшить E_{HF} , необходимо отметить весьма интересную работу Гудисмана²², в которой показано, что кривая силы (полученная непосредственно как ожидаемое значение оператора $\partial H / \partial R$, который является одноэлектронным) приводит к лучшим результатам для K_{ab} , чем кривая энергии, вычисленная на основе функций Хартри—Фока с ограниченным базисом типа Джеймса и Кулиджа, а именно: аппроксимация кривой энергии параболой вблизи R_e дает силовую постоянную $K_{ab} = 0,3795$ а. е. при

вычисленном $R_e=1,385$ а. е. и $\omega_e=4458$ см⁻¹; численный анализ кривой силы дает $K_{\alpha\beta}=0,3727$ а. е.; $R_e=1,394$ а. е. и $\omega_e=4417$ см⁻¹ (эксперимент $K_{\alpha\beta}=0,3680$ а. е.; $R_e=1,401$ а. е.; $\omega_e=4400$ см⁻¹). Результаты данной работы, а также наши расчеты²³ подтверждают вывод о том, что, если приближенная хартри-фоковская функция близка к истинной хартри-фоковской, то можно ожидать ошибку второго порядка по возмущению для ожидаемого значения одноэлектронного оператора.^{24, 25}

Учет взаимодействия конфигураций в рамках метода ССП, приводящий к правильному диссоциационному пределу улучшает значения силовых постоянных при условии включения в дополнительные конфигурации МО с более высокими угловыми квантовыми числами по сравнению с основной.

Ограниченный учет ВК хотя и приводит к правильному диссоциационному пределу, но не всегда улучшает силовые постоянные. Так, например, в⁷, включение к основной дополнительных конфигураций дает значительное улучшение квадратичных силовых постоянных таких молекул как HF и F₂, для которых в расчет включены π -конфигурации (ошибка в случае однодетерминантного приближения составляет 49% для HF и 205% для F₂); однако ухудшает значения $K_{\alpha\beta}$ для молекул H₂, LiH, Li₂, так как в дополнительные конфигурации последних не включены МО с более высокими угловыми квантовыми числами по сравнению с основной. Это также показано Мозером, Несбетом и др. в работах²⁶⁻²⁸ на примере хартри-фоковских расчетов спектроскопических постоянных молекул H₂, CO, LiF, Li₂, F₂, среди которых последняя заслуживает более подробного рассмотрения. В этой работе волновая функция с ВК вида

$$\Psi = \sum_k d_k \Phi_k$$

содержит несколько оптимизированных конфигураций, полученных заменой одной из σ -орбиталей основной конфигурации орбиталями другого рода. Метод основан на модели, согласно которой при образсвании молекулы из бесконечно удаленных хартри-фоковских атомов или ионов изменения происходят в основном в валентных орбиталях. Это обстоятельство учитывается введением оптимизированных валентных конфигураций (ОВК), которые конструируются промотированием валентной электронной пары из основного состояния в дозволенную «возбужденную» орбиталь. Путем минимизации полной энергии и энергии ОВК получены уравнения, определяющие наилучшие d_k и линейные орбитальные коэффициенты. Расчеты были выполнены для молекул H₂, Li₂ и F₂, причем в последнем случае оптимизировались только две конфигурации (ОДК). Отметим, что во всех случаях молекулы диссоциируют на два хартри-фоковских атома (рис. 1, 2). Анализ Данхэма дает, особенно для ОВК в случае молекул H₂ и Li₂, довольно хорошие значения $K_{\alpha\beta}$ (табл. 1). Очевидно, данный метод является весьма перспективным для расчета спектроскопических констант на основе численного анализа потенциальной кривой, так как базируется на хорошо развитой технике разложения, сохраняя простоту и наглядность оболочечной модели (кроме того, ограничение валентно-возбужденными конфигурациями дает возможность расширить метод на системы с большим числом атомов, и получить потенциальную кривую приблизительно конгруэнтной экспериментальной при $R > R_e$ (рис. 1, 2), что свидетельствует о частичном учете корреляционных эффектов). Несколько худшие по сравнению с другими молекулами результаты для F₂ получены вследствие того, что

в число орбиталей остова включены такие орбитали как $1\pi_u$ и $1\pi_g$, которые являются заведомо валентными.

Среди более ранних работ, посвященных изучению метода ЛКАО ССП с ограниченным учетом ВК, следует упомянуть работы Каро и Олсона²⁹ (LiH) и Хигуши³⁰ (CH), результаты которых также подтверждают вывод о необходимости включения в дополнительные конфигурации МО с более высокими угловыми квантовыми числами по сравнению с основной, а также работу Бойса и др.³¹, где на основе метода ЛКАО ССП с ВК определены силовые постоянные молекул BH , H_2O и переход-

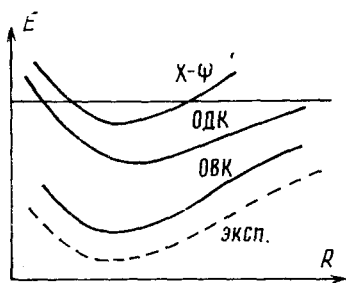


Рис. 1.

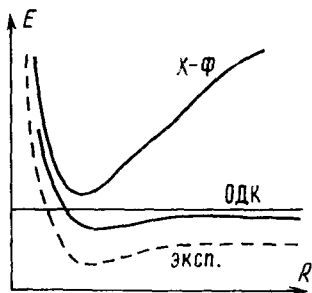


Рис. 2.

ного комплекса H_3 (силовые постоянные H_3 не являются физически наблюдаемыми, но необходимы для предсказания скоростей реакций).

В табл. 1 приведены силовая постоянная молекулы BH , полученная на основе волновой функции, представляющей ЛК 23 слэтеровских определителей, рассчитанной при трех межядерных расстояниях, и гармонические силовые постоянные молекулы H_2O (валентно-силовая система координат³), волновая функция которой представлена как ЛК 96 слэтеровских определителей и вычислена при семи ядерных конфигурациях. Результаты являются вполне удовлетворительными для диагональных силовых постоянных. Что касается недиагональных постоянных H_2O , то несовпадение результатов не только по величине, но и по знаку может быть объяснено в основном возникновением ошибок при построении интерполяционного полинома для точек, в которых вычислена энергия соответствующей ядерной конфигурации.

Улучшение хартри-фоковских вычислений силовых постоянных путем введения ВК показано также в недавней работе Несбета³² по изучению электронной структуры C_2 , которая является первой в серии статей, посвященных исследованию потенциальных кривых основного и некоторых возбужденных состояний изоэлектронных молекул C_2 , BN , BeO , LiF , HeNe , HNa . Здесь ВК вводится двумя различными вариантами: 1) рассматриваются все возможные состояния, которые можно образовать из четырех валентных орбиталей и 2) используются два различных орбитальных базисных набора с шестью валентными МО. Анализ потенциальных кривых показывает количественное согласие экспериментальных и рассчитанных силовых постоянных. Интересно подчеркнуть, что статистические закономерности, выявленные на основе сравнения полученных величин с экспериментом, позволяют предсказать силовые постоянные еще не наблюдавшихся связанных состояний, которые представляют интерес, например, для выяснения механизма взаимодействия молекул в возбужденном электронном состоянии.

В заключение обзора численных методов расчета силовых постоянных необходимо отметить ряд работ³³⁻³⁹, в которых для вычисления величин $K_{\alpha\beta}$, главным образом многоатомных молекул, также используется интер-

Силловые постоянные молекул

Молекула	Метод расчета с. п.	Силловые постоянные (в. п.), а. е.						Ссылки на ли- тера- ту- ру
		квадратичные		кубические		квартичные		
		теорет.	эксп. ^в	теорет.	эксп.	теорет.	эксп.	
H ₂ ⁺	Численный	0,0987 ^a	0,1006	—	—	—	—	7
He ₂ ⁺		0,2835	0,2005	—	—	—	—	7
H ₂		0,4091	0,369	—	—	—	—	7
H ₂		0,3994	—	—	—	—	—	16
H ₂		{0,3968 ^a	—	—	—	—	—	28
		{0,3387 ^c	—	—	—	—	—	
		{0,3689 ^d	—	—	—	—	—	
LiH		0,0771 ^a	0,0659	—	—	—	—	7
LiH		0,048 ^c	—	—	—	—	—	29
Li ₂		{0,0121 ^a	—	—	—	—	—	28
		{0,0135 ^c	0,0141	—	—	—	—	
		{0,0136 ^d	—	—	—	—	—	
Li ₂		0,0151 ^a	—	—	—	—	—	7
B ₂		0,3042	0,2260	—	—	—	—	33
HF		0,9237 ^a	0,6204	—	—	—	—	7
HF		0,6809 ^b	—	—	—	—	—	7
N ₂ ⁺		1,634 ^a	1,291	—	—	—	—	7
N ₂ ⁺		1,751 ^b	—	—2,135	—1,819	1,922	1,580 ^z	14
N ₂		2,340 ^a	1,474	—	—	—	—	7
N ₂		1,964 ^f	—	—	—	—	—	11
N ₂		1,974 ^b	—	—2,964	—2,012	4,279	1,792 ^z	14
CO		1,442	1,222	—	—	—	—	11
CO		1,533 ^g	—	—	—	—	—	21
BF		0,496	0,518	—	—	—	—	11
BF		0,590	—	—	—	—	—	21
BH		0,300 ^b	0,195	—	—	—	—	31
CO		{1,353 ^a	—	—	—	—	—	26
		{1,070 ^b	—	—	—	—	—	
		LiF	0,2225 ^h	0,1800	—	—	—	—
BeO		0,2223 ⁱ	—	—	—	—	—	20
		0,6598 ^h	0,6200	—	—	—	—	
		0,6598 ⁱ	—	—	—	—	—	
C ₂		0,513 ^b	0,782	—	—	—	—	32
F ₂		{0,927 ^a	0,304	—	—	—	—	7
		{0,511 ^b	—	—	—	—	—	
F ₂		0,538 ^b	—	—0,696	—0,435	0,566	0,345 ^z	13
F ₂		{0,6047 ^a	—	—	—	—	—	28
		{0,1652 ^c	—	—	—	—	—	
			—	—	—	—	—	
H ₃		K _{R1} =0,288 ^b	—	—	—	—	—	31
		K _{R2} =0,023	—	—	—	—	—	
		K _{R3} =0,05	—	—	—	—	—	
H ₂ O		K _{RR} =0,616 ^k	0,543	—	—	—	—	31
		K _{RR'} =—0,04	—0,0065	—	—	—	—	
		K _{Rφ} =—0,022	0,0149	—	—	—	—	
	K _{φφ} =0,055	0,0489	—	—	—	—		
		—	—	—	—	—		

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Молекула	Метод расчета с. п.	Силовые постоянные (в. п.), а. е.						Ссылки на литературу
		квадратичные		кубические		квартетные		
		теорет.	эксп.*	теорет.	эксп.	теорет.	эксп.	
H ₂ O	Численный	$K_{RR}=0,496^k$ $K_{RR'}=-0,0064$ $K_{R\varphi}=0,024$ $K_{\varphi\varphi}=0,056$	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	33
H ₂	Аналитический	$0,6032^j$ $0,4085^k$	— —	— —	— —	— —	— —	37
LiH		$0,0250^l$	0,0659	—	—	—	—	35
BeH		$0,0796$	0,145	—	—	—	—	
BH		$0,207$	0,195	—	—	—	—	
CH		$0,319$	0,281	—	—	—	—	
NH		$0,455$	0,387	—	—	—	—	
OH		$0,554$	0,498	—	—	—	—	
H ₂ O		$K_{RR}=0,7269^j$ $K_{RR'}=-0,038$ $K_{R\varphi}=0,0183$ $K_{\varphi\varphi}=0,0593$	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	38
NH ₃		$K_{RR}=0,579^k$ $K_{RR'}=-0,0135$ $K_{\varphi\varphi}=0,0552$ $K_{\varphi\varphi'}=-0,0019$ $K_{R\varphi}=0,0289$ $K_{R\varphi'}=-0,0064$	0,442 0,0064 0,0411 -0,0039 0,0084 0,0295	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	— — — — — —	39
CH ₄		$K_{RR}=0,470$ $K_{RR'}=-0,0141$ $K_{\varphi\varphi}-2K_{\varphi'\varphi}+K_{\varphi\varphi''}=0,0263$ $K_{\varphi\varphi}-K_{\varphi\varphi''}=0,0604$ $K_{R\varphi}-K_{R\varphi'}=0,0135$	0,347 0,0087 0,0315 0,0295 0,0096	— — — — —	— — — — —	— — — — —	— — — — —	39
H ₂		$0,3241^a$ $0,2487^e$ $0,0590^a$ $0,0474^e$	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	— — — —	40 40 29
Li ₂		$0,0154^l$	—	—	—	—	—	41
Na ₂		$0,0103$	0,0109	—	—	—	—	
K ₂		$0,0051$	0,0064	—	—	—	—	
NaH		$0,0437$	0,0507	—	—	—	—	41, 42
KH		$0,0263$	0,0360	—	—	—	—	
LiH		$0,0730$	—	—	—	—	—	
H ₂		$0,361^m$	—	-1,193	-1,264	—	—	43, 44
Li ₂		$0,0135$	—	-0,0144	-0,0186	—	—	
Na ₂		$0,0097$	—	-0,0085	-0,0107	—	—	
F ₂		$0,499$	—	-1,287	-1,299	—	—	43, 44
H ₂ ⁺ I		$0,0940^n$	—	—	—	—	—	
H ₂ ⁺ II		$0,0414$	—	—	—	—	—	
H ₂ I		$0,343^o$	—	—	—	—	—	43, 44
H ₂ II		$0,863$	—	—	—	—	—	
H ₂ I		$0,549^p$	—	—	—	—	—	
H ₂ II		$0,554$	—	—	—	—	—	43, 44
H ₂ I		$0,434^q$	—	—	—	—	—	
H ₂ II		$0,689$	—	—	—	—	—	

