

UOT 539.19

**MOLEKULLARIN POTENSİAL ENERJİSİ VƏ ELEKTRONLARININ
KİNETİK ENERJİSİNİN SLEYTER FUNKSİYALARI
BAZISİNDƏ HESABLANMASI**

**F.H.PAŞAYEV, A.Q.HƏSƏNOV,
ALİ TAVFİK MAHMOOD, G.E.YUNUSOVA**

Bakı Dövlət Universiteti

E-mail: hasanovarzuman@hotmail.com

İşdə molekulaların potensial enerjisi (elektronların nüvələrlə və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri) və elektronların kinetik enerjiləri üçün ümumi analitik ifadələr alınmışdır. Bazis funksiyaları kimi Sleyter atom orbitallarından (SAO) istifadə olunmuşdur. Xartri-Fok-Rutan (XFR) metodu tətbiq olunmaqla qapalı və açıq elektron təbəqəli bəzi ikiatomlu molekullar üçün hesablamalar aparılmışdır. Hesablamaların dəqiqliyi Virial teoremi vasitəsilə yoxlanılmışdır.

Açar sözlər: Atom orbitalı, molekulyar orbital, Sleyter funksiyaları, determinant dalğa funksiyası, potensial enerji.

Molekulların müxtəlif parametrlərinin XFR metodu ilə hesablanması elektronların yerdəyişməsinə nəzərən simmetrik-skalyar operatorun determinant dalğa funksiyaları vasitəsilə matris elementlərinin hesablanması teoreminə əsaslanır [1]. Seçilməzlik prinsipinə əsasən molekulun halı determinant dalğa funksiyası ilə təsvir olunur. Determinant dalğa funksiyasının hər bir elementi bielektronlu dalğa funksiyası olub molekulyar spin-orbitalı adlanır. Spin-orbital qarşılıqlı təsirini nəzərə almadıqda molekulyar spin orbitalları u_i – molekulyar orbitalları ilə elektronun $u_{m_s}(\sigma)$ spin funksiyasının hasili şəklində axtarılır. i ilə molekulyar kvant ədədləri yığımı işarə edilmişdir. XFR metodunda u_i molekulyar orbitallarını molekuldakı atomların məlum atom orbitallarının xətt kombinasiyası şəklində axtarırlar:

$$u_i = \sum_{q=1}^m c_{qi} \chi_q \quad (1)$$

$\chi_q \equiv \chi_{nlm}$ – atom orbitalları kimi işdə həqiqi Sleyter atom orbitallarından istifadə olunmuşdur [2]:

$$\chi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\xi r} S_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2)$$

$S_{lm}(\theta, \varphi)$ – həqiqi sferik funksiyalardır. ξ – eksponensial parametrinin qiyməti Bessis düsturu əsasında hesablanmışdır. c_{qi} – naməlum əmsallarının qiymətləri XFR tənliklərinin həllindən tapılır.

Molekullarda elektronların nüvələrlə və elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir operatorları və elektronların kinetik enerji operatorları atom vahidləri ilə aşağıdakı kimi ifadə olunurlar [3]:

$$\hat{V}_{e-n} = -\sum_{\mu=1}^N \sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a\mu}} \quad (3)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{\mu < \nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (4)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^N \nabla_{\mu}^2 \quad (5)$$

Hər üç operator elektronların yerdəyişməsinə nəzərən simmetrik-skalyar operatordur. \hat{V}_{e-n} və \hat{T} – birelektronlu, \hat{V}_{e-e} – ikielektronlu operatorudur. Qeyd olunan teoremdən istifadə etməklə molekullarda elektronların nüvələrlə, elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri və elektronların kinetik enerjiləri üçün aşağıdakı analitik ifadələri alırıq:

a) qapalı elektron təbəqəli molekullar:

$$\bar{V}_{e-n} = 2 \sum_i \sum_{pq} c_{pi}^* c_{qi} \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \chi_q(\vec{r}_1) dV_1 \quad (6)$$

$$\bar{V}_{e-e} = \sum_{ij} \sum_{pqrs} c_{pi}^* c_{rj}^* c_{qi} c_{sj} (2J_{prqs} - J_{prsq}) \quad (7)$$

$$\bar{T} = 2 \sum_i \sum_{pq} c_{pi}^* c_{qi} \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_q(\vec{r}_1) dV_1 \quad (8)$$

b) açıq elektron təbəqəli molekullar:

$$\bar{V}_{e-n} = 2 \sum_i f_i \sum_{pq} c_{pi}^* c_{qi} \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \left[-\sum_{a=1}^n \frac{Z_a}{r_{a1}} \right] \chi_q(\vec{r}_1) dV_1 \quad (9)$$

$$\bar{V}_{e-e} = \sum_{ijkl} \sum_{pqrs} c_{pi}^* c_{rk}^* c_{qj} c_{sl} (2A_{ij,kl} J_{prqs} - B_{ij,kl} J_{prsq}) \quad (10)$$

$$\bar{T} = 2 \sum_i f_i \sum_{pq} c_{pi}^* c_{qi} \int \chi_p^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \chi_q(\vec{r}_1) dV_1 \quad (11)$$

