

以一组统一的高斯函数为基函数的双原子分子的 Hartree-Fock-Roothaan 波函数 (I)

第一, 二列元素的双原子氢化物 AH, $AH^\pm$ 和 AH^*

吴 汲 安

(中国科学院半导体研究所)

1983年5月25日收到

提 要

我们采用一组统一的基函数, 从头计算第一、二列元素的双原子氢化物以及第一列元素的同核和异核双原子体系的波函数. 本文是三篇一组文章的第一篇, 得到了双原子氢化物的电子波函数以及轨道能量和总能量等物理量, 原子核间距取实验值和(或)理论值. 这些波函数是狭义 Hartree-Fock 方程的以 Double Zeta 收缩高斯型函数为基函数的展开式. 这些态包括体系的基态 AH、一些低激发态 AH^* 和正负离子态 $AH^\pm$, A 表示周期表中 Li 到 F 和 Na 到 Cl 的各种元素. 计算限于闭壳层电子组态或只带一个没有填满的开壳层电子组态. 作为例子, 三种基态 AH 的电子波函数表报道于文中.

一、引 言

美国芝加哥大学 Mulliken 教授和 Roothaan 教授领导下, Cade、Huo 和 Wahl 等一组人以 Slater 型函数为基函数, 在 IBM(7090) 或 (7094) 机上计算了约 5000 小时, 精确地计算了第一、二列元素的双原子氢化物、第一列元素的同核和异核双原子体系的波函数和其它一些物理量, 其中波函数作为基本数据, 以一百多张表格的形式分三篇文章发表^[1]. 为使结果尽量接近真正 Hartree-Fock 波函数, 他们采用扩充的 Slater 型基函数, 并且在计算不同的分子、离子、基态或激发态时, Slater 型函数的指数又分别作最优化处理.

近年来对于分子, 尤其是对多原子分子或分子集团, 人们往往选用高斯型函数为基函数来作 Hartree-Fock LCAO 计算. 因为计算中不但要算双中心的双电子积分, 而且还会遇到三中心和四中心的积分. 若用 Slater 型基函数, 对于单中心和双中心积分, 虽然已有一些好的方法作较精确而快速的计算, 但是要得到较精确的三、四中心积分, 将包括费时的复杂计算. Boys^[2] 建议用高斯函数作基函数, 这使多中心积分的计算变得容易而快速. 原则上, 高斯函数可以形成一个完备系, 所以精确的分子轨道可以由它来表示. 虽然本文只述及双原子分子, 但当用集团模型研究这些双原子分子在半导体或金属表面吸附时^[3], 就会碰到多中心积分. 我们选用一组统一的 Double Zeta 收缩高斯型函数为基函数, 对

第一、二列元素的双原子氢化物和第一列元素的同核、异核体系的分子、离子及它们的一些低激发态作了系统的狭义 Hartree-Fock LCAO 计算。许多分子的波函数都以一组统一的基函数展开式来表示,精确度会有些损失,但是却带来计算省时、便于比较等好处^[4]。在用集团模型研究半导体和金属表面吸附等课题时,更有实用意义。

对于第一列元素的双原子氢化物,计算中原子核间距不但取了实验值,而且还计算了不同原子核间距下的波函数和轨道能量、电子总能量等,由此确定平衡下原子核间距理论值,它们与实验值极其接近。取所得核间距理论值,再作狭义 Hartree-Fock LCAO 计算。对于第二列元素的双原子氢化物以及第一列元素的同核和异核体系,原子核间距选取文献[1]中所选取的值。

计算所得这些体系的总能量与芝加哥大学小组的结果相接近,分子轨道能量绝大部分也是接近的。计算的结果,150 多张波函数表(包括总能量、轨道能量等物理量)构成一套较完整的数据。这些基本数据在研究有关分子的光谱、分子(离子)在半导体或金属表面上的吸附等课题时是有参考价值的。

二、基本理论和基函数的选取

本节简单介绍计算中所用的基本理论。

忽略自旋-轨道相互作用和其它相对论相互作用,分子的哈密顿算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\mu} \nabla_{\mu}^2 + e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} - e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\mu} \frac{z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}} + e^2 \sum_{\mu} \sum_{\nu > \mu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (1)$$

式中足标 α, β 指原子核, μ, ν 指电子, m 是电子的质量,核 α 的质量为 M_{α} , 原子序数为 z_{α} , $R_{\alpha\beta}$ 是核 α, β 间距, $r_{\mu\alpha}$ 是 μ 电子与 α 核间距, $r_{\mu\nu}$ 是电子 μ 和 ν 间距。Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2)$$