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Молекула	Метод расчета с. п.	Силовые постоянные (с. п.), а. е.						Ссылки на литературу
		квадратичные		кубические		квартичные		
		теорет.	эксп.	теорет.	эксп.	теорет.	эксп.	
H ₂	I	0,294 ^Г	0,368	—	—	—	—	45
	II	—0,095	—	—	—	—	—	
H ₂	I	0,293 ^S	—	—	—	—	—	
	II	—0,065	—	—	—	—	—	
H ₂	I	0,391 ^t	—	—1,30	—1,258	—	—	45
	II	0,337	—	—1,6	—	—	—	
H ₂	I	0,450 ^и	—	—1,30	—	—	—	
	II	0,400	—	—1,37	—	—	—	
H ₂	I	0,374 ^v	—	—1,40	—	—	—	
	II	0,336	—	—1,15	—	—	—	
H ₂		0,217 ^w	—	—1,21	—	—	—	46
		0,265	—	—0,92	—	—	—	
		0,290	—	—1,02	—	—	—	
H ₂ I		0,356 ^m	—	—1,294	—	—	—	
Li ₂ I		0,0122	0,0141	—0,0150	—0,0188	—	—	47
LiH		0,0726 ^a	0,0659	—0,107	—0,116	0,154	0,154	
BH		0,219	0,195	—0,489	—0,501	0,990	0,997	
CH		0,198	0,281	—0,542	—0,860	1,287	2,056	23,48,49
NH		0,233	0,387	—0,789	—1,334	2,013	3,570	
OH		0,268	0,499	—1,068	—1,817	2,929	5,121	

Примечания: ^а Волновая функция Хартри — Фока — Ротана в однодетерминантном приближении; ^в Учет взаимодействия конфигураций; ^с ОДК; ^д ОВК; ^е ограниченный учет ВК; ^г расширенный, по сравнению с^г базис; ^и еще более расширенный, по сравнению с^и базис; ^и однодетерминантная некалированная волновая функция; ^и однодетерминантная скалированная; ^и однодетерминантная одноцентровая; ^к одноцентровая с учетом ВК; ^л рассчитаны по формуле (12); ^и простая волновая функция типа МО; ^и волновая функция (1S_a+1S_b), причем I — расчет на основе теоремы виртала, а II — на основе теоремы Гельмана — Фейнмана; ^о Уонга; ^р Коулсона; ^в Вейнбаума; ^г некалированная волновая функция Гайтлера — Лондона; ^с то же, но МО; ^т скалированная волновая функция Уонга; ^и Коулсона; ^в Вейнбаума; ^в на основе вариационно-пертурбационной схемы; ^з значения ангармонических силовых постоянных некоторых молекул рассчитаны нами (в соответствующих работах они отсутствуют), в тех случаях, когда авторы приводят достаточно полный набор спектроскопических констант.

* Экспериментальные значения взяты из ссылок графы 9.

поляционная процедура, однако при вычислении энергии различных ядерных конфигураций применяется одноцентровое приближение³⁶, которое представляет собой разновидность ЛКАО. Особенностью метода, как известно, является использование базисного ряда функций центрированных в одной и той же точке, что позволяет избежать расчета многоцентровых интегралов.

Следует сказать, что для гидридов типа АН и АН_п одноцентровая модель как в однодетерминантном приближении, так и с учетом ВК оказывается весьма полезной для расчета квадратичных силовых постоянных (табл. 1). Однако подробнее одноцентровое приближение рассматривается нами позже (стр. 358, 359) по соображениям, которые будут ясны из дальнейшего изложения.

Подводя итог, необходимо подчеркнуть, что развитые в настоящее время неэмпирические методы численного расчета силовых постоянных молекул весьма трудоемки и применяются главным образом к двухатомным молекулам; кроме того, получаемые в результате таких вычислений спектроскопические постоянные еще значительно уступают по точности экспериментальным, но тенденция снижения погрешности вычислений наметилась вполне определенно.

III. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ

К аналитическим методам определения силовых постоянных можно отнести следующие: 1) аналитическое дифференцирование выражения для энергии системы, полученного тем или иным квантовомеханическим методом; 2) использование дифференциальной теоремы Гельмана — Фейнмана; 3) использование квантовомеханической теоремы вириала; 4) применение теории возмущений и различных полуэмпирических вариационно-пертурбационных схем.

Вычисления гармонических силовых постоянных ряда двухатомных и многоатомных молекул, базирующихся на первой процедуре, были проведены в основном Братожем с сотр., а также Бишопом и др., с использованием как одноцентровых функций, так и функций Хартри — Фока — Ротана в приближении ССП.

Так, в работах ^{40, 50}, на основе теоретических выражений, полученных в ⁵¹, для первой и второй производных от полной энергии по параметру в приближениях ЛКАО МО ССП и с учетом ВК ²⁹ рассчитаны силовые

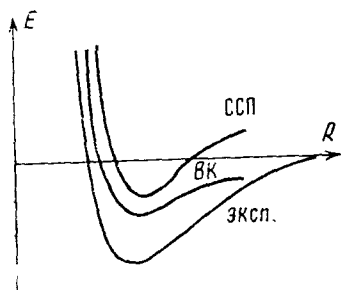


Рис. 3.

постоянные молекул H_2 и LiH . Оказывается, что и при применении рассматриваемого метода значения силовых постоянных молекул лучше согласуются с экспериментом в однотерминантном приближении Фока — Ротана, чем с ограниченным учетом ВК, который хотя и приводит к правильному диссоциационному пределу, но не всегда дает и лучшие значения силовых постоянных (рис. 3). Другими словами, мы сталкиваемся здесь с примером, иллюстрирующим известный факт ²⁵, что приближенная волновая функция, дающая лучшее значение оператора одной физической величины, не является

необходимо хорошей для вычисления ожидаемого значения оператора другой физической величины. В нашем случае это говорит о том, что обычные в квантовой химии вариационные решения более чувствительны к положению экстремума (значение энергии), чем к форме потенциальной поверхности (силовые постоянные).

Показано далее ⁴⁰, что если разбить энергию молекулы на слагаемые: $E_{\text{я}}$ — обусловленное взаимодействием ядер и электронами остова и $E_{\text{в}}$ — вкладами электронов валентных орбиталей (такое разбиение всегда возможно, как в методе ССП, так и с учетом ВК, если в последнем не принимать во внимание возбуждение электронов остова), т. е.

$$E = E_{\text{я}} + E_{\text{в}} \quad (10)$$

и, дважды дифференцируя, получим

$$K_{\alpha\beta} = K_{\text{я}} + K_{\text{в}} \quad (11)$$

Оказывается, что для силовых постоянных большинства, имеющих простую связь, двухатомных молекул (табл. 1), а также для диагональных силовых постоянных таких молекул, как H_2O , (таблица 2 и 3), CH_4 — $K_{\text{я}} \gg K_{\text{в}}$; последнее дает возможность написать

$$K_{\alpha\beta} \cong K_{\text{я}} \cong \frac{2}{R^3}. \quad (12)$$

Таким образом, основной вклад в силовые постоянные рассматриваемых молекул обусловлен взаимодействием ядер и электронами остова.

Если связь не двухэлектронная, результаты являются менее простыми и уравнение (12) уже не соблюдается.

К тем же выводам Братош и др. приходят и в работах^{52, 53}, основанных на одноцентровой модели как в однотерминантном приближении, так и с учетом ВК, которая является довольно приемлемой, особенно в рамках аналитического метода дифференцирования энергии системы. Функции этого типа удовлетворительно описывают структуру таких гидридов, электроны которых сконцентрированы преимущественно на одном из атомов и дают возможность аналитического дифференцирования матричных элементов без дополнительных ограничений. Необходимо заметить, что в отличие от таких функций, функции ЛКАО МО ССП требуют при аналитическом вычислении на их основе силовых постоянных расчета производных многоцентровых интегралов, а также производных от орбитальных коэффициентов по параметрам. Значительные трудности при решении этих задач приводят к тому, что такие расчеты силовых постоянных выполняются в основном на простых волновых функциях типа МО и ВС (об этом ниже), а также вышеуказанных одноцентровых.

Таким образом, в одноцентровом приближении легко получить^{51, 52} общие формулы для первой, второй и т. д. производных от энергии i -го состояния по координатам ядер, например:

$$E_i^x = \sum_{s,t} d_{is} d_{it} H_{st}^x - \sum_{\alpha > \beta} Z_\alpha Z_\beta \frac{R_{\alpha\beta}^x}{R_{\alpha\beta}^2}, \quad (13)$$

$$E_i^{xy} = \sum_{s,t} d_{is} d_{it} H_{st}^{xy} + \sum_k' [2/(E_i - E_k)] \times \quad (14)$$

$$\times \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{kt} H_{st}^x \right) \left(\sum_{s,t} d_{is} d_{kt} H_{st}^y \right) + \sum_{\alpha > \beta} Z_\alpha Z_\beta (2R_{\alpha\beta}^x R_{\alpha\beta}^y - R_{\alpha\beta} R_{\alpha\beta}^{xy}) / R_{\alpha\beta}^3,$$

где d_{is} — коэффициенты разложения в волновой функции с ВК по волновым функциям Φ_s объединенного атома; H_{st}^x , H_{st}^y и H_{st}^{xy} — первые и вторые производные по ядерным координатам от матричного элемента $H_{st} = \langle \Phi_s, H \Phi_t \rangle$. Отметим, что при получении формул (13) и (14) не делается никакого приближения, т. е. они представляют собой истинные производные от полной энергии, получаемые на данной волновой функции с ВК. Формулы будут особенно простыми, если предположить, что недиагональные матричные элементы порядка λ по отношению к диагональным членам.

Вычисление гармонической силовой постоянной с помощью однодетерминантной волновой функции основного состояния, которая является центрально-симметричной, с пренебрежением членом второго порядка [в формуле (14) сохраняется первое слагаемое] соответствует электростатическому приближению Платта^{* 54}, т. е. предположению о жестком электронном остоле.

Теория второго порядка, т. е. учет второго слагаемого в уравнении (14), примененная к расчету многоатомных гидридов, позволяет дать подробный анализ различных факторов, влияющих на гармонические

* Отметим, что модель Платта, основанная на двух гипотезах: — межатомное расстояние близко к $R_{1,0}$, радиусу объединенного атома, у которого эффективный заряд равен единице; — силовая постоянная приближенно равна $4\pi\rho_{1,0}$, где $\rho_{1,0}$ — электронная плотность объединенного атома у радиуса $R_{1,0}$, довольно хорошо воспроизводит и предсказывает гармонические силовые постоянные гидридов типа АН.

ТАБЛИЦА 2

Силловые постоянные молекулы воды (H_2O , 10^5 дн/см)

Силловые постоянные	$K_{\text{л}}$	$K_{\text{в}}$	$K_{\alpha\beta}$	Данные Бойса	Эксперимент ³⁸
$K_{\text{фф}}$	0,88	-0,01	0,87	0,86	0,77
$K_{\text{Rф}}$	0,31	0,05	0,36	-0,36	0,25
$K_{\text{RR'}}$	1,04	-1,11	-0,07	-0,62	-0,41

ТАБЛИЦА 3

Силловые постоянные молекулы аммиака (10^5 дн/см)

Силловые постоянные	1	2	3	$K_{\alpha\beta}$	Эксперимент ⁵⁴
K_{RR}	0,49	1,33	-1,79	9,03	1,17
$K_{\text{RR'}}$	0,88	0	-1,09	-0,21	0,08
$K_{\text{фф}}$	0,72	0,58	-0,44	0,86	0,61
$K_{\text{Rф}}$	0,26	0,136	-0,17	0,45	0,44
$K_{\text{Rф}}$	0	-0,36	0,26	-0,10	0,29
$K_{\text{фф}}$	0	-0,20	0,17	-0,03	-0,09

силловые постоянные рассматриваемых молекул. Это сделано в работах Братожа, Доделя и др.^{52, 53} для молекул H_2O и NH_3 , причем результаты расчета сравниваются, для молекулы воды, с результатами Бойса³¹, а также с экспериментом (табл. 2).