Bu ifadələrdə i, j, k, l üzrə cəmlər elektronlar olan molekulyar orbitallar üzrə aparılır, p, r, q, s üzrə cəmlər isə atom orbitalları üzrə aparılır. Açıq elektron təbəqəli molekullar halında f_i , $A_{ij,kl}$ və $B_{ij,kl}$ kəmiyyətləri hər bir molekul üçün fərdi qaydada hesablanır

\hat{V}_{e-n} və \hat{T} kəmiyyətlərinin ifadələrinə uyğun olaraq, bir- və ikimərkəzli nüvəyə cazibə inteqralları, bir- və ikimərkəzli kinetik enerji inteqralları daxilirlər. $\frac{1}{r} \chi_{nlm}$ və $\nabla^2 \chi_{nlm}$ ifadələrini hesablamaqla bu inteqrallar Sleyter atom orbitalları daxil olan bir- və ikimərkəzli örtmə inteqralları ilə ifadə olunurlar. İşdə örtmə inteqrallarının [4,5] alınmış analitik ifadələrindən istifadə olunmuşdur. \hat{V}_{e-e} -yə daxil olan J_{pqrs} kəmiyyətləri Sleyter atom orbitallı birmərkəzli ikielektronlu və ikimərkəzli Kulon, hibrid və mübadilə inteqrallarıdır. İşdə ikimərkəzli ikielektronlu inteqralları hesablamaq üçün Sleyter atom orbitallarının köçürmə düsturundan [6] istifadə olunmuşdur. Köçürmə düsturu ikimərkəzli ikielektronlu inteqralları birmərkəzli ikielektronlu inteqralların sırası şəklində ifadə etməyə imkan verir. Sıranın əmsalları örtmə inteqralları ilə ifadə olunurlar. Birmərkəzli ikielektronlu inteqralların elmi ədəbiyyatdan məlum olan analitik ifadələrindən istifadə olunmuşdur.

c_{qi} əmsallarının qiymətləri seçilmiş molekullar üçün XFR tənlikləri həll olunmaqla tapılmışdır. XFR tənliklərinin həlli zamanı da yuxarıda qeyd olunan inteqrallar meydana çıxır. Bu inteqrallar bu dəfə hesablanaraq yaddaşa yazılır və bütün hesablama proseslərində istifadə olunur. (6)-(11) düsturları əsasında hesablamlar aparmaq üçün Delphi Studio Object Pascal kompüter proqramları tərtib olunmuşdur. Bu proqramlar əsasında hesablamlar aparmaq üçün aşağıdakı verilənlər daxil edilir:

- atom orbitalları və molekulyar orbitalların sayı;
- atom orbitallarının baş, orbital və maqnit kvant ədədlərinin qiymətləri;
- atom orbitallarının eksponensial parametrlərinin qiymətləri;
- atom nüvələrinin X, Y, Z Dekart koordinatları (ağır atom koordinat başlanğıcında, yüngül isə Z oxu üzərində yerləşdirilir);
- atom nüvələrinin yükü;
- f_i , $A_{ij,kl}$ və $B_{ij,kl}$ kəmiyyətlərinin qiymətləri (açıq elektron təbəqəli molekullar halında);
- atom orbitalının hansı atoma aid olduğunu bildirən “mərkəzin növü” parametrlərinin qiymətlərini;

Hesablamlar qapalı elektron təbəqəli BH, NH, AlH, PH, ClH və

açıq elektron təbəqəli LiH^+ , BeH və CH molekullar üçün aparılmışdır. Hesablamalar zamanı H atomlarının $1s-$, Li atomunun $1s-$, $2s-$, $2p_z-$; B , N və C atomlarının $1s-$, $2s-$, $2p_x-$, $2p_y-$, $2p_z-$; Al , P və Cl atomlarının $1s-$, $2s-$, $2p_x-$, $2p_y-$, $2p_z-$, $3s-$, $3p_x-$, $3p_y-$, $3p_z-$ Sleyter atom orbitallarından istifadə olunmuşdur. Nüvələrarası (R) məsafələrin qiymətləri [7]-dən götürülmüşdür.

LiH^+ , BeH və CH molekulları üçün f_i , $A_{ij,kl}$ və $B_{ij,kl}$ əmsallarının sıfırdan fərqli aşağıdakı qiymətlərindən istifadə olunmuşdur:

LiH^+ :

$$f(1) = 1; f(2) = 0,5; f(3) = 0; f(4) = 0$$

$$A(1,1,1,1) = 1; A(1,1,2,2) = 0,5; A(2,2,1,1) = 0,5; A(2,2,2,2) = 0,25$$

$$B(1,1,1,1) = 1; B(1,1,2,2) = 0,5; B(2,2,1,1) = 0,5; B(2,2,2,2) = 0,5$$

BeH :

$$f(1) = 1; f(2) = 1; f(3) = 0,5; f(4) = 0; f(5) = 0$$

$$A(1,1,1,1) = 1; A(1,1,2,2) = 1; A(1,1,3,3) = 0,5; A(2,2,1,1) = 1;$$

$$A(2,2,2,2) = 0,25; A(2,2,3,3) = 0,5; A(3,3,1,1) = 0,5; A(3,3,2,2) = 0,5;$$

$$A(3,3,3,3) = 0,25$$

$$B(1,1,1,1) = 1; B(1,1,2,2) = 1; B(1,1,3,3) = 0,5; B(2,2,1,1) = 1;$$

$$B(2,2,2,2) = 1; B(2,2,3,3) = 0,5; B(3,3,1,1) = 0,5; B(3,3,2,2) = 0,5;$$

$$B(3,3,3,3) = 0,5$$

CH :

$$f(1) = 1; f(2) = 1; f(3) = 1; f(4) = 0,5; f(5) = 0; f(6) = 0$$

$$A(1,1,1,1) = 1; A(1,1,2,2) = 1;$$

$$A(1,1,3,3) = 1; A(1,1,4,4) = 0,5; A(2,2,1,1) = 1; A(2,2,2,2) = 1;$$

$$A(2,2,3,3) = 1; A(2,2,4,4) = 0,5; A(3,3,1,1) = 1; A(3,3,2,2) = 1;$$

$$A(3,3,3,3) = 1; A(3,3,4,4) = 0,5; A(4,4,1,1) = 0,5; A(4,4,2,2) = 0,5;$$

$$A(4,4,3,3) = 0,5; A(4,4,4,4) = 0,25$$

$$B(1,1,1,1) = 1; B(1,1,2,2) = 1;$$

$$B(1,1,3,3) = 1; B(1,1,4,4) = 0,5; B(2,2,1,1) = 1; B(2,2,2,2) = 1;$$

$$B(2,2,3,3) = 1; B(2,2,4,4) = 0,5; B(3,3,1,1) = 1; B(3,3,2,2) = 1;$$

$$B(3,3,3,3) = 1; B(3,3,4,4) = 0,5; B(4,4,1,1) = 0,5; B(4,4,2,2) = 0,5;$$

$$B(4,4,3,3) = 0,5; B(4,4,4,4) = 0,5$$

Hər bir molekul üçün XFR tənləkləri həll olunaraq c_{qi} əmsallarının və

ε_i – orbital enerjilərin qiymətləri hesablanmışdır. Kupmans teoreminə əsasən hər bir molekulun ionlaşma potensialının qiyməti müəyyən olunmuşdur:

$$I_p = -\varepsilon_0 \quad (12)$$

ε_0 – elektronlar tərəfindən tutulmuş ən yuxarı molekulyar orbitala uyğun enerjidir. Nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

(6)-(11) düsturları əsasında qeyd olunan molekularda elektronların nüvələrlə, elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsir enerjiləri, elektronların kinetik enerjiləri hesablanmışdır.

$$\bar{V} = \bar{V}_{e-n} + \bar{V}_{e-e} + \frac{z_a z_b}{R_{ab}} \quad (13)$$

ifadəsi əsasında molekulaların potensial enerjisi müəyyən olunmuşdur. Hesablamaların nəticələrinin doğruluğu Virial teoreminə [3] əsasən müəyyən edilmişdir:

$$\frac{\bar{V}}{\bar{T}} = -2. \text{ Nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir.}$$

Cədvəl 1

BH, NH, AlH, PH, ClH, LiH⁺, BeH və CH molekulalarının nüvələr arası R (a.v.) tarazlıq məsafəsinin, ε_i (a.v.) orbital enerjilərinin və I_p (ev)

ionlaşma potensialının qiymətləri

Molekul	R	ε_1	ε_2	ε_3	ε_4	ε_5	ε_6	ε_7	ε_8	ε_9	ε_{10}	I_p
BH	2,74	-7,795	-0,304	-0,369	0,112	0,112	0,345					10,042
NH	2,25	-15,294	-0,781	-0,190	-0,190	-0,038	0,455					5,182
AlH	2,98	-58,856	-4,893	-3,187	-3,187	-3,184	-0,500	-0,286	0,096	0,096	0,353	7,806
PH	2,90	-80,306	-7,457	-5,328	-5,328	-5,327	-0,695	-0,416	-0,112	-0,112	0,272	3,053
ClH	2,39	-105,081	-10,389	-7,853	-7,847	-7,847	-0,985	-0,527	-0,388	-0,388	0,344	10,581
LiH ⁺	3,01	-2,962	-0,141	0,000	0,002							3,850
BeH	2,75	-4,825	-0,441	-0,112	0,000	0,000						3,058
CH	2,47	-11,415	-0,761	-0,435	-0,213	0,000	0,000					5,796

Cədvəl 2

BH, NH, AlH, PH, ClH, LiH⁺, BeH və CH molekulaları üçün \bar{v}_{e-n} , \bar{v}_{e-e} ,

\bar{v}_{n-n} , \bar{v} , \bar{T} və \bar{v}/\bar{T} kəmiyyətlərinin XFR metodu ilə hesablanmış qiymətləri

(a.v. ilə)

Molekul	\bar{v}_{e-n}	\bar{v}_{e-e}	\bar{v}_{n-n}	\bar{v}	\bar{T}	\bar{v}/\bar{T}
BH	-60,628545	9,945744	1,823074	-48,859727	23,799447	-2,052849
NH	-135,058644	24,279100	3,111075	-107,668469	53,51057	-2,012113
AlH	-578,181342	97,805194	4,361084	-476,015024	234,334182	-2,031351
PH	-813,077771	135,195570	5,168582	-672,713619	332,517432	-2,023093
ClH	-1101,003569	183,318834	7,096512	-910,588223	451,747620	-2,015701
LiH ⁺	-18,867665	2,696821	0,995025	-15,175819	7,472160	-2,030982
BeH	-36,558349	5,784973	1,454546	-29,318830	14,340832	-2,044430
CH	-92,091567	15,118435	2,429150	-74,543982	36,417360	-2,046935

ƏDƏBİYYAT

1. Бете Г. Квантовая механика, М.: Мир, 1965, 333 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматлит, 2004, 752 с.
3. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул, Ростов на/Д: Феникс, 2010, 560 с.
4. Pashaev F.G. Use of Filter-Steinborn B and Guseinov Q_{ns}^q auxiliary functions in evaluation of two-center overlap integrals over Slater type orbitals, J.Math. Chem., 45, 2009, p.884-890
5. Guseinov I.I. Evaluation of Two-Center Overlap and Nuclear-Attraction Integrals Over Slater-Type Orbitals with Integer and Noninteger principal Quantum Numbers, Int.J.Quantum Chem., 2003, v.91, p.62-64
6. Гусейнов И.И., Имамов Э.М., Пашаев Ф.Г., Садыхов Ф.С. Использование преобразования трансляции слэтеровских функций при расчете многоцентровых интегралов, Ж. Структ.Химии, т.26, 1985, с.172-175.
7. Хьюбнер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул, М.: Мир, 1984, 468с.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ В БАЗИСЕ СЛЕЙТЕРОВСКИХ ФУНКЦИЙ

Ф.Г.ПАШАЕВ, А.Г.ГАСАНОВ, АЛИ ТАВФИГ МАХМУД, Г.Э.ЮНУСОВА

РЕЗЮМЕ

В работе получены общие аналитические формулы для потенциальной энергии молекул и кинетической энергии электронов. В качестве базисных функций использованы слейтеровские атомные орбитали. Проведены компьютерные вычисления для некоторых молекул замкнутыми и открытыми электронными оболочками методом Хартри-Фока-Рутана. Точность вычислений проверена теоремой Вириала.

Ключевые слова: атомные орбитали, молекулярные орбитали, слейтеровские функции, детерминантные волновые функции, потенциальная энергия.

CALCULATION OF POTENTIAL ENERGY OF MOLECULES AND KINETIC ENERGY OF ELECTRONS IN BASE OF SLATER FUNCTIONS

F.G.PASHAYEV, A.G.HASANOV, ALI TAVFIK MAHMOOD, G.E.YUNUSOVA

SUMMARY

In the work, common analytical expressions for potential energy of molecules and kinetic energy of electrons are obtained. Slaters atomic orbitals are used as basic functions. Computer calculations are carried out for some molecules with open and closed electronic shells by Hartree-Fock-Roothaan method. The accuracy of calculations was checked out by Virial theorem.

Key words: atomic orbitals, molecular orbitals, Slater functions, determinant wave functions, potential energy.

Redaksiyaya daxil oldu: 17.07.2012-ci il.

Çapa imzalandı: 20.10.2012-ci il.