在 Born-Oppenheimer 近似下,电子和核的波函数被分开。电子的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}^e \Psi^e = E^e \Psi^e, \quad (3)$$

式中 $\hat{H}^e$ 是电子哈密顿算符。

$$\hat{H}^e = \sum_{\mu} \hat{H}^{se}(\mathbf{r}_{\mu}) + e^2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \quad (4)$$

$$\hat{H}^{se}(\mathbf{r}_{\mu}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mu}^2 - e^2 \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{\mu\alpha}}, \quad (5)$$

$\hat{H}^{se}(\mathbf{r}_{\mu})$ 是单电子算符, E^e 是电子能量,核排斥能

$$V^{NN} = e^2 \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{z_{\alpha} z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}. \quad (6)$$

在给定一组核组态下, V^{NN} 是常数。电子总能量(包括核间排斥能)

$$E^e = E^e + V^{NN}. \quad (7)$$

电子波函数 Ψ^e 一般应是一些反对称函数的线性组合

$$\Psi^e = \sum_p C_p \Phi_p. \quad (8)$$

小心地选取组成反对称函数 Φ_p 的函数, (8) 式右边的和式中, 其中一项可占支配地位.

Hartree-Fock 近似下, 电子波函数 Ψ^e 近似地写成单一的自旋-轨道的反对称乘积 (Slater 行列式), 每个自旋-轨道是空间轨道和自旋函数的乘积. 在狭义 Hartree-Fock 理论中, 自旋向上和向下的一对电子取相同的空间轨道. 对于不带开壳层的有 $2N$ 个电子的分子

$$\Psi^e = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \det |\varphi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)\beta(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_{2N-1})\alpha(\mathbf{r}_{2N-1})\varphi_N(\mathbf{r}_{2N})\beta(\mathbf{r}_{2N})|. \quad (9)$$

极小体系的能量 $\langle \Psi^e | \hat{H}^e | \Psi^e \rangle$, 得到空间轨道满足的 Hartree-Fock 方程

$$\hat{F}(\mathbf{r}_\mu)\varphi_i(\mathbf{r}_\mu) = \epsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}_\mu), \quad (10)$$

其中

$$\hat{F}(\mathbf{r}_\mu) = \hat{H}^{se}(\mathbf{r}_\mu) + \sum_i [2J_i(\mathbf{r}_\mu) - K_i(\mathbf{r}_\mu)], \quad (11)$$

$$\hat{J}_i(\mathbf{r}_\mu)\varphi_i(\mathbf{r}_\mu) \equiv \varphi_i(\mathbf{r}_\mu) \int |\varphi_i(\mathbf{r}_\nu)|^2 \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} d\mathbf{r}_\nu, \quad (12)$$

$$\hat{K}_i(\mathbf{r}_\mu)\varphi_i(\mathbf{r}_\mu) \equiv \varphi_i(\mathbf{r}_\mu) \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_\nu)\varphi_i(\mathbf{r}_\nu) \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} d\mathbf{r}_\nu, \quad (13)$$

$\hat{F}$ 是 Fock 算符, $\hat{J}$ 和 $\hat{K}$ 分别是库仑和交换算符 ϵ_i 是轨道 φ_i 的轨道能量. 电子能量

$$E^e = 2 \sum_i H_i^{se} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (14)$$

i 和 j 是所有占据的分子轨道, 矩阵元

$$H_i^{se} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \hat{H}^{se}(\mathbf{r}_\mu) \varphi_i(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu, \quad (15)$$

$$J_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \hat{J}_i(\mathbf{r}_\mu) \varphi_j(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu, \quad (16)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_\mu) \hat{K}_i(\mathbf{r}_\mu) \varphi_j(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu, \quad (17)$$

J_{ij} 和 K_{ij} 分别是库仑积分和交换积分.

对于有开壳层的分子情况要复杂得多. 在 Roothaan 方法中^[5], 有三种重要情况(包括我们要计算的双原子体系), 电子能量可由下式给出:

$$E^e = 2 \sum_k H_k^{se} + \sum_k \sum_l (2J_{kl} - K_{kl}) + f \left[2 \sum_m H_m^{se} + f \sum_m \sum_n (2aJ_{mn} - bK_{mn}) + 2 \sum_k \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \right], \quad (18)$$

式中 f 是开壳层中占据的电子数与可容电子总数之比例数, a 和 b 是由所讨论的分子情况决定的数. 足标 k 和 l 表示闭壳层轨道, m 和 n 表示开壳层轨道.