Тот факт, что снова ядерные члены являются основными для K_{RR} и $K_{\text{фф}}$ (как видно из табл. 2), показано и в более ранних работах Лонга — Хиггинса и Брауна⁵⁵, в которых модель Платта применена к многоатомным гидридам MH_n для расчета частот валентных колебаний на основе электростатической теоремы.

Интересно также привести табл. 3, в которой дан результат расчета различного рода вкладов в гармонические силловые постоянные молекулы аммиака. Первый столбец соответствует электростатическому приближению Платта, которое также дает основной вклад в силловые постоянные K_{RR} и $K_{\text{фф}}$. Если использовать волновую функцию с ВК, вклад, обусловленный введением дополнительных конфигураций при пренебрежении вторым слагаемым в уравнении (14'), приведен во втором столбце; при этом электронный остов по-прежнему остается жестким ($d_{is}^x = 0$), это так называемый «деформационный» вклад. И, наконец, третий столбец дает вклад, ответственный за изменение волновой функции в течение колебаний, что учитывается вторым слагаемым в уравнении (14) — «релаксационный» вклад. Деформационно-релаксационные вклады играют заметную роль в недиагональных силловых постоянных, особенно в $K_{\text{Rф}}$ и $K_{\text{фф}}$.

Таким образом, теория, развитая в работах Братоша и сотр., не предполагает сферичность волновой функции и жесткость электронного распределения [последнее частично достигается учетом зависимости линейных коэффициентов d_{is} в волновой функции от ядерных координат, что и обуславливает появление второго члена в уравнении (14)].

Необходимо отметить, что Бишоп и др.^{33-35, 37, 39, 57} выполнили одноцентровые вычисления силловых постоянных ряда двух- и многоатомных гидридов (LiH , BeH , CH , BH , NH , OH , NH_3 , H_2O , CH_4 и др.) в различных вариантах, соответствующих снятию того или иного ограничения.

В недавней работе Бишоп и Рандича³⁸ аналитически включена зависимость нелинейных параметров (орбитальных экспонентов) от ядерных координат в выражения для силовых постоянных (гармонических) молекулы H_2O в рамках одноцентровой однотерминантной волновой функции, приведенной в работе³³. Значения силовых постоянных, полученные здесь, лучше согласуются с экспериментом, чем рассчитанные на том же уровне, но без учета вышеуказанной зависимости (не только по величине, но и по знаку). В работе обсуждается также возможность применения развитого авторами подхода к одноцентровым функциям с учетом ВК.

Подводя итог, можно заключить, что полезность дальнейшего исследования рассмотренных функций особенно для расчетов ангармонических силовых постоянных молекул не вызывает сомнений.

Рассмотрим далее возможности дифференциальной теоремы Гельмана — Фейнмана⁵⁸⁻⁶⁰ и квантово-механической теоремы вириала^{61, 62}, которые находят в последнее время некоторое применение для обсуждения молекулярных сил⁶³⁻⁶⁵ и силовых постоянных, причем в основном двухатомных молекул.

Их выражения можно записать, соответственно, следующим образом

$$\frac{\partial E}{\partial x_a} = \langle \Psi, \partial H / \partial x_a \Psi \rangle, \quad (15)$$

$$\langle \Psi, T \Psi \rangle + E + \sum_{a=1}^N X_a \frac{\partial E}{\partial X_a} = 0, \quad (16)$$

где, как обычно, Ψ — волновая функция системы, X_a — $3N$ декартовых координат (x_a, y_a, z_a) N ядер. Как видно из уравнений (15, 16) теоремы уже дают первую производную от энергии, как обычное ожидаемое значение соответствующего оператора, что позволяет делать $n-1$ дифференцирований для получения n -ой производной от энергии. Как впервые показал Браун⁶⁶ выражения для гармонической силовой постоянной, полученные дифференцированием теоремы Гельмана — Фейнмана, содержат интеграл от производной квадрата модуля электронной волновой функции основного состояния по параметру (межядерному расстоянию для двухатомных молекул).

Дифференцируя теорему вириала для двухатомной молекулы, что дает

$$K_{a\beta} = \frac{1}{R_e} \left(\frac{\partial}{\partial R} \langle \Psi, V \Psi \rangle \right)_e, \quad (17)$$

либо

$$K_{a\beta} = -\frac{1}{R_e} \left(\frac{\partial}{\partial R} \langle \Psi, T \Psi \rangle \right)_e \quad (18)$$

Клинтон⁶⁷ также приходит к заключению, что изменение электронной плотности не может быть игнорируемо, так как оно обуславливает не исчезающий вклад в силовую постоянную. С этой позиции им была рассмотрена модель Платта, которая оставаясь привлекательной с вычислительной точки зрения, по крайней мере для двухатомных гидридов, является все же чисто формальной. Дифференцирование теоремы Гельмана — Фейнмана, позволяет выразить силовую постоянную в виде⁴¹:

$$K_{a\beta} = Z_a \left[Q_a + \frac{4}{3} \pi \rho(a) - \int \frac{\partial \rho}{\partial x_a} \frac{\cos \theta_a}{r_a^2} d\tau \right]_e, \quad (19)$$

где Q_α — градиент электронной плотности у ядра α , обусловленный всеми зарядами за пределами ядерного радиуса (этот член входит в ядерную квадрупольную константу связи и может быть получен экспериментально из сверхтонкой структуры вращательных спектров⁶⁸); $\rho(\alpha)$ — плотность заряда при ядре α . Что касается последнего слагаемого в (19), то, пользуясь либо формулой (20)⁹⁶:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_\alpha} = - \sum_n' \frac{(\partial H / \partial x_\alpha)_{0n}}{E_n - E_0} \cdot \Psi_n, \quad (20)$$

либо квантовомеханическим правилом сумм⁴², можно показать, что

$$-Z_\alpha \int \frac{\partial \rho}{\partial x_\alpha} \cdot \frac{\cos \theta_\alpha}{r_\alpha^2} d\tau = -2 \sum_n' \frac{(\partial V / \partial x_\alpha)_{0n}^2}{E_n - E_0} \quad (21)$$

физический смысл которого будет выяснен позже. Заметим, что соотношение (19) позволяет установить связь между силовой постоянной и ядерной квадрупольной константой связи в двухатомной молекуле, что представляет значительный интерес в теоретической химии.

Используя теорему Гельмана — Фейнмана на основе простых волновых функций типа МО и ВС, Салем⁴² получил силовые постоянные второго и третьего порядков молекул H_2 , Li_2 , Na_2 , F_2 , а также силовые постоянные и константы квадрупольной связи двухатомных гидридов; исходя из свойств электронной плотности последних показано, что для ионных гидридов типа M^+H^- формула (19) принимает особенно простой вид и силовая постоянная этих молекул выражается непосредственно через константу квадрупольной связи

$$K_{\alpha\beta} \simeq Q_H \simeq \frac{2}{R^3}.$$

Дальнейшие математические формы, которые могут принимать силовые постоянные как двух-, так и многоатомных молекул, исследованы в работах Филлипсона^{43,69}. В них показано, что вид уравнений зависит от того, применяется ли теорема вириала или теорема Гельмана — Фейнмана, а также какое координатное представление используется для описания волновой функции.

