MODERN QUANTUM CHEMISTRY

Istanbul Lectures

Edited by

OKTAY SINANOĞLU

Sterling Chemistry Laboratory
Yale University
New Haven, Connecticut

1965

ACADEMIC PRESS NEW YORK AND LONDON

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ТОМ 1

Перевод с английского

В. А. АБРАМОВА, М. А. ВОРОТЫНЦЕВА,
канд. физ.-мат. наук Ю. Я. ГУРЕВИЧА

Под редакцией

доктора хим. наук А. М. БРОДСКОГО,
канд. физ.-мат. наук В. В. ТОЛМАЧЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» • МОСКВА • 1968

УДК 530.145

Достаточно популярный и в то же время строгий обзор современного состояния квантовой химии; настоятельная потребность в такого рода издании возникла в связи с возросшими потребностями практических приложений и с развитием общей теории многочастичных квантовых систем.

Книга написана на основе лекций, прочитанных видными специалистами в этой области. Кроме того, в ней приведено большое количество оригинальных результатов, публикуемых впервые, так что книга имеет отчасти монографический характер. Излагаются последние достижения в теории молекулярных орбиталей, теории π-электронных систем, электронной корреляции в молекулах и т. д.

Книга предназначена для физикохимиков — научных работников, аспирантов и студентов, интересующихся вопросами современной квантовой химии.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-4

Предисловие редакторов русского издания

Предлагаемая вниманию читателей книга содержит перевод первого тома отредактированных лекций по наиболее актуальным вопросам современной квантовой химии. Лекции читались на симпозиуме в Стамбуле в 1964 г. ведущими специалистами, активно работающими в рассматриваемой области науки. Библиография в лекциях охватывает литературу до конца 1964 — начала 1965 г.

В последние годы вновь значительно усилился интерес как к новым, так и к традиционным направлениям в квантовой химии. Это обстоятельство связано не только с возросшими потребностями практических приложений, но главным образом с развитием общей теории многочастичных квантовых систем (современной теории поля и квантовой статистики), а также с значительным расширением возможностей количественных расчетов на быстродействующих электронных вычислительных машинах. В связи с этим появилась настоятельная потребность в достаточно популярном и в то же время строгом обзоре современной квантовой химии. Прочитанные в Стамбуле лекции можно считать наиболее полным из опубликованных обзоров такого рода.

В английском издании все лекции оформлены в виде трех томов. Первый том посвящен теории молекулярных орбиталей, второй — проблеме межэлектронного взаимодействия и электронной корреляции, третий — взаимодействию света с молекулярными системами и с органическими кристаллами. При переводе на русский язык мы сочли целесообразным исключить вторую часть третьего тома, посвященную частному вопросу воздействия света на органические кристаллы, относящемуся скорее к теории твердого тела. В связи с этим первая часть третьего тома английского издания включена в первый том перевода.

Как известно, современная квантовая химия исходит из представлений о наличии в молекуле отдельных молекулярных орбиталей, электроны на которых сравнительно слабо взаимодействуют друг с другом. Наиболее правильным обычно считают выбор в качестве молекулярных орбиталей хартри-фоковских самосогласованных орбиталей. Однако отыскание таких орбиталей для молекулярных систем сопряжено с значительными математическими трудностями, в силу чего приходится прибегать к различным упрощениям. В частности, в большинстве подходов принято заранее считать внутренние атомные электроны локализованными на отдельных атомах и образующими так называемый Σ-остов, а оставшиеся так называемые π-электроны рассматривать независимо от этого Σ-остова. Следующий этап сводится к расчету электронной корреляции на базе развитой таким образом теории молекулярных орбиталей.

Содержание первого тома английского издания распадается на две части. В первой части рассматриваются более строгие теории молекулярных орбиталей, во второй — теория π-электронных систем. Обеим указанным частям предпосланы обстоятельные вступления с общим обзором развития теории, составленные Р. Парром. Из числа лекций, посвященных общим вопросам, следует выделить лекцию Рюденберга, в которой весьма подробно обсуждаются различные математические и физико-химические аспекты применения хартри-фоковских орбиталей для описания молекул. Несколько обособленно по своему содержанию стоит лекция Фукуи, который пытается использовать указанный выше подход для описания реакционной способности и кинетических закономерностей взаимодействия молекул. Следует заметить, что законность подобного обобщения методов, развитых для дискретного спектра, на случай непрерывного спектра без дополнительных ограничений представляется весьма спорной. В то же время основная концепция, используемая в работе Фукуи, о связи реакционной способности с распределением π-электронного заряда на атомах, несомненно, является плодотворной и во многих отношениях отражает давно установившиеся в органической химии качественные представления.

Весьма интересными являются помещенные в конце второй части дискуссионные статьи Я. Коутецкого, Р. Доделя, И. Фи-

шер-Яльмарс и О. Синаноглу и М. К. Орлова с критическим обсуждением различных вариантов полуэмпирической π-электронной теории. В частности обсуждается важный вопрос о смысле известного в теории Паризера — Парра приближения нулевого дифференциального перекрывания (НДП) и об обосновании этого приближения путем перехода к базису ортогонализованных атомных орбиталей ОАО (И. Фишер-Яльмарс, Р. Додель). Кроме того, много места в дискуссии уделено вопросу о причинах расхождения теоретических значений параметров интегралов кулоновского отталкивания, получаемых в результате расчетов этих интегралов с использованием слэтеровских атомных орбиталей САО, и эмпирических значений этих параметров, получаемых по Паризеру — Парру,

$$\Delta E = I - A,$$

где I — потенциал ионизации, A — энергия электронного сродства (О. Синаноглу, М. К. Орлов и И. Фишер-Яльмарс). В частности, очень любопытны оценки О. Синаноглу и М. К. Орлова о незначительности вклада эффектов корреляционной энергии в полуэмпирические значения параметров.

Обсуждается также вопрос о выборе параметров полуэмпирической теории для гетероатомов при проведении по методу Паризера — Парра — Попла расчетов состояний гетеромолекул, содержащих эти гетероатомы.

В заключение общей характеристики перечисленных статей нужно подчеркнуть следующее. Содержание этих статей, несомненно, отражает современное состояние квантовой химии, являющейся важнейшей составной частью квантовой механики сложных атомно-молекулярных систем. Однако современная квантовая химия далека от своего завершения: несмотря на уже довольно большой период своего развития, она еще делает только первые шаги. В частности, не ясно, насколько обоснован предпринимаемый сейчас в квантовой химии перенос на сложные молекулярные системы тех математических приемов и методов, которые оказались эффективными при расчете простейших квантовомеханических систем. По нашему мнению, надежда на прямые вариационные методы расчета сколько-нибудь сложных молекул является в значительной мере иллюзорной. Возможно, что дальнейшее развитие

пойдет вообще по другому пути, например с использованием многочастичных функций Грина или другого аппарата современной квантовомеханической теории многих тел. При этом особенно важно создать теорию, позволяющую, не обращаясь каждый раз к электронной вычислительной машине, объяснять многочисленные установленные экспериментально сравнительно простые качественные химические закономерности и полуколичественно предсказывать свойства различных соединений и в том числе их реакционную способность.

Во втором томе перевода настоящих лекций напечатаны работы выдающихся ученых Л. Онзагера, О. Синаноглу, Р. Доделя и ряда других. Содержание этого тома является естественным продолжением содержания первого тома, разделы которого по существу носят характер введения в современную теорию. Поэтому центральным следует считать второй том, посвященный теории взаимодействия в многоэлектронных системах. Для различных приложений квантовой химии интересны включенные в первый том перевода проблемы взаимодействия света с молекулами.

Редакторы сочли целесообразным дополнить первый том специальным приложением, в котором рассмотрены важнейшие существующие, и в частности полученные совсем недавно, вариационные оценки сверху и снизу для значений энергий.

Статьи разд. I-2—5, II-1, 2, 4, 5 т. 1 переведены В. Абрамовым; статьи разд. II-3, II-6A—Д т. 1 переведены М. Воротынцевым, статьи разд. I-1, II-6E, III т. 1 переведены Ю. Я. Гуревичем.

А. М. Бродский
В. В. Толмачев

Из предисловия редактора английского издания

Среди различных способов описания молекулярных орбиталей метод Хартри — Фока является наиболее точным. Волновые функции типа хартри-фоковских молекулярных орбиталей можно использовать для расчета как насыщенных, так и ненасыщенных молекул, стабильных и неустойчивых молекулярных систем. Эти орбитали обычно хорошо воспроизводят распределение электронного заряда и, кроме того, существенно упрощают дальнейшее рассмотрение корреляционных эффектов. То обстоятельство, что расчет достаточно точных хартри-фоковских орбиталей для любой сколько-нибудь большой молекулы еще является делом будущего, не уменьшает общую полезность этого метода. Исходя из хартри-фоковских орбиталей и вводя систематические упрощения, можно получить дальнейшие приближения, такие, как теорию молекулярных орбиталей Хюккеля.

Для расчета основных состояний большинства устойчивых молекул нужно знать хартри-фоковские орбитали замкнутых оболочек. При расчете возбужденных электронных состояний молекул, свободных радикалов, ион-радикалов и в том числе триплетных состояний, а также для предсказания вида поверхностей потенциальной энергии в химической кинетике можно использовать теорию Хартри — Фока о молекулярных орбиталях для открытых оболочек. Первый том книги посвящен в основном теории молекулярных орбиталей. В разд I-2 и I-3 первого тома рассматривается применение молекулярных орбиталей (МО) к системам с локализованными и делокализованными σ-электронами. Теория МО, главным образом в приближении Хюккеля, используется также для рассмотрения влияния σ-электронов на π-электроны в ароматических соединениях.

Для насыщенных молекул преобразование МО волновых функций по Леннард-Джонсу приводит к описанию локализованных связей. Хотя в молекулах, подобных CH_4, такое преобразование определяется исключительно свойствами симметрии, в общем случае (H_2O, C_3H_8 и т. д.) необходимо проводить вычисления, в которых учитывается взаимное влияние электронов. В разд. I-4 т. 1 обсуждается локализация хартри-фоковских орбиталей [1], исходя из минимизации обменного взаимодействия (максимизации самоотталкивания). Менее точные σ-орбитали, полученные посредством одного из приближений Хюккеля, можно преобразовать в локализованные орбитали с помощью критериев, позволяющих заменить интегралы электронного отталкивания другими интегралами со сходным пространственным поведением [1].

При описании больших молекул, основанном только на представлениях о валентных электронах, необходимо учитывать ортогональность орбиталей валентных электронов внутренним орбиталям. Метод «псевдопотенциала» [2], развитый в физике твердого тела, позволяет учесть условие ортогональности путем введения потенциала, который удерживает валентные электроны за пределами внутренних оболочек. Этот метод может оказаться полезным при построении молекулярных орбиталей больших молекул (см. т. 2, разд. II-1—II-3, III-5).

Для расчета молекулярных фрагментов с σ-электронами нужна теория молекулярных орбиталей Хартри — Фока для открытых оболочек. В недавних работах (см., например, [3]) показано, что при учете открытых оболочек в рамках метода МО достигается также улучшение точности расчета π-электронных спектров. Формально одинаковые хартри-фоковские орбитали могут существенно изменяться от состояния к состоянию. Некоторые варианты теории Хартри — Фока для открытых оболочек излагаются в разд. II-3 и II-5 т. 1 и в разд. I-7 т. 2 [4].

---

[1] О теории Хартри — Фока для локализованных орбиталей см. также в работе [2].

[2] Автор использует термин «псевдопотенциал» не в обычном смысле понятия псевдопотенциала, введенного Ферми (см., например, книгу Гольдбергер М., Ватсон К., Теория столкновений, изд. «Мир», М., 1967). — *Прим. ред.*

В первом томе (см. разд. II-6A — E) рассматриваются формальное обоснование и экспериментальное подтверждение теорий, основанных на представлениях о π-электронах; обсуждаются природа π-электронного приближения, предсказания электронных спектров и распределение заряда в гетеромолекулах. Эффекты сольватации рассматриваются в т. 2. В разд. III-4 т. 1 дан обзор экспериментальных данных по синглет-триплетному разделению и их теоретическое рассмотрение. Экспериментальное определение дипольных моментов органических молекул, находящихся в возбужденных состояниях, обсуждается в разд. III-3 т. 1. Эти величины могут быть использованы для сравнения с результатами расчетов возбужденных состояний по методу МО с открытыми оболочками. Экспериментальные данные приведены для растворов. Кроме того, недавно для газообразного состояния были измерены дипольные моменты сравнительно небольших молекул (подобных формальдегиду), находящихся в возбужденном состоянии.

Окончательное подтверждение теории молекулярных орбиталей может быть получено, кроме проверки экспериментом, только из сравнения орбитальной волновой функции и соответствующей энергии с точными волновой функцией ψ и энергией E (см. т. 1, разд. II-6E, и т. 2, разд. 1). Если орбитали найдены по теории Хартри — Фока, то остаются неучтенными эффекты корреляции электронов. Корреляция может сдвигать энергетические уровни в электронных спектрах и искажать хартри-фоковские орбитали, но наиболее сильное влияние оказывает она на энергии связей и силы взаимодействия в газах и конденсированных средах. Обзор этих эффектов дан в т. 2. При этом особое внимание уделено случаям, когда корреляция может изменить даже качественную картину, получающуюся, если исходить только из орбиталей. Работы последних лет освещены достаточно подробно [1].

Взаимодействие между электронами и конденсированной средой, а также силы, действующие между молекулами в газе, жидкости или твердом теле, сильно зависят от корреляции. Они рассматриваются в т. 2, разд. II и III. Электронные корреляции в металлах и системах бесконечной протяженности обсуждаются

---

[1] По некоторым другим аспектам теории атомов и молекул уже имеются обширные обзоры. См., например, [5, 6].

в т. 2, разд. III-4 и III-5. В разд. III-4 т. 2 содержится компактное изложение зонной и хартри-фоковской орбитальной теории металлов. В разд. III-5 т. 2 рассмотрены сплавы жидких щелочных металлов. Общее описание методов теории и их приложений читатель найдет в разд. I-4, III-4 и III-5 т. 2. В разд. III т. 1 рассматриваются некоторые эффекты взаимодействия света с молекулами и средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Edmiston C., Ruedenberg K., Rev. Mod. Phys., 35, 457 (1963).
2. Gilbert T. L., *in* «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology — A Tribute to R. S. Mulliken», B. Pullman, P. O. Löwdin (eds.), Academic Press, New York, 1964.
3. Goodman L., Hoyland J. R., J. Chem. Phys., 39, 1068 (1963).
4. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
5. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., 15, 251 (1964).
6. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», 1966.

О. Синаноглу

Часть I

Насыщенные соединения

I-1. Современное состояние теории электронной структуры молекул

Р. Г. Парр

В этом разделе читатель познакомится с основными идеями и расчетными методами современной теории электронной структуры молекул, с некоторыми результатами исследований, проводящихся в этой области, и с рядом соображений о перспективах дальнейшего развития. Все это трудно изложить с необходимой краткостью, поэтому изложение иногда носит весьма упрощенный характер.

1. Общие замечания

Для обсуждения интересующих нас систем необходимо решить дифференциальное уравнение Шредингера в приближении Борна — Оппенгеймера, когда движение электронов рассматривается при фиксированном положении ядер,

$$\mathscr{H}_{\text{полн}}\Psi = W\Psi. \tag{1}$$

Здесь

$$\mathscr{H}_{\text{полн}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} = \mathscr{H} + V_{nn}, \tag{2}$$

где

$$T_e = \sum_{\mu} T(\mu), \quad T(\mu) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla_\mu^2, \tag{3}$$

$$V_{ne} = -\sum_{\mu\alpha} Z_\alpha \frac{e^2}{r_{\mu\alpha}}, \tag{4}$$

$$V_{ee} = \sum_{\mu\nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}, \tag{5}$$

$$V_{nn} = \sum_{\alpha\beta} Z_\alpha Z_\beta \frac{e^2}{r_{\alpha\beta}}. \tag{6}$$

Индексы α и β обозначают ядра, μ и ν — электроны. Ядро α обладает зарядом $Z_\alpha e$.

Для W имеем

$$W = T_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} = E + V_{nn}. \tag{7}$$

Величина

$$E = T_e + V_{ne} + V_{ee} \tag{8}$$

представляет собой энергию электронов при фиксированном положении ядер; соответствующий оператор называется электронным гамильтонианом $\mathscr{H}$. Член V_{nn} часто включают в $\mathscr{H}$, однако здесь мы не будем этого делать. Наша основная задача — решить уравнение

$$\mathscr{H}\Psi = E\Psi \tag{9}$$

для разных конфигураций ядер. Потенциальная энергия, определяющая движение ядер, составляется как сумма V_{nn} и E; для нахождения полной энергии, включающей также кинетическую энергию ядер, нужно с помощью указанной выше функции потенциальной энергии определить энергию колебаний, вращений и поступательного движения ядер.

На решение уравнения (9) следует наложить весьма важное граничное условие, а именно принцип исключения Паули. Электронные волновые функции Ψ (1, 2, . . ., N) должны быть антисимметричны по отношению к перестановке координат (пространственных и спиновых) любых двух электронов. Они также должны удовлетворять следующему условию: их квадраты могут служить характеристиками распределения вероятностей.

Химиков интересует информация о качественных и количественных свойствах решений уравнения (9). Наиболее существенным с точки зрения химии представляется знание следующих основных величин (обычно весьма малых): изменения энергии, происходящего при образовании молекул из атомов; изменения скорости реакции при замене одной молекулярной структуры на другую; химического сдвига сигнала ЯМР и т. д.

Таким образом, исследователи, занимающиеся квантовой химией, должны уметь находить изменения Ψ и W при переходе от одной системы к другой и уметь предсказывать эти изменения расчетным путем.

2. Одно- и двухэлектронные системы

Для атома водорода возможно точное решение уравнения (9), в результате которого могут быть найдены водородные орбитали

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, Y_{lm}(0, \varphi) \tag{10}$$

с собственными значениями энергии

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\frac{e^2}{2a_0}. \tag{11}$$

Эти орбитали полезны и при рассмотрении более сложных вопросов. Явный вид $1s$-орбитали, например, таков:

$$1s = (1/\pi a_0^3)^{\frac{1}{2}} \exp(-r/a_0). \tag{12}$$

Часто используются водородоподобные орбитали более общего вида. Они являются решениями задачи для одноэлектронной системы, в которой заряд ядра равен $n\zeta e$. Например,

$$1s^{\zeta} = (\zeta^3/\pi a_0^3)^{\frac{1}{2}} \exp(-\zeta r/a_0). \tag{13}$$

Если же радиальные функции $R_{nl}(r)$ выразить следующим образом:

$$R_{nl}^{s}(r) = A_n r^{n-1} \exp\{-\zeta r/a_0\}, \tag{14}$$

то получим так называемые орбитали (или функции) Слэтера. Именно такие одноэлектронные орбитали наиболее часто используются при расчетах многоэлектронных систем.

Для расчета двухэлектронных систем необходимо использовать приближенные методы, или, более точно, методы последовательных приближений, сходящиеся к точным решениям. Методы теории возмущений сыграли в свое время важную роль. Они вновь приобрели свое значение совсем недавно благодаря существенному прогрессу, достигнутому в работах Далгарно и других, а также появлению новых экспериментальных методов исследования молекул с помощью магнитного резонанса. Здесь, однако, мы не будем подробно останавливаться на методах теории возмущений.

Для отыскания волновых функций молекул наиболее распространен вариационный метод. Он базируется на том, что для данной молекулы с данным $\mathscr{H}$ при любой волновой функции Ф имеет место неравенство

$$E_{\Phi} = \frac{\langle \Phi \mid \mathscr{H} \mid \Phi \rangle}{\langle \Phi \mid \Phi \rangle} \geqslant E_0, \tag{15}$$

где E_0 — истинная энергия основного состояния. Задаваясь различными пробными функциями Ф, можно вычислить E_{Φ}, повторяя эту процедуру до тех пор, пока не будет найден минимум E_{Φ}. Такой подход определяет наилучшее возможное приближение на взятом классе пробных функций; если в этот класс пробных функций включить все возможные функции (удовлетворяющие принципу Паули), то результат должен быть точно равен E_0, а соответствующая волновая функция точно совпадает с Ψ_0.

Для атома гелия наиболее простой пробной функцией (без учета спиновой части, о которой будет сказано ниже), очевидно, является следующая:

$$\Phi(1, 2) = 1s^{\zeta}(1)\,1s^{\zeta}(2).$$

При оптимальном $\zeta = 1{,}6875$, однако, получается значение E_0, превышающее истинное на 35 *ккал/моль*. Лучший результат получается, если взять произведение функций в форме

$$\Phi(1, 2) = \varphi(1)\,\varphi(2),$$

где на радиальную зависимость $\varphi(r)$ не накладывается никаких ограничений. Это *волновая функция Хартри — Фока*. Получающееся при этом превышение, которое все еще равно 26 *ккал/моль*, возникает из-за того, что функция, взятая в виде произведения, исключает из рассмотрения эффекты мгновенного электронного отталкивания. Величина этого превышения называется *корреляционной энергией*.

Точное решение для атома гелия может быть получено тремя методами. Можно сделать вполне определенный выбор подходящих вариационных форм, включающих межэлектронную координату r_{12} и обеспечивающих сколь угодно высокую степень точности. Существуют классические расчетные методы решения такой задачи, предложенные Хиллерасом. До высокой точности, как это недавно показал Шер, могут быть доведены также методы теории возмущений. Кроме того, можно использовать метод *конфигурационного взаимодействия*, причем этот метод наиболее просто обобщается на сложные молекулы. Сущность его заключается в том, что составляются линейные комбинации функций типа $1s^{\zeta}(1)\,1s^{\zeta}(2)$ с функциями, соответствующими «возбуждению» других атомных орбиталей $2s$, $2p$ и т. д., например:

$$\Phi(1, 2) = C_1 1s^{\zeta}(1)\,1s^{\zeta}(2) + C_2\left[1s^{\zeta}(1)\,2s^{\zeta'}(2) + 1s^{\zeta}(2)\,2s^{\zeta'}(1)\right] +$$
$$+ C_3\left[2p_x^{\zeta''}(1)\,2p_x^{\zeta''}(2) + 2p_y^{\zeta''}(1)\,2p_y^{\zeta''}(2) + 2p_z^{\zeta''}(1)\,2p_z^{\zeta''}(2)\right] + \ldots \qquad (16)$$

При этом в различных функциях надо брать различные значения параметра ζ, иначе сходимость ряда оказывается очень плохой.

Для молекулы водорода положение весьма сходно. Вводя зависимость от координаты r_{12}, можно достигнуть высокой степени точности; это доказано расчетами Джеймса и Кулиджа, а также Колоса и Рутана. Метод конфигурационного взаимодействия представляет собой другой возможный путь расчета. В результате получается снова значение корреляционной энергии, равное 26 *ккал/моль*.

Спины электронов в двухэлектронных системах можно учесть с помощью введения специальных множителей в волновые функ-

ции. Для основного синглетного состояния в приближении Хартри — Фока, например, получаем

$$\Phi(1, 2) = \varphi(1)\varphi(2)\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)], \qquad (17)$$

где α и β — обычные одноэлектронные спиновые функции.

После подстановки выражений вида (16) в уравнение (15) для ожидаемой величины энергии задача нахождения приближенных значений волновых функций сводится, очевидно, по существу лишь к алгебраическим операциям и вычислению интегралов. При этом сразу видно, что для самых сложных молекул интегрирования сведутся к задачам вычисления и оценки интегралов только четырех видов. Если через χ_p, χ_q, χ_r и χ_s обозначить четыре различные атомные орбитали (обычно локализованные на различных ядрах или других центрах), то нам придется иметь дело с вычислением интегралов перекрывания $\langle \chi_p | \chi_q \rangle$, интегралов кинетической энергии $\langle \chi_p | \nabla^2 | \chi_q \rangle$, интегралов притяжения ядер $\langle \chi_p | 1/r_A | \chi_q \rangle$ и интегралов взаимного отталкивания электронов $\langle \chi_p \chi_r | 1/r_{12} | \chi_q \chi_s \rangle \equiv (pq | rs)$. Здесь и далее мы будем считать все орбитали действительными.

3. Предварительные замечания для многоэлектронных систем

Прежде чем обсуждать проблемы многоэлектронных систем, необходимо познакомиться с тремя приемами теоретического исследования: линейным вариационным методом, детерминантами Слэтера и правилами Слэтера — Кондона.

Выражение (16) представляет собой очень часто встречающийся пример. Оно характерно тем, что в качестве пробной вариационной функции берется линейная комбинация из заданного набора известных функций. В этом состоит суть *линейного вариационного метода*.

Если дан набор Φ_j и известен гамильтониан $\mathscr{H}$, можно искать лучшее приближение для собственной функции гамильтониана $\mathscr{H}$ в форме

$$\Phi = \sum A_j \Phi_j, \qquad (18)$$

причем A_j определяется минимизацией оценки (15). В результате получаем систему уравнений

$$\sum_k A_k [H_{jk} - S_{jk}E] = 0, \qquad (19)$$

где

$$H_{jk} = \langle \Phi_j | \mathscr{H} | \Phi_k \rangle, \quad S_{jk} = \langle \Phi_j | \Phi_k \rangle. \qquad (20)$$

Условие существования нетривиального решения приводит к *вековому* (*секулярному*) уравнению

$$|(H_{jk} - S_{jk}E)| = 0. \tag{21}$$

Детерминанты Слэтера — это наиболее удобные элементы для построения многоэлектронных волновых функций. Предположим, что φ_i — некоторый набор ортонормированных координатных электронных орбиталей, λ_i — набор ортонормированных спин-орбиталей, которые получаются умножением φ либо на α, либо на β. Тогда функции

$$\Phi_J = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P\,[\lambda_{J1}(1)\,\lambda_{J2}(2)\,\lambda_{J3}(3)\ldots\lambda_{JN}(N)] = \\ = (\lambda_{J1}\lambda_{J2}\ldots\lambda_{JN}) \tag{22}$$

антисимметричны, и поэтому любая их линейная комбинация также антисимметрична. Более того, поскольку каждая из функций Φ_J представляет собой детерминант, при обращении с ними можно использовать свойства детерминантов. Например, никакие две функции λ_i не могут совпадать между собой, не обращая Φ_J в нуль, поскольку детерминант с двумя одинаковыми строками равен нулю.

Правила Слэтера — Кондона указывают, каким образом вычислять матричные элементы (20) с детерминантными волновыми функциями вида (22).

Допустим, что Φ_J и Φ_K представлены в максимально совпадающей форме таким образом, чтобы у них максимально возможное число столбцов было одинаковым. Тогда

$$S_{JK} = \begin{cases} 0, & \text{если } \Phi_J \not\equiv \Phi_K, \\ 1, & \text{если } \Phi_J \equiv \Phi_K. \end{cases} \tag{23}$$

Чтобы выразить H_{JK} наиболее просто, мы перепишем оператор Гамильтона в уравнении (2) в виде

$$\mathscr{H} = \sum_\mu \mathscr{H}_N(\mu) + \sum_{\mu\nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}}. \tag{24}$$

Тогда H_{JK} будет содержать интегралы двух видов: кулоновские одноэлектронные интегралы

$$I_{ij} = \langle \lambda_i | \mathscr{H}_N | \lambda_j \rangle, \quad I_i \equiv I_{ii} \tag{25}$$

и интегралы взаимодействия электронов друг с другом

$$(ij \mid kl) = \langle \lambda_i\lambda_k \mid e^2/r_{12} \mid \lambda_j\lambda_l \rangle, \\ J_{ij} \equiv (ii \mid jj), \quad K_{ij} \equiv (ij \mid ji). \tag{26}$$

Отсюда, снова в предположении, что Φ_J и Φ_K представлены в максимально совпадающей форме, следуют формулы для H_{JK}:

$$\langle \Phi_J | \mathscr{H} | \Phi_J \rangle = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}), \tag{27}$$

$$\langle \Phi_J | \mathscr{H} | \Phi_K \rangle = 0, \tag{28}$$

если Φ_J и Φ_K отличаются больше чем двумя орбиталями;

$$\langle \Phi_J | \mathscr{H} | \Phi_K \rangle = (ij | kl) - (il | kj), \tag{29}$$

если Φ_J включает λ_i и λ_k, а Φ_K включает λ_j и λ_l;

$$\langle \Phi_J | \mathscr{H} | \Phi_K \rangle = I_{ij} + \sum_{k \neq i} [(ij | kk) - (ik | kj)], \tag{30}$$

если Φ_J включает λ_i, а Φ_K включает λ_j. Суммы берутся по всем занятым орбиталям как в Φ_K, так и в Φ_J.

4. Задачи для многоэлектронных систем

Простейший путь получения достаточно хорошего описания волновой функции сложной молекулы состоит в использовании *метода Хартри*. При этом пренебрегают влиянием спина электронов, за исключением того формального свойства, что не более двух электронов могут описываться одной и той же координатной орбиталью; в указанном приближении Φ берется в виде

$$\Phi = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2) \ldots \varphi_N(N) \tag{31}$$

с $\varphi_1 = \varphi_2$, $\varphi_3 = \varphi_4$, ... для основного состояния. Формула для энергии в методе Хартри сводится к сумме со слагаемыми, соответствующими только взаимодействию с ядрами и кулоновскому отталкиванию

$$E_{\text{X}} = \sum_i I_i + \sum_{i<j} J_{ij}. \tag{32}$$

Взятую в таком виде энергию можно минимизировать относительно атомных функций. Эта процедура эквивалентна решению N одноэлектронных задач с некоторым эффективным потенциалом. Из сопоставления уравнений (32) и (27) можно видеть, однако, что при таком подходе в выражении для энергии не учитываются члены K_{ij}, которые соответствуют обменному взаимодействию. Несмотря на это, такой путь дает удовлетворительное описание распределения электронов в молекулах.

В методе Хартри — Фока (в его простейшей форме) уравнение (31) заменяется единственным детерминантом вида (22). Из уравне-

ния (27) следует тогда выражение для энергии

$$E_{\text{ХФ}} = \sum_i I_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}). \tag{33}$$

Это выражение и следует минимизировать с учетом вида функций λ_i при условии, что они образуют ортонормированную систему. Найдено, что такая минимизация эквивалентна решению для некоторой одноэлектронной задачи, определяемой уравнениями Хартри — Фока

$$F(1)\,\lambda_i(1) = \varepsilon_i \lambda_i(1). \tag{34}$$

Здесь $F(1)$ — оператор Хартри — Фока, имеющий вид

$$F(1) = \mathscr{H}_N(1) + G(1), \tag{35}$$

где $G(1) = \sum_j [J_j(1) - K_j(1)]$ — определенный одноэлектронный оператор кулоновского обменного взаимодействия, который включает эффекты отталкивания электрона в состоянии λ_i от других электронов. Энергии Хартри — Фока ε_i — собственные значения уравнения (34). Они удовлетворяют также соотношению

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}). \tag{36}$$

Из сопоставления уравнений (36) и (33) видно, что можно также записать

$$E_{\text{ХФ}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}), \tag{37}$$

или

$$E_{\text{ХФ}} = \frac{1}{2} \sum_i (\varepsilon_i + I_i). \tag{38}$$

Очень важно, что *полная энергия не равна сумме энергий Хартри — Фока для отдельных состояний*. Это обстоятельство, а также тот факт, что операторы зависят от всех орбиталей, означает, что многоэлектронная задача может быть сведена к одноэлектронным только в формальном смысле.

Даже если мы решили уравнения Хартри — Фока для молекулы, еще остается проблема определения корреляционной энергии

$$E_{\text{кор}} = E_{\text{ХФ}} - E. \tag{39}$$

Это очень трудная задача. Некоторые результаты можно получить, используя метод конфигурационного взаимодействия, взяв, например, $\Phi = \Phi_{\text{ХФ}} + \sum C_j \Phi_j$, где Φ — другие детерминанты. Они

могут быть составлены таким образом, чтобы использовать одну, две, три и т. д. возбужденные орбитали, обладающие большей энергией по сравнению с заполненными орбиталями Хартри — Фока. Одноэлектронные возбуждения не играют заметной роли для замкнутых оболочек, поскольку, согласно важной теореме Бриллюэна, величина $\langle \Phi_{\text{ХФ}} \mid \mathscr{H} \mid \Phi_j \rangle$ равна нулю, если Φ_j — одноэлектронное возбуждение.

В недавней работе Синаноглу, в которой он развивает так называемую многоэлектронную теорию, предлагаются методы более подробного анализа корреляционной энергии. При этом оказывается, что для рассмотрения детальных свойств корреляционной энергии эта теория более предпочтительна, чем обычный метод конфигурационного взаимодействия.

Другой путь учета корреляционной энергии состоит в том, что вообще отказываются от понятия одноэлектронного состояния. Вместо этого в качестве основы для описания выбираются двухэлектронные волновые функции, или *геминали*.

Расчеты, выполненные так называемым методом *изолированных* электронных пар, подтверждаются множеством химических экспериментов, согласно которым химические связи эквивалентны неподеленным парам электронов независимо от места их расположения. Формально вместо детерминанта (22) используют волновые функции вида

$$\Phi = (N!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P P \left[\Lambda_A(1, 2)\, \Lambda_B(3, 4) \ldots\right], \qquad (40)$$

где Λ_A, Λ_B — геминали. Вследствие наложенных условий ортогональности матричный элемент, построенный с помощью такой функции, имеет вид

$$\langle \Phi \mid \mathscr{H} \mid \Phi \rangle = \sum_I I_I + \frac{1}{2} \sum_{IJ}{}' (J_{IJ} + K_{IJ}), \qquad (41)$$

причем фигурирующие здесь интегралы представляют собой прямое обобщение интегралов уравнений (25) и (26), однако при их вычислении учитывается корреляция. Формула (41) — хорошее обобщение уравнения (33), и дальнейший ее анализ аналогичен проводимому в теории Хартри — Фока.

5. Применение теории

Каждый из рассмотренных подходов пригоден для построения молекулярной электронной волновой функции; при этом центральной проблемой является вычисление встречающихся основных

интегралов. Наиболее часто молекулярные одноэлектронные функции φ берут в виде линейных комбинаций атомных орбиталей χ_p

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip}\chi_p. \qquad (42)$$

Если использовать достаточное число функций χ_p, можно достигнуть любой точности, причем проблема интегрирования сводится к вычислению интегралов, перечисленных в конце разд. I-1.2.

Если в методе Хартри — Фока использовать уравнение (42), т. е. ЛКАО-приближение, то получится ЛКАО-ССП-метод Рутана. Он весьма успешно применяется в приложении к атомам и двухатомным молекулам. Обычно используют орбитали Слэтера, построенные для каждого атома в молекуле. Таким путем удается получать значения энергий Хартри — Фока с точностью до нескольких *ккал/моль*, но дальнейшее уточнение ограничено возможностями современных вычислительных машин. В подобных вычислениях были даже учтены релятивистские поправки.

Для полиатомных молекул при достижении такой же точности возникают дополнительные трудности, но которые, по-видимому, можно преодолеть. Орбитали, отличные от слэтеровских, могут иногда оказаться удобнее при рассмотрении полиатомных случаев. В частности, в недавней работе Краусса и других показано, что использование гауссовских орбиталей, т. е. орбиталей с радиальной зависимостью вида $\exp(-\alpha r^2)$, дает значительные преимущества; в работе Моссио и других показано, что при рассмотрении молекул типа AH_n очень удобными оказываются орбитали, локализованные у одного центра.

Расчеты методом конфигурационного взаимодействия более точно, чем это возможно методом Хартри — Фока, проводились с помощью слэтеровских, гауссовских и одноцентровых орбиталей, причем Бойс, по-видимому, был самым первым ревностным сторонником новых методов. Харрисом и другими было показано, что расчеты двухатомных молекул с высокой степенью точности могут быть проведены при использовании эллиптических координат. Совсем недавно Хойландом было предложено использовать двухцентровые функции в эллиптических координатах для расчета молекул H_mABH_n. Это обобщение метода одноцентровых функций весьма привлекательно.

В настоящее время намечается характерная тенденция: появляются многочисленные специальные методы расчета, связанные с корреляционной проблемой. Большинство из них посвящено простым атомам, но тот же подход пригоден и для молекул: если суметь количественно описать корреляцию в атомах, то, возможно, удастся систематически количественно учесть корреляционные эффекты в молекулах.

Подобные количественные методы для расчета молекулярных волновых функций обеспечивают также основу для полуэмпирических расчетов еще более крупных молекул. Когда нельзя осуществить все расчеты a priori, можно все же представлять себе, каким образом они должны выполняться. В результате подобных расчетов получают формулы для энергетических состояний и других свойств, включающие различные интегралы или группы интегралов. Для оценки этих интегралов можно использовать экспериментальные данные, полученные для определенной молекулы, а затем на их основе предсказать соответствующие свойства для других молекул. Такой подход оказывается весьма эффективным при использовании квантовомеханических расчетов в химии.

Так, метод Хюккеля и более общий метод Гофмана, который представляет собой параметризацию метода Хартри, применяются к отдельным молекулам; метод Попла, соответствующий параметризации метода Хартри — Фока, используется при расчете π-электронных систем, в то время как метод Паризера, весьма успешно использованный для предсказания спектров полиаценов, представляет собой параметризованный метод конфигурационного взаимодействия. Развиваясь бок о бок, полуэмпирические и чисто теоретические методы становятся идентичными!

6. Заключение

Несмотря на то что перспективы квантовой теории молекулярных электронных структур было бы более уместно предсказать в конце этого тома, а не в его начале, тем не менее уже и сейчас вполне очевидно, что для нас с возрастающей скоростью становятся доступными точные волновые функции все более и более сложных молекул. Эти функции в дальнейшем нам очень пригодятся. И хотя из данных, которыми мы располагаем, еще нельзя составить такие численные таблицы волновых функций, как нам хотелось бы, из них мы все же, с одной стороны, можем получить характеристики молекул и, с другой стороны, провести сопоставление с простыми химическими примерами. Если, кроме того, изложенный здесь подход, согласно которому большие молекулы можно описать через свойства составляющих их меньших частей, найдет подтверждение, то мы не будем более ограничены размерами молекулы, для которых возможно количественное описание. Так или иначе, по мнению автора этого раздела, для всех физических свойств молекул в конечном счете будет найдено количественное описание.

I-2. Химическое приложение теории молекулярных орбиталей. Галогениды инертных газов

Дж. Джортнер, С. А. Райс

1. Введение

Химическая стабильность недавно открытых соединений инертных газов [1] представляет значительный интерес, поскольку при этом, по-видимому, нарушается одно из старейших и общепринятых правил теории валентности. Задачей априорного теоретического исследования этих молекул является, помимо изучения вопроса устойчивости соединений, очевидно, также определение энергии связи, распределения зарядов, силовых констант и т. д. В настоящее время такая программа не может быть реализована полностью. Однако некоторые выводы можно сделать на основании полуэмпирического рассмотрения. Главным недостатком полуэмпирической теории является то, что в ее рамках нельзя делать однозначных выводов об устойчивости различных соединений. Но зато полуэмпирическая теория позволяет достаточно просто интерпретировать широкий круг экспериментальных данных с единой точки зрения. Например, в рамках внутренне согласованной схемы, которую дает такая теория, можно объяснить геометрическую форму исследуемых соединений, получить полезные оценки для распределения заряда в основном состоянии и интерпретировать оптические спектры.

Как и следовало ожидать, различные исследователи дают различную интерпретацию природы химической связи в соединениях инертных газов. До настоящего времени не опубликованы достаточно полные расчеты свойств соединений ксенона. Действительно, несмотря на значительный прогресс в проведении расчетов молекулярных структур методом Хартри — Фока (метод самосогласованного поля), многоатомные соединения ксенона остаются все еще слишком сложными для изучения с помощью имеющихся вычислительных машин. Однако, если такие вычисления и удалось бы провести, только первый этап этого расчета мог бы быть законченным. Второй этап, а именно определение корреляционной энергии молекулы, в настоящее время не может быть завершен.

Мы изложим суть полуэмпирического анализа молекулярных структур галогенидов инертных газов лишь a posteriori. При этом ограничимся обсуждением фторидов ксенона, потому что для этих соединений собран наиболее богатый экспериментальный материал.

2. Модель электронных корреляций

Проблемы расчета молекулярных структур рассмотрены с помощью одного из двух приближений: метода валентных связей или метода молекулярных орбиталей. Математической основой метода молекулярных орбиталей служат уравнения Хартри — Фока — Рутана [2, 3]. Модель независимых электронов не учитывает отталкивания между электронами [4а—5]. Из ограничений, накладываемых принципом Паули, следует, что только столкновения электронов с параллельными спинами маловероятны (так как каждый электрон окружен «ферми-дыркой»). Основной ошибкой в модели независимых электронов является, следовательно, неучет корреляции между электронами с антипараллельными спинами.

В работах [6а—7б] на основе вышеизложенных соображений предполагалось, что взаимодействие атома ксенона с лигандами с определенным спином, скажем с двумя атомами фтора, приводит к спиновому «расщеплению» орбиталей, так как в этой модели электроны со спинами α и β разделены, и если определенный лиганд имеет неспаренный электрон со спином α, то соответствующая орбиталь ксенона, занятая электроном со спином β, притягивается к нему, а орбиталь, занятая электроном со спином α, отталкивается от него. При этом возникновение связи объясняется различием в перекрывании между отдельными орбиталями ксенона и орбиталью лиганда.

Описанная выше модель весьма сходна с методом «различных орбиталей для различных спинов», впервые примененным к атому гелия, у которого расщепляется замкнутая оболочка $1s^2$ так, что образуется незамкнутая оболочка $1s'\ 1s''$. Расширение этого метода приводит к неограниченному методу Хартри — Фока.

При применении корреляционной модели к фторидам ксенона сразу бросаются в глаза следующие трудности:

1) Строго не определено само понятие корреляции. Примем, что подразумевается обычное определение (изменение энергии и распределения заряда относительно этих же величин, получаемых в ограниченном методе Хартри — Фока).

2) Недостаточно отчетливо определено распределение α- и β-электронов. Неограниченный метод Хартри — Фока не ведет к функциям, описывающим чистые спиновые состояния, и компоненту функции, соответствующую определенному чистому спиновому состоянию, следует выделять с помощью проекционного оператора [4а]. Если u и v описывают различные спины в двухэлектронной системе, то синглетная волновая функция равна

$$\det\{u\alpha,\ v\beta\} - \det\{v\alpha,\ u\beta\}.$$

Эта функция не дает ясной физической картины заполнения орбиталей, поскольку одноэлектронное распределение заряда $\rho(1)$ будет иметь вид

$$\rho(1) = \frac{1}{2}[u^2(1) + v^2(1)] + u(1)\,v(1)\int u(2)\,v(2)\,d\tau_2. \qquad (1)$$

Таким образом, оказывается, что необходимо быть очень осторожным при физическом истолковании результатов метода «различных орбиталей для различных спинов».

3) Недооценивается существенное влияние электронной корреляции на орбитали ксенона. Волновая функция одноэлектронной связи имеет вид

$$\det\{A\alpha,\ B\beta\} - \det\{A\beta,\ B\alpha\},$$

где A и B — две атомные орбитали. Если связь образовалась, то понятие притяжения и отталкивания между орбиталями ксенона и лиганда с антипараллельными и параллельными спинами теряет смысл.

4) Модель не описывает многих специфических особенностей. Она не объясняет, в частности, почему другие соединения ксенона (например, XeI_4) неустойчивы.

Представим точную волновую функцию системы в виде

$$\Psi = \Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}} + \chi, \qquad (2)$$

где функция χ, учитывающая корреляции, не включенные в методе Хартри — Фока, дается суммой, последовательные члены которой соответствуют возбуждениям одного, двух, трех ... и т. д. электронов [5].

Применение теоремы Бриллюэна к взаимодействию между хартри-фоковскими конфигурациями и расчеты эффектов высших порядков позволяют сделать вывод о том, что влияние одноэлектронных возбуждений мало. Основной вклад в корреляционную энергию обусловлен корреляциями электронных пар и сложными корреляциями между парами.

Ввиду малого вклада одноэлектронных возбуждений в величину χ можно ожидать, что приближение Хартри — Фока, которое адекватным образом включает эффекты, обусловленные дальним межэлектронным взаимодействием, даст точное распределение заряда для случая, когда молекула находится в основном состоянии [5]. Поскольку основная часть эффекта искажения атомных орбиталей при образовании молекул включена в приближение самосогласованного поля, то можно ожидать, что эффекты поляризации остова (т. е. изменения корреляционной энергии валентных электронов с электронами остова) будут весьма малы, по-видимому, не более 0,1 *эв* [5].

Недавние исследования показали, что при расчете по методу Хартри — Фока — Рутана молекула F_2 получается несвязанной [8]. Тем не менее ряд свойств молекулы в основном состоянии: межмолекулярное расстояние, силовая постоянная, за исключением энергии связи, объясняются хорошо. Этот пример демонстрирует важный вклад корреляционных эффектов в энергию связи и слабое влияние их на распределение заряда. Можно ожидать, что сходная ситуация будет иметь место и для фторидов ксенона. Изменение корреляционной энергии при образовании молекулы XeF_n определяется следующим образом:

$$\Delta E^{\text{корр}} = E^{\text{корр}}(XeF_n) - E^{\text{корр}}(Xe) - nE^{\text{корр}}(F). \qquad (3)$$

Поскольку при образовании двух связей F — Xe разрушается только одна пара электронов $5p^2$ в атоме ксенона, то можно ожидать, что вклад корреляционной энергии будет порядка 0,5—1 *эв* на связь. Таким образом, корреляционные эффекты, которые являются скорее математическим, чем физическим понятием, не дают сколько-нибудь нового описания связи в фторидах ксенона.

3. Модель молекулярных орбиталей

Для описания фторидов ксенона используют метод молекулярных орбиталей (МО) в его обычном виде [7, 9—20]. Связь в соединениях ксенона и фтора описывают в терминах делокализованных молекулярных орбиталей, образованных в основном из орбиталей $p\sigma$-типа атомов ксенона и фтора. Таким образом, в XeF_2 учитывают одну заполненную атомную $5p\sigma$-орбиталь Xe и две атомные $2p\sigma$-орбитали F, каждая из которых занята одним электроном. Аналогичное рассмотрение применимо к XeF_4, для чего надо начинать с четырех $2p\sigma$-орбиталей F и двух $5p\sigma$-орбиталей Xe. В нулевом приближении $np\pi$- и ns-орбитали Xe и F и d-орбитали Xe можно рассматривать как несвязывающие. В более тщательных вычислениях учитывают влияние π-связи и используют в методе МО $5s$-, $4d$-, $5p$-орбитали Xe и $2s$-орбитали F.

Полуэмпирическое рассмотрение сводится к простому методу ЛКАО, эквивалентному тому, который применяется для гетероатомных π-электронных систем с тем исключением, что используются орбитали различной симметрии. В обычном методе ЛКАО молекулярные орбитали φ_r записывают следующим образом:

$$\varphi_r = \sum_i C_{ri} u_i, \qquad (3)$$

где u_i — атомные орбитали. Секулярные уравнения имеют вид

$$[\alpha(i) - E] C_{ri} + \sum_{j \neq i} [\beta(i, j) - ES(i, j)] C_{rj} = 0. \qquad (4)$$

Матричные элементы можно выразить через эффективный одноэлектронный гамильтониан h (который не совсем точно определен в этом методе), так что имеем

$$\alpha(i) = \langle u_i | h | u_i \rangle \text{ (кулоновский интеграл)}, \quad (5)$$

$$\beta(i, j) = \langle u_i | h | u_j \rangle \text{ (обменный интеграл)}, \quad (6)$$

$$S(i, j) = \langle u_i | u_j \rangle \text{ (интеграл перекрывания)}. \quad (7)$$

Тогда полная энергия в одноэлектронном приближении выражается следующим образом:

$$\varepsilon = \sum_r m_r E_r, \quad (8)$$

где m_r — число заполнения r-й молекулярной орбитали. Энергия атомов при разведении их на бесконечность определяется выражением

$$I_\varepsilon = \sum_i m_i \alpha(i), \quad (9)$$

где m_i — число заполнения i-й атомной орбитали для атомов, находящихся в основном состоянии. Тогда энергия, приходящаяся на одну связь (считаем, что в молекулярной системе имеется N связей), аппроксимируется следующей формулой [14, 16, 17]:

$$\Delta E = \frac{I_\varepsilon - \varepsilon}{N}. \quad (10)$$

Рассмотрим приближения, использованные при выводе формулы (10). В методе Хартри — Фока сумма энергий, взятая по всем орбиталям, не равна полной энергии атомной или молекулярной системы, потому что должным образом не учтено кулоновское отталкивание между парами электронов и обменное взаимодействие между электронами с параллельными спинами. Поскольку одноэлектронный эффективный гамильтониан h представляет гамильтониан самосогласованного поля, формула (8) дважды включает энергию кулоновского межэлектронного отталкивания $\sum_{r>s} J_{rs}$. С другой стороны, в выражении для энергии молекулы опущен член, учитывающий взаимное отталкивание ядер. Если принять во внимание эти эффекты (а обменными эффектами пренебречь), то уравнение (10) примет вид

$$\Delta E = \frac{1}{N}\left(I_\varepsilon - \varepsilon + \sum_{r>s} J_{rs} - V_{nn}\right). \quad (11)$$

При выводе формулы (10) предполагается, что два последних члена выражения (11) взаимно уничтожаются [21, 22]. Однако

полного сокращения этих членов не происходит даже для простых молекулярных систем [22], и абсолютные величины энергий связи, полученные из выражения (10), обычно завышены в 2—3 раза. Нельзя ожидать, чтобы полуэмпирический метод ЛКАО дал надежные величины энергий связи, которые не получаются даже при гораздо более тщательных вычислениях по методу самосогласованного поля (ССП). С другой стороны, можно ожидать, что полуэмпирическое рассмотрение будет чрезвычайно полезным для вычисления разностей между энергиями ядерных или электронных конфигураций.

Из собственных векторов секулярной матрицы можно извлечь сведения о распределении заряда в молекуле. При проведении такого расчета нужно учесть неортогональность атомных орбиталей. Условие нормировки для φ_r имеет вид

$$\sum_{i,\,j} S\,(i,\,j)\,C_{ri}C_{rj} = 1, \tag{12}$$

и интегралы перекрывания можно рассматривать как компоненты метрического тензора в пространстве, заданном коэффициентами молекулярных орбиталей. Рассмотрим совокупность коэффициентов d_{ri}, определяемых

$$d_{ri} = \sum_{j} S\,(i,\,j)\,C_{rj}. \tag{13}$$

Тогда заряд q_i на атоме i можно представить в виде

$$q_i = \sum_{r} m_r C_{ri} d_{ri}. \tag{14}$$

Вернемся теперь к подробному полуэмпирическому рассмотрению фторидов ксенона. Пренебрежем влиянием 5*s*-, 6*s*-, 4*d*-, 5*d*-орбиталей Xe и 2*s*-, 3*s*-орбиталей F. Используя линейную комбинацию трех атомных орбиталей и выбрав те же фазы, что и в работах [23, 14], можно построить три молекулярные орбитали, обладающие σ-симметрией. Три соответствующие молекулярные орбитали σ-типа для линейной молекулы XeF_2 имеют вид

$$\begin{aligned}
\varphi\,(a_{2u}^{-}) &= \frac{a_-}{\sqrt{2}}\,(\mathrm{F}p\sigma 1 - \mathrm{F}p\sigma 2) + b_-\,\mathrm{Xe}p\sigma,\\
\varphi\,(a_{1g}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\mathrm{F}p\sigma 1 + \mathrm{F}p\sigma 2),\\
\varphi\,(a_{2u}^{+}) &= \frac{a_+}{\sqrt{2}}\,(\mathrm{F}p\sigma 1 - \mathrm{F}p\sigma 2) + b_+\,\mathrm{Xe}p\sigma.
\end{aligned} \tag{15}$$

Орбитали π-типа записываются в виде

$$\varphi\,(e_{1u}) = \beta \begin{pmatrix} \mathrm{Xe}p\pi_x \\ \mathrm{Xe}p\pi_y \end{pmatrix} + \alpha \begin{pmatrix} \mathrm{F}p\pi 1_x + \mathrm{F}p\pi 2_x \\ \mathrm{F}p\pi 1_y + \mathrm{F}p\pi 2_y \end{pmatrix} \tag{16}$$

и

$$\varphi(e_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \mathrm{F}p\pi 1_x - \mathrm{F}p\pi 2_x \\ \mathrm{F}p\pi 1_y - \mathrm{F}p\pi 2_y \end{pmatrix}. \tag{17}$$

Из секулярного уравнения легко получаем выражения для энергии уровней:

$$E_{\pm}(a_{2u}) = \frac{A \pm \sqrt{A^2 - B}}{2C}, \tag{18}$$

где

$$A = \alpha(\mathrm{Xe}) + \alpha(\mathrm{F}) - 4\beta(\mathrm{Xe}p\sigma,\ \mathrm{F}p\sigma)\, S(\mathrm{Xe}p\sigma,\ \mathrm{F}p\sigma), \tag{19}$$

$$B = 4C\,[\alpha(\mathrm{Xe})\,\alpha(\mathrm{F}) - 2\beta^2(\mathrm{Xe}p\sigma,\ \mathrm{F}p\sigma)], \tag{20}$$

$$C = 1 - 2S^2(\mathrm{Xe}p\sigma,\ \mathrm{F}p\sigma) \tag{21}$$

и

$$E(a_{1g}) = \alpha(\mathrm{F}). \tag{22}$$

Вначале рассмотрим σ-орбитали, поскольку они обусловливают связь в этих соединениях.

Величины энергий σ-орбиталей образуют следующую последовательность: $E(a_{2u}^-) < E(a_{1g}) < E(a_{2u}^+)$, так что в основном состоянии XeF_2 связывающая $\varphi(a_{2u}^-)$ и несвязывающая $\varphi(a_{1g})$-орбитали каждая заняты двумя электронами, тогда как разрыхляющая орбиталь $\varphi(a_{2u}^+)$ остается свободной.

Для энергетических уровней π-орбиталей имеем аналогичные выражения. Два значения энергии орбиталей $E_{\pm}(e_{1u})$ получаются из формулы (18) при подстановке $\beta(\mathrm{Xe}\ p\pi,\ \mathrm{F}\ p\pi)$ и $S(\mathrm{Xe}\ p\pi,\ \mathrm{F}\ p\pi)$ соответственно вместо $\beta(\mathrm{Xe}\ p\sigma,\ \mathrm{F}\ p\sigma)$ и $S(\mathrm{Xe}\ p\sigma,\ \mathrm{F}p\sigma)$. Таким образом, получаем три дважды вырожденные занятые π-орбитали e_{1u}^-, e_{1g}, e_{1u}^+. Далее, орбитали a_{1g} и e_{1g} очень близки по энергии к атомным орбиталям фтора $2p$, потому что в этих случаях перекрывание очень мало. В более высоком приближении, т. е. при учете $5d\sigma$- и $5d\pi$-орбиталей Xe, энергия как a_{1g}-, так и e_{1g}-орбиталей уменьшится, орбиталь a_{1g} будет, вероятно, лежать ниже, чем орбиталь e_{1g}, потому что σ-перекрывание обычно больше, чем π-перекрывание. Кроме того, вследствие большего перекрывания размазанность (т. е. неопределенность в положениии) энергий σ-орбиталей будет превосходить размазанность энергий π-орбиталей. Таким образом, приходим к выводу, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия энергии орбиталей будут располагаться в следующем порядке:

$$\mathrm{Xe}\ 5s < a_{2u}^- < e_{1u}^- < a_{1g} \leqslant e_{1g} < e_{1u}^+ < a_{2u}^+ < \mathrm{Xe}\ 5d.$$

Поскольку в основном состоянии молекулы XeF_2 π-орбитали полностью заняты, распределение π-электронов является таким

же, как если бы электроны оставались у своих разделенных ядер, что также свидетельствует в пользу σ-связи. В работе [20] было принято, что σ-орбитали $(a_{2u}^{-})^2$ $(a_{1g})^2$ образуют трехцентровую четырехэлектронную связь. Однако такое качественное описание совершенно ненадежно. Поэтому интересно другое представление волновой функции основного состояния XeF_2. Легко показать, что волновая функция основного состояния системы, представленная с помощью одного слэтеровского детерминанта, сводится к виду, характерному для двух локализованных Xe — F связей. Поэтому мы можем рассматривать только орбитали с одной спиновой функцией. Поскольку волновая функция, представленная в виде детерминанта, инвариантна по отношению к унитарному преобразованию, очевидно, что

$$\begin{vmatrix} \varphi(a_{2u}^{-})\ (1) & \varphi(a_{2u}^{-})\ (2) \\ \varphi(a_{1g})\ (1) & \varphi(a_{1g})\ (2) \end{vmatrix} =$$

$$= \begin{vmatrix} \left(\sqrt{a_-}\mathrm{F}p\sigma 1 + \frac{b_-}{a_-\sqrt{2}}\mathrm{Xe}p\sigma\right)(1) & \left(\sqrt{a_-}\mathrm{F}p\sigma 1 + \frac{b_-}{a_-\sqrt{2}}\mathrm{Xe}p\sigma\right)(2) \\ \left(\sqrt{a_-}\mathrm{F}p\sigma 2 - \frac{b_-}{a_-\sqrt{2}}\mathrm{Xe}p\sigma\right)(1) & \left(\sqrt{a_-}\mathrm{F}p\sigma 2 - \frac{b_-}{a_-\sqrt{2}}\mathrm{Xe}p\sigma\right)(2) \end{vmatrix}. \quad (23)$$

Таким образом, термин «делокализация» не следует понимать буквально. Преобразованные орбитали описывают локализованные Xe — F связи, но эти новые орбитали не ортогональны, и они малоэффективны при оценке распределения заряда.

Рассмотрим далее структуру плоской квадратной молекулы XeF_4 (группа симметрии D_{4h}). Из орбиталей соответствующей симметрии легко построить молекулярные орбитали. Следует отметить, что дважды вырожденная $e_u\sigma$-орбиталь содержит вклад π-орбиталей фтора. Запишем эту молекулярную орбиталь в следующем виде:

$$\varphi(e_u) = \begin{cases} A\mathrm{Xe}p\sigma_x + \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\sigma 1_z - \mathrm{F}p\sigma 3_z) + \frac{b}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\pi 2_y - \mathrm{F}p\pi 4_x), \\ A\mathrm{Xe}p\sigma_y + \frac{a}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\sigma 2_z - \mathrm{F}p\sigma 4_z) + \frac{b}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\pi 1_y - \mathrm{F}p\pi 3_x), \end{cases} \quad (24)$$

где A, a, b — коэффициенты молекулярных орбиталей. Если пренебречь взаимодействием между парами атомов фтора, находящихся на расстоянии 3,9 Å, то получим три уровня энергии e_u-типа (т. е. два дважды вырожденных σ-уровня и один дважды вырожденный π-уровень).

Другие σ-орбитали в XeF_4 можно представить в виде

$$\varphi(b_{1g}) = \frac{Fp\sigma 1_z - Fp\sigma 2_z + Fp\sigma 3_z - Fp\sigma 4_z}{2[1 - 2S(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)]^{1/2}},$$
$$\varphi(a_{1g}) = \frac{Fp\sigma 1_z + Fp\sigma 2_z + Fp\sigma 3_z + Fp\sigma 4_z}{2[1 + 2S(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)]^{1/2}}. \quad (25)$$

Следует отметить, что теперь нельзя пренебрегать взаимодействием смежных атомов фтора (расстояние между которыми составляет 2,82 Å). Энергии соответствующих орбиталей равны

$$E(b_{1g}) = \frac{\alpha(F) - 2\beta(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)}{1 - 2S(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)},$$
$$E(a_{1g}) = \frac{\alpha(F) + 2\beta(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)}{1 - 2S(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z)}. \quad (26)$$

Таким образом, взаимодействие между соседними $p\sigma$-орбиталями F, которые перпендикулярны друг к другу, приводит к расщеплению энергий орбиталей. Разность энергий определяется выражением

$$E(b_{1g}) - E(a_{1g}) = 2\alpha(F) S(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z) - 4\beta(Fp\sigma 1_z, Fp\sigma 2_z). \quad (27)$$

В основном состоянии XeF_4 орбиталь e_u не занята, и основное состояние молекулы описывается как $^1A_{1g}$.

Были проведены детальные численные расчеты, основанные на указанной выше полуэмпирической схеме [9, 11, 14—17, 24]. Следует иметь в виду, что численные результаты, полученные таким образом, довольно чувствительны к использованным приближениям. Для того чтобы учесть взаимодействие на расстояниях порядка равновесных межатомных расстояний, для атомов Xe и F использовали атомные орбитали слэтеровского типа. Параметры орбиталей (т. е. величины α в $e^{-r/\alpha}$) подбирали либо с помощью правил Слэтера, либо путем использования экспериментальных данных по диамагнитной восприимчивости атомов. Для расчета взаимодействия смежных атомов F в XeF_4 нельзя использовать орбитали слэтеровского типа, потому что здесь существенны большие расстояния (2,8 Å); соответственно были использованы атомные волновые ССП-функции. Кулоновские интегралы были приняты равными потенциалам ионизации атомов (или полуэмпирическим потенциалам ионизации валентных состояний), а обменные интегралы — пропорциональными интегралам перекрывания:

$$\beta(i, j) = K(i, j) S(i, j). \quad (28)$$

Кроме того, коэффициенты пропорциональности $K(i, j)$, принятые равными арифметическому или геометрическому среднему

кулоновских интегралов, определяли следующей формулой:

$$K(i, j) = \frac{1}{2} g [\alpha(i) + \alpha(j)], \qquad (29)$$

или

$$K(i, j) = g \sqrt{\alpha(i)\alpha(j)}.$$

Для постоянной g были использованы различные значения в интервале 1,16—2,0. Такая процедура является обычной для полуэмпирического рассмотрения ароматических молекул и неорганических соединений переходных металлов. Такое представление обменных интегралов следует из приближения Малликена для вычисления многоцентровых интегралов. Таким образом в рамках описанной полуэмпирической схемы расчеты методом МО сводятся к вычислению интегралов перекрывания.

Результаты детальных расчетов показывают, что связывающие взаимодействия включают главным образом $p\sigma$-орбитали. Было найдено очень небольшое смешивание орбиталей Xe 5s, Xe 4d, Xe 6s, Xe 5d [9, 11, 16, 17, 24]. Несколько больший вклад вносит орбиталь F (2s), но результаты сильно зависят от выбранных параметров. В терминах классической химии все полученные результаты указывают на то, что гибридизация $s-p\sigma$ или $d\sigma-p\sigma$ для атома ксенона пренебрежимо мала; степень $s-p$-гибридизации для $p\sigma$-орбиталей фтора, возможно, несколько бóльшая [17], но она все еще мала по сравнению с обычным смешиванием, в котором различные орбитали участвуют с близким по величине весом.

Эти расчеты указывают, что имеется существенное смещение отрицательного заряда от ксенона к фтору. Как отмечалось ранее, связывающие и разрыхляющие π-орбитали заняты, и, следовательно, они не вносят вклада в смещение заряда. Очевидно, что заряд будет перемещаться от Xe к F, поскольку первые потенциалы ионизации равны 12,12 и 17,42 *эв* соответственно. Несомненно также, что низкий потенциал ионизации центрального атома и электроотрицательный характер лигандов имеют решающее значение.

В рамках метода молекулярных орбиталей влияние перераспределения заряда на величину кулоновских интегралов может быть учтено с помощью итерационной ω-техники [25]. При этом принимается, что кулоновские интегралы зависят от полного заряда на атоме i

$$[\alpha(i)]^{\mu} = [\alpha(i)]^{\mu-1} - (m_i - q_i^{(\mu-1)})\,\omega, \qquad (30)$$

где $[\alpha(i)]^{\mu}$ и q_i^{μ} — соответственно кулоновский интеграл и отрицательный заряд на атоме i, полученные в μ-й итерации. Этот

метод предлагается для полуэмпирической оценки межэлектронного отталкивания. Применение подобной процедуры [14, 15] к фторидам ксенона показывает, что заряд на атоме F должен уменьшаться в следующей последовательности:

$$XeF_2 > XeF_4 > XeF_6.$$

Таблица 1

Рассчитанное распределение заряда в основном состоянии фторидов ксенона
(Избыток отрицательного заряда на атоме фтора.)

Молекула	Только $p\sigma$-орбитали [14]	$p\sigma$-орбитали и примесь d-орбиталей [11]	Xe $5s$, $5p$, $4d$ и F $2s$, $2p$ [17]	Итерационная ω-техника, $p\sigma$-орбитали	
				[14]	[15]
XeF_2	0,80	0,30	0,25	0,63	0,58
XeF_4	0,80	0,23	0,25	0,49	0,50
XeF_6	—	—	—	—	0,44

В табл. 1 представлены результаты теоретических расчетов распределения заряда в фторидах ксенона, находящихся в основном состоянии. Данные, полученные различными авторами, нельзя непосредственно сравнить из-за различий в использованных приближениях. Однако, несмотря на количественные расхождения, разные методы указывают на одну и ту же тенденцию, так что общие закономерности смещения заряда, предсказываемые теорией, очевидно, являются достоверными, несмотря на полуэмпирический характер, присущий такому способу анализа. Сравнение теоретического распределения заряда с экспериментальными данными, обзор которых приведен ниже, показывает, что результаты ω-техники хорошо согласуются с данными исследования ЯМР для рассматриваемых соединений [15, 26].

4. Модель валентных связей

В методе валентных связей молекулярные волновые функции строятся из волновых функций индивидуальных атомов. Действительно, волновые ВС-функции можно построить из тех гибридных орбиталей ксенона, которые используются для образования электронных пар, и $2p$-орбиталей фтора. Для XeF_2 были использованы две ортогональные, диагональные p^3d^2s-гибридные волновые функции [27]

$$\mathrm{Xe}\, di_{1,2} = \frac{1}{\sqrt{6}} \mathrm{Xe}5s \mp \mathrm{Xe}5p\sigma + \frac{1}{\sqrt{3}} \mathrm{Xe}5d_{z^2}. \qquad (31)$$

Были рассмотрены волновые функции, соответствующие следующим структурам [27]: $\psi_{\text{ков}}$ (FXeF), ψ_{Xe^+} ($F - Xe^+F^-$) и $\psi_{Xe^{2+}}$ ($F^-Xe^{2+}F^-$).

Затем волновая функция была представлена в виде линейной комбинации функций $\psi_{\text{ков}}$, ψ_{Xe^-} и $\psi_{Xe^{2+}}$ с коэффициентами, выраженными через «дефект p-электрона», т. е. через число электронов, удаленных из Xe$5p\sigma$-орбитали. В работе [27] предполагалось, что этот дефект можно оценить, используя данные по квадрупольному взаимодействию. При вычислении сдвигов линий ЯМР было также использовано сходное рассмотрение локализованных пар, образующихся из p^3d^2s-гибридных функций [28]. Однако эти модели неудовлетворительны, поскольку образование гибридных орбиталей требует слишком значительного повышения энергии и можно ожидать, что вклад 5s- и 5d-орбиталей Xe в связь будет мал.

Был проведен более тщательный ВС-анализ в XeF_2 с учетом влияния четырех электронов от 2$p\sigma$-орбиталей атомов фтора и 5$p\sigma$-орбитали атома ксенона [29]. Четыре структуры, обладающие правильной симметрией, имеют вид [29]

$$\Psi_1(\overline{FXeF}) = \sum_P (-1)^P P\,[F_1 2p\sigma(1)\,\overline{Xe5p\sigma(2)}\,Xe\,5p\sigma(3)\,\overline{F_2 2p\sigma(4)} + F_2 2p\sigma(1)\,\overline{Xe5p\sigma(2)}\,Xe5p\sigma(3)\,\overline{F_1 2p\sigma(4)}],$$

$$\Psi_2(F - Xe^+F^-) = \sum_P (-1)^P P\,[F_1 2p\sigma(1)\,\overline{Xe5p\sigma(2)}\,F_2 2p\sigma(3) \times \overline{F_2 2p\sigma(4)} + Xe5p\sigma(1)\,\overline{F_1 2p\sigma(2)}\,F_2 2p\sigma(3)\,\overline{F_2 2p\sigma(4)} + F_1 2p\sigma(1)\,\overline{F_1 2p\sigma(2)}\,Xe5p\sigma(3)\,\overline{F_2 2p\sigma(4)} + F_1 2p\sigma(1)\,\overline{F_1 2p\sigma(2)}\,F_2 2p\sigma(3)\,\overline{Xe5p\sigma(4)}],$$

$$\Psi_3(F^+XeF^-) = \sum_P (-1)^P P\,[F_1 2p\sigma(1)\,\overline{F_1 2p\sigma(2)}\,Xe5p\sigma(3) \times \overline{Xe5p\sigma(4)} + Xe5p\sigma(1)\,\overline{Xe5p\sigma(2)}\,F_2 2p\sigma(3)\,\overline{F_2 2p\sigma(4)}],$$

$$\Psi_4(F^-Xe^{2+}F^-) = \sum_P (-1)^P P\,[F_1 2p\sigma(1)\,\overline{F_1 2p\sigma(2)}\,F_2 2p\sigma(3) \times \overline{F_2 2p\sigma(4)}]. \quad (32)$$

Молекулярные интегралы, использовавшиеся в методе конфигурационного взаимодействия, оценивали полуэмпирическими способами. Рассчитанную энергию сравнивали с энергиями, вычисленными с помощью приближенных волновых функций (при этом интегралы вычисляли тем же способом) [29]. Функция $(a_{2u})^2(a_{1g})^2$, полученная методом МО, и связывающие орбитали Гайтлера — Лондона приводят к значениям энергии, которые больше, чем энергия, соответствующая $\psi_{\text{ВС}}$, соответственно на 0,66 и 1,30 *эв*. Энергия функции, составленной из неспаренных расщепленных

орбиталей [29] и отвечающей формуле $\dot{F}\cdot Xe\cdot\dot{F}$ [электронная конфигурация $F_1 2p\sigma$ $(F_1 2p\sigma + k Xe 5p\sigma)(k Xe 5p\sigma + F_2 2p\sigma)$ $F_2 2p\sigma$], очень близка к энергии, полученной методом конфигурационного взаимодействия. Наилучшее значение параметра k оказалось равным 0,92, что снова подтверждает основные черты распределения заряда, предсказываемые другими методами.

Следует отметить, что в приближении валентных связей ионные структуры вносят существенный вклад. Хотя указанный набор структур, по-видимому, правильный, подобные ситуации до сих пор редко принимались во внимание [30, 31].

Учет взаимодействия конфигураций

$$\text{I. } F_1 2p\sigma\,(Xe\,5p\sigma)^2\,F_2\,2p\sigma;\quad \text{II. } (F_1\,2p\sigma)^2\,(Xe\,5p\sigma)^2;$$

$$\text{III. } (F_2\,2p\sigma)^2\,(Xe\,5p\sigma)^2;\quad \text{IV. } (F_1\,2p\sigma)^2\,(F_2\,2p\sigma)^2$$

аналогичен трактовке сверхобменного механизма в антиферромагнитных окислах, таких, как MnO [32]. В этих изоляторах магнитные ионы разделены замкнутой оболочкой лиганда, и основное состояние конфигурации — это $Mn^{2+}O^{2-}Mn^{2+}$. Важный вклад во взаимодействие между парамагнитными ионами вносит следующий механизм [32, 33]. Одновременно возбуждается пара электронов, занимающих одну орбиталь лиганда φ_1, один электрон занимает спин-орбиталь со спином, направленным вверх, а другой — спин-орбиталь со спином, направленным вниз, на ионах m и m' соответственно. Этот эффект приводит к взаимодействию конфигураций, отличающихся двумя занятыми орбиталями. Кроме того, возможен дрейф электрона от одного парамагнитного иона к другому [32]. Оба эти вклада в сверхобменный эффект аналогичны взаимодействию между четырьмя конфигурациями XeF_2, упомянутыми выше, в которых вместо атома ксенона стоит атом кислорода, а вместо двух атомов фтора — парамагнитные ионы [34]. В приближении второго порядка теории возмущений [33, 34] энергия связи, приходящаяся на одну связь XeF, дается выражением

$$\left\langle Xe\,5p\sigma\,(1)\,F_1\,2p\sigma\,(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|Xe\,5p\sigma\,(2)\,F_2\,2p\sigma\,(2)\right\rangle^2\left(\frac{1}{E_4}+\frac{1}{E_2}\right), \quad (33)$$

где E_4 — энергия конфигурации IV относительно энергии конфигурации I, E_2 — энергия конфигурации II или III относительно энергии конфигурации I. Используя электростатическую модель с точечными зарядами, можно оценить ряд величин E_i, причем

$$\begin{aligned} E_4 &= I^1_{Xe} + I^2_{Xe} - 2A_F - 50{,}40/d, \\ E_2 &= I_F - A_F - 7{,}20/d, \end{aligned} \quad (34)$$

где I^1_{Xe}, I^2_{Xe} и I_F — соответственно первый и второй потенциалы ионизации ксенона и потенциал ионизации фтора, d — длина связи Xe — F [34]. Эта модель показывает зависимость энергии связи линейных дигалогенидов инертных газов от потенциалов ионизации атомов и от размера лиганда. К сожалению, для получения согласия с экспериментом обменный интеграл используется в качестве эмпирического параметра. Принятое значение обменного интеграла (~ 1 *эв*) [34] приблизительно на порядок больше, чем экспериментальное значение для антиферромагнитных окислов [32]. Более того, эта модель применима только к дигалогенидам. Сравнение результатов сверхобменной модели с результатами, полученными при использовании волновой ВС-функции, рассчитанной методом конфигурационного взаимодействия, указывает, что в первой модели, по-видимому, переоценивается влияние ионных структур. Возможно, эта трудность возникает из-за ограничений, связанных с переоценкой роли структур, учитываемых в сверхобменной модели при одновременном пренебрежении важными конфигурациями, такими, как $F - Xe^+F^-$. Кроме того, сама возможность использования теории возмущений в методе валентных связей вызывает сомнения.

Интересно сравнить описания в методах ВС и МО. Детерминантную волновую функцию $(a_{2u})^2(a_{1g})^2$ для XeF_2 в методе МО можно разложить и члены сгруппировать так, чтобы их можно было отождествить с членами, соответствующими различным структурам в методе ВС. Этот анализ приводит к следующему выражению для Ψ [30] [мы используем те же обозначения, что и в уравнении (32)]:

$$\Psi(a^2_{2u}a^2_{1g}) = \frac{\lambda^2}{2\sqrt{2}}\psi_1 + \frac{\lambda}{\sqrt{2}}\psi_2 + \frac{\lambda^2}{4}\psi_3 + \lambda_4\psi_4, \qquad (35)$$

где $\lambda = 2b^-/a^- \approx 0{,}6$. Отношения коэффициентов составляют 0,12 : 0,41 : 0,09 : 1; эти отношения следует сравнивать с отношениями, полученными при использовании волновой ВС-функции [формула (32)] 0,15 : 0,13 : 0,07 : 0,55. Очевидно, что в методе МО, как обычно, завышен вклад ионных членов. Недостатком метода ВС является то, что любое рассмотрение возбужденных электронных состояний в нем гораздо труднее, чем в методе МО.

5. Интерпретация физических свойств

Для исследования формы и распределения заряда соединений ксенона, находящихся в основном состоянии, используются рентгеновская и нейтронная дифрактометрия, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, изучение магнитных свойств, ядерный магнитный и электронный пара-

магнитный резонанс (ЯМР, ЭПР), а также эффект Мёссбауэра. Сведения о возбужденных состояниях молекул получают с помощью спектральных измерений в ближней и вакуумной ультрафиолетовых областях. Остается важная задача — обсудить, как связаны наблюдаемые свойства со свойствами, предсказываемыми различными теоретическими моделями. В обсуждении ниже будет использован в зависимости от ситуации либо метод молекулярных орбиталей, либо приближение валентных связей.

Геометрическая форма фторидов ксенона

Данные по строению твердых соединений XeF_2 и XeF_4 [35—40], а также инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния этих соединений [39, 41—46] показывают, что молекула XeF_2 в основном состоянии является линейной молекулой (симметрия $D_{\infty h}$), в то время как молекула XeF_4 представляет собой плоский квадрат (симметрия D_{4h}). Эти результаты можно интерпретировать в рамках полуэмпирического метода МО (табл. 2). Теория правильно предсказывает относительную устойчивость различных ядерных конфигураций, хотя серьезно завышая при этом значения энергии связи [47, 48]. Минимизация энергии связи (по расстоянию между атомами Xe и F) приводит к значениям длин связи, находящимся в хорошем согласии с экспериментом [14, 16, 17].

Метод МО предсказывает, что молекула XeF_6 в основном состоянии должна быть правильным октаэдром (группа симметрии O_h) [9, 17]. Однако данные, полученные с помощью инфракрасной спектроскопии газообразных соединений и спектроскопии комбинационного рассеяния твердых соединений, по-видимому, исключают возможность существования такой высокой симметрии [44].

Спектр электронного парамагнитного резонанса XeF

При облучении монокристалла XeF_4 γ-лучами получается радикал XeF [49]. Изучение этого ориентированного определенным образом радикала методом ЭПР [50] позволяет получить информацию о *s*- и *p*-характере орбитали неспаренного электрона. Экспериментально определенные величины заселенностей *ns*- и *npσ*-орбиталей ксенона и фтора равны: $C^2_{F2s} = 0{,}026$; $C^2_{Xe5s} = 0{,}049$; $C^2_{Xe5p} = 0{,}36$; $C^2_{F2p} = 0{,}47$. Эти данные показывают, что неспаренный электрон в радикале XeF занимает разрыхляющую σ-орбиталь в основном типа $F2p\sigma$ и $Xe5p\sigma$, т. е. $\sigma = a\,(F2p\sigma) - b\,(Xe5p\sigma)$ с $a^2/b^2 = 1{,}3$; *s*-характер этой орбитали не выражен. Этот результат находится в согласии с методом МО, принимающим во внимание орбитали, существенные для образования связи.

Таблица 2

Геометрическая форма и длины связей, предсказываемые методом МО для XeF_2 и XeF_4

Молекула	Симметрия	R_{Xe-F}, Å		«Рассчитанная» энергия связи, *эв*	Набор атомных орбителей	Литература
		(рассч) [a]	(эксп)			
XeF_2	$D_{\infty h}$ (линейная)	2,4	2,0	3,3	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
	$D_{\infty h}$	1,85	2,0	3,7	*pσ*-Орбитали, ω-техника	14
	$D_{\infty h}$	1,90	2,0	3,6	Только *pσ*-орбитали	14
	C_{2v} (валентный угол 120°)	(2,4)	—	2,6	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
	C_{2v} (валентный угол 90°)	(2,4)	—	1,8	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
XeF_4	D_{4h} (плоский квадрат)	2,4	1,95	3,4	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
	D_{4h}	1,85	1,95	5,7	Только *pσ*-орбитали	14
	C_{4v} (валентный угол 70°32′)	(2,4)	—	2,4	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
	C_{2v} (валентный угол 90°)	(2,4)	—	2,7	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17
	T_d (тетраэдрическая)	(2,4)	—	2,4	F 2*s*, 2*p* Xe 5*s*, 5*p*, 4*d*	17

[a] Для длин связи, указанных в скобках, энергию не минимизировали по отношению к расстоянию Xe — F.

Кроме того, метод МО дает адекватное описание распределения заряда в радикале XeF.

Применение ядерного магнитного резонанса

Опубликован ряд работ по изучению фторидов ксенона в твердом состоянии и в растворе HF методом ЯМР [26, 51—58]. Имеются экспериментальные данные по химическому сдвигу $\Delta\sigma_{Xe}$ сиг-

нала Xe^{129} (по отношению к атомарному Xe), по химическому сдвигу $\Delta\sigma_F$ сигнала F^{19} (относительно жидкого HF или газообразного F_2) и по постоянным J_{Xe-F} (см. табл. 3).

Таблица 3

Данные по ЯМР фторидов инертных газов [а]

Соединение	$\Delta\sigma_F$, м. д.		$\Delta\sigma_{Xe}$, м. д.		J_{Xe-X}, *гц*
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	эксп.
XeF_2	462	629	—4160	—3930	5690 (X = F)
XeF_4	400	450	—5400	—5785	3864 (X = F)
XeF_6	352	310	—5320	—	—
KrF_4 [б]	334	370	—	—	—
$XeOF_4$	—	317	—	—	692 ($X = O^{17}$)

[а] Теоретические значения взяты из работы [48].

[б] Недавние экспериментальные данные, полученные в Аргонской национальной лаборатории, показывают, что данные, приведенные в этой строке, относятся к KrF_2, а не к KrF_4.

Полуколичественное рассмотрение химических сдвигов можно провести в рамках метода МО [15]. Для парамагнитного вклада $\sigma^{(2)}$ в экранирование ядра (можно ожидать, что этот вклад будет основным в химических сдвигах ксенона и фтора) имеем приближенное выражение

$$\sigma_A^{(2)} = \frac{2\hbar e^2}{3mc^2\Delta E_A}\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_A\left[p_{xx}^A + p_{yy}^A + p_{zz}^A - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}\left(p_{xx}^A p_{yy}^A + p_{yy}^A p_{zz}^A + p_{zz}^A p_{xx}^A\right)\right], \qquad (36)$$

где A — ядро Xe или F; p_{ii}^A — атомная заселенность валентной орбитали атома A (рассчитанная методом МО); $\left\langle\frac{1}{r^3}\right\rangle_A$ — средний обратный куб расстояния от электрона, занимающего эту орбиталь, до ядра; ΔE_A — средняя энергия возбуждения, оцененная из спектроскопических данных. ω-Тип метода молекулярных орбиталей объясняет наблюдаемые тенденции химических сдвигов [59]: $\Delta\sigma_{Xe}(XeF_4) > \Delta\sigma_{Xe}(XeF_2)$ и $\Delta\sigma_F(XeF_2) > \Delta\sigma_F(XeF_4) > \Delta\sigma_F(XeF_6)$, которые указывают на уменьшение смещения заряда в ряду XeF_2, XeF_4, XeF_6.

Недавно определенная величина анизотропии экранирования в XeF_4, равная $\sigma_\perp^F - \sigma_\parallel^F = -570 \pm 40$ м. д. [60], находится

в хорошем согласии с теоретическим значением — 800 м. д., полученным тем же методом [61].

Было проведено альтернативное рассмотрение химических сдвигов, использующее локализованные орбитали, включающие p^3ds-, p^3d^2s-, ps-гибридные орбитали ксенона [28]. К сожалению, такой анализ не вполне удовлетворителен, потому что образование этих гибридных орбиталей требует значительного повышения энергии; на языке метода МО это означает, что завышены коэффициенты смешивания для 4*d*- и 5*s*-орбиталей Xe. Следует отметить, однако, что, метод МО, учитывающий только $p\sigma$-орбитали, хотя и объясняет химические сдвиги в фторидах ксенона, но неправильно предсказывает обращение в нуль констант взаимодействия J_{XeF} [28]. Можно ожидать, что вклад контактного члена во взаимодействие спинов будет основным, так что имеем [62]

$$J_{ij} \propto |u_i(0)|^2 |u_j(0)|^2. \qquad (37)$$

Тот факт, что наблюдаемые константы взаимодействия J_{XeF} отличаются от нуля, означает, что вклады орбиталей Xe5*s* и F2*s*, хотя и относительно невелики, все же существенны, и их необходимо учитывать.

Данные по магнитной восприимчивости

Для теоретического определения величины магнитной восприимчивости XeF_4 был использован метод МО с учетом 5*p*-, 5*d*-, 6*s*- и 6*p*-орбиталей Xe и 2*p*-орбитали F [24]. Экспериментальное значение магнитной восприимчивости представляли в виде суммы диамагнитного члена, рассчитываемого с помощью постоянных Паскаля, и парамагнитного члена, не зависящего от температуры. Высокочастотный член связан с матричными элементами оператора орбитального углового момента для переходов между основным состоянием и состоянием с одним возбужденным электроном [24].

Было найдено, что параллельная компонента $\chi_{\parallel}^{FH}$ на порядок меньше, чем перпендикулярная $\chi_{\perp}^{FH}$. Основной вклад в $\chi_{\perp}^{FH}$ дает небольшая примесь Xe5*d*; соответствующий вклад орбиталей Xe5*d* в $\chi_{\parallel}^{FH}$ относительно мал (около 25%). Поскольку анизотропия магнитной восприимчивости не определялась, получена только усредненная величина $\chi^{FH} = 16 \cdot 10^{-6}$ электромагнитных единиц на 1 *моль*, что соответствует разумной теоретической оценке магнитной восприимчивости.

Эффект Мёссбауэра в фторидах ксенона

Для изучения распределения заряда в соединениях ксенона, находящихся в основном состоянии, применяли эффект Мёссбауэра [63, 64а, б]. Клатрат ксенона с гидрохиноном и ион перксената

обнаруживают одну линию, не сдвинутую относительно нулевой линии. Для первого соединения это не удивительно, поскольку связь в клатрате обусловлена дисперсионным взаимодействием и, возможно, переносом заряда. В ионе перксената нельзя ожидать квадрупольного расщепления вследствие кубической симметрии окружения. В XeF_2 и XeF_4 имеется большое квадрупольное расщепление линии ядер Xe^{129} (41,9 ± 1,1 *мм/сек*) и нет изомерного сдвига. Эти результаты можно объяснить, исходя из модели связи, включающей Xe5*pσ*-орбитали. Градиент поля *eq* в XeF_4 приписывают занятой двумя электронами Xe5p_z-орбитали: принимают, что распределение заряда в связывающих орбиталях $5p_x$ и $5p_y$ таково, что они не вносят вклада в градиент поля. Градиент поля, обусловленный двумя электронами, занимающими орбиталь $5p_z$, определяется выражением

$$eq = -\frac{8}{5} e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle . \qquad (38)$$

В линейной молекуле XeF_2 заряд двух электронов, расположенных на связывающей оси, считают неэффективным, и градиент, обусловленный остающимися четырьмя *p*-орбиталями, приводит к тому же самому результату с обратным знаком. Квадрупольное расщепление δq имеет вид [63, 64]

$$\delta q = \frac{e^2 q Q}{2} . \qquad (39)$$

В первоначальной работе считали, что квадрупольные моменты Xe^{129} и Xe^{131} равны. Новые данные [64] показывают, что $Q(Xe^{129})/Q(Xe^{131}) = 3{,}45 \pm 0{,}09$. Следовательно, рассчитанное квадрупольное расщепление в XeF_2 и XeF_4 равно 54,2 *мм/сек* по сравнению с экспериментальным значением 42 *мм/сек*. Рассчитанное расщепление завышено потому, что чисто ионная модель является, очевидно, неадекватной. Если учесть частичный перенос заряда от атома Xe в XeF_4, то формальный заряд каждого атома фтора будет порядка 0,75. Кроме того, принятое допущение о малом вкладе избытка заряда у атомов фтора в квадрупольное расщепление, возможно, не справедливо. Использование эффекта Мёссбауэра позволяет получить, таким образом, дополнительное доказательство факта смещения заряда в фторидах ксенона, находящихся в основном состоянии.

Теплоты сублимации твердых фторидов ксенона

Кристаллические соединения XeF_2 и XeF_4 характеризуются большими теплотами сублимации (12,3 *ккал/моль* для XeF_2 и 15,3 *ккал/моль* для XeF_4) [36]. Трудно ожидать, что одни

дисперсионные силы и силы отталкивательного перекрывания приведут к таким большим теплотам сублимации. Следовательно, необходимо рассмотреть вклад других взаимодействий в теплоту сублимации $H_{\text{суб}}$. Предложенные для объяснения связи в фторидах ксенона модели указывают на значительное смещение заряда от ксенона к фтору, так что следует учитывать влияние электростатического взаимодействия на теплоту сублимации. Эффект дальнего межмолекулярного взаимодействия в кристалле может быть адекватно описан слабыми квадруполь-квадрупольными силами, но взаимодействие между ближайшими соседями лучше представлять как взаимодействие между точечными зарядами, локализованными на атомах ксенона и фтора. Вычисленная [36] энергия стабилизации твердого XeF_2 равна

$$H_{\text{суб}} = 45{,}2q_F^2 \ (\textit{ккал/моль}), \tag{40}$$

где q_F — заряд на атоме фтора. Используя величины q_F, полученные для XeF_2 методом МО, находим, что электростатическая энергия равна 11,31 *ккал/моль*. Таким образом, основной вклад в устойчивость кристаллических соединений XeF_2 (и XeF_4) вносит электростатическое взаимодействие.

6. Возбужденные электронные состояния

Метод молекулярных орбиталей особенно полезен при описании возбужденных электронных состояний фторидов ксенона. Действительно, оценка энергии орбиталей при учете соображений симметрии позволяет дать правдоподобное описание возбужденных состояний. Метод молекулярных орбиталей дает возможность, в частности, охарактеризовать типы и природу оптических переходов, ожидаемых для фторидов ксенона. Конфигурация основного состояния XeF_2 (группа симметрии $D_{\infty h}$) такова:

$$(a_{2u}^-)^2\,(e_{1u})^4\,(e_{1g})^4\,(a_{1g})^2\,(e_{1u})^4,$$

а конфигурация основного состояния XeF_4 (группа симметрии D_{4h}) —

$$(e_u)^4\,(a_{1g})^2\,(b_{2g})^2\,(a_{2u})^2\,(b_{2u})^2\,(e_g)^4\,(e_u)^4\,(a_{2g})^2\,(b_{1g})^2\,(a_{2u})^2.$$

Конфигурация основного состояния XeF_6 (группа симметрии O_h) [41]:

$$(t_{1u})^6\,(e_{1g})^4\,(a_{1g})^2.$$

В последнем случае учтены только σ-орбитали. Таким образом, можно ожидать, что основное состояние каждого из этих соединений будет полностью симметричным синглетным состоянием $^1A_{1g}$. Высшей заполненной молекулярной орбиталью для XeF_2 и XeF_4

является разрыхляющая орбиталь π-типа, тогда как для XeF_6 можно ожидать, что высшей заполненной орбиталью будет несвязывающая σ-орбиталь a_{1g}.

Разрешенные электронные переходы

Первым разрешенным переходом типа синглет — синглет в XeF_2 является переход между несвязывающей орбиталью a_{1g} и разрыхляющей орбиталью a_{2u} (т. е. переход $^1A_{1g} - {}^1A_{2u}$). Метод МО, учитывающий $p\sigma$-орбитали, приводит к величине энергии перехода (рассматриваемой как разность между энергиями орбиталей), равной 8,1 *эв* [14] и 7,5 *эв* [11]. При этом переход поляризован вдоль оси молекулы (z) [14]. Для того чтобы оценить дипольный момент Q перехода, необходимо знать явный вид молекулярных орбиталей.

$$Q = \sqrt{2}\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\sigma 1 + \mathrm{F}p\sigma 2)\,|\,z\,|\,\frac{a_+}{\sqrt{2}}(\mathrm{F}p\sigma 1 - \mathrm{F}p\sigma 2) + b_+\mathrm{Xe}p\sigma \right\rangle, \quad (41)$$

причем Q связано [14] с расстоянием R между ядрами F — F соотношением

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}}a_+R + \frac{1}{2}b_+RS\,(\mathrm{F}p\sigma 1,\ \mathrm{Xe}p\sigma). \quad (42)$$

Используя значение $R = 4{,}0$ Å, полученное с помощью рентгеновской дифрактометрии (в кристаллическом XeF_2), и величины a_+ и b_+, вычисленные методом МО, приходим к оценке величины $f = 1{,}1$ [14]. Указанный переход от несвязывающей к разрыхляющей орбитали [65] можно рассматривать как перенос заряда внутри молекулы [66], включающий перенос заряда от лигандов к центральному атому ксенона.

В табл. 4 представлены данные о разрешенных переходах в XeF_4, включая их относительную энергию и поляризацию. Можно ожидать существования двух полностью разрешенных переходов σ → σ, т. е. переходов $b_{1g} \rightarrow e_u$ и $a_{1g} \rightarrow e_u$ с разностью энергии, равной приблизительно 4β ($\mathrm{F}p\sigma 1$, $\mathrm{F}p\sigma 2$). Переходы π → σ, разрешенные по соображениям симметрии ($a_{2g} \rightarrow e_u$ и $b_{2g} \rightarrow e_u$), должны перекрываться с двумя переходами σ → σ. Можно ожидать, что переход $e_g \rightarrow e_u$ расположен между двумя сильными переходами.

Теперь интересно проверить, в какой степени эти предсказания подтверждаются экспериментальными данными. Дадим вначале общую интерпретацию спектров.

Для спектра поглощения XeF_2 характерна слабая полоса, расположенная за сильной полосой поглощения при $\lambda = 1580$ Å и сопровождающаяся сериями резких полос [14, 67]. Для спектра

Таблица 4

Отнесение электронных возбужденных состояний в фторидах ксенона

Молекула	Переход	$h\nu$, *эв*		f	
		эксп. [а]	теор. [б, в]	эксп.	теор.
XeF_2	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$ $(e_{1u} \rightarrow a_{2u})$	5,31	—	0,002	0,001
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ $(a_{1g} \rightarrow a_{2u})$	7,9	8,1	0,42	1,1
XeF_4	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ $(a_{2u} \rightarrow e_u)$	4,81	—	0,003	0,001
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$ $(b_{1g} \rightarrow e_u)$	5,43	—	0,009	0,007
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ $(b_{1g} \rightarrow e_u)$	6,8	7,4	0,22	—
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ $(a_{2g} \rightarrow e_u)$	8,3	7,8		
	$(e_g \rightarrow e_u)$		8,2	—	—
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$ $(b_{2g} \rightarrow e_u)$		8,6		
	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ $(a_{1g} \rightarrow e_u)$	9,4	9,1	0,8	—
XeF_6	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1u}$	(2,5)	0,6	—	—

[а] Экспериментальные данные взяты из работ [14, 36, 68].

[б] Теоретические данные для XeF_2 и XeF_4 взяты из работ [14, 68], а для XeF_6 — из работы [9].

[в] Теоретическое значение энергии перехода приближенно определяется разностью энергий орбиталей.

поглощения XeF_4 характерны две слабые полосы, расположенные за двумя сильными полосами при 1840 Å и 1325 Å [14]. Спектр XeF_6 характеризуется полосами при 3300 Å и 2750 Å.

Сильное поглощение в спектре XeF_2, наблюдаемое при 1580 Å, обусловлено синглет-синглетным переходом $a_{1g} \rightarrow a_{2u}^+$ [11,14,30]. Рассчитанные значения энергии перехода и силы осцилляторов находятся в разумном согласии с экспериментальными величинами.

Два разрешенных перехода в XeF_4 с разностью энергий в 2,6 *эв* приписываются переходам $\sigma \rightarrow \sigma$ [14]. Наличие этих двух полос в спектре XeF_4 подтверждает гипотезу о расщеплении орбиталей a_{1g} и b_{1g} вследствие взаимодействия между смежными атомами фтора. Полоса при 1850 Å относится [14] к переходам $b_{1g} \rightarrow e_u$ и $a_{2g} \rightarrow e_u$, в то время как полоса при 1325 Å относится к переходам $a_{1g} \rightarrow e_u$ и $b_{2g} \rightarrow e_u$. Переход типа $\pi \rightarrow \sigma$, разрешенный по соображениям симметрии, а именно $e_g \rightarrow e_u$, вероятно, маскируется переходом $a_{1g} \rightarrow e_u$. В табл. 4 сравниваются экспериментальные значения энергии переходов с результатами полуэмпирических расчетов. Кроме того, в работе [10] полоса при 1325 Å в спектре XeF_4 отнесена к переходу $\pi \rightarrow \sigma$, а именно переходу $b_{2u} \rightarrow b_{1g}$.

Следует отметить еще одну интересную черту спектра поглощения XeF_4 [14, 30]. Поскольку возбужденная молекулярная орбиталь дважды вырождена (тип e_u), то следует ожидать искажения конфигурации возбужденного состояния (эффект Яна — Теллера), в результате чего в результирующей полосе поглощения появится двойной пик. Наблюдаемая форма полосы $a_{1g} \rightarrow e_u$, возможно, обусловлена именно таким эффектом [14]. Аналогичные эффекты могут иметь место и для XeF_6, поскольку можно ожидать, что свободный уровень будет трижды вырожденной МО (тип t_{1u}).

Запрещенные электронные переходы

В спектрах поглощения XeF_2 и XeF_4 наблюдалось несколько слабых полос, которые можно отнести к переходам, запрещенным по спину или по соображениям симметрии [14, 36, 68]. В спектре XeF_2 наблюдается одна такая слабая полоса, тогда как в спектре XeF_4 — две слабые полосы. Эти переходы были классифицированы на основе расчетов интенсивности поглощения [68—70].

Интенсивность переходов, запрещенных по соображениям симметрии, можно оценить, используя теорию Герцберга — Теллера для переходов, индуцированных колебаниями [70], и метод молекулярных орбиталей для возбужденных электронных состояний. В приближении Борна — Оппенгеймера колебательная волновая функция молекулы записывается в виде

$$\Psi_{kj} = \Theta_k(x, q)\,\Phi_{kj}(q), \tag{43}$$

где x и q обозначают соответственно полный набор координат, необходимый для описания всех электронов и ядер; $\Theta_k(x, q)$ — электронная волновая функция k-го электронного состояния для фиксированного q; $\Phi_{kj}(q)$ — колебательная волновая функция j-го колебательного состояния k-го электронного состояния. Координаты q равны нулю при равновесном межъядерном расстоянии.

Подстановка Ψ_{kj} в виде (43) в общую формулу для недиагонального матричного элемента $M_{gi,\,kj}$ между колебательными состояниями с квантовыми числами gi, kj приводит к следующему выражению:

$$M_{gi,\,kj} = \int \Phi^*_{gi}(q)\, M_{gk}(q)\, \Phi_{kj}(q)\, dq, \tag{44}$$

где

$$M_{gk}(q) = \int \Theta^*_g(x, q)\, m_e(x)\, \Theta_k(x, q)\, dx \tag{45}$$

— недиагональный элемент электронного момента, g — индекс основного состояния, m_e — вклад электронной составляющей оператора электрического дипольного момента. Вклад ядерного члена

в соответствующий оператор момента перехода исчезает в силу соотношений ортогональности. Полную вероятность перехода из состояний g в состояние k можно определить, применив квантово-механическое правило сумм:

$$f_{g\to k} = \frac{8\pi^2 mc}{3h^2e^2} E_{g\to k} \sum_i B_i \int \Phi^*_{gi}(q)\, M^2_{gk}(q)\, \Phi_{gi}(q)\, dq, \qquad (46)$$

где B_i — больцмановский весовой множитель для колебательного основного состояния i, $E_{g\to k}$ — средняя энергия перехода. В теории Герцберга — Теллера принимают, что электронную волновую функцию можно представить в следующем виде:

$$\Theta_k(x, q) = \Theta^0_k(k, q) + \sum_s \lambda_{ks}(q)\, \Theta^0_s(x), \qquad (47)$$

где $\Theta^0_k(x)$ — электронная волновая функция основного состояния молекулы при равновесной конфигурации ядер; суммирование проводится по всем возбужденным состояниям s. Коэффициенты λ_{ks} вычисляются по теории возмущений:

$$\lambda_{ks}(q) = (E_{g\to k} - E_{g\to s})^{-1} \int \Theta^0_k(x)\, H'(q)\, \Theta^0_s(x)\, dx, \qquad (48)$$

где $H'(q)$ — гамильтониан возмущения. При изучении переходов, запрещенных по соображениям симметрии, мы примем, что смешивание основного состояния с другими под действием колебательного возмущения незначительно, так что формула (45) сводится к

$$M_{gk}(q) = \sum_s \lambda_{ks}(q)\, M^0_{gs}. \qquad (49)$$

Для того чтобы $M_{gk}(q)$ было отлично от нуля, должны быть отличны от нуля некоторые $\lambda_{ks}(q)$ и M^0_{gs}. Величины M^0_{gs} не равны нулю для чисто электронного перехода, разрешенного правилами отбора по спину и по соображениям симметрии. Для того, чтобы $\lambda_{ks}(q)$ было отлично от нуля, интеграл в выражении (48) должен образовывать базис представления, которое содержит по крайней мере одно полностью симметричное неприводимое представление группы симметрии, к которой принадлежит молекула. Это последнее требование можно использовать для того, чтобы определить, какие колебания могут приводить к смешиванию двух электронных состояний известной симметрии.

Для случая малых колебаний гамильтониан возмущения можно разложить в ряд по степеням (q) смещения ядер. Если отбросить нелинейные члены, то для каждого нормального колебания a имеем

$$[H'(q)]_a = q_a \frac{\partial H}{\partial q_a}. \qquad (50)$$

Заменяя эффективный гамильтониан H кулоновским потенциалом и переходя от нормальных координат к декартовым, получаем

$$[H'(q)]_a = q_a \sum_i \sum_\sigma Z_\sigma \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\sigma}{\partial q_a}\right)_0 \left(\frac{\mathbf{r}_{i\sigma}}{r^3_{i\sigma}}\right). \qquad (51)$$

В формуле (51) электроны нумеруются индексом i, а ядра — индексом σ, $\mathbf{r}_{i\sigma}$ — радиус-вектор от электрона i к ядру σ, производные $(\partial \mathbf{r}_\sigma/\partial q_a)$ — элементы матрицы преобразования от нормальных координат к декартовым, они вычисляются для основного состояния.

Используя формулы (48)—(51) и выполняя суммирование по всем колебательным уровням, для силы осциллятора «запрещенной» полосы можно записать общее выражение через характеристики соответствующих интенсивных полос

$$f_{gk} = \sum_s f_{g\to s} \frac{E_{g\to k}}{E_{g\to s}(E_{gk} - E_{gs})^2} \sum_a \operatorname{cth}\left(\frac{h\nu_a}{2kT}\right)(W_{ks})^2_a, \qquad (52)$$

где W_{ks} — взятый между электронными состояниями k и s матричный элемент энергии колебательно-электронного взаимодействия. Вклад каждого нормального колебания a в W_{ks} дается формулой

$$(W_{ks})_a = \int \Theta^0_k(x) \left[\sum_\sigma \sum_i Z_\sigma e^2 \left(\frac{\partial \mathbf{r}_\sigma}{\partial q_a}\right)_0 \frac{\mathbf{r}_{i\sigma}}{r^3_{i\sigma}} \langle Q^2_a\rangle^{1/2}\right] \Theta^0_s(x)\, dx, \qquad (53)$$

где $\langle Q^2_a\rangle^{1/2}$ — квадратный корень из среднего квадрата смещения нормальной координаты a-го нормального колебания в нулевом колебательном уровне основного электронного состояния. Множитель в формуле (52), зависящий от температуры, возникает из-за использования модели гармонических осцилляторов для основного и возбужденного состояний. Все члены в выражении (52), за исключением $(W_{ks})_a$, можно оценить эмпирически. Если для определения электронной волновой функции использовать метод молекулярных орбиталей, то формула (53) может быть упрощена, поскольку выражение в скобках является одноэлектронным оператором. Следовательно, матричные элементы равны нулю, если конфигурации волновых функций Θ^0_k и Θ^0_s отличаются более чем на одну молекулярную орбиталь.

Теперь ясна процедура, которую следует использовать. Рассмотрим вначале эффекты взаимодействия колебаний в XeF_2 [68]. Разрешенный синглет-синглетный переход $^1A_{1g} \to {}^1A_{2u}$ при 1580 Å соответствует переходу электрона с молекулярной орбитали a_{1g} (образованной в основном F2$p\sigma$-орбиталями) на несвязывающую молекулярную орбиталь a_{2u} (образованную в основном Xe 5$p\sigma$-орбиталью). Переход $^1A_{1g} \to {}^1E_{1g}$, запрещенный по соображениям

симметрии и соответствующий возбуждению электрона из молекулярной орбитали e_{1u} на молекулярную орбиталь a_{2u}, должен быть разрешен, если смешиваются состояния $^1A_{2u}$ и $^1E_{1g}$. Из-за требований симметрии, наложенных ранее на гамильтониан возмущения, оказывается, что смешивание состояний $^1A_{2u}$ и $^1E_{1g}$ возможно только в результате взаимодействия с дважды вырожденным (π_u) деформационным колебанием линейной молекулы. Детальные расчеты, основанные на использовании молекулярных орбиталей, обсуждавшихся выше (теперь учитывается некоторый вклад орбитали Xe 5s в молекулярную орбиталь a_{1g}), привели к значению f ($^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$), равному 0,001 при $T = 300°$ K [68].

В спектре XeF_4 полоса поглощения при 1840 Å ($f = 0{,}22$) была отнесена к двум синглет-синглетным переходам, разрешенным по соображениям симметрии [14]. Один переход описывает переход электрона с молекулярной σ-орбитали b_{1g} на разрыхляющую молекулярную орбиталь e_u; другой переход представляет собой переход электрона с молекулярной π-орбитали a_{2g} на ту же молекулярную орбиталь e_u. Оба эти перехода типа $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$. Вторая интенсивная полоса ($f = 0{,}80$) при 1325 Å аналогичным образом относится к двум синглет-синглетным переходам, разрешенным из соображений симметрии, причем один переход представляет возбуждение с молекулярной σ-орбитали a_{1g}, а другой — с молекулярной π-орбитали b_{2g}. Эти переходы также относятся к типу $^1A_{1g} \rightarrow E_u$. Интенсивность запрещенного по соображениям симметрии перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ из высшей заполненной молекулярной орбитали a_{2u} на разрыхляющую молекулярную орбиталь e_u может увеличиться как из-за смешивания состояний ^1E_g и ^1E_u в результате внеплоскостных колебаний a_{2u} либо b_{1u}, так и из-за смешивания ^1E_g с состоянием $^1A_{1u} + {}^1A_{2u} + {}^1B_{1u} + {}^1B_{2u}$, обладающим двумя нормальными e_u-колебаниями в квадратных плоских молекулах. Такой подход приводит к следующему результату:

$$f\,(^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g) \simeq 0{,}001 \text{ при } 300° \text{ K}.$$

Далее следует коротко рассмотреть результаты изучения запрещенных по спину переходов в фторидах ксенона [68].

В молекулах с основным синглетным состоянием спин-орбитальное взаимодействие приводит к смешиванию триплетного возбужденного состояния с некоторыми синглетными состояниями. В результате возникает конечная вероятность перехода из основного состояния в возбужденное триплетное состояние. Оператор спин-орбитального взаимодействия в молекуле имеет вид:

$$\mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \sum_i{}' \boldsymbol{\sigma}(i)\,\mathbf{p}(i) \times \nabla_i V, \qquad (54)$$

где $\boldsymbol{\sigma}(i)$ — оператор спина Паули, $\mathbf{p}$ — импульс, ∇_i — оператор градиента, V — потенциал, обусловленный действием всех ядер и всех остальных электронов. Сумма берется по всем электронам. Взаимодействием между спином одного электрона и орбитальным движением других электронов пренебрегают, так что гамильтониан спин-орбитального взаимодействия $H_{\text{сп.-орб}}$ можно представить в виде суммы одноэлектронных операторов a_x, a_y, a_z, определяемых соотношением

$$\mathbf{a}(i) = \nabla_i V \times \nabla_i. \tag{55}$$

При использовании собственных функций зависящего от спина гамильтониана в качестве нулевых волновых функций матричные элементы $H_{\text{сп.-орб}}$ между триплетной волновой функцией Ψ_T и синглетной волновой функцией Ψ_S всегда равны нулю, за исключением того случая, когда две конфигурации отличаются лишь спином одного электрона и числом заполнения одной молекулярной орбитали. Симметрия накладывает дополнительное ограничение: прямое произведение $\Psi_T \times \Psi_S$ должно принадлежать тому же самому неприводимому представлению точечной группы молекулы, что и одна из пространственных компонент a_x, a_y или a_z оператора $H_{\text{сп.-орб}}$. Поскольку a_x, a_y, a_z преобразуются так же, как операторы вращения R_x, R_y, R_z соответственно, по крайней мере одно из трех прямых произведений $R_x \times \Psi_T \times \Psi_S$, $R_y \times \Psi_T \times \Psi_S$, $R_z \times \Psi_T \times \Psi_S$ должно содержать A_{1g}-представление.

Член с $\sigma_z(i)$ приводит к смешиванию синглетной функции с компонентой триплетной функции, для которой $M_z = 0$, а члены с $\sigma_x(i)$ и $\sigma_y(i)$ — с компонентами этой функции, для которых $M_z = \pm 1$. Матричные элементы оператора спин-орбитального взаимодействия в молекуле сводятся к одноэлектронным интегралам, если провести суммирование по спиновым координатам электронов и использовать приближение молекулярных орбиталей. В линейной молекуле XeF_2 a_y и a_z преобразуются как E_{1g}, в то время как a_x преобразуется как A_{2g}. Можно ожидать, что наиболее низким триплетным состоянием молекулы будет состояние вида ${}^3A_{2u}$, соответствующего переходу $a_{1g} \rightarrow a_{2u}$. Состояние ${}^3A_{2u}$ может смешиваться с состояниями ${}^1E_{1u}$ из-за членов с a_z и a_y и с состояниями типа ${}^1A_{1u}$ из-за a_x. Интересно отметить, что смешивание состояния ${}^3A_{2u}$ с соответствующим состоянием ${}^1A_{2u}$ запрещено по соображениям симметрии, так что взаимодействие с сильной полосой в XeF_2 при 1580 Å невозможно.

Другим заслуживающим внимания синглет-триплетным поглощением в XeF_2 является переход ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_{1u}$, возникающий при возбуждении $e_{1g} \rightarrow a_{2u}$. При этом возможно смешивание с состоянием ${}^1A_{2u}$. Если для силы осциллятора перехода ${}^1A_{2u}$ использовать экспериментальное значение $f = 0{,}45$ и допустить, что разность

энергий между синглетными и триплетными состояниями равна 2 *эв*, то ожидаемая «передача интенсивности» будет порядка 10^{-4}. Следует отметить, что состояние $^3E_{1u}$ может взаимодействовать с соответствующим состоянием $^1E_{1u}$. Было найдено, что параметр спин-орбитального взаимодействия также определяется главным образом спин-орбитальным взаимодействием в атоме фтора и сила перехода, соответствующая «передаче интенсивности», мала.

Соответственно сказанному был сделан вывод о том, что синглет-триплетные переходы в XeF_2, т. е. $^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2u}$ и $^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_{1u}$, должны характеризоваться относительно малыми силами осцилляторов $f = 10^{-4}$. Это заключение является неожиданным, поскольку из него следует, что, несмотря на присутствие тяжелого атома, ограничения, налагаемые требованиями симметрии, и отсутствие близко расположенных возбужденных состояний приводят к малой вероятности синглет-триплетных переходов.

Для изучения запрещенных переходов в XeF_4 необходимо учитывать промежуточные типы связи. Можно ожидать, что первое триплетное состояние в XeF_4 обусловлено переходом $b_{1g} \rightarrow e_u$. Рассмотрим свойства симметрии операторов a_x, a_y, a_z для этой молекулы. В группе симметрии D_{4h} операторы a_x, a_y преобразуются как e_g, а a_z преобразуется как b_{2g}. Следовательно, члены с a_x и a_y в операторе спин-орбитального взаимодействия могут приводить к смешиванию состояния ^3E_u с состояниями: $^1A_{1u}$, $^1A_{2u}$, $^1B_{1u}$, $^1B_{2u}$, а член a_z — к смешиванию состояний ^3E_u и ^1E_u.

В XeF_4 обнаружены переходы, разрешенные по спину и по соображениям симметрии: 1) $b_{1g} \rightarrow e_u$; 2) $a_{2g} \rightarrow e_u$; 3) $e_g \rightarrow e_u$; 4) $b_{2g} \rightarrow e_u$; 5) $a_{1g} \rightarrow e_u$. Переходы (1), (2), (4), (5) являются переходами типа $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$, тогда как переход (3) — это переход типа $^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{1u} + {}^1A_{2u} + {}^1B_{1u} + {}^1B_{1u} + {}^1B_{2u}$. Следовательно, все эти синглетные возбужденные состояния могут смешиваться с состоянием ^3E_u. Важно отметить, что в XeF_4 дважды вырожденное триплетное состояние смешивается с соответствующим синглетным состоянием вследствие спин-орбитального взаимодействия. В первом приближении взаимодействием конфигураций можно пренебречь и рассматривать только смешивание возбужденных состояний ^3E_u и ^1E_u, возникающих из одной и той же конфигурации. Разность энергии между этими двумя состояниями, спиновое состояние которых точно определено, вероятно, мала (порядка 1—2 *эв*), так что теория возмущений, использованная для XeF_2, по-видимому, здесь неприменима и более предпочтительным является вариационный метод. Задача решалась для связи промежуточного типа, причем для XeF_4 найдено:

$$f_{\text{оценочн}} = 0{,}007 \quad \text{для} \quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u.$$

В спектре XeF_2 наблюдается только одна слабая полоса с $f = 0{,}002$. Поскольку оценочные величины вероятностей предполагаемых синглет-триплетных переходов крайне малы, то наблюдаемую полосу относят к колебательному переходу $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1g}$. Расчетное значение силы осциллятора колебательного перехода ($f = 0{,}001$) согласуется с этим отнесением. Следует ожидать, что для разрешенных по спину, но запрещенных по соображениям симметрии переходов, индуцированных колебаниями, сила осциллятора будет зависеть от температуры. Такая зависимость в XeF_2 наблюдалась для полосы 2330 Å, для которой увеличение df/dT на 1 градус составляет 0,12% [68]. Это еще раз подтверждает, что последняя полоса соответствует колебательному переходу. В XeF_4 наблюдали две слабые полосы с силой осцилляторов $f = 0{,}009$ и $f = 0{,}003$. Синглет-триплетный переход смешивается с соответствующим синглет-синглетным переходом, и его интенсивность должна увеличиваться из-за влияния тяжелого атома. Результаты расчетов показывают, что синглет-триплетный переход в XeF_4 должен быть приблизительно на порядок более интенсивным, чем колебательные переходы. Это указывает на то, что более интенсивную полосу при 2280 Å дает синглет-триплетный переход $^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$, а менее интенсивную полосу при 2580 Å дает колебательный переход $^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$. Такое отнесение согласуется также с тем, что интенсивности колебательных переходов в XeF_2 и XeF_4 должны быть приблизительно одинаковыми.

Высшей заполненной орбиталью в XeF_6 (если принять, что молекула XeF_6 имеет октаэдрическую структуру) является σ-орбиталь a_{1g}; переход между ней и первой разрыхляющей орбиталью t_{1u} разрешен по соображениям симметрии. Таким образом, в XeF_6 переходы между низколежащими уровнями, запрещенные по соображениям симметрии, отсутствуют. Вероятность запрещенного по спину перехода $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_u$ должна быть относительно велика, поскольку возбужденное состояние трижды вырождено; так же как и в случае запрещенных по спину переходов в XeF_4, здесь следует учитывать связь промежуточного типа. Энергия первого триплетного состояния XeF_6 неизвестна. Были предприняты попытки объяснить существованием низко лежащего триплетного состояния XeF_6 [71] некоторые аномалии, наблюдавшиеся при определении времен релаксации в экспериментах по ЯМР для растворов XeF_6 — HF [56], и данные по ЭПР в этой системе [56]. Однако экспериментальные данные никоим образом не позволяют сделать окончательное заключение. В частности, опыты по ЭПР только указывают на присутствие парамагнитных включений (а не на триплетное состояние), которые могут быть обусловлены парамагнитными примесями. Предположение о том, что в XeF_6

существует низколежащее триплетное состояние ^3T_u, которое может заселяться термическим путем при комнатной температуре [71], представляет значительный интерес. Однако первое синглетное состояние $^1T_{1u}$ в XeF_6 расположено приблизительно на 2,5 *эв* выше основного состояния. Гипотеза о существовании низкорасположенных триплетов предполагает, что расщепление между состояниями $^1T_{1u}$ и $^3T_{1u}$ равно 2,5 *эв* (т. е. обменный интеграл должен быть приблизительно равен 1,2 *эв*). Эта величина, по-видимому, несколько завышена, особенно если принять во внимание, что известное расщепление между состояниями $^1E_{1u}$ и $^3E_{1u}$ в XeF_4 составляет только 1,48 *эв* (т. е. обменный интеграл равен 0,74 *эв*) [68]. Экспериментальное исследование магнитной восприимчивости XeF_6 должно разъяснить этот интересный вопрос.

Ридберговские состояния

В заключение мы рассмотрим до сих пор не обсуждавшиеся высшие возбужденные состояния фторидов ксенона [14]. В спектре XeF_2 наблюдается совокупность резких полос в области более высоких энергий относительно полосы с $\lambda = 1580$ Å, эти полосы были отнесены к ридберговским состояниям. Высшей заполненной орбиталью в XeF_2 является π-орбиталь e_{1u}, содержащая в основном Xe5*p*-атомные орбитали. Резкие полосы в спектре XeF_2 при 1425, 1335, 1215 и 1145 Å обусловлены одноэлектронными возбуждениями с e_{1u}-орбитали. Первые две полосы обусловлены возбуждением ридберговских состояний *s*-типа. Следует отметить, что обнаружены возбужденные состояния атома ксенона $^3P_1$ и $^1P_1$ с длинами волн переходов 1469 и 1295 Å соответственно. Расщепление полос 1425 и 1335 Å в спектре XeF_2 обусловлено спин-орбитальным взаимодействием *p*-электронов атома ксенона. Полосы 1215 Å и 1145 Å могут соответствовать ридберговским состояниям *d*-типа. В спектре атома ксенона присутствуют линии, соответствующие трем разрешенным переходам $5p^6 \rightarrow 5p^5\,5d$: переход на уровень $5d_{1/2}$, $\lambda = 1250{,}2$ Å, на уровень $5d_{3/2}$, $\lambda = 1192{,}0$ Å и $\lambda = 1068{,}2$ Å [14]. С другой стороны, все четыре ридберговские полосы, наблюдавшиеся для XeF_2, возможно, принадлежат тем же сериям. В этом случае можно ожидать существования двух серий ридберговских состояний, расщепленных в результате спин-орбитального взаимодействия *p*-электронов атома ксенона. Наблюдаемые полосы могут быть тогда разделены на две эти серии, разность энергий между которыми равна 0,75 *эв*, тогда как спин-орбитальное взаимодействие в атоме ксенона равно $\frac{3}{2}\zeta = 1{,}12$ *эв*.

Указанное различие можно понять в рамках представлений о промежуточном типе связи.

По оценкам первый потенциал ионизации XeF_2 равен $11{,}5 \pm 0{,}1$ *эв* по сравнению с потенциалом ионизации ксенона, равным 12,12 *эв*. Отчасти различие между этими величинами может быть приписано влиянию π-связи. Указанное различие следует также сопоставить с энергией высшей заполненной орбитали, а именно разрыхляющей π-орбитали (e_{1u}). Полуэмпирическое рассмотрение по методу МО дает значение энергии e_{1u}-орбитали, равное 11,87 *эв*, что находится в удовлетворительном согласии с экспериментом [14]. Однако рассчитанная энергия орбитали весьма чувствительна к выбору параметров, и поэтому степени согласия с экспериментами не следует придавать слишком большого значения.

7. Обсуждение теоретических моделей

Удовлетворительное качественное описание свойств соединений ксенона дает как полуэмпирический метод молекулярных орбиталей, так и метод валентных связей. В первом методе схема связи включает в основном $p\sigma$-атомные орбитали. Однако для интерпретации многих физических свойств (сверхтонкое взаимодействие, константы взаимодействия с ядерным спином, магнитная восприимчивость и эффекты взаимодействия колебаний) существенна небольшая примесь *s*- и *d*-орбиталей. Против применения полуэмпирического метода МО можно выдвинуть следующие возражения:

1. Нельзя сделать надежных предсказаний об энергии связи и устойчивости ввиду использованных приближений, касающихся взаимного уничтожения эффектов притяжения к ядру и межэлектронного отталкивания различных атомов. Этот недостаток является, конечно, главным дефектом любых полуэмпирических моделей.

2. Распределение заряда, предсказанное на основе простейшей модели (при учете $p\sigma$-орбиталей), переоценивает смещение заряда. Это распределение можно уточнить, если использовать большее количество базисных волновых функций, метод конфигурационного взаимодействия или полуэмпирическую итерационную ω-технику.

3. Количественные численные предсказания полуэмпирического метода о порядке энергетических уровней некоторых возбужденных состояний можно принимать лишь с оговорками. Сходный полуэмпирический метод МО [23], использованный для изучения переходов в тетраэдрических комплексах переходных металлов, приводит к неправильной картине расположения некоторых энергетических уровней, указывая тем самым на трудности применения

дедуктивного подхода к исследованиям структуры неорганических соединений.

Однако в настоящее время полуэмпирический метод МО обеспечивает наиболее разносторонний и полезный подход к проблеме корреляций и классификации свойств соединений ксенона в основном и в возбужденных состояниях.

Применимость метода валентных связей к интерпретации экспериментальных данных пока все еще весьма ограничена. Этот подход позволяет, однако, значительно лучше понять физическую природу связи в соединениях инертных газов. Распределения заряда в основном состоянии фторидов ксенона, найденные как методом МО, так и методом ВС, весьма близки. Оба метода предсказывают значительное смещение заряда от ксенона к фтору. В методе МО этот результат обусловлен низким потенциалом ионизации (т. е. кулоновским интегралом) центрального атома инертного газа [14, 19]. В методе ВС определяющими являются ионные структуры; действительно, ионные структуры $F^-Xe^+ - F$ и $F - Xe^+F^-$ вполне устойчивы [30]. Электростатическая энергия образования Xe^+F^- (приближенно равная $I_{Xe} - A_F - e^2/R = 1{,}7$ *эв*), по-видимому, возмещается энергией образования связи $Xe^+ - F$ [30]. Это общее соображение показывает важность низкого потенциала ионизации центрального атома, электроотрицательности лигандов и небольших размеров лигандов при образовании соединений инертных газов. Преимущество фтора по сравнению с другими галогенами обусловлено не только величиной его сродства к электрону, но и меньшими его размерами [30]. К сожалению, в настоящее время нельзя сделать более обоснованных заключений.

Такое описание основного состояния фторидов ксенона в терминах представления о вкладе ионных структур соответствует тому, что правило октета в некотором смысле сохраняет силу, что согласуется с обычными химическими представлениями. Аналогичная ситуация возникает и в случае ионов полигалогенидов. Эти ионы служили прототипами при качественной интерпретации связи в фторидах ксенона [14, 17—19]. Отметим, что схема связи, включающая делокализованные σ-орбитали и впервые примененная к молекулам с небольшим числом электронов, таким, как гидрид бора, очевидно, чрезвычайно полезна также для описания молекул с большим числом электронов, таких, как ионы полигалогенидов и соединения инертных газов [30].

Несомненно, что связь в соединениях инертных газов можно понять в рамках обычных полуэмпирических методов квантовой химии. Для понимания природы химической связи в таких молекулах не требуется привлечения новых принципов. В настоящее время невозможно полное априорное теоретическое рассмотрение

этих соединений, но эта трудность является общей проблемой, внутренне присущей квантовомеханическому рассмотрению всех сложных молекулярных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hyman H. H., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963.
2. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951).
3. Roothaan C. C. J., Bagus P. S., Methods in Computational Physics, Vol. 2, Academic Press, New York, 1963, p. 47.
4а. Löwdin P. O., Advances in Chemical Physics, Vol. 2, Academic Press, New York, 1959, p. 207.
4б. Brillouin L., Le Champs «Self-Consistent» de Hartree et de Fock, Hermann et Cie, Paris, 1934, p. 19.
5. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», 1966.
6а. Allen L. C., Science. **138**, 892 (1962).
6б. Allen L. C., Nature, **197**, 897 (1963).
6в. Allen L. C., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 317.
7а. Allen L. C., Horrocks W. D., Jr., J. Am. Chem. Soc., 84, 4344 (1962).
7б. Allen L. C., Clementi E., Gladney H. M., Rev. Mod. Phys., **35**, 465 (1963).
8. Wahl A. C., Analytic self-consistent field wave functions and computed properties for homonuclear diatomic molecules, Ph. D. Thesis, University of Chicago, 1963.
9. Boudreaux E. A., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 354.
10. Boudreaux E. A., J. Chem. Phys., 40, 246 (1964).
11. Hinze J., Pitzer K. S., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 340.
12. Israeli Y. J., Bull. soc. chim. France, **6**, 1336 (1963).
12б. Israeli Y. J., Bull. Soc. chim. France, **3**, 649 (1964).
13. Jortner J., Rice S. A., Wilson E. G., J. Chem. Phys., 38, 2302 (1963).
14. Jortner J., Wilson E. G., Rice S. A., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 358.
15. Lazdins D., Kern C. W., Karplus M., J. Chem. Phys., 39, 1611 (1963).
16. Lohr L. L., Jr., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., 85, 240 (1963).
17. Lohr L. L., Jr., Lipscomb W. N., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 347.
18а. Pimentel G. C., Spratley R. D., J. Am. Chem. Soc., 85, 826 (1963).
18б. Pimentel G. C., Spratley R. D., Miller A. R., Science, **143**, 674 (1964).
19. Pitzer K. S., Science, **139**, 414 (1963).
20. Rundle R. E., J. Am. Chem. Soc., 85, 112 (1963).
21. Hoffman R., J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
22. Слэтер Д., Электронная структура молекул, изд. «Мир», 1965.
23. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд. «Мир», 1965.
24. Boudreaux E. A., J. Chem. Phys., 40, 229 (1964).

25. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, изд. «Мир», 1965.
26. Hindman J. C., Svirmickas A., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 251.
27. Bersohn R., J. Chem. Phys., **38**, 2913 (1963).
28. Jameson C. J., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **40**, 2285 (1964).
29. Bilham J., Linnett J. W., Nature, **201**, 1323 (1964).
30. Coulson C. A., J. Chem. Soc., **1964**, 1442.
31. Gillespie R. J., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 333.
32. Anderson P. W., Solid State Physics, Vol. **14**, Academic Press, New York, 1963, p. 99.
33. Nesbet R. K., Phys. Rev. **122**, 1497 (1961).
34. Nesbet R. K., J. Chem. Phys., **38**, 1783 (1963).
35. Burns J. H., Ellison R. D., Levy H. A., J. Phys. Chem., **67**. 19, 1569 (1963).
36а. Jortner J., Wilson E. G., Rice S. A., J. Am. Chem. Soc., 85, 814 (1963).
36б. Jortner J., Wilson E. G., Rice S. A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 815 (1963).
37. Siegel S., Gebert E., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 193.
38. Siegel S., Gebert E., J. Am. Chem. Soc., 85, 240 (1963).
39. Smith D. F., Science, **140**, 899 (1963).
40. Templeton D. H., Zalkin A., Forrester J. D., Williamson S. M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 817 (1963).
41. Claassen H. H., Chernick C. L., Malm J. G., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 287.
42. Claassen H. H., Chernick C. L., Malm J. G., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1927 (1963).
43. Claassen H. H., Knapp G., J. Am. Chem. Soc., **86**, 2341 (1964).
44. Smith D. F., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 295.
45. Smith D. F., J. Am. Chem. Soc., **85**, 816 (1963).
46. Smith D. F., J. Chem. Phys., **38**, 270 (1963).
47. Gunn S. R., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 149.
48. Stein L., Plurien P. L., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 144.
49. Falconer W. E., Morton J. R., Proc. Chem. Soc., **1963**, 95.
50. Morton J. R., Falconer W. E., J. Chem. Phys., **39**, 427 (1963).
51. Blinc R., Podnar P., Slivnik J., Volavsek B., Phys. Letters, **4**, 124 (1963).
52. Blinc R., Zupancic I., Maricic S., Veksli Z., J. Chem. Phys., **39**, 2109 (1963).
53. Brown T. H., Whipple E. B., Verdier P. H., J. Chem. Phys., **38**, 3029 (1963).
54. Brown T. H., Whipple E. B., Verdier P. H., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 263.
55. Brown T. H., Kasai P. H., Verdier P. H., J. Chem. Phys., **40**, 3448 (1964).
56. Hyman H. H., Quarterman L. A., Noble-Gas Compounds, Chicago Univ. Press, Chicago, 1963, p. 275.
57. Maricic S., Veksli Z., Slivnik J., Volavsek B., Croatica Chemica Acta, **35**, 77 (1963).
58. Rutenberg A. C., Science, **140**, 3570 (1963).
59. Noyes R. M., J. Am. Chem. Soc., **85**, 2202 (1963).

60. Blinc R., Zupancic I., Maricic S., Veksli Z., J. Chem. Phys., 40, 3739 (1964).
61. Karplus M., Kern C. W., Lazdins D., J. Chem. Phys., **40**, 3738 (1964).
62. Jameson C. J., Gutowsky H. S., J. Chem. Phys., **40**, 1714 (1964).
63. Chernick C. L., Johnson C. E., Malm J. G., Perlow G. J., Perlow M. R., Phys. Letters, **5**, 103 (1963).
64a. Perlow G. J., Perlow M. R., Rev. Mod. Phys., **36**, (1), Part 2, 353—357 (1964).
64б. Levy H. A., Agron P. A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 241 (1963).
65. Yamada S., Rev. Phys. Chem. Japan, **33**, 39 (1963).
66. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **7**, 20 (1939).
67. Wilson E. G., Jortner J., Rice S. A., J. Am. Chem. Soc., **85**, 813 (1963).
68. Pysh E. S., Jortner J., Rice S. A., J. Chem. Phys., **40**, 2018 (1964).
69. Wilson E. B., Decius J. C., Cross P. C., Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955.
70. Herzberg G., Teller E., Z. Physik. Chem. (Leipzig), **B21**, 410 (1933).
71. Goodman G. L., частное сообщение.

I-3. Теория молекулярных σ-орбиталей и реакционная способность

К. Фукуи

1. Введение

Применение квантовой механики к химическим проблемам преследует две основные цели. Первая — описать на основе точных вычислений известные химические свойства. Вторая — заменить эмпирический подход в химии на более строгий, неэмпирический. Достижению первой цели было посвящено много работ теоретиков, в результате которых мы можем сегодня с уверенностью сказать, что строение атомов и молекул подчиняется лишь законам квантовой механики. Все более и более точные вычисления неограниченно сокращают расстояние между теорией и экспериментом. Вторая цель — стимулировать дальнейшее ускорение прогресса в химии. Для достижения этой цели нет необходимости знать очень точно волновые функции. Более грубое, но эффективное приближение может даже лучше способствовать получению отчетливых теоретических представлений, позволяющих ускорить развитие химии. По этой причине экстраполяционный подход может быть полностью оправдан.

Целью настоящего сообщения является использование одного из таких экстраполяционных методов в задаче о химическом поведении насыщенных молекул.

2. Молекулярные σ-орбитали

Для интерпретации свойств больших органических молекул в терминах квантовой механики мы вынуждены в общем случае использовать довольно смелые приближения. В связи с этим часто используют подход, в котором ищут и выделяют «инвариантные» составляющие системы. Известное рассмотрение сопряженных молекул в π-электронном приближении представляет собой один из таких примеров. В общем случае для насыщенных органических молекул «методы инвариантного разделения» не дают заметного упрощения, если не считать обычного исключения электронов внутренних оболочек из рассмотрения, что принято также и в этом разделе.

Как хорошо известно, σ-π-схема была предложена в связи с обсуждением двухатомных или линейных молекул, у которых

проекция углового момента на ось молекулы имеет определенное значение, т. е. является хорошим квантовым числом. В нелинейных многоатомных молекулах можно использовать понятие «σ-π-электроны» в приближенном смысле. В сопряженных органических молекулах понятие «σ-π-электроны» имеет особое значение. В плоской молекуле, если мы используем подходящее приближение, σ- и π-части волновой функции отделены друг от друга. Физические причины применимости π-электронного приближения в плоских сопряженных молекулах детально обсуждаются Ликосом и Парром [1а, б]. Кроме того, по аналогии со случаем двухатомных молекул в насыщенных органических молекулах одинарная связь, в которой распределение связывающих электронов обладает аксиальной симметрией относительно направления связи, обозначается обычно как σ-связь.

Для обсуждения электронной структуры молекул в рамках приближения Борна — Оппенгеймера мы выберем многоэлектронный гамильтониан (в атомных единицах) для органической молекулы в виде

$$H = \sum_{\nu}{}' H(\nu) + \sum_{\mu<\nu}{}' \frac{1}{r_{\mu\nu}}, \tag{1}$$

где

$$H(\nu) = -\frac{1}{2}\Delta(\nu) + \sum_{a}{}' \frac{Z_a}{r_{a\nu}}; \tag{2}$$

Z_a — заряд остова, связанный с атомом a, у которого удалены все валентные электроны; $r_{a\nu}$ — расстояние между ядром a и электроном ν; $r_{\mu\nu}$ — расстояние между электронами μ и ν. Суммирование в формуле (1) проводится по всем валентным электронам. Волновая функция основного состояния Ψ определяется как функция, которая минимизирует следующее выражение:

$$\varepsilon = \frac{\int \Psi^* H \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}.$$

Мы не знаем, каков аналитический вид функции Ψ, за исключением того, что она во всяком случае является функцией $4N$ координат, где N — число валентных электронов. В качестве приближенного многоэлектронного рассмотрения мы используем метод Хартри — Фока, в котором для образования полной волновой функции Ψ вводится понятие об одноэлектронной волновой функции (орбитали). В этом приближении принято, что электроны движутся независимо, если не считать эффекта взаимного влияния, обусловленного усредненным полем. Даже «наилучшая» хартри-фоковская волновая функция для молекулы приводит к так назы-

ваемым «корреляционным» ошибкам, которые в основном обусловлены пренебрежением столкновениями электронов. Такие ошибки мы не будем пока учитывать; о корреляционных эффектах см. в т. 2 настоящей книги.

В одноэлектронном приближении функция Ψ аппроксимируется линейной комбинацией слэтеровских детерминантов

$$\Psi \simeq \frac{1}{\sqrt{N!}} |\, \chi_1(1)\, \chi_2(2) \ldots \chi_N(N) \,|,$$

причем правая часть представляет собой детерминант $(N \times N)$, характеризующийся своими диагональными элементами; χ_i образуют некоторый подходящий набор ортонормированных одноэлектронных орбиталей, состоящих из координатной части ψ_i и спиновой части ξ_i. В качестве первого приближения мы рассмотрим случай, когда Ψ аппроксимируется одним детерминантом. Устойчивые органические молекулы, вообще говоря, обладают электронной структурой, в которой каждая пара электронов занимает две орбитали χ_i с одинаковыми координатными и противоположными спиновыми функциями. Такая «замкнутая оболочка» описывается волновой функцией вида

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\, \eta_1(1)\, \bar{\eta}_1(2)\, \eta_2(3)\, \bar{\eta}_2(4) \ldots \eta_m(2m-1)\, \bar{\eta}_m(2m) \,|, \qquad (3)$$

где $\eta_i(1) = \psi_i(1)\,\alpha(1)$, $\bar{\eta}_i(1) = \psi_i(1)\,\beta(1)$ и $2m = N$. Для энергии W имеем выражение

$$W = \int \Psi^* H \Psi \, d\tau = 2 \sum_{i=1}^{m} I_i + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} (2J_{ij} - K_{ij}), \qquad (4)$$

где

$$I_i = \int \psi_i^*(1)\, H(1)\, \psi_i(1)\, dv(1),$$

$$J_{ij} = J_{ji} = \int\int \psi_i^*(1)\, \psi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_i(1)\, \psi_j(2)\, dv(1)\, dv(2),$$

$$K_{ij} = K_{ji} = \int\int \psi_i^*(1)\, \psi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_j(1)\, \psi_i(2)\, dv(1)\, dv(2).$$

Во всем предыдущем рассмотрении мы не задавались определенной формой каждой молекулярной орбитали ψ_i. Так же, как и при расчетах атомов, можно найти наилучшие ψ_i, решив уравнения Фока. Соответствующая процедура решения системы нелинейных дифференциальных уравнений всегда является трудной задачей, поэтому воспользуемся приближенными выражениями для ψ_i. В качестве приближения мы используем «линейный вариационный метод», в котором ψ_i представляют в виде линейной комбинации

определенного числа известных функций φ_r:

$$\psi_i = \sum_r C_r^i \varphi_r. \tag{5}$$

Для минимизации энергии коэффициенты линейных комбинаций должны удовлетворять уравнениям Фока, которые в этом случае сводятся к виду

$$\sum_{s=1}^{n} (F_{rs} - S_{rs}\varepsilon_i) C_s^i = 0 \begin{pmatrix} r = 1,\ 2,\ \ldots,\ n \\ i = 1,\ 2,\ \ldots,\ m \end{pmatrix}, \tag{6}$$

где n — число взятых орбиталей φ_r, m — число занятых орбиталей ψ_i, как было отмечено выше, и, кроме того,

$$F_{rs} = H_{rs} + \sum_i \sum_t \sum_u C_l^i C_u^i \{2(rs \mid tu) - (rt \mid su)\},$$

$$H_{rs} = \int \varphi_r^* (1)\, H(1)\, \varphi_s (1)\, dv(1),$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r^* (1)\, \varphi_s (1)\, dv(1),$$

$$(rs \mid tu) = \iint \varphi_r^* (1)\, \varphi_l^* (2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \varphi_s (1)\, \varphi_u (2)\, dv(1)\, dv(2).$$

Выражение для энергии принимает вид

$$W = 2 \sum_i \sum_r \sum_s C_r^i C_s^i H_{rs} + \sum_i \sum_j \sum_r \sum_s \sum_l \sum_u C_r^i C_s^i C_l^j C_u^j \times \\ \times \{2(rs \mid tu) - (rt \mid su)\}. \tag{7}$$

Далее можно принять три вида линейных комбинаций.

1. Метод ЛКАО: φ_r — все атомные орбитали, скажем орбитали всех атомов, слэтеровского типа $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, которые связаны с химической валентностью.

2. Метод ЛКВО: φ_r — содержит валентные орбитали, ассоциируемые со связывающими электронами, включая обособленные электронные пары; например, орбиталь $2p$ и гибридные орбитали атома углерода и орбиталь $1s$ атома водорода в углеводородах; гибридными орбиталями углерода могут быть sp-, sp^2-, sp^3- и т. д. орбитали.

3. Метод ЛКСО: φ_r — орбитали связи, выбранные соответствующим образом и локализованные на каждой связи.

При необходимости можно использовать при дальнейшем решении также метод конфигурационного взаимодействия, как это обычно делается в π-электронном приближении. Для краткости мы предлагаем называть три метода, упомянутые выше, как

ЛКАО-ССП, ЛКВО-ССП и ЛКСО-ССП соответственно. Применению метода ЛКАО-ССП для простых молекул посвящено большое число работ, которые отражены в обзоре Аллена и Каро [2]. Метод ЛКВО-ССП применялся только для специфических простых случаев [3, 4]. Кроме того, Имамура и др. [5] выполнили расчет по методу ЛКВО-АСМО для метана.

Леннард-Джонс и др. [6а—г] показали, что для симметричной молекулы набор ψ_i, полученных по методу ЛКАО, можно при помощи унитарного преобразования перевести в другой набор эквивалентных орбиталей ψ_i, в основном локализованных на каждой связи или на каждой орбитали обособленной пары. Орбитали, полученные таким образом, называются «эквивалентными орбиталями», и разумно ожидать, что они будут сходны с базисными функциями, входящими в линейные комбинации в методе ЛКСО. Другими словами, неопределенность понятия связи в методе ЛКАО исключается, согласно концепции Леннард-Джонса, при введении понятия об эквивалентных орбиталях. Метод Леннард-Джонса позволил дать физическое обоснование для понятия «орбитали связи» при обсуждении свойств насыщенных молекул и вызвал появление ряда более упрощенных методов [7а—з].

В некоторых из этих методов ψ_i представляют в виде линейной комбинации орбиталей связи, так же как в методе ЛКСО. При этом, однако, используется гамильтониан не вида (1), а следующий:

$$H = \sum_{\nu} H'(\nu), \tag{8}$$

где $H'(\nu)$ — определенный оператор, включающий члены отталкивания, содержащиеся в выражении (1) в усредненной форме. В этой схеме для энергии замкнутой оболочки выражение (4) сводится к виду

$$W = 2 \sum_{i=1}^{m} I_i'. \tag{9}$$

Наилучшие функции, даваемые линейной комбинацией вида (5), можно определить путем решения системы линейных уравнений относительно коэффициентов C_r^i:

$$\sum_{s} (H_{rs} - S_{rs}\varepsilon_i) C_s^i = 0 \qquad (r = 1,\ 2,\ \ldots,\ n), \tag{10}$$

где ε_i — одноэлектронная энергия i-й орбитали, определяемая из хорошо известного секулярного уравнения

$$| H_{rs} - S_{rs}\,\varepsilon | = 0; \tag{11}$$

H_{rr}, $H_{rs}(r \neq s)$, S_{rs} — соответственно кулоновский, резонансный интеграл и интеграл перекрывания

$$H_{rs} = \int \varphi_r^*(1)\, H'(1)\, \varphi_s(1)\, dv(1),$$

$$S_{rs} = \int \varphi_r^*(1)\, \varphi_s(1)\, dv(1).$$

Интегралы H_{rs} оцениваются полуэмпирически. Уравнение для энергии принимает вид

$$W = 2 \sum_i \sum_r \sum_s C_r^i C_s^i H_{rs} = 2 \sum_i \varepsilon_i. \qquad (12)$$

Это упрощение можно применять не только в методе ЛКСО-ССП, но также и в методах ЛКАО-ССП и ЛКВО-ССП.

Упрощенные методы, упомянутые выше, мы предлагаем называть ЛКАО-ХМО (молекулярная орбиталь Хюккеля), ЛКВО-ХМО и ЛКСО-ХМО соответственно, поскольку сходный метод, в котором в качестве φ_r берут $2p\pi$-атомные орбитали углерода, был введен ранее в π-электронном приближении Хюккелем. Первые два из указанных методов при условии соответствующей параметризации в основном эквивалентны.

Во всех методах ЛКСО-ХМО [7а—з] в качестве базисных функций в линейной комбинации применяются только связывающие орбитали для каждой связи и не принимаются во внимание разрыхляющие орбитали. В рамках этой схемы мы не можем рассматривать высшие одноэлектронные уровни, поскольку линейная комбинация орбиталей связи дает только общее число орбиталей, заполненных электронами. Это обстоятельство оказывается серьезным недостатком такого метода при обсуждении, например, проблем химической реакционной способности.

Для того чтобы избежать этого недостатка, мы должны использовать методы ЛКАО или ЛКВО, в которых обычно число φ_r равно числу валентных электронов. Это число орбиталей является необходимым и достаточным для построения почти такого числа незанятых молекулярных орбиталей (помимо занятых ψ_i), чтобы мы могли рассматривать более высокие одноэлектронные уровни так же, как в методе Хюккеля для π-электронных систем.

Метод ЛКАО-ХМО был предложен для практического использования Гофманом [8а, б] при рассмотрении углеводородов с большим молекулярным весом. Для вычислений подобного типа первоначально Малликен и др. [9а—г], а затем еще несколько авторов предложили различные способы приближенной оценки резо-

нансного интеграла H_{rs}:

1. $$H_{rs} = \frac{K}{2}(H_{rr} + H_{ss})\,S_{rs}$$

(способ Вольфсберга, Гельмгольца [10]),

2. $$H_{rs} = KS_{rs}$$

(способ Лонге-Хиггинса и Робертса [11а—д]),

3. $$H_{rs} = K\,(H_{rr}H_{ss})^{1/2}S_{rs}$$

(способ Бальхаузена и Грея [12а—г]),

4. $$H_{rs} = \frac{1}{2}(H_{rr} + H_{ss})\,S_{rs}\,(2 - S_{rs})$$

(способ Каша [13]),

5. $$H_{rs} = \left\{\frac{1}{2}(H_{rr} + H_{ss}) + K\right\} S_{rs}$$

(способ Морокумы [14]).

Если необходимо рассмотрение, выходящее за рамки приближения Хюккеля, то мы можем вернуться к антисимметризованному выражению (3) и с помощью метода Хартри — Фока получить более точные сведения о занятых одноэлектронных уровнях.

Такая процедура чрезвычайно эффективна, поскольку она позволяет получить определенную информацию об изменении молекулярной энергии при любом изменении конформации молекулярной системы. Таким образом, в принципе мы можем определить наиболее устойчивую конфигурацию молекулы. Это особенно важно также для теории химических реакций в связи с выбором конфигурации «активированного комплекса» и «промежуточных продуктов реакции».

Однако указанный подход все же не совершенен, поскольку понятие «связи», которое восстанавливается в методе ЛКАО, благодаря идее об эквивалентной орбитали становится еще более неясным. (При использовании представления о «заселенности связи» [14а] указанное понятие несколько уточняется. Но однозначное вычисление заселенности связи вызывает затруднения.) Нам не нужно строго сохранять консервативное классическое понятие о связи; однако при сопоставлении теории с химической практикой мы еще часто вынуждены к нему обращаться.

При этом лучше воспользоваться методом ЛКВО, в котором валентные орбитали вытянуты в направлении σ-связей. Таким образом, мы получим метод, в котором все еще применяется понятие связи и который в то же время удобен для обсуждения химического взаимодействия насыщенных молекул.

В этом направлении выполнено несколько работ [15а—г]. По ряду причин здесь остановимся на методе, предложенном в работе Фукуи и др. [15г], в которой главное внимание уделено

рассмотрению углеводородов. Базисные функции в линейной комбинации, т. е. φ_r в формуле (5), выбраны в следующем виде:

для атома водорода

1*s*-слэтеровская орбиталь;

для атома углерода

2*p*-слэтеровская орбиталь,

sp^3-гибридная орбиталь $\frac{1}{2}(2s)+(\sqrt{3}/2)(2p)$,

sp^2-гибридная орбиталь $\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(2s)+(\sqrt{2}/\sqrt{3})(2p)$,

sp-гибридная орбиталь $(1/\sqrt{2})(2s)+(1/\sqrt{2})(2p)$,

где $(2s)$ и $(2p)$ — соответственно $2s$- и $2p$-слэтеровские орбитали атома углерода, расположенные в направлении σ-связи.

Оценка различных интегралов проводится полуэмпирически.

Кулоновские интегралы

$$\int \varphi_C^* H' \varphi_C \, dv = \alpha_C,$$

$$\int \varphi_H^* H' \varphi_H \, dv = \alpha_H.$$

Резонансные интегралы

$$\int \varphi_C^* H' \varphi_{C'} \, dv \begin{cases} = \beta_{CC} & \text{(для связи C—C')}, \\ = \gamma & \text{(для двух орбиталей того же атома углерода)}, \end{cases}$$

$$\int \varphi_C^* H' \varphi_H \, dv = \beta_{CH} \quad \text{(для σ-связи C—H)}.$$

Все другие, пренебрежимо малые резонансные интегралы не учитывались.

Интегралы перекрывания

Сандорфи [15а] принял во внимание интегралы перекрывания, но Фукуи и др. [15г] не стали учитывать их, из-за чего получили картину со смещенными уровнями энергии, на распределении же электронов это почти не отразилось. При обсуждении химической реакционной способности можно ввести это упрощающее предложение.

Таблица 5

σ-Дипольные моменты, *D*

	Вычисленные	Измеренные
Толуол	0,57	0,37
Пропилен	0,05	0—0,3

Для σ-параметров, относящихся к аналитической форме орбиталей Слэтера и теорети-

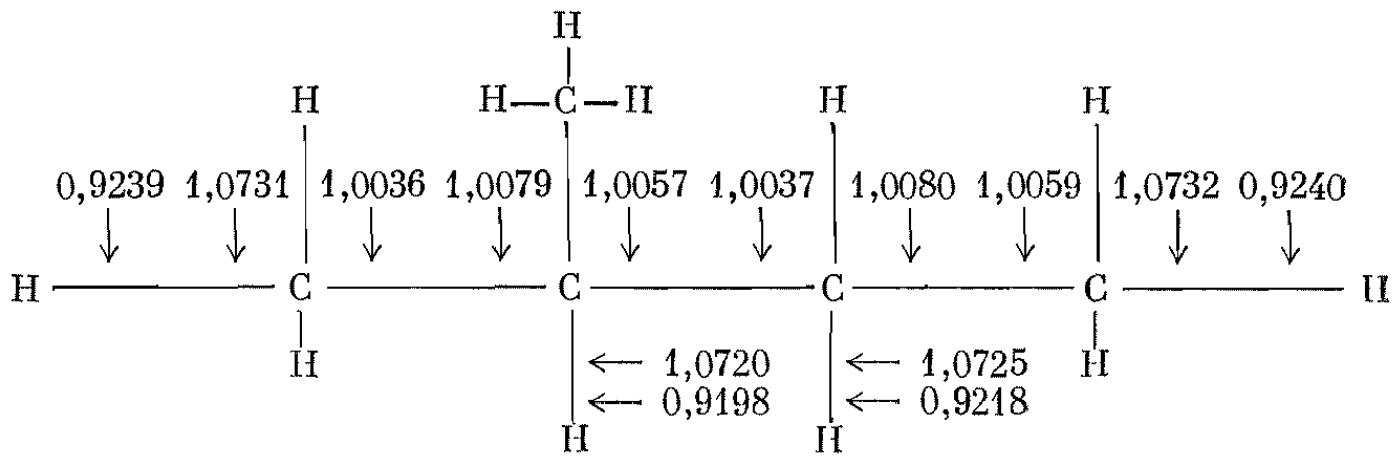
ческой оценке интегралов перекрывания, Фукуи и др. [15а] приняли следующие численные значения, согласующиеся с различными эмпирическими результатами:

α_C	для *p*-орбитали	$\alpha - 0{,}25\beta$	α для всех атомов водорода
	для sp^3-гибридной орбитали:	$\alpha - 0{,}10\beta$	$\alpha - 0{,}20\beta$
	для sp^2-гибридной орбитали:	α	
	для *sp*-гибридной орбитали:	$\alpha + 0{,}10\beta$	
β_{CC}	для одинарной связи C—C	$p-p$ (π): 0,35β	
	sp^3-sp^3: 0,84β	sp^3-sp^2: 0,88β	sp^3-sp: 0,96β
	sp^2-sp^2: 0,92β	sp^2-sp: 0,98β	$sp-sp$: 1,04β
	для двойной связи C—C	$p-p$ (π): 0,35β	
	sp^2-sp^2: 1,0β	sp^2-sp: 1,04β	$sp-sp$; 1,08β
	для тройной связи C—C	$p-p$ (π): 0,35β	
	$sp-sp$: 1,13β		
γ	для sp^3-sp^3-орбиталей: 0,30β		
	для sp^2-sp^2-орбиталей: 0,38β		
	для $sp-sp$ -орбиталей: 0,60β		
β_{CH}	для sp^3-орбиталей углерода: 0,90β		
	для sp^2-орбиталей углерода: 0,94β		
	для *sp*-орбиталей углерода: 0,96β		

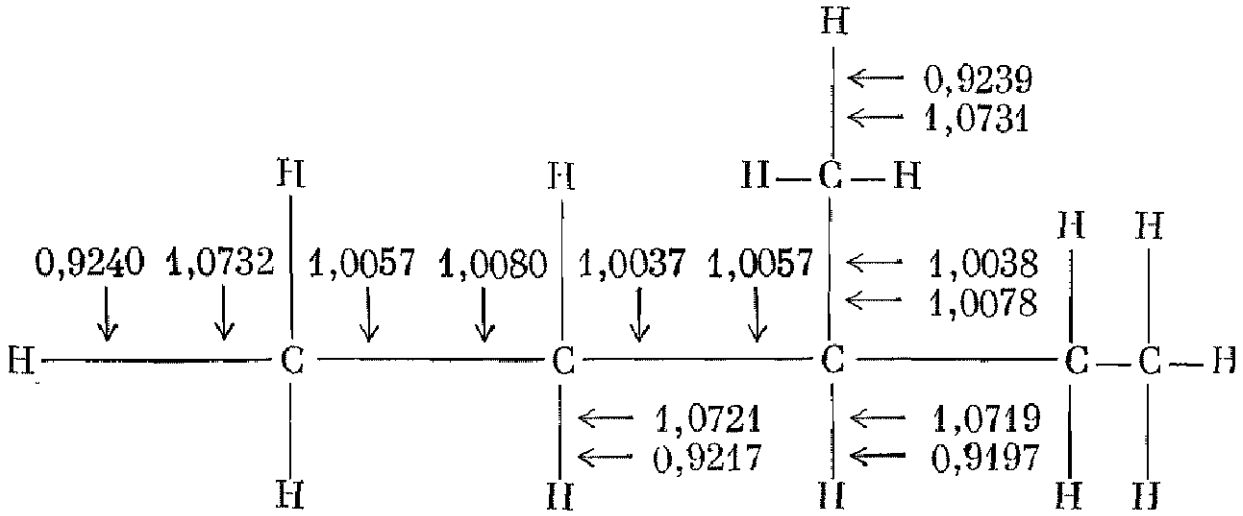
Интегралы для других типов атомов также определялись аналогичным путем [15г,д]. Этим методом исследовались σ-электронные структуры и σ-дипольные моменты (табл. 5) сопряженных молекул [15д].

Примеры: Полная плотность σ-электронов на каждой валентной атомной орбитали

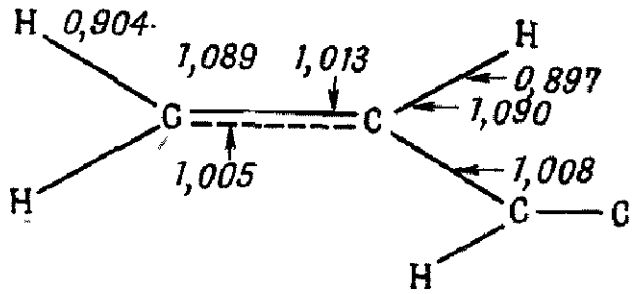
1. 2-Метилбутан.



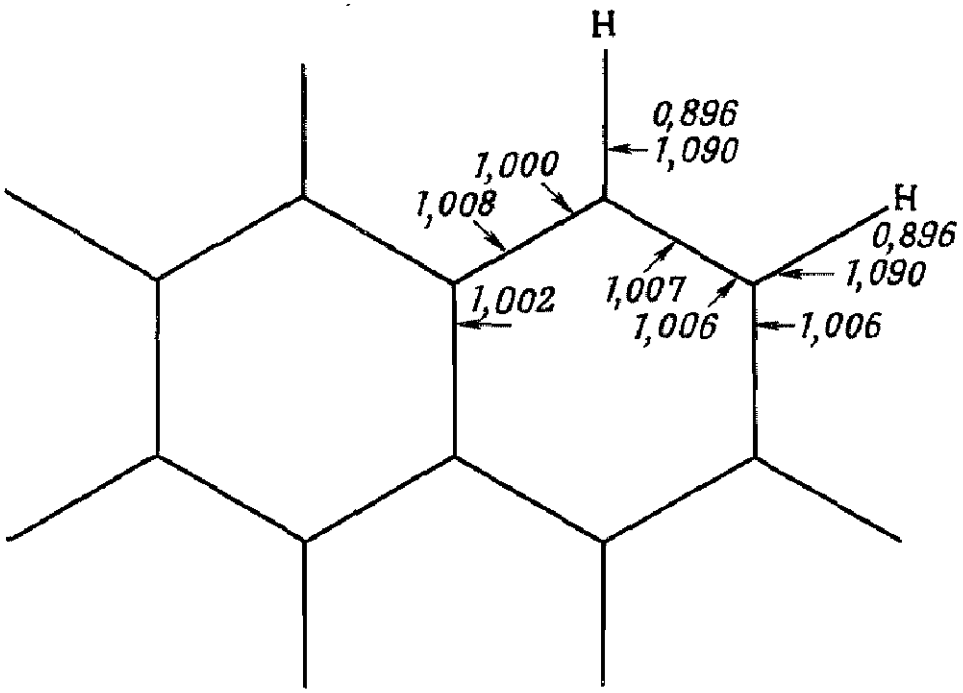
2. 3-Метилпентан.



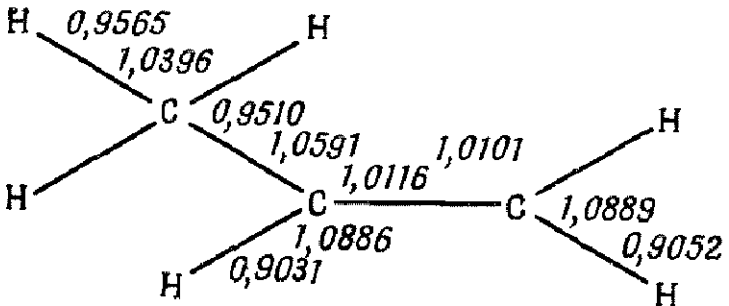
3. Бутадиен.



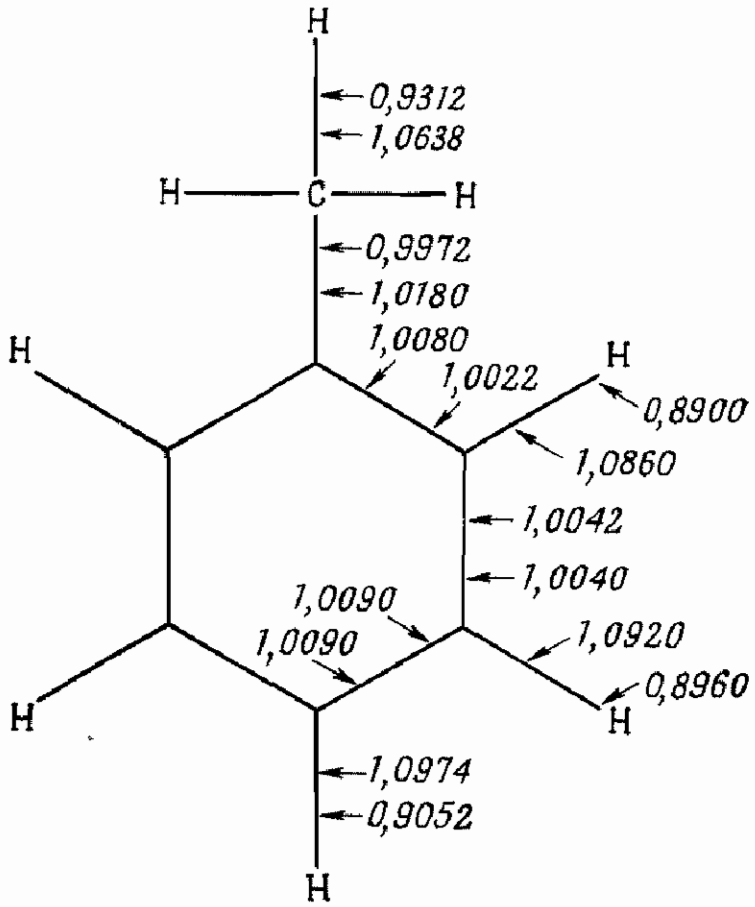
4. Нафталин.



5. Пропилен.



6. Толуол.



3. Теория химической реакционной способности

В предыдущем разделе были описаны три типа линейных комбинаций для построения приближенных молекулярных орбиталей. Метод ЛКАО-ХМО, который был введен в практику Гофманом, оказывается удобным для обсуждения устойчивых конфигураций молекулярных систем. Системы с химическим взаимодействием рассматриваются, как правило, так же, как и молекулы, в приближении Борна—Оппенгеймера. Энергия всей системы в целом рассчитывается для каждого набора фиксированных координат ядер. Таким образом мы получаем функцию потенциальной энергии, определяющую поле, в котором движутся ядра. Эта потенциальная энергия является функцией $3\nu_N - 6$ (или $3\nu_N - 5$ для $\nu_N = 2$) расстояний между ядрами, где ν_N — число ядер в полной реагирующей системе. Будем считать, что мы знаем потенциальную энергию, рассчитанную для определенной реакции по методу молекулярных орбиталей ЛКАО-ХМО. Эта функция имеет несколько экстремальных точек, из которых отдельные соответствуют переходным состояниям, а некоторые соответствуют промежуточным стадиям реакции. Возможны три различных способа истолкования химической реакции с помощью указанной выше функции потенциальной энергии.

Теория соударений

Решают классические уравнения Гамильтона для движения ν_N тел в заданном потенциальном поле. Постоянная скорости реакции получается при усреднении поперечного сечения по начальным состояниям [16а—и].

Квантовомеханическая теория абсолютных скоростей реакций

С помощью выражения для потенциальной энергии и пользуясь приемами квантовой механики, рассчитывают коэффициент прохождения ядер при движении по координате реакции; из значения этого коэффициента при соответствующем усреднении получается скорость реакции [17].

Квазиклассическая теория абсолютных скоростей реакций

Наиболее удобным является использование функции потенциальной энергии лишь при определении конфигурации переходного состояния для расчета статистической суммы состояния, необходимой для статистического нахождения скорости при использовании специально подобранной величины коэффициента прохождения. В этом состоит известное приближение Эйринга [18].

Значение указанных неэмпирических методов возрастает с развитием техники вычислительных машин. Однако по крайней мере в настоящий момент их трудно практически применять при рассмотрении сложных органических реакций. Так, например, весьма привлекательный метод, основанный на теории соударений, никогда не применялся в задаче более чем для трех тел.

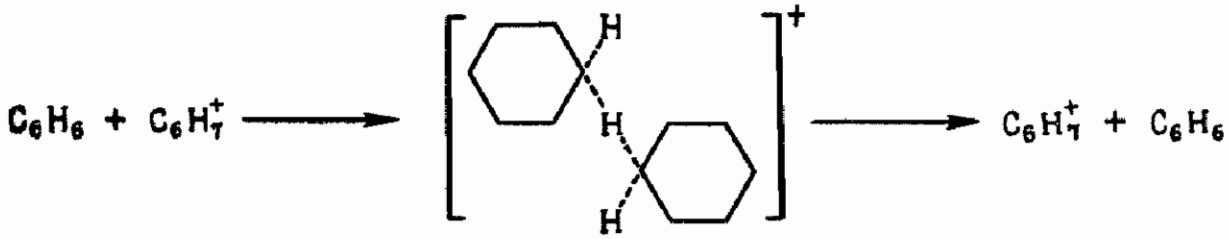
Если не применять сложные методы ортодоксальной теории абсолютных скоростей реакций, то надо сказать, что полученные сведения о конфигурации активированного комплекса чрезвычайно полезны, поскольку они имеют большое значение для теории химической реакционной способности органических молекул. Метод Гофмана в его настоящем виде является несовершенным для расчета расстояний между ядрами активированного комплекса, поскольку он не вполне приспособлен для рассмотрения заряженных частиц. Предпринимается модификация метода [14], чтобы улучшить параметризацию и достичь приближенной самосогласованности для величин кулоновских интегралов H_{rr}.

Гофман [8] показал, что для следующих конфигураций в некоторых углеводородах энергия экстремальна:



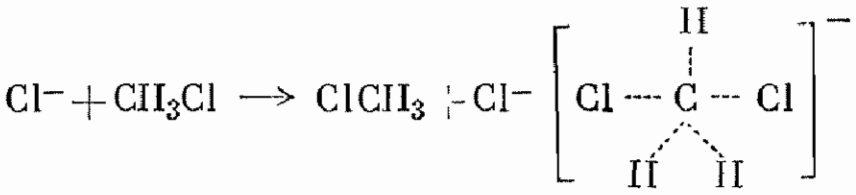
Полагают, что они являются прототипом активированного комплекса или промежуточного продукта соответственно реакций 1,2-миграции водорода и замещения в ароматическом кольце. Фукуи и др., кроме того, рассмотрели с помощью метода Гофмана переходное состояние следующих реакций [19]:

1.

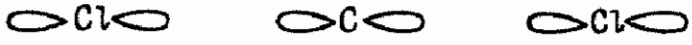


(Общее число атомных орбиталей равно 61, расчет для каждой конфигурации занимает 5,04 *мин* на машине IBM 7090.)

2.



Отрицательный заряд Cl^- непрерывно передается другому атому Cl, по мере того как увеличивается угол Cl — C — H; в переходном состоянии заселенность связи в C (p_σ) Cl (p_σ) положительна и велика, что соответствует классическому описанию связи Cl — C — Cl в виде



Такой подход позволяет нам грубо оценить энергию активации в духе представлений классической кинетической теории реакций и приводит к ожидаемому количественному выражению для так называемого стерического эффекта.

Независимо от развития теории столкновений и теории абсолютных скоростей химических реакций, отмеченных выше, с начала XX века продолжаются попытки собрать в единой системе огромное количество разнообразных экспериментальных результатов. Результатом этих усилий является «электронная теория органических соединений». Приблизительно с 1930 г. делаются попытки обобщить и дать количественное выражение этой теории на основе квантовой механики. Данная теория была

применена также к проблеме химических реакций, и на этой основе была построена так называемая квантовомеханическая теория реакционной способности. По некоторым причинам эта теория впервые возникла в химии ароматических молекул и затем была распространена на другие типы молекул, включая насыщенные соединения.

Цель квантовомеханической теории реакционной способности состоит просто в предсказании или объяснении относительной вероятности некоторой реакции для любой данной, в общем случае сложной молекулы. В этой теории используется простая и ясная квантовомеханическая характеристика, которая имеет тот же порядок величины, что и энергия активации, и называется *индексом реакционной способности*; она различна для разных типов реакций.

Наиболее общим индексом реакционной способности является разность между энергиями переходного состояния и начального состояния, определяемая из функции потенциальной энергии всей реагирующей системы, т. е. квантовомеханическое выражение энергии активации. Для того, чтобы рассчитать энергию активации, следует найти энергию W [формула (7)] для каждого изолированного реагента A, B, . . . и, кроме того, для полной реагирующей системы в переходном состоянии; эти величины обозначаются как W_A, W_B, . . ., W_T соответственно. Разность энергий

$$\Delta E = W_T - (W_A + W_B + \ldots) \qquad (13)$$

и есть квантовомеханическое выражение энергии активации, которую следует сравнивать с экспериментальной величиной. Помимо того, в некоторых случаях учитывают влияние взаимодействия с молекулами растворителя или катализатора на потенциальную энергию. Такой подход часто является очень эффективным для объяснения «эффектов сольватации» или «рабочего механизма» катализатора.

Однако, по крайней мере в существующей ситуации, такие методы ни в коей мере не удобны для практического использования, и рассчитанная таким образом величина ΔE не соответствует строго по смыслу индексу реакционной способности. В следующем разделе будет описано возможное упрощение такого подхода.

В предельно упрощенной форме теории реакционной способности мы используем «приближение изолированной молекулы». При таком подходе мы используем индексы реакционной способности, которые связаны только со свойствами изолированной молекулы реагента. При рассмотрении реакций в ароматических

соединениях в качестве примера таких величин можно взять полную плотность π-электронов, свободную валентность, собственную поляризуемость атома, энергию делокализации, граничную плотность электронов и т. д. [20а—ж]. Было показано, что для каждой из этих величин до некоторой степени наблюдается соответствие с экспериментальными результатами.

При обсуждении квантовомеханической теории реакционной способности мы выделяли понятие энергии активации. Для получения теоретической информации о скорости реакции необходимо наряду с энергией активации знать величину так называемого «энтропийного члена». Из изложенного мы уже знаем, что теория столкновений и теория абсолютных скоростей позволяют рассчитать энтропийный член при помощи квантовой механики. Но если нас интересует ряд сходных реакций с близким видом функции потенциальной энергии для переходного состояния, можно обойтись и без подобных сложных методов, поскольку в этом случае имеет место своеобразная компенсация между изменениями энтропии и энтальпии активации. В таких случаях можно ограничиваться обсуждением относительной скорости реакции только в терминах энергии активации.

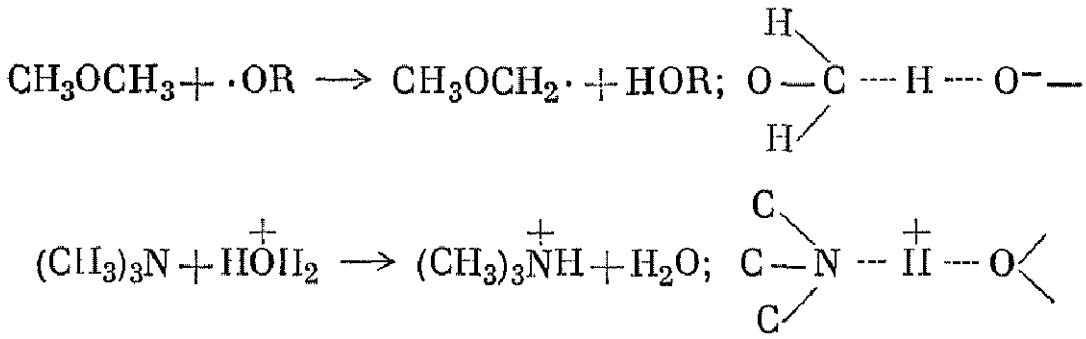
4. Делокализация электронов в переходном состоянии

Вблизи переходного состояния любой химической реакции взаимодействие между реагирующими молекулами (в соответствующих случаях можно включить взаимодействие с катализатором и растворителем) должно составлять значительную величину, так что нельзя пренебрегать влиянием обмена электронами. Вся реагирующая система должна рассматриваться как существенно единая многоэлектронная система, подобно обычной молекуле. Соответственно в такой системе электроны при сближении реагирующих молекул будут перераспределяться, образуя новое распределение, которое отличается от распределения в изолированных реагирующих молекулах. Такой процесс «делокализации электронов» может иметь значение не только при образовании активированного комплекса в химических реакциях, но также и при образовании промежуточных продуктов реакций, молекулярных комплексов, сольватации, водородной связи, адсорбции и в других аналогичных проблемах.

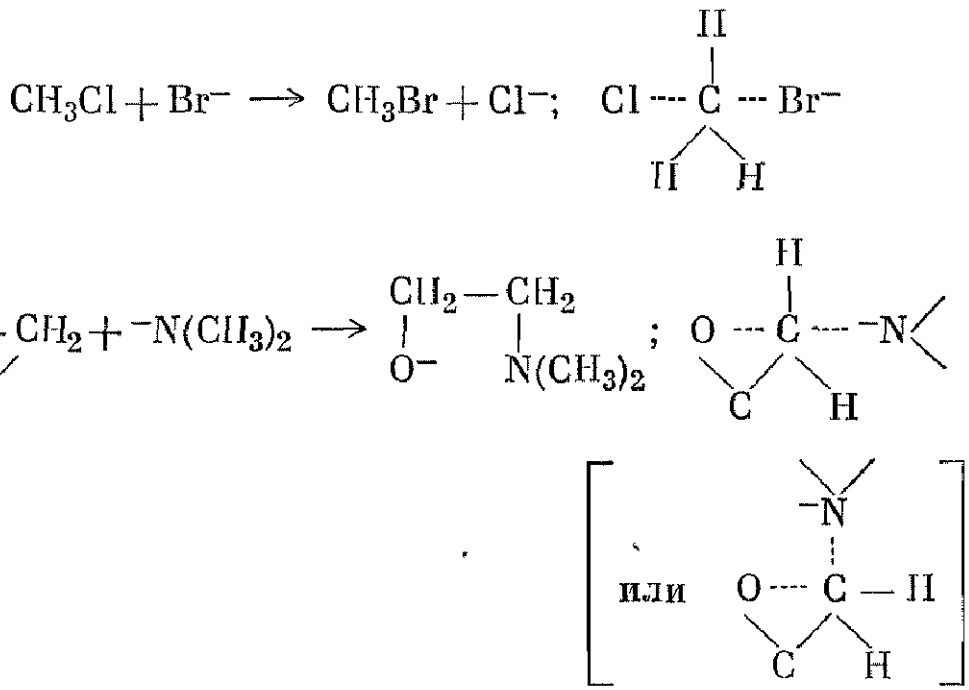
Делокализация электронов часто является причиной стабилизации системы. Такая стабилизация соответствует более низкому значению энергии активации, так что мы можем характеризовать (с некоторыми оговорками, сделанными в предыдущем параграфе) относительную скорость реакции с помощью величины этой энергии стабилизации.

В качестве примеров ниже представлены некоторые типы взаимодействия реагирующих частиц [28]:

1. Отщепление $AX + B \longrightarrow A + XB$



2. Замещение $AX + Y \longrightarrow AY + X$



В плоских сопряженных системах межмолекулярное взаимодействие часто является многоцентровым; в противоположность этому насыщенная молекула едва ли может взаимодействовать с другими молекулами в одноступенчатой реакции подобным образом. Следовательно, взаимодействие может быть описано с помощью небольшого числа интегралов H_{rs}, в которых валентные орбитали r и s принадлежат различным реагирующим частицам.

В терминах одноэлектронного приближения процесс делокализации может происходить как «адиабатическая» или «неадиабатическая» делокализация.

На рис. 1 представлены кривые зависимости энергии от состояния реагирующих молекул для обоих случаев делокализации (ср. статью Брауна по замещению в ароматических соединениях [22]). $A^+ + B^-$ обозначают некоторые конфигурации с переносом электрона при разведении A и B на бесконечность.

Здесь мы рассмотрим только адиабатическую делокализацию. В таких случаях взаимосвязь между электронными структурами двух изолированных молекул схематически представлена на рис. 2. Незапятые уровни на рис. 2 соответствуют нереализующимся физически корням секулярного фоковского детерминанта, но все эти молекулярные орбитали ортогональны занятым орбиталям, так что их удобно использовать в качестве базисных функций в методе взаимодействия конфигураций.

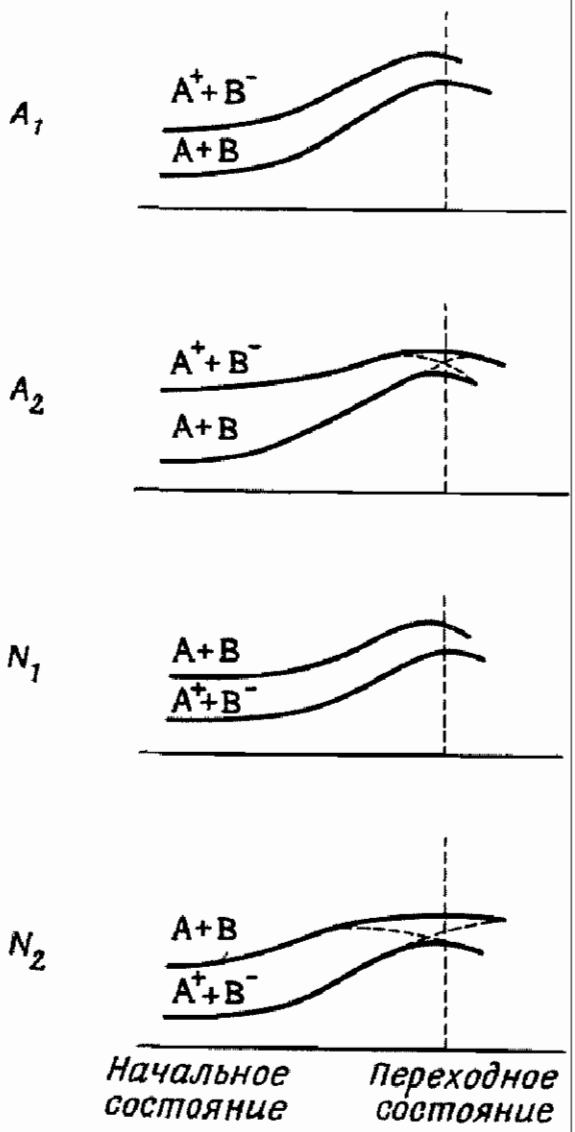
В обоих случаях квантовомеханическое выражение энергии активации дается величиной ΔE в формуле (13). Эффект обмена электронами в явной форме был учтен Мори, который использовал метод конфигурационного взаимодействия [21]. Однако для дальнейшей дискуссии нам лучше перейти от ССП или АС МО-схемы к схеме ХМО, так как основной нашей целью является получение простой теории реакционной способности.

В случае A_1 (см. рис. 1)

$$\Delta E = (\Delta W_{\text{A}} + \Delta W_{\text{B}}) - E_D, \qquad (13)'$$

где

$$E_D = (W'_{\text{A}} + W'_{\text{B}}) - W_{\text{T}},$$
$$\Delta W_{\text{A}} = W'_{\text{A}} - W_{\text{A}}, \qquad (14)$$
$$\Delta W_{\text{B}} = W'_{\text{B}} - W_{\text{B}},$$

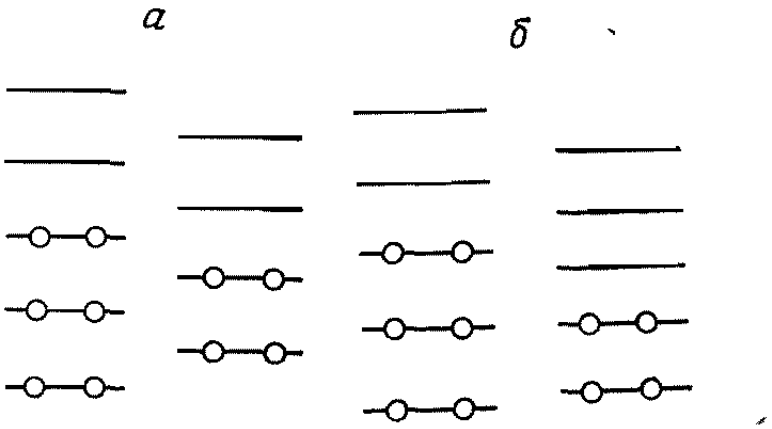


Р и с. 1. Зависимость энергии от состояния реагирующих молекул для адиабатической и неадиабатической делокализации.

W'_{A}, W'_{B} — соответственно энергия гипотетически изолированных частиц A и B в положении, которое A и B действительно занимают в активированном комплексе; другими словами, $W'_{\text{A}} + W'_{\text{B}}$ равно значению W_{T}, которое получается, если все H_{rs} и S_{rs}, вычисленные для различных частиц, принять равными нулю. При рассмотрении сходных реакций величины ΔW_{A} и ΔW_{B} можно считать почти постоянными, так что мы можем говорить об относительной вероятности реакции в терминах величины E_D, которую дальше будем называть «энергией делокализации».

Таким образом, мы получили первый индекс реакционной способности, E_D. Однако этот индекс не обладает каким-либо

преимуществом, поскольку, применяя его, мы вынуждены рассчитывать энергию последовательно для каждой отдельной реакции. Отметим несколько упрощающих предположений, позволяющих получить индекс реакционной способности, более полезный для практического использования.



Р и с. 2. Схематическое представление взаимосвязи между электронными структурами двух изолированных молекул при адиабатической делокализации.

1. Для каждого вида химических частиц можно пренебречь всеми интегралами перекрывания, так что уравнения (10) и (11) сводятся к виду

$$\sum_s (H_{rs} - \varepsilon_i \delta_{rs}) C_s^i = 0 \quad (r = 1, 2, \ldots, n) \tag{15}$$

и

$$| H_{rs} - \varepsilon_i \delta_{rs} | = 0 \tag{16}$$

соответственно.

2. Во многих типах реакций насыщенных молекул химическое взаимодействие может быть приближенно описано одним интегралом H_{rs}, при условии что используется метод ЛКВО. Это заключение, которое можно понять, рассмотрев показанные выше схемы реакций, является одним из существенных достоинств метода ЛКВО. Обозначим через γ данное наиболее существенное значение H_{rs}. Величина E_D может быть получена как функция γ.

3. При рассмотрении сходных реакций E_D можно аппроксимировать следующим выражением:

$$E_D \cong (W_A + W_B) - W_T', \tag{17}$$

где W_T' — энергия А и В с учетом не равного нулю малого γ, взятого между валентной орбиталью r для А и валентной орбиталью s для В.

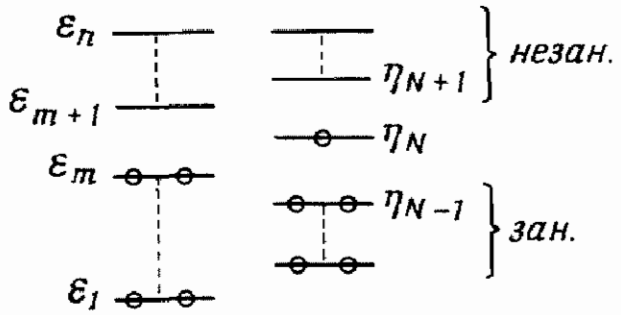
Соответственно по теории возмущений легко получаем

$$E_D \cong 2 \left(\sum_i^{\text{незан}} \sum_j^{\text{зан}} - \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{незан}} \right) \frac{(c_r^i)^2 (b_s^j)^2}{\varepsilon_i - \eta_j} \gamma^2, \tag{18}$$

где ε_i и η_j — одноэлектронные энергии A и B; c_r^i и b_s^j — коэффициенты валентных орбиталей r для A и s для B; индексы «зан.» и «незан.» обозначают суммирование по занятым и незанятым молекулярным орбиталям соответственно.

Если реагент B представляет собой радикал, то вместо формулы (18) мы имеем

$$E_D \cong \left(\sum_i^{\text{незан}} \sum_i^{\text{зан}} \right) \frac{(c_r^i)^2 (b_s^N)^2}{\varepsilon_i - \eta_N} \gamma^2 + 2 \left(\sum_i^{\text{незан}} \sum_j^{\text{зан}} - \sum_i^{\text{зан}} \sum_j^{\text{незан}} \right) \frac{(c_r^i)^2 (b_s^j)^2}{\varepsilon_i - \eta_j} \gamma^2$$

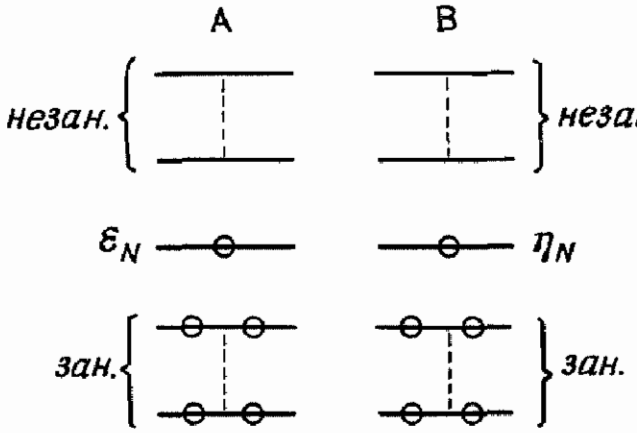


Второй член не дает заметного вклада в правую часть формулы (18), так что получаем еще более приближенную формулу

$$E_D \cong (b_s^N)^2 \left(\sum_i^{\text{незан}} - \sum_i^{\text{зан}} \right) \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \eta_N} \gamma^2. \qquad (19)$$

Если A и B — оба радикалы, то аналогичным образом в первом приближении теории возмущений получим

$$E_D \cong 2 \, | \, a_r^N b_s^N \, | \, \gamma, \qquad (20)$$



при условии, что две несвязывающие молекулярные орбитали (НСМО) A и B приближенно вырождены; при этом N обозначает (НСМО), a_r и b_s — коэффициенты, аналогичные c_r, а r и s — радикальные концы A и B соответственно.

Кроме того, в некоторых случаях реагент может быть представлен по существу единственной орбиталью. Для такого край-

него случая имеем:

1. $$E_D \cong -2 \sum_i^{\text{зан}} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R} \gamma^2,$$

когда реагент — катион;

2. $$E_D \cong \left(\sum_i^{\text{незан}} - \sum_i^{\text{зан}} \right) \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R} \gamma^2,$$

когда реагент — радикал;

3. $$E_D \cong 2 \sum_i^{\text{незан}} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R} \gamma^2,$$

когда реагент — анион.

В результате приходим к индексу реакционной способности D_r, который называется «способностью к делокализации» и определяется соотношением

$$D_r(\alpha_R) = E_D \frac{(-\beta)}{\gamma^2} = \sum_i^{\text{все}} \frac{(\nu - \nu_i)(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R} (-\beta), \qquad (21)$$

где α_R — кулоновская энергия орбитали реагента, ν и ν_i — число электронов на орбитали реагента и число электронов на i-й молекулярной орбитали реагента соответственно, β — резонансный интеграл между двумя связывающими углеродными sp^2 гибридными орбиталями двойной связи C — C.

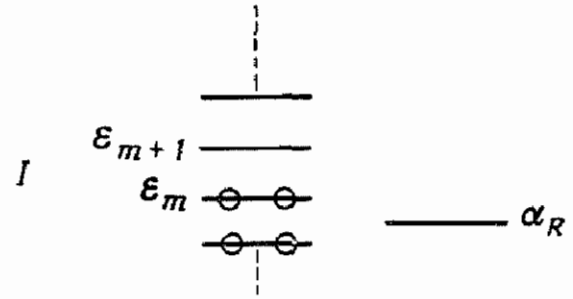
Если энергия орбитали реагента α_R близка к энергии наивысшей занятой молекулярной орбитали (ВО) в случае $\nu = 0$ или к энергии наинизшей свободной молекулярной орбитали (НО) в случае $\nu = 2$ или находится между ними для случая $\nu = 1$, то мы можем аппроксимировать $D_r(\alpha_R)$ одним членом. Распределение электронов этих молекулярных орбиталей будет играть главную роль при определении величины $D_r(\alpha_R)$.

В связи с этим для реакций насыщенных молекул мы можем определить граничную плотность (f_r) электронов как

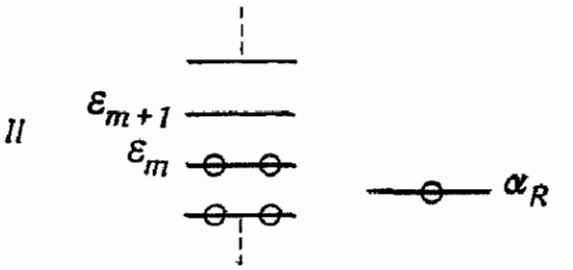
$$f_r = \begin{cases} 2(c_r^m)^2 & \text{для } \nu = 0, \\ (c_r^m)^2 + (c_r^{m+1})^2 & \text{для } \nu = 1, \\ 2(c_r^{m+1})^2 & \text{для } \nu = 2, \end{cases}$$

где m и $(m+1)$ обозначают высшую (ВО) и низшую (НО) орбиталь соответственно.

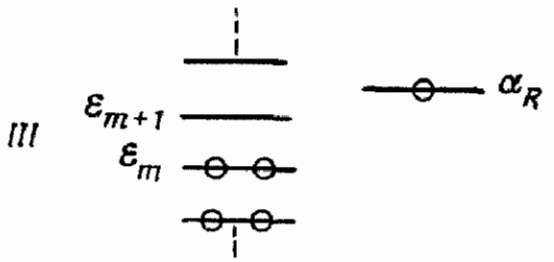
В случае A_2, как можно видеть из рис. 1, взаимодействие электронов вызывает адиабатический переход в состояние с переносом заряда, близкое к переходному состоянию. Для энергии делокализации в различных случаях имеем следующие приближенные формулы:



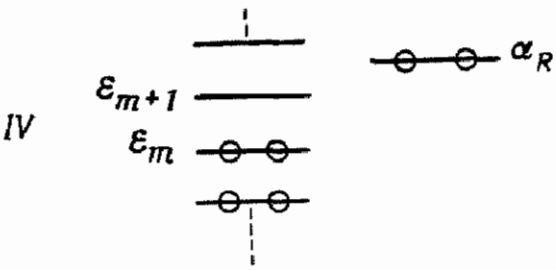
$$E_D = 2(\varepsilon_m - \alpha_R) + 2\sum_{i=m}^{n} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R}\gamma^2;$$



$$E_D = (\varepsilon_m - \alpha_R) + \frac{(c_r^m)^2}{\varepsilon_m - \alpha_R}\gamma^2 + 2\sum_{i=m+1}^{n} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R}\gamma^2;$$



$$E_D = -(\varepsilon_{m+1} + \alpha_R) - \frac{(c_r^{(m+1)})^2}{\varepsilon_{m+1} - \alpha_R}\gamma^2 - 2\sum_{i=1}^{m} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R}\gamma^2;$$



$$E_D = -2(\varepsilon_{m+1} - \alpha_R) - 2\sum_{i=1}^{m+1} \frac{(c_r^i)^2}{\varepsilon_i - \alpha_R}\gamma^2.$$

Если брать только наибольший член суммы с правой стороны этих уравнений, то мы получим единое выражение

$$E_D \cong \mu Z_r(\alpha_R)(-\beta),$$

где

$$Z_r(\alpha_R) = Y_R + \frac{(c_r^f)^2}{Y_R}\left(\frac{\gamma}{\beta}\right)^2;$$

μ — число электронов, совершающих переход между реагирующими веществами; Y_R — абсолютная величина разности энергий между уровнями перешедших электронов в единицах $(-\beta)$; $(c_r^f)^2$ — электронная плотность валентной орбитали r-го атома для уровня, соответствующего переносу электрона.

Величина $Z_r(\alpha_R)$ аналогична «Z-величине», которая была введена Брауном [22] в теории ароматического замещения. В обычных терминах органической химии случаи с $\nu = 0$, 1 и 2 представляют собой «электрофильную», «радикальную» и «нуклеофильную» реакции соответственно. Индексы реакционной способности снабжаются соответственно значками (E), (R) и (N) по аналогии с $f_r^{(R)}$, $D_r^{(N)}$ и т. д.

Индекс реакционной способности $D_r(\alpha_R)$ зависит от α_R. Однако показано, что в ряду реакций, построенном по величине $D_r\,(\alpha_R)$, значение α_R не оказывает существенного влияния на результат предсказания реакционной способности. Таким образом, в первом приближении мы примем α_R равным α, т. е. значению кулоновского интеграла sp^2-гибридной орбитали углерода. В таких случаях вместо $D_r\,(\alpha)$ просто пишут D_r.

5. Простая интерпретация реакционной способности насыщенных соединений

Таким образом, мы получили (в крайне упрощенной форме) теорию реакционной способности для систем с σ-электронами. В существенных чертах она не отличается от теории систем с π-электронами.

Нам хотелось бы показать, в какой степени такая простая теория объясняет химическую реакционную способность насыщенных соединений.

Граничная электронная плотность [23а, б]

Эта чрезвычайно упрощенная форма индекса реакционной способности очень полезна для сравнения реакционной способности. Ниже приводятся некоторые примеры (табл. 6); вероятно, нет необходимости в их подробном объяснении.

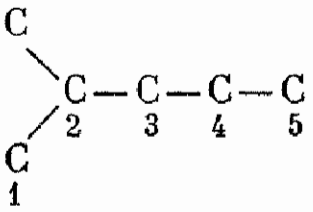
Способность к делокализации [23а, б]

При сравнении реакционной способности различных молекул мы не можем использовать данные о граничной плотности электронов. Вместо этого используется понятие способности к делокализации. В одной и той же молекуле ряд способности к делокализации различных участков изменяется почти так же, как и ряд граничной плотности электронов, чего и следовало бы ожидать в соответствии с выражением (21).

В качестве примера приведем реакции отщепления, для которых мы смогли получить достаточное число экспериментальных

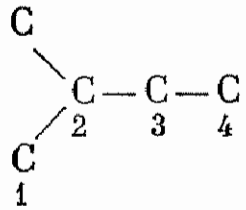
Реакционная способность атома водорода в алканах по отношению к отщеплению радикалами

а) *2-Метилпентан в реакции окисления*



Положение водорода	$f_r^{(R)}$	Относительная скорость [24]
2	0,0638	23,6
3	0,0479	5,1
4	0,0295	2,6
1	0,0225	2,4
5	0,0155	1,0

б) *2-Метилбутан в реакции хлорирования*



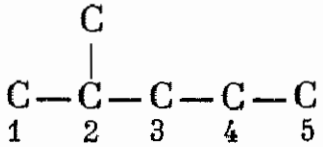
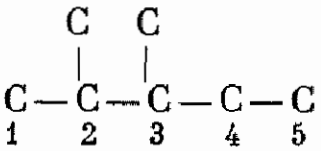
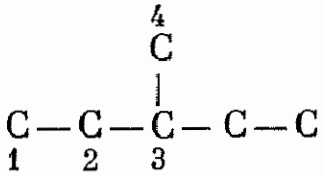
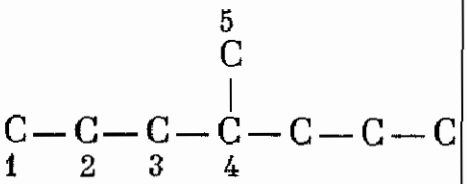
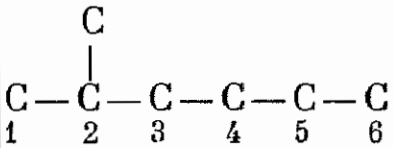
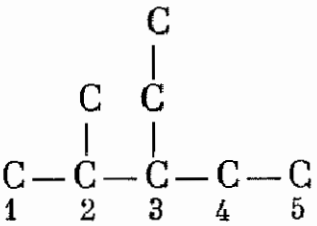
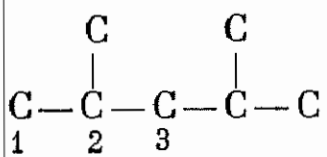
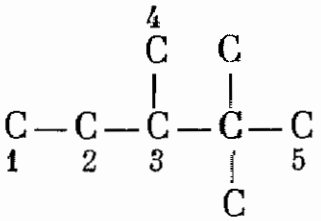
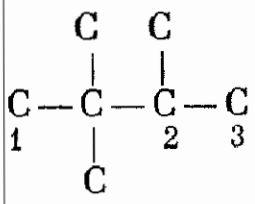
Положение водорода	$f_r^{(R)}$	Относительная скорость [25]
2	0,0745	22
3	0,0481	14
1	0,0286	5,6
4	0,0278	5,5

в) *Различные алканы*

Соединение	$f_r^{(R)}$		
	первичные [a]	вторичные [a]	третичные [a]
CH_4	(0,3188)	—	—
C_2H_6	0,1214	—	—
$CH_3CH_2CH_3$	0,0658	0,0862	—
$CH_3CH_2CH_2CH_3$	0,0383	0,0653	—
$(CH_3)_3CH$	0,0518	—	0,0856
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	0,0240	0,0475, 0,0587	—
$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	0,0286, 0,0278	0,0481	0,0745
$(CH_3)_4C$	0,0345	—	—

Продолжение табл. 6

г) *Различные алканы*

Соединение	r [б]	$f_r^{(R)}$	Соединение	r [б]	$f_r^{(R)}$
	1	0,0225		1	0,0123
	2	0,0638		2	0,0377
	3	0,0476		3	0,0425
	4	0,0295		4	0,0205
	5	0,0155		5	0,0098
				6	0,0115
	1	0,0187		1	0,0081
	2	0,0390		2	0,0184
	3	0,0683		3	0,0351
	4	0,0204		4	0,0579
				5	0,0162
	1	0,0184		1	0,0158
	2	0,0534		2	0,0465
	3	0,0453		3	0,0584
	4	0,0322		4	0,0251
	5	0,0192		5	0,0086
	6	0,0096			
	1	0,0157		1	0,0103
	2	0,0461		2	0,0201
	3	0,0455		3	0,0477
				4	0,0118
				5	0,0171
	1	0,0196			
	2	0,0476			
	3	0,0166			

[а] Ряд экспериментально найденной реакционной способности: третичные > вторичные > первичные.

[б] r — номер реагирующего атома.

данных. В табл. 7—11 отражено непостоянство рассматриваемого простого индекса реакционной способности.

Кроме того, если использовать (19), можно также рассмотреть реакционную способность разных молекул по отношению к раз-

Таблица 7

Реакционная способность атома водорода в алканах по отношению к отщеплению алкильными радикалами

Соединение	$D_r^{(R)}$	Энергия активации, *ккал/моль*		
		CH_3	C_2H_5	*н*-C_3H_7
CH_3-H	0,9926	11,5	15,0	16,5
C_2H_5-H	1,0029	10,0	14,8	16,2
н-C_3H_7-H	1,0037	9,5	14,2	15,5
н-C_4H_9-H	1,0040	9,3	13,9	15,3
$(CH_3)_2CHCH_2-H$	1,0049	—	—	—
изо-C_3H_7-H	1,0135	8,7	13,3	14,5
втор-C_4H_9-H	1,0152	8,2	12,7	14,1
трет-C_4H_9-H	1,0268	7,7	11,6	13,4
трет-$(CH_3)_2CH(CH_3)_2C-H$	1,0390	—	—	—

Таблица 8

Усредненная величина $D_r^{(R)}$ и наблюдаемая относительная скорость для различных атомов водорода в углеводородах

Водород	$D_r^{(R)}$	$k \cdot 10^{-6}$ (*моль*$^{-1}\times$ $\times$*сек*$^{-1}\cdot$*см*^{3}) при 182°
В метане	0,9926	—
Первичный	1,0041	0,3
Вторичный	1,0143	2,1
Третичный	1,0328	15

Таблица 9

Реакционная способность атома водорода в галогенидах метана по отношению к отщеплению алкильными радикалами

Соединение	$D_r^{(R)}$	Энергия активации E *ккал/моль*
$CH_nCl_{4-n} + CH_3 \longrightarrow CH_{n-1}Cl_{4-n} + CH_4$		
$CHCl_3$	2,180	5,8
CH_2Cl_2	1,237	7,2
CH_3Cl	1,057	9,4
$CH_nF_{4-n} + CH_3 \longrightarrow CH_{n-1}F_{4-n} + CH_4$		
CHF_3	1,662	—
CH_2F_2	1,235	6,2
CH_3F	1,181	8,7

Таблица 10

Реакционная способность атома водорода в эфирах и спиртах по отношению к отщеплению радикалами

Соединение	$D_r^{(R)}$		
	β C – H	α C – H	O – H
CH_3OH	—	1,0523	0,8959
C_2H_5OH	1,0086	1,0699	0,8980
изо-C_3H_7OH	1,0099	1,0896	0,9009
трет-C_4H_9OH	1,0114	—	0,9027
$(CH_3)_2O$	—	1,0607	—
$(C_2H_5)_2O$	0,9792	1,0526	—
(*изо*-$C_3H_7)_2O$	1,0107	1,0944	—

личным радикалам с помощью одного индекса реакционной способности. Формулу (19) можно представить в виде

$$E_D \cong (b_s^N)^2 D_r(\eta_N) \frac{\gamma^2}{(-\beta)} \cong (b_r^N)^2 D_r \frac{\gamma^2}{(-\beta)} \qquad (22)$$

В качестве примера взята реакция отщепления водорода в алканах алкильными радикалами, указанными в табл. 12. Если мы

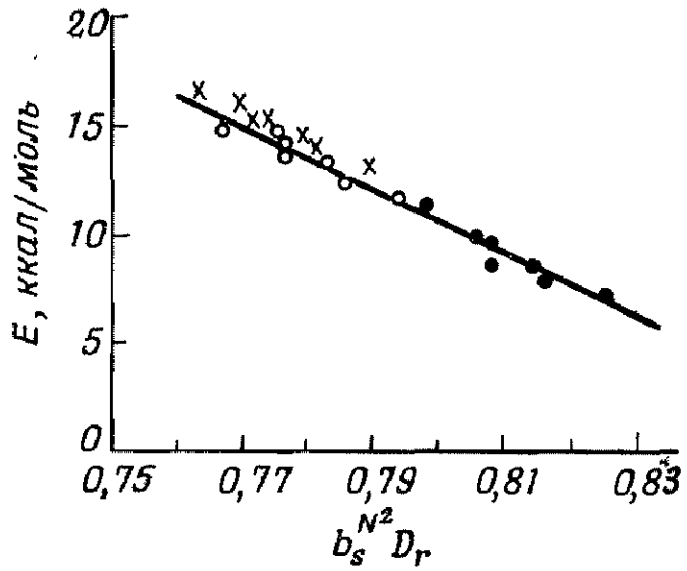


Рис. 3.

представим эти данные графически, то получим одну прямую линию, как показано на рис. 3.

Таблица 11

Реакционная способность атомов галогенов в алкилгалогенидах по отношению к отщеплению радикалами

Соединение	$D_r^{(R)}$	Энергия активации E, *ккал/моль*
	$CH_3X + H \longrightarrow CH_3 + HX$	
CH_3I	1,851	5
CH_3Br	1,669	—
CH_3Cl	1,496	7—9
CH_3F	1,415	9
	$C_2H_5X + Na \longrightarrow C_2H_5 + NaX$	
C_2H_5I	1,868	5
C_2H_5Br	1,701	6
C_2H_5Cl	1,523	8
C_2H_5F	1,449	—
	$CH_nCl_{4-n} + H \longrightarrow CH_nCl_{3-n} + HCl$	
CH_3Cl	1,496	7—9
CH_2Cl_2	1,756	6
$CHCl_3$	3,200	4,3
CCl_4	3,829	3,5
	$CH_nBr_{4-n} + Na \longrightarrow CH_nBr_{3-n} + NaBr$	
CH_3Br	1,669	5,9
CH_2Br_2	2,045	2,6
$CHBr_3$	4,889	0,3
	$R—Cl + Na \longrightarrow R + NaCl$	
CH_3Cl	1,379	9,7
$C_2H_5—Cl$	1,404	9,5
изо-$C_3H_7—Cl$	1,494	8,9
трет-$C_4H_9—Cl$	1,496	8,0

Стабилизация связи [*23а, б*]

Упомянем еще об одном очень простом индексе, который можно назвать «стабилизацией связи». Он характеризует силу связи, энергию диссоциации связи, устойчивость связи по отношению к разрушению и т. д. и, кроме того, используется как индекс реакционной способности при рекомбинации или связывании радикалов или ионов.

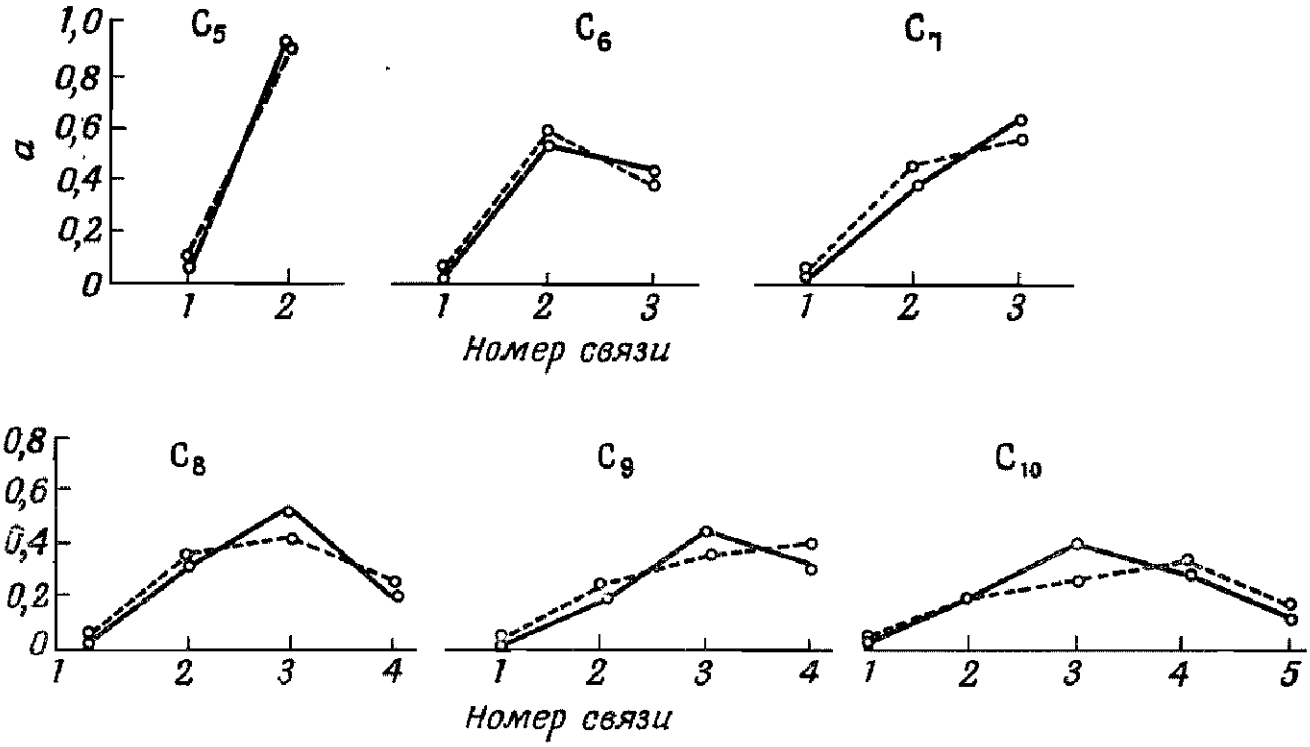
Таблица 12

Алканы	Радикалы					
	CH_3		C_2H_5		C_3H_7	
	E_D[а]	E[б]	E_D	E	E_D	E
CH_3-H	0,7978	11,5	0,7668	15,0	0,7633	16,5
CH_3CH_2-H	0,8060	10,0	0,7747	14,8	0,7712	16,2
$CH_3CH_2CH_2-H$	0,8067	9,5	0,7754	14,2	0,7718	15,5
$CH_3CH_2CH_2CH_2-H$	0,8072	9,3	0,7758	13,9	0,7723	15,3
$(CH_3)_2CHCH_2-H$	0,8076	—	0,7829	—	0,7728	—
$(CH_3)_2CH-H$	0,8146	8,7	0,7829	13,3	0,7794	14,5
$CH_3CH_2(CH_3)CH-H$	0,8167	8,2	0,7849	12,7	0,7813	14,1
$(CH_3)_3C-H$	0,8254	7,7	0,7933	11,6	0,7898	13,4

[а] E_D в единицах $\gamma^2/(-\beta)$, т. е. равна $(b_s^N)^2 D_r$.

[б] E — энергия активации, *ккал/моль*.

Происхождение этого индекса видно из формулы (14). Если эти выражения применять к рекомбинации двух алкильных ради-



Р и с. 4. Один из вариантов интерпретации реакций в терминах стабилизации связи.

—— экспериментальные данные; - - - - - рассчитанные данные (см. также [26]).

калов, то W'_A, W'_B — энергии гипотетических частиц с радикальным концом существенно sp^3-структуры, а W_T — небольшая энергия сопряжения между этими двумя частицами. Тогда для E_D

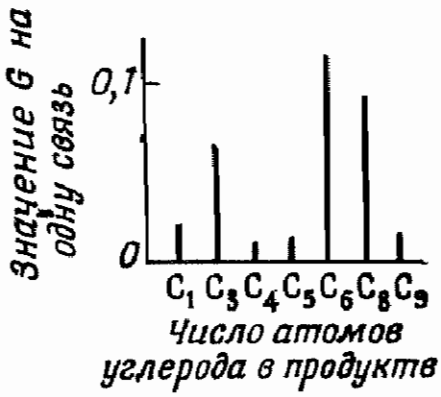
получаем выражение в виде формулы (20)

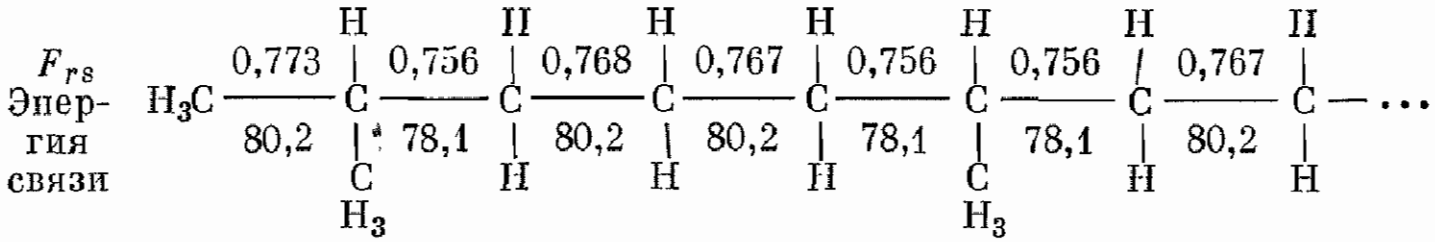
$$E_D \cong 2\gamma F_{rs},$$

где величина

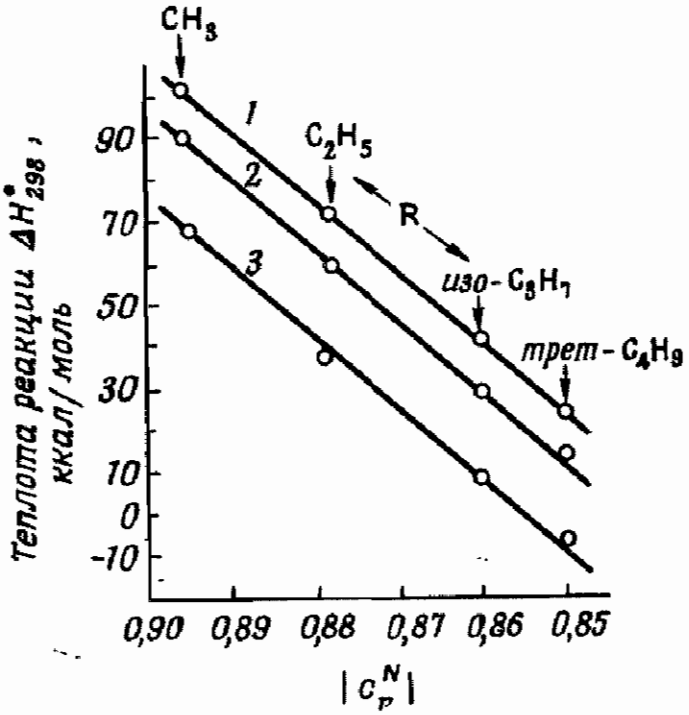
$$F_{rs} = |\, a_r^N b_s^N \,| \qquad (23)$$

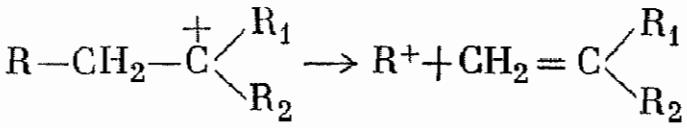
называется величиной «стабилизации связи».





Р и с. 5. Продукты радиолиза сквалана.



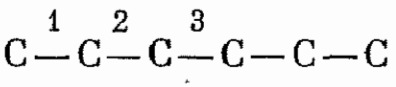
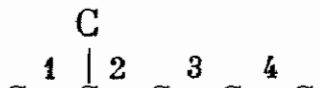
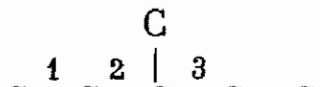
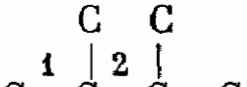
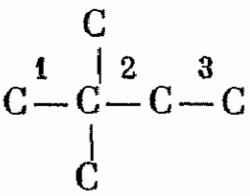


Р и с. 6. Каталитический крекинг карбониевых ионов.
1 — $R_1 = H$, $R_2 = H$; *2* — $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$; *3* — $R_1 = CH_3$, $R_2 = CH_3$.

Этот индекс весьма успешно используется при интерпретации экспериментальных данных для различных реакций (см. табл. 13 и 14 и рис. 4—7).

Таблица 13

Сила C—C-связей и результаты расщепления связей при γ-радиолизе изомеров гексана

Соединение	Номер связи	Энергия связи, *ккал/моль*	F_{rs}	Значения G, отнесенные к сходным связям
	1	82,4	0,786	0,2
	2	80,2	0,770	0,55
	3	80,2	0,769	0,45
	1	80,2	0,762	0,6
	2	78,1	0,755	1,6
	3	80,2	0,766	—
	4	82,4	0,780	—
	1	82,4	0,773	—
	2	78,1	0,748	1,2
	3	80,2	0,763	0,5
	1	80,2	0,767	0,3
	2	76,0	0,741	1,2
	1	78,1	0,757	0,8
	2	76,0	0,740	3,9
	3	82,4	0,783	—

Для взаимозависимости вероятности разрушения при электронном ударе и F_{rs} для различных нормальных алканов имеем следующие формулы:

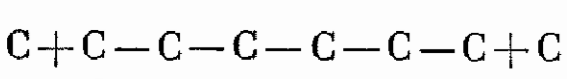
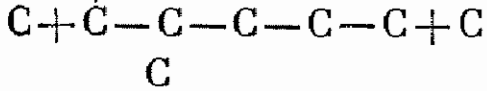
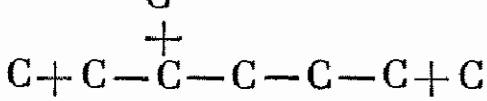
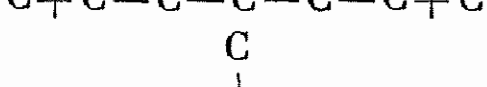
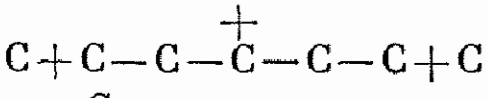
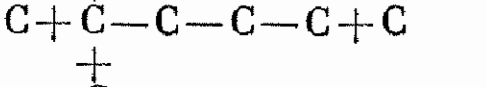
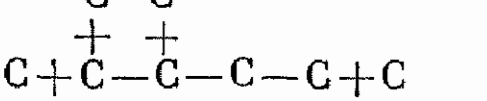
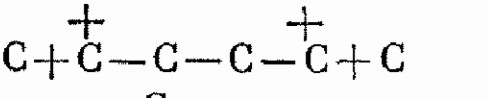
$$a_{rs} = \frac{\varphi^{-F_{rs}}}{\Sigma_{(tu)}\varphi^{-F_{tu}}}; \quad \varphi = e^{(B/RT)}; \quad E = A + BF_{rs}. \qquad (24)$$

Здесь a_{rs} — вероятность разрушения связи (rs), E — энергия активации; a — сумма соответствующих a_{rs} $(B/RT = 200)$.

Таблица 14

Интенсивность пика, обусловленного фрагментом с массой 99 (ион $C_7H_{15}^+$), в масс-спектре изомерных октанов

(метод электронного удара)

Соединение	$I^a_{\text{рассчит}}$	$I_{\text{эксп}}$ [27]
	0,001	0
	0,073	0,033
	0,010	0,002
	0,006	0,003
	0,123	0,026 [б]
	0,006	0,001
	0,076	0,046
	0,050	0,014 [б]
	0,004	0,001
	0,036	0,003
	0,003	0,001
	0,175	0,022 [б]

[а] I – интенсивность в масс-спектре; сумма соответствующих a_{rs} в формуле (24) (B/RT=250).

[б] Низкая величина может указывать на сильную неустойчивость первично полученных четвертичных алкил-катионов.

Каталитический крекинг карбониевых ионов (рис. 6) описывается реакцией

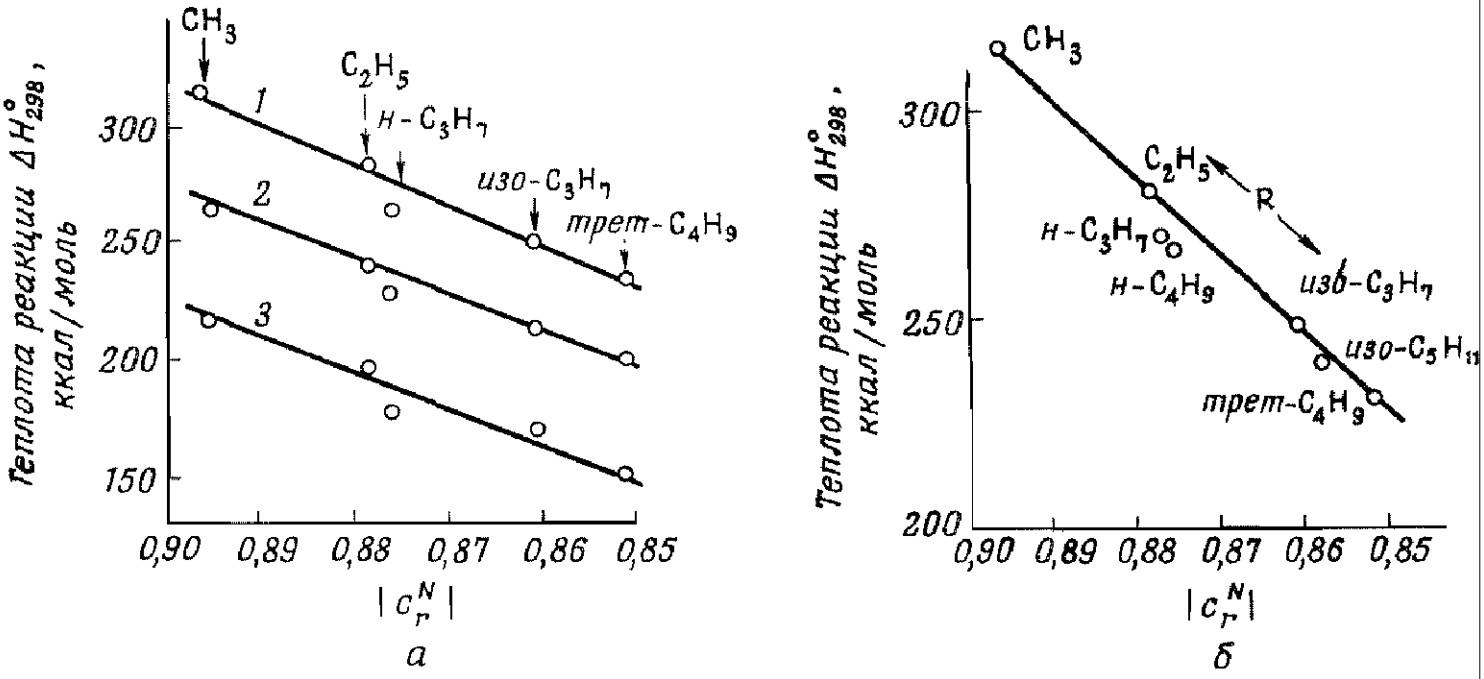
$$\underset{r}{R}-\underset{s}{CH_2}-{}^{+}C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix} \longrightarrow R^{+} + CH_2=C\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}$$

В этом случае величина c_s^N постоянна в ряду сходных реакций, так что имеем

$$F_{rs} \propto |c_r^N|.$$

В газовой фазе (рис.7) реакция диссоциации алкильных производных идет по схеме

$$\underset{r}{R}-\underset{s}{X} \longrightarrow R^{+} + X^{-}$$



Р и с. 7. Диссоциация алкильных производных в газовой фазе.
а: *1* — X = H; *2* — X = OH; *3* — X = Cl. *б*: реакция $R_r—H_s \rightarrow R^+ + H^-$.

6. Заключение

После быстрого прогресса, достигнутого в трактовке π-электронов, пришла очередь изучения насыщенных молекул на основе квантовомеханических подходов. Недавние успехи расчетов больших молекул действительно замечательны, но они все еще не удовлетворяют химиков-органиков.

В противоположность высокой эффективности квантовой механики при интерпретации *поляризуемости* и *энергетики* кинетический *вероятностный множитель* или *энтропийный член* все еще с трудом поддаются интерпретации, что является одним из источников разочарования химиков-органиков. Объединение методов статистической механики с квантовой химией, по-видимому,

позволит решить эту проблему. Подтверждением этому могут служить последние успехи теории столкновений и теории абсолютных скоростей реакций.

Вторая причина, которая мешает широкому применению методов квантовой теории к исследованиям химических проблем, заключается в том, что квантовая химия зачастую ограничивается только квантовомеханической интерпретацией данных эксперимