

## РЕШЕНИЕ ОБОБЩЕННЫХ УРАВНЕНИЙ ХАРТРИ-ФОКА-РУТАНА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Т.М.МУРСАЛОВ, Ф.Г.ПАШАЕВ,  
Д.Б.БАЙРАМОВА, З.А.КЕРИМОВА  
Бакинский Государственный Университет

*В работе проведено компьютерное решение обобщенных уравнений Хартри-Фока-Рутана для термов электронной конфигурации основного состояния каждой из молекул HeH, BeH, CH и NH, найдены их полные электронные энергии, орбитальные энергии и молекулярные орбитали в минимальном базисе слейтеровских атомных орбиталей при равновесном межъядерном расстоянии.*

При квантовохимических расчетах электронной структуры основных и возбужденных состояний атомов, молекул и их ионов, также их электрических мультипольных моментов [1], потенциальной энергии взаимодействия электрона с атомом или молекулой [2] и т.д. возникает проблема открытых оболочек. Метод Хартри-Фока-Рутана (ХФР) для некоторых систем с одной и двумя открытыми электронными оболочками рассмотрен в [3] и предложено выражение для полной электронной энергии этих систем. В дальнейшем этот вопрос был обсужден и в других работах [4-8].

В данной работе для молекул HeH, BeH, CH и NH проведено компьютерное решение обобщенных уравнений ХФР, полученных на основе общего выражения для полной электронной энергии молекул с открытыми электронными оболочками [9,10].

Молекулярные спин-орбитали, из которых составляются детерминантные волновые функции двухатомных молекул в приближении независимых электронов обозначаются в виде

$$\varphi_{\mu} \equiv \varphi_{\alpha\lambda m_s}(x, y, z, \sigma) = \varphi_{\alpha\lambda m}(x, y, z) \cdot u_{m_s}(\sigma) = \varphi_i(x, y, z) \cdot u_{m_s}(\sigma), \quad (1)$$

где  $u_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s\sigma}$  - спиновая функция электрона,  $\varphi_{\alpha\lambda m} \equiv \varphi_i$  - молекулярная орбиталь,  $m$  - магнитное квантовое число, которое может принимать лишь два значения:  $m = -\lambda, \lambda$ .

При учете так называемого остаточного Кулоновского взаимодействия между электронами электронная конфигурация двухатомной молекулы с открытыми электронными оболочками расщепляется на термы. Эти термы  $^{2S+1}\Lambda$  и их волновые функции  $\Psi_{M_{\Lambda}M_S}^{\Lambda S}$  определяются методом сложения проекций моментов. Зная волновые функции термов можно определить энергию каждого терма в отдельности по формуле:

$$E(^{2S+1}\Lambda) = \int \Psi_{M_{\Lambda}M_S}^{\Lambda S} \hat{H} \Psi_{M_{\Lambda}M_S}^{\Lambda S} d\tau. \quad (2)$$

Здесь  $d\tau$  означает интегрирование по пространственным и суммирование по спиновым координатам всех электронов.

Так как волновые функции  $\Psi_{M_\Lambda M_S}^{\Lambda S}$  выражаются через детерминантные волновые функции  $U_i$ , число которых равно кратности вырождения данной электронной конфигурации, то вычисление энергии термов по формуле (2) сводится к вычислению матричных элементов оператора Гамильтона  $\hat{H}$  между детерминантными волновыми функциями. Используя известную теорему [11] о вычислении матричных элементов скалярных симметричных операторов между детерминантными волновыми функциями получаем, что

$$\langle H \rangle = \int U^* \hat{H} U d\tau = \sum_{\mu_1} H_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu_1, \mu_2} (J_{ij} - \delta_{m_s, m'_s} K_{ij}) \quad (3)$$

где суммирование по индексу  $\mu \rightarrow i, m_s$  проводится по молекулярным орбиталям  $\varphi_i$  и по спиновому квантовому числу  $m_s$ .

В случае замкнутых электронных оболочек в (3) проведя суммирование по квантовым числам  $m_s$  и  $m'_s$  можно получить следующее выражение для полной электронной энергии

$$E_{\text{замкн.}} = \langle H \rangle_{\text{замкн.}} = 2 \sum_i H_i + \sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (4)$$

Для молекул с открытыми электронными оболочками в [9,10] для полной электронной энергии термов двухатомных молекул предложено следующее общее выражение:

$$E_{\text{откр.}} = 2 \sum_i f_i H_i + \sum_{ijk\ell} (2a_{ij,k\ell} J_{ij,k\ell} - b_{ij,k\ell} K_{ij,k\ell}) \quad (5)$$

где  $f_i$ ,  $a_{ij,k\ell}$  и  $b_{ij,k\ell}$  - неизвестные коэффициенты, которые должны определяться для каждого случая.

Представляя молекулярные орбитали  $\varphi_i$  в виде линейной комбинации слейтеровских атомных орбиталей  $\chi_q$  по формуле

$$\varphi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q \quad (6)$$

и следуя по методике, изложенной в [10], получаем следующую систему нелинейных уравнений для определения неизвестных коэффициентов  $c_{qi}$ :

$$\sum_q (F_{i,pq} - \varepsilon_i S_{pq}) c_{qi} = 0 \quad (7)$$

где

$$F_{i,pq} = f_i H_{pq} + \sum_{jklrs} c_{rk}^* c_{s\ell} (2a_{ij,k\ell} J_{pq,rs} - b_{ij,k\ell} K_{pq,rs}) \quad (8)$$

В (7) и (8) величины  $S_{pq}$ ,  $H_{pq}$ ,  $J_{pq,rs}$  и  $K_{pq,rs}$  представляют собой молекулярные интегралы в базисе слейтеровских атомных орбиталей, со-

держатся в уравнениях ХФР [12], которые могут быть вычислены по методике, изложенной в [13-16].

Как видно, система нелинейных алгебраических уравнений (7) подобна уравнениям ХФР и поэтому, могут быть решены методом самосогласованного поля [12]. Однако, для этого прежде всего необходимо знать численные значения коэффициентов  $f_i$ ,  $a_{ij,kl}$  и  $b_{ij,kl}$ . Заметим, что эти коэффициенты могут быть определены путем сравнения двух выражений, найденных из (2) и (5) в отдельности для каждого термина данной двухатомной молекулы. В случае замкнутых электронных оболочек коэффициенты  $f_i$ ,  $a_{ij,kl}$  и  $b_{ij,kl}$  обращаются на  $\delta$ -символы:  $f_i = \delta_{ii}$ ,  $a_{ij,kl} = \delta_{ij} \cdot \delta_{kl}$ ,  $b_{ij,kl} = \delta_{ij} \cdot \delta_{kl}$ .

Ниже приводятся найденные нами вышеизложенным способом численные значения отличных от нуля коэффициентов  $f_i$ ,  $a_{ij,kl}$  и  $b_{ij,kl}$  для основного состояния некоторых двухатомных молекул с открытыми электронными оболочками.

1.  $HeH(1\sigma^2 2\sigma^1, {}^2\Sigma^+)$

$$f_1 = 1, \quad f_2 = 1/2;$$

$$a_{11,11} = 1, \quad a_{11,22} = a_{22,11} = 1/2, \quad a_{22,22} = 1/4;$$

$$b_{11,11} = 1, \quad b_{11,22} = b_{22,11} = 1/2, \quad b_{22,22} = 1/2.$$

2.  $BeH(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^1, {}^2\Sigma^+)$

$$f_1 = f_2 = 1, \quad f_3 = 1/2;$$

$$\begin{cases} a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1 \\ b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1 \end{cases} \quad 1 \leq i \leq 2, 1 \leq j \leq 2;$$

$$\begin{cases} a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/2 \\ b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1/2 \end{cases} \quad i = 1, 2; j = 3;$$

$$a_{33,33} = 1/4, \quad b_{33,33} = 1/4.$$

3.  $CH(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^1, {}^2\Pi)$

$$f_i = 1, 1 \leq i \leq 3; \quad f_i = 1/4, \quad 4 \leq i \leq 5;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1, \quad 1 \leq i \leq 3, 1 \leq j \leq 3;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/4, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1/4, \quad 1 \leq i \leq 3, 4 \leq j \leq 5;$$

$$a_{44,44} = a_{55,55} = 1/8; \quad b_{44,44} = b_{55,55} = 1/4.$$

4.  $NH(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2, {}^3\Sigma^- {}^1\Delta {}^1\Sigma^-)$

$${}^3\Sigma^- : f_i = 1, \quad 1 \leq i \leq 3; \quad f_i = 1/2, \quad i = 4, 5;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad 1 \leq j \leq 3;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/2, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1/2, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad j = 4, 5;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/4, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1/2, \quad i = 4, 5, \quad j = 4, 5.$$

$${}^1\Delta : f_i = 1, \quad 1 \leq i \leq 4; \quad f_5 = 0;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1, \quad 1 \leq i \leq 4, \quad 1 \leq j \leq 4.$$

$${}^1\Sigma^+ : f_i = 1, \quad 1 \leq i \leq 3; \quad f_i = 1/2, \quad i = 4, 5;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad 1 \leq j \leq 3;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/2, \quad b_{ii,jj} = b_{jj,ii} = 1/2, \quad 1 \leq i \leq 3, \quad j = 4, 5;$$

$$a_{ii,jj} = a_{jj,ii} = 1/4, \quad i = 4, 5; \quad j = 4, 5;$$

$$b_{44,44} = b_{55,55} = 1/2, \quad b_{44,55} = b_{55,44} = -1/2.$$

В качестве примеров мы решили обобщенные уравнения ХФР (7) с использованием вышеприведенных значений коэффициентов  $f_i$ ,  $a_{ij,kl}$  и  $b_{ij,kl}$  для термов электронной конфигурации основного состояния каждой из молекул HeH, BeH, CH и NH в минимальном базисе Слейтеровских атомных орбиталей, экспоненциальные параметры которых найдены по полуэмпирическим правилам Слейтера [17]. Найденные нами численные значения полной электронной энергии  $E$ , орбитальных энергий  $\varepsilon_i$  и коэффициентов  $c_{qi}$  в (6) при равновесном межъядерном расстоянии  $R$  представлены в таблице 1. Заметим, что наши результаты хорошо согласуются с литературными данными [18], полученными в расширенном базисе другими способами.

Таблица 1

Результаты решения уравнений (7) для основных состояний  
молекул HeH, BeH, CH и NH (в а.е.)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Алиев В.Т., Ж. Структ. Химии, 1984, т. 25, с. 125-128.
2. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Алиев В.Т., Известия вузов. Физика, 1985, № 3, с.52-56.
3. Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys., 1960, v. 32, p. 179-185.
4. Huzinaga S., Phys. Rev., 1960, v. 120, p. 866-871.
5. Huzinaga S., Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 131-138.
6. Huzinaga S., J. Chem Phys., 1969, v. 51, p. 3971-3975.
7. Hiraо K, Nakatsuji H., J. Chem Phys., 1973, v. 59, p. 1457-1462.
8. Silverstone H.J., J. Chem Phys., 1977, v. 67, p. 4172-4180.
9. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Пашаев Ф.Г., Вестник Бак-го Ун-та, сер. физ.-мат.наук, 1997, № 1, с. 23-25.
10. Guseinov I.I., J. Mol. Struct. (Theochem), 1998, 422, p. 69-73.
11. Бете Г., Квантовая механика, М., Мир, 1965, 333 с.
12. Roothaan C.C.J., Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 69-89.
13. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Ж. Структ. Химии, 1974, т. 15, с. 956-957.
14. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Имамов Э.М., Ж. Структ. Химии, 1976, т.17, с.728-730.
15. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Ж. Структ. Химии, 1976, т. 17, с. 1117-1118.
16. Гусейнов И.И., Мурсалов Т.М., Ж. Структ. Химии, 1976, т. 17, с. 1119-1121.
17. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М., Теория строения молекул, М., ВШ, 1979, 407с.
18. Cade P.E. and Huo W., Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1973, v. 12, p. 415-466.

## BƏZİ İKİATOMLU MOLEKULLAR ÜÇÜN ÜMUMİLƏŞMİŞ XARTRI-FOK-RUTAN TƏNLİKLƏRİNİN HƏLLİ

T.M.MÜRSƏLOV, F.H.PAŞAYEV, D.B.BAYRAMOVA, Z.A.KƏRİMOVA

### ANNOTASIYA

İşdə HeH, BeH, CH və NH molekullarının hər birinin əsas halının elektron konfigurasiyasının termləri üçün ümumiləşmiş Xartri-Fok-Rutan tənlikləri kompüter vasitəsilə həll edilmiş, nüvələrarası tarazlıq məsafəsində minimal sleyter atom orbitalları bazisində həmin molekulların tam elektron enerjiləri, orbital enerjiləri və molekulyar orbitalları tapılmışdır.

## THE DECISION OF THE GENERALIZED HARTREE-FOCK-ROOTHAAN EQUATIONS FOR SOME TWO-ATOMIC MOLECULES

T.M.MURSALOV, F.H.PASHAEV, D.B.BAYRAMOVA, Z.A.KARIMOVA

### ABSTRACT

In the work is carried out the computer decision of the generalized Hartree-Fock-Roothaan equations for terms of an electronic configuration of the basic state of each of molecules HeH, BeH, CH and NH, are found their total electronic energy, orbital energies and molecular orbitals in the minimal basis of slater-type atomic orbitals at equilibrium internuclear distance.