Филлипсон исследовал также вопрос о так называемых «стабильных»⁷⁰ функциях, т. е. приближенных волновых функциях, удовлетворяющих теореме (15). В выражениях, полученных им для силовой постоянной, учтена зависимость параметров, входящих в волновую функцию от межядерного расстояния:

$$K_{\alpha\beta} = \frac{1}{R_e} \left[\sum_i \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \lambda_i} \right) \frac{d\lambda_i}{dR} - \frac{\bar{V}}{R^2} \right]_e, \quad (22)$$

$$\bar{V} = \langle \Psi(\lambda), V\Psi(\lambda) \rangle.$$

$$K_{\alpha\beta} = \left[- \sum_i (\partial \bar{F} / \partial \lambda_i) \frac{d\lambda_i}{dR} \right]_e,$$

$$\bar{F} = - \left\langle \Psi(\lambda), \frac{\partial V}{\partial R} \Psi(\lambda) \right\rangle, \quad (23)$$

где суммирование производится по всем вариационным параметрам λ_i , входящим в функцию Ψ . Отметим, что выражение (22) получено при

дифференцировании (16) в предположении, что удовлетворяется вариационный принцип, т. е. $dE/d\lambda_i = 0$, а формула (23) — из (15) в предположении, что вариационный принцип, теорема вириала и теорема Гельмана — Фейнмана удовлетворяются для всех R .

На основе формул (23) с применением простых волновых функций типа МО и ВС в его следующей работе⁴⁴ вычислены силовые постоянные молекул H_2^+ и H_2 . Лучшее совпадение с экспериментом достигается при использовании формулы (22), так как ни одна из исследуемых функций не удовлетворяет теореме (15). Расчет позволяет сделать предположение о том, что для получения значений силовых постоянных, сравнимых с опытом, необходимо иметь функции, которые дают аккуратную кривизну потенциальной кривой вблизи R_e и удовлетворяют равенству нулю силы в равновесной точке.

В более ранней, по сравнению с^{43, 44, 69}, работе авторов⁴⁷, наряду с изучением возможности использования атомных волновых функций с угловой зависимостью эффективного заряда для построения молекулярных функций, удовлетворяющих теореме Гельмана — Фейнмана, рассчитаны квадратичные и кубические силовые постоянные молекул H_2 и Li_2 на основе соотношения вида (23). Причем также показано, что удовлетворение условию $F_{R_e} = 0$ и введение разумной зависимости параметров (например, орбитальных экспонент в АО) от междерного расстояния, приводящей к аккуратной кривизне потенциальной кривой, дает хорошее согласие с опытом как для силовых постоянных, так и энергии связи (см. табл. 1), хотя последнее, как указывалось, и не обязательно является критерием получения хороших силовых постоянных.

Продолжению исследования различных форм, которые могут принимать силовые постоянные второго и третьего порядков двухатомных молекул в зависимости от того, какие координаты выбираются для описания движения электронов, посвящена работа Бенстон и Киртман⁴⁸, в которой на основе того же типа функций (МО и ВС) вычислены силовые постоянные молекулы H_2 . Можно сказать (см. табл. 1), что силовые постоянные могут быть вычислены с достаточной точностью при помощи обеих теорем, если использовать скалированные функции, т. е. функции для которых орбитальные экспоненты в АО оптимизированы для всех R .

В работах авторов^{23, 48, 49} развит новый способ вычисления силовых постоянных. Показано, что в приближении ССП Хартри — Фока — Ротана можно учесть вариацию матрицы плотности Фока — Дирака от параметров, зависящих от координат ядер. Однако, численная реализация полученных выражений для производных n -го порядка по параметрам связана с выполнением довольно большого объема вычислений, в основном за счет необходимости расчета производных от двухэлектронных многоцентровых интегралов. Применение вириальных теорем (15, 16) позволило получить представление силовых постоянных через производные от матричных элементов одноэлектронных операторов и, таким образом, обойти вышеуказанную трудность. Приведем формулы для производных второго и третьего порядков, полученные путем непосредственного дифференцирования теоремы вириала, записанной в представлении ЛКАО ССП для двухатомной молекулы (в системе электронных координат связанных с центром тяжести молекулы)²³:

$$K_{\alpha\beta} = -\frac{2}{R_e} Sp \left[\rho \frac{\partial T}{\partial R} - \rho (aT + \tilde{T}a) \right]_e,$$

$$K_{\alpha\beta\gamma} = -\frac{3}{R_e} K_{\alpha\beta} - \frac{2}{R_e} Sp \left[\rho \frac{\partial P}{\partial R} - \rho (aP + \tilde{P}a) \right]_e,$$

$$\text{где } P = \frac{\partial T}{\partial R} - (aT + \tilde{T}a), \quad \rho = \tilde{C}C, \quad a = \mu S^{-1} \text{ и } \mu \text{ — матрица с элементами } \mu_{pq} = \\ = \left\langle \frac{\partial \chi_p}{\partial R}, \chi_q \right\rangle.$$

Конкретные расчеты силовых постоянных (до четвертого порядка включительно), выполнение на основе одностермнантных функций Хартри — Фока — Ротана для ряда двухатомных гидридов и молекулы воды^{23, 71} говорят о применимости развитой методики к вычислению потенциальных функций малых молекул.

Необходимо подчеркнуть важность удовлетворения приближенной волновой функцией теорем вириала и Гельмана — Фейнмана для получения приемлемых значений силовых постоянных (табл. 1). Кроме того, если обеспечить, чтобы хартри-фоковская функция с ограниченным базисом была близка к истинной хартри-фоковской, можно ожидать ошибку второго порядка по возмущению при расчете ожидаемого значения одноэлектронного оператора⁷².

Возможность получения теоретических выражений для производных более высокого порядка, чем вторые от энергии двухатомных молекул на основе теорем (15) и (16) показана в недавней работе Швендемана⁷³. Полученные выражения позволяют установить строгие соотношения между экспериментально определенными спектроскопическими константами и производными кинетической и потенциальной энергией, и следовательно, могут служить для оценки пригодности квантовомеханических расчетов последних на основе той или иной приближенной функции. Такой анализ, проведенный им же в работе⁵³ на примере молекулы СО состоит в следующем: значения полной, кинетической и потенциальной энергий, найденные с помощью хартри-фоковских вычислений в¹¹, применены для получения на основе численного метода значений производных от этих величин по R . Эти величины сравниваются со значениями, вычисленными с помощью вышеуказанных соотношений. Таким образом, можно исследовать вопрос о пригодности тех или иных приближенных функций Хартри — Фока для расчета силовых постоянных на основе теоремы вириала. В данном конкретном случае молекулы СО хорошее совпадение результатов расчета производных T , V и E говорит, что применимость функций Хартри — Фока в этой связи не вызывает сомнений. Отметим также, что при использовании скалированных волновых функций можно добиться более гибкого R — поведения потенциальной кривой^{45, 74}.

Рассмотрим далее метод, основанный на разложении электронного гамильтониана по степеням смещения ядер от равновесного положения с последующим применением теории возмущений. Метод был предложен Брауном⁶⁶, развивается и применяется в ряде работ Салемом, Мюрре-лом, Бадером и др.^{41, 42, 75, 76}.

С помощью теории возмущений второго порядка для гармонической силовой постоянной основного состояния получено выражение,

$$K_{\alpha\beta} = \left[\left(\frac{\partial^2 H}{\partial R^2} \right)_{00} - 2 \sum_n' \frac{|\langle \partial H / \partial R \rangle_{0n}|^2}{E_n - E_0} \right]_c, \quad (24)$$

которое допускает физическую интерпретацию следующего характера: первое слагаемое является средним значением оператора d^2H/dR^2 в равновесном состоянии; второе — отрицательное — отражает зависимость силовой постоянной от изменения в распределении заряда, обусловленное изменением конфигурации молекулы.

Подчеркнем, что основным недостатком этого подхода, как, впрочем, любого другого, где необходимо применить разложение (20), является необходимость учета волновых функций и энергий возбужденных состояний, которые, вообще говоря, неизвестны и даже, более того, должны быть оценены вклады от непрерывного спектра энергии.

Для устранения этого недостатка в работе Бенстон и Киртман⁴⁶ был предложен другой вариант [см. (20)] нахождения производных приближенных волновых функций. Согласно теории возмущений силовые постоянные второго и третьего порядков двухатомной молекулы выражаются через Ψ_0 и Ψ_1 , соответственно, невозмущенную и первого порядка волновые функции. В свою очередь, $d\Psi/dR$ соответствует функции Ψ_1 , т. е. дело сводится к нахождению Ψ_1 . Это делается с помощью вариационного метода (первая попытка была предпринята Миллсом⁷⁷ на молекуле CH_4). Формулы, выражающие $K_{\alpha\beta}$ и $K_{\alpha\beta\gamma}$ через Ψ_0 и Ψ_1 , найденную из вариационного принципа, имеют вид

$$K_{\alpha\beta} \simeq \langle \Psi_0, H_2 \Psi_0 \rangle + 2 \langle \Psi_1^{\text{опт.}}, (H_0 - E_0) \Psi_0 \rangle,$$

$$K_{\alpha\beta\gamma} \simeq \langle \Psi_0, H_3 \Psi_0 \rangle + 6 \langle \Psi_1^{\text{опт.}}, (H_2 - E_2) \Psi_0 \rangle + 6 \langle \Psi_1^{\text{опт.}}, (H_1 - E_1) \Psi_1^{\text{опт.}} \rangle, \quad (25)$$

где
$$H_n = \left(\frac{\partial^n H}{\partial R^n} \right)_e,$$

аналогично для E_n и Ψ_n .

Для молекулы H_2 , рассмотренной в работе⁴⁶, Ψ_1 аппроксимируется ЛК производных ковалентной и ионной функций, из которых составлена Ψ_0 .

Коэффициенты в Ψ_1 определяются затем из условия минимума для энергии во втором приближении. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментом; например, функция Вейнбаума дает $K_{\alpha\beta} = 0,362$ (а. е.) и $K_{\alpha\beta\gamma} = -1,43$ (а. е.), эксперимент $K_{\alpha\beta} = 0,368$ (а. е.) и $K_{\alpha\beta\gamma} = -1,30$ (а. е.).

Вообще различные формулы уравнения (24), которые получаются в зависимости от выбора координатного представления волновой функции, не легко поддаются количественному анализу, однако они могут быть полезными (также как и выражения, полученные на основе вышерассмотренных аналитических методов) для понимания природы силовых взаимодействий в молекуле. Так, например, Бадер⁷⁸ использовал такие выражения для качественной физической интерпретации недиагональных силовых постоянных взаимодействия связей в потенциальной функции многоатомных молекул (линейных и нелинейных трехатомных, а также пирамидальных и плоских четырехатомных), в частности, для предсказания их величины и знака. Оказывается, что величина и знак таких постоянных определяется, в основном, вторым членом в уравнении (24). А в⁷⁵ на двухатомных молекулах показано, что первый член уравнения (24) в основном ответствен за изменение $K_{\alpha\beta}$ в ряду изоэлектронных молекул, а второй — закономерно изменяется от одной группы элементов с одинаковыми ядрами к другой, что дает возможность предсказать направление изменения силовой постоянной и полностью соответствует вышеупомянутой физической интерпретации членов, входящих в (24).

Нам представляется необходимым обратить внимание на тот факт, что, к сожалению, в отечественной литературе опубликовано очень мало исследований, посвященных решению рассматриваемой задачи.

Одной из первых работ по применению аналитических методов была статья Ковнера и Цимринга⁷⁸, посвященная определению гармонических силовых постоянных молекулы метана.

Интересное развитие идея одноцентрового приближения нашла в исследованиях, выполненных в лаборатории Веселова. Так в работе Булычева⁷⁹ при применении метода МО ЛКАО на основании двухцентрового базиса для молекулы ацетилена в хорошем согласии с опытом получена силовая постоянная растяжения $C \equiv C$; рассчитанная в⁷⁹ силовая постоянная растяжения $C-H$, по нашему мнению, находится в удовлетворительном качественном согласии с опытной и, очевидно, может быть улучшена расширением базиса.

Адамов и Булычев⁸⁰ дали уточненный расчет полной энергии молекулы H_2 на основании функции Вейнбаума, соответствующей суперпозиции гомеоплярного и ионного состояний; выполненный в⁸⁰ анализ потенциальной кривой позволил получить значения спектроскопических констант, удовлетворительно согласующихся с известными.

В заключение нам хочется выразить надежду, что в ближайшее время вышеупомянутый пробел будет ликвидирован и что численные и аналитические методы, описанные здесь, дадут возможность определять относительные и абсолютные значения потенциальных постоянных, которые будут несомненно полезными для понимания природы силовых взаимодействий между атомами в молекуле, а также для решения спектроскопических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Давыдов, Квантовая механика, Ф-М., М., 1963.
2. Д. Хартри, Расчеты атомных структур, ИЛ, М., 1960.
3. А. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, Изд. АН СССР, М., 1960.
4. В. А. Фок, Труды ГОИ, 5, вып. 51 (1931).
5. C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys., 23, 69 (1951).
6. Н. Д. Соколов, ТЭХ, 3, 715 (1967).
7. S. Fraga, B. Ransil, J. Chem. Phys., 35, 669 (1961).
8. G. Herzberg, Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey, 1955.
9. R. K. Nesbet, Rev. Mod. Phys., 32, 272 (1960).
10. R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 36, 518 (1962).
11. R. K. Nesbet, Там же, 40, 3619 (1964).
12. J. L. Dunham, Phys. Rev., 41, 713, 721 (1932).
13. A. C. Wahl, J. Chem. Phys., 41, 2600 (1964).
14. P. E. Cade, K. D. Sales, A. C. Wahl, Там же, 44, 1973 (1966).
15. C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., 33, 1479 (1937).
16. G. M. Leies, J. Chem. Phys., 39, 1137 (1963).
17. W. Kolos, C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 32, 219 (1960).
18. R. E. Stanton, J. Chem. Phys., 36, 1298 (1962).
19. A. D. McLean, Там же, 40, 2774 (1964).
20. M. Yoshimine, Там же, 40, 2974 (1964).
21. W. Huo, Там же, 43, 624 (1965).
22. J. Goodisman, Там же, 39, 2397 (1963).
23. В. В. Россихин, В. П. Морозов и др., ТЭХ, 4, 37, 42 (1968).
24. M. Cohen, A. D.algarno, Proc. Phys. Soc., 77, 748 (1961).
25. J. Goodisman, J. Chem. Phys., 38, 304 (1963).
26. H. Lefevre-Brion, C. M. Moser, R. K. Nesbet, Там же, 34, 1950 (1961).
27. A. D. McLean, Там же, 40, 243 (1964).
28. G. Das, A. C. Wahl, Там же, 44, 87 (1966).
29. A. M. Karo, A. R. Olson, Там же, 30, 1232, 1241 (1959).
30. J. Higuchi, Там же, 22, 1339 (1954).
31. S. F. Boys и др., Nature, 178, 1207 (1956).
32. P. F. Fougere, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 44, 285 (1966).
33. M. Allavena, S. Bratoz, J. Chim. Phys., 1963, 1199.
34. D. Bishop, Theoret. chim. acta, 1, 410 (1963).
35. D. Bishop, J. Hoyland, Mol. Phys., 6, 161 (1963—1964).

36. R. Caspar, I. Tamassy-Lentei, Y. Kruglyak, J. Chem. Phys., **36**, 740 (1962).
37. D. Bishop, Mol. Phys., **6**, 305 (1963).
38. D. Bishop, M. Randic, J. Chem. Phys., **44**, 2480 (1966).
39. M. Allavena, Cahiers. Phys., **19**, 401 (1965).
40. S. Bratoz, G. Bessis, J. Chim. Phys., **1959**, 1042.
41. L. Salem, J. Chem. Phys., **38**, 1227 (1963).
42. L. Salem, Ann. Phys., **8**, 169 (1963).
43. P. Phillipson, J. Chem. Phys., **44**, 633 (1966).
44. W. R. Ross, P. Phillipson, Там же, **44**, 844 (1966).
45. M. L. Benston, B. Kirtman, Там же, **44**, 119 (1966).
46. M. L. Benston, B. Kirtman, Там же, **44**, 126 (1966).
47. В. В. Россихин, В. П. Морозов, Ж. структ. химии, **6**, 443 (1965).
48. В. В. Россихин, В. П. Морозов, ТЭХ, **2**, 528 (1966).
49. В. В. Россихин, В. П. Морозов, Там же, **5**, 32 (1969).
50. G. Bessis, S. Bratoz, C. r., **247**, 1592 (1958).
51. S. Bratoz, Там же, **244**, 2050 (1957).
52. S. Bratoz, R. Daudel и др., Rev. Mod. Phys., **32**, 412 (1960).
53. S. Bratoz, M. Allavena, J. Chem. Phys., **37**, 2138 (1962).
54. J. R. Platt, Там же, **18**, 932 (1950).
55. H. C. Longuet-Higgins, D. Brown, J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 60 (1955).
56. W. T. King, J. Chem. Phys., **36**, 165 (1962).
57. D. Bishop, J. Hoyland, R. Parr, Mol. Phys., **6**, 467 (1963).
58. Г. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, М., 1937.
59. R. P. Feynman, Phys. Rev., **56**, 340 (1939).
60. H. J. Kim, R. G. Parr, J. Chem. Phys., **41**, 2892 (1964).
61. B. Finkelstein, Ztschr. Phys., **50**, 293 (1928).
62. J. C. Slater, J. Chem. Phys., **1**, 687 (1933).
63. A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc., **A226**, 170 (1954).
64. T. H. Berlin, J. Chem. Phys., **19**, 208 (1951).
65. R. F. Bader, G. A. Jones, Canad. J. Chem., **39**, 1253 (1961).
66. W. B. Brown, Proc. Camb. Phil. Soc., **54**, 257 (1958).
67. W. Clinton, J. Chem. Phys., **33**, 1603 (1960).
68. Ч. Таунс, А. Шавлов, Радиоспектроскопия, ИЛ, М., 1959.
69. P. Phillipson, J. Chem. Phys., **39**, 3010 (1963).
70. G. G. Hall, Phil. Mag., **6**, 249 (1961).
71. В. В. Россихин, В. П. Морозов, Н. С. Сторчай, ТЭХ, **5**, 585 (1969).
72. L. Salem, E. B. Wilson, J. Chem. Phys., **36**, 3421 (1962).
73. R. Schwendeman, Там же, **44**, 556 (1966).
74. R. Schwendeman, Там же, **44**, 2115 (1966).
75. J. N. Murrell, J. Mol. Spectry, **4**, 446 (1960).
76. R. F. Bader, Mol. Phys., **3**, 137 (1960).
77. J. Mills, J. Mol. Spectry, **1**, 107 (1958).
78. М. А. Ковнер, Ш. Е. Цимринг, ДАН, **79**, 949 (1951).
79. В. П. Булычев, ТЭХ, **2**, 823 (1966).
80. М. Н. Адамов, В. П. Булычев, Там же, **2**, 685 (1966).

Днепропетровский
химико-технологический институт