在实际计算分子轨道时, 不解方程 (10) 而用 Hartree-Fock-Roothaan 方程 (下面即给出). 每个分子轨道 φ_i 按一组完备的基函数 $\{\chi_p\}$ 展开:

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip} \chi_p, \quad (19)$$

系数 C_{ip} 是未知的. 把 (19) 式入 (10) 式, 经运算得到

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{e}\mathbf{S}\mathbf{C}, \quad (20)$$

粗体字表示矩阵. 式中 $\mathbf{e}$ 是对角矩阵, $\mathbf{S}$ 是交迭矩阵, 矩阵元

$$S_{pq} = (\chi_p | \chi_q) = \int \chi_p^*(\mathbf{r}_\mu) \chi_q(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu. \quad (21)$$

$\mathbf{F}$ 是 Fock 矩阵,

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}^{sc} + \mathbf{P} - \mathbf{Q} + \mathbf{R}, \quad (22)$$

式中

$$\mathbf{P} = 2\mathbf{J}^t - \mathbf{K}^t, \quad (23)$$

$$\mathbf{Q} = 2\alpha\mathbf{J}^o - \beta\mathbf{K}^o, \quad (24)$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{S}\rho^t\mathbf{Q} + \mathbf{Q}\rho^t\mathbf{S}, \quad (25)$$

上角标 o 和 t 分别指开壳层轨道和全部轨道. 矩阵 $\mathbf{H}^{sc}$, $\mathbf{J}$, $\mathbf{K}$ 和 ρ 的矩阵元分别是

$$H_{pq}^{sc} = (\chi_p | \hat{H}^{sc} | \chi_q) = \int \chi_p^*(\mathbf{r}_\mu) \hat{H}^{sc}(\mathbf{r}_\mu) \chi_q(\mathbf{r}_\mu) d\mathbf{r}_\mu, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} J_{pq}^{t,o} &= \sum_r \sum_s \rho_{rs}^{t,o} (\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s) \\ &= e^2 \sum_r \sum_s \rho_{rs}^{t,o} \int \chi_p^*(\mathbf{r}_\mu) \chi_r^*(\mathbf{r}_\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \chi_q(\mathbf{r}_\mu) \chi_s(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu, \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} K_{pq}^{t,o} &= \sum_r \sum_s \rho_{rs}^{t,o} (\chi_p \chi_r | \chi_q \chi_s) \\ &= e^2 \sum_r \sum_s \rho_{rs}^{t,o} \int \chi_p^*(\mathbf{r}_\mu) \chi_q^*(\mathbf{r}_\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \chi_r(\mathbf{r}_\mu) \chi_s(\mathbf{r}_\nu) d\mathbf{r}_\mu d\mathbf{r}_\nu, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\rho_{rs}^t = \sum_k C_{kr}^* C_{ks} + f \sum_m C_{mr}^* C_{ms}, \quad (29)$$

(占据的闭轨道) (占据的开轨道)

$$\rho_{rs}^o = f \sum_m C_{mr}^* C_{ms}. \quad (30)$$

(占据的开轨道)

数 α 和 β 由所讨论的分子态决定, 它与 a 和 b 分别有简单关系. 要得到方程 (20) 的非平庸解, 则

$$\det|\mathbf{F} - \mathbf{e}\mathbf{S}| = 0. \quad (31)$$

这就是 Hartree-Fock-Roothaan 方程. 电子能量

$$E^c = T_r\{(\mathbf{H}^{sc} + \mathbf{F})\rho^t - \mathbf{Q}[\rho^t + (f-1)\rho^o]\}. \quad (32)$$

解 Hartree-Fock-Roothaan 方程需用自洽场方法. 由取定一组基函数 $\{\chi_p\}$, 算得 $\mathbf{S}$, $\mathbf{H}^{sc}$ 和所有双电子积分 $(\chi_p \chi_q | \chi_r \chi_s)$. 给定 $\mathbf{C}$ 的初始值, 用它计算 ρ , $\mathbf{J}$ 和 $\mathbf{K}$, 然后可得 $\mathbf{P}$, $\mathbf{Q}$ 和 $\mathbf{R}$, 即可得 $\mathbf{F}$. 由 (31) 式解得 $\mathbf{e}$. 再由 (20) 式解得 $\mathbf{C}$. 用所得到的改善了的 $\mathbf{C}$, 重复上述过程, 直到收敛.

为得到真正的 Hartree-Fock 解, $\{\chi_p\}$, 必须是一组完备系. 我们采用构成分子的原子轨道作为基函数, 也就是 LCAO-MO 方法, 得到的是近似的 Hartree-Fock 解.

具体计算中,我们选用一组统一的 Double Zeta 收缩高斯型函数作为基函数. 直角坐标高斯型函数:

$$\eta_i(x, y, z; X, Y, Z) = N_i(\alpha_i, l, m, n)(x - X)^l(y - Y)^m(z - Z)^n \cdot \exp\{-\alpha_i[(x - X)^2 + (y - Y)^2 + (z - Z)^2]\}, \quad (33)$$

x, y, z 和 X, Y, Z 分别是电子和原子核坐标, α_i 是高斯型函数的指数, l, m, n 是正整数, $l + m + n = 0, 1, 2, \dots$ 分别对应 $s, p, d \dots$ 型函数. N_i 是归一化系数,

$$N_i(\alpha_i, l, m, n) = \left[\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha_i^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!\pi^{3/2}} \right]^{1/2}. \quad (34)$$

收缩高斯型函数

$$\chi(x, y, z; X, Y, Z) = N_r \sum_i A_i \eta_i(x, y, z; X, Y, Z). \quad (35)$$

N_r 是重新归一化的系数. 一般归入收缩系数中. 计算中选用的基函数的指数和收缩系数选自文献[6—9], 其中一部分列于表 1 中.

表 1 计算中所用一部分 (H, O, F, Cl) 收缩高斯型基函数表

基函数	H		O		F		Cl	
	指数 (α_i)	系数 (A_i)	指 数	系 数	指 数	系 数	指 数	系 数
1s	19.2406	0.032828	7816.54	0.002031	9994.79	0.002017	40850.0	0.002532
	2.89915	0.231208	1175.82	0.015436	1506.03	0.015295	6179.00	0.019207
	0.65341	0.817238	273.188	0.073771	350.269	0.073110	1425.00	0.095257
			81.1696	0.247606	104.053	0.246420	409.200	0.345589
			27.1836	0.611832	34.8432	0.612593	135.500	0.636401
			3.41360	0.241205	4.36880	0.242489		
1s'	0.17758	1.000000	9.53220	1.000000	12.2164	1.000000	135.500	0.120956
							50.1300	0.648511
							20.2100	0.275487
2s			0.93980	1.000000	1.20780	1.000000	6.28300	1.000000
2s'			0.28460	1.000000	0.36340	1.000000	2.46000	1.000000
3s							0.52710	1.000000
3s'							0.18840	1.000000
2p(x, y, z)	1.00000	1.000000	35.1832	0.019580	44.3555	0.020868	240.800	0.014595
			7.90400	0.124189	10.0820	0.130092	56.5600	0.099047
			2.30510	0.394727	2.99590	0.396219	17.8500	0.330562
			0.71710	0.627375	0.93830	0.620368	6.35000	0.682874
2p'(x', y', z')			0.21370	1.000000	0.27330	1.000000	6.35000	-0.561785
							2.40300	1.351901
							0.64100	1.000000
3p(x, y, z)							0.18380	1.000000
3p'(x', y', z')								

三、计算结果

利用所选这组基函数,我们作狭义 Hartree-Fock LCAO-MO 计算. 双原子分子的两个原子核的连线取为直角坐标 Z 轴. 双原子氢化物、双原子同核和异核体系分别属于

$C_{\infty p}$, $D_{\infty h}$ 和 $C_{\infty v}$ 点群对称性. 计算的第一、二列元素的双原子氢化物有:

LiH($X^1\Sigma^+$), LiH($X^2\Sigma^+$), BeH($X^2\Sigma^+$), BeH($A^2\Pi_r$), BeH($X^1\Sigma^+$),
 BH($X^1\Sigma^+$), BH($X^2\Sigma^+$), BH($A^2\Pi_r$), CH($X^2\Pi_r$), CH($X^1\Sigma^+$),
 CH($X^3\Sigma^-$), NH($X^3\Sigma^-$), NH($a^1\Delta$), NH($X^2\Pi_r$), NH($X^2\Pi_i$),
 OH($X^2\Pi_i$), OH($A^2\Sigma^+$), OH($X^3\Sigma^-$), OH($a^1\Delta$), OH($X^1\Sigma^+$),
 HF($X^1\Sigma^+$), HF($X^2\Pi_i$), HF($A^2\Sigma^+$), NaH($X^1\Sigma^+$), NaH($X^2\Sigma^+$),
 MgH($X^2\Sigma^+$), MgH($A^2\Pi_r$), MgH($X^1\Sigma^+$), AlH($X^1\Sigma^+$), AlH($X^2\Sigma^+$),
 AlH($A^2\Pi_r$), SiH($X^2\Pi_r$), SiH($X^1\Sigma^+$), SiH($X^3\Sigma^-$), PH($X^3\Sigma^-$),
 PH($a^1\Delta$), PH($X^2\Pi_r$), PH($X^2\Pi_i$), SH($X^2\Pi_i$), SH($A^2\Sigma^+$),
 SH($X^3\Sigma^-$), SH($a^1\Delta$), SH($X^1\Sigma^+$), HCl($X^1\Sigma^+$), HCl($X^2\Pi_i$)
 HCl($A^2\Sigma^+$)

共计 46 种(包括离子及一些低激发态). 得到 46 张波函数表. 限于篇幅, 只给出其中 3

表 2 OH($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^3$, $X^2\Pi_i$)HFR 波函数 $R = 1.8369(1.8342)$, $E^t = -75.3976$,

$$T = 75.3480, V = -150.7456, \frac{V}{T} = -1.99934$$

χ_p	C_{ip}	$C_{1\sigma,p}$	$C_{2\sigma,p}$	$C_{3\sigma,p}$	χ_p	C_{ip}	$C_{1\pi,p}$
H _{1s}		0.00003	0.16998	-0.28540	H _{2x(y)}		0.02771
H _{1s'}		-0.00033	0.03931	-0.16179	O _{2x(y)}		0.75802
H _{2z}		-0.00023	0.03288	-0.03470	O _{2x'(y')}		0.36379
O _{1s}		0.58112	-0.13526	-0.04476			
O _{1s'}		0.46129	-0.18740	-0.06226			
O _{2s}		-0.00050	0.54349	0.17818			
O _{2s'}		0.00184	0.44140	0.30785			
O _{2z}		-0.00136	-0.10555	0.59534			
O _{2z'}		0.00029	-0.01136	0.22361			
ϵ_i		-20.61929	-1.30812	-0.64771	ϵ_i		-0.56765

表 3 HF($1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$, $X^1\Sigma^+$)HFR 波函数 $R = 1.7363(1.7328)$, $E^t = -100.0399$,

$$T = 99.9693, V = -200.0092, \frac{V}{T} = -1.99929$$

χ_p	C_{ip}	$C_{1\sigma,p}$	$C_{2\sigma,p}$	$C_{3\sigma,p}$	χ_p	C_{ip}	$C_{1\pi,p}$
H _{1s}		-0.00009	0.13940	-0.28895	H _{2x(y)}		0.03027
H _{1s'}		-0.00035	0.02482	-0.11279	F _{2x(y)}		0.75374
H _{2z}		-0.00028	0.03260	-0.04075	F _{2x'(y')}		0.37208
F _{1s}		0.57994	-0.14060	-0.03676			
F _{1s'}		0.46216	-0.19285	-0.05049			
F _{2z}		-0.00030	0.56751	0.14782			
F _{2s'}		0.00199	0.45296	0.24993			
F _{2z}		-0.00114	-0.08365	0.62388			
F _{2z'}		0.00012	-0.00601	0.24397			
ϵ_i		-26.29086	-1.59598	-0.75270	ϵ_i		-0.64081

种分子基态的结果(表 2—4)作示例. 第一列元素双原子氢化物的原子核间距 R 分别取实验结果和其它一些值分别作了计算, 由能量曲线得到平衡下的键长理论值. 文中所给的波函数表是相应于我们计算所得键长理论值的结果.

表 4 $\text{HCl}(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4 4\sigma^2 5\sigma^2 2\pi^4, X^1\Sigma^+)\text{HFR}$ 波函数 $R = 2.4087$, $E' = -460.0445$,

$$T = 459.8940, V = -919.9385, \frac{V}{T} = -1.99967$$

χ_p	C_{ip}	$C_{1\sigma,p}$	$C_{2\sigma,p}$	$C_{3\sigma,p}$	$C_{4\sigma,p}$	$C_{5\sigma,p}$	χ_p	C_{ip}	$C_{1\pi,p}$	$C_{2\pi,p}$
H_{1s}	-0.00001	-0.00034	0.00018	0.15570	0.28972		$\text{H}_{2s}(y)$	-0.00002	0.02045	
H_{1s}'	0.00004	0.00205	-0.00156	0.05882	0.26181		$\text{Cl}_{2s}(y)$	0.89863	-0.24469	
H_{2s}	-0.00002	-0.00048	0.00010	0.02908	0.04619		$\text{Cl}_{2s}'(y')$	0.22148	-0.01735	
Cl_{1s}	-0.39708	-0.11701	-0.00133	0.03295	-0.01105		$\text{Cl}_{3s}(y)$	0.02202	0.53401	
Cl_{1s}'	-0.67203	-0.33440	-0.00386	0.10072	-0.03412		$\text{Cl}_{3s}'(y')$	-0.00259	0.58042	
Cl_{2s}	-0.00827	0.55397	0.00746	-0.22135	0.07862					
Cl_{2s}'	-0.00058	0.56600	0.00530	-0.36226	0.11805					
Cl_{3s}	0.00038	0.03777	-0.00138	0.61775	-0.18515					
Cl_{3s}'	-0.00017	-0.00930	0.00142	0.46370	-0.33780					
Cl_{2z}	0.00009	-0.00882	0.89753	0.03755	0.19708					
Cl_{2z}'	-0.00002	-0.00314	0.22273	0.00519	0.01706					
Cl_{3z}	-0.00001	-0.00104	0.02318	-0.07766	-0.42308					
Cl_{3z}'	0.00002	0.00127	-0.00362	-0.02910	-0.30458					
ϵ_i	-104.85018	-10.57212	-8.03820	-1.12155	-0.61302		ϵ_i	-8.03510	-0.47271	

表中所列的数据包括原子核间距 R 、总能量 E' , 动能 T , 势能 V , V/T , 轨道能量 ϵ 和分子轨道 Hartree-Fock-Roothaan 波函数系数 C . 原子核间距数据项中, 括号中是实验值或非常精确的 Hartree-Fock 近似计算所得理论值. 单位一律是原子单位 (1 Bohr = 0.529177 Å, 1 Hartree = 27.21165 eV).

Palke 教授提供了计算程序, 美国加州大学(圣巴巴拉)计算中心提供计算机使用的方便, 黄昆教授为本文阅稿, 作者谨致谢意.

参 考 文 献

- [1] P. E. Cade and W. M. Huo, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **12**(1973), 415; *ibid.*, **15**(1975), 1.
P. E. Cade and A. C. Wahl, *ibid.*, **13**(1974), 339.
- [2] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, **200**(1950), 542.
- [3] P. S. Bagus and M. Seel, *Phys. Rev. B*, **23**(1981), 2065.
- [4] L. C. Snyder and H. Basch, *Molecular Wave Functions and Properties; Tabulated from SCF Calculations in a Gaussian Basis Set*, Wiley-Interscience, New York, (1972).
- [5] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951), 69; *ibid.*, **32**(1960), 179.
- [6] D. Neumann and J. Moskowitz, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 2056.
- [7] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.*, **53**(1970), 2823.
- [8] T. H. Dunning, Jr., and P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer III, Plenum, New York, (1977).
- [9] L. Gianolio, R. Pavani and E. Clementi, *Gazzeta Chimica Italiana*, **108**(1978), 181.

HARTREE-FOCK-ROOTHAAN WAVEFUNCTIONS FOR DIATOMIC MOLECULES IN A SAME BASIS SET (I)

FIRST-AND SECOND-ROW HYDRIDES AH , $AH^\pm$, AND AH^*

WU JI-AN

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

ABSTRACT

Ab initio calculations of wavefunctions for first- and second-row diatomic hydrides, and for first-row homonuclear and heteronuclear systems have been performed employing the same Gaussian basis set. This is the first one of a series of papers. In this paper the electronic wavefunctions, orbital energies and total energies of the diatomic hydrides are obtained at the experimental and (or) theoretical internuclear separations. These wavefunctions are solutions to the Restricted Hartree-Fock equations in the form of expansion with Double Zeta Contracted Gaussian functions. The repertory of states includes the ground states AH , a few low-lying excited states AH^* , and positive and negative ions $AH^\pm$, where A denotes the elements Li through F and Na through Cl. The calculations are restricted to states involving either closed-shell electron configurations or open-shell configurations with one incompletely filled open shell. Tables of electronic wavefunctions of three ground states AH , as examples, are presented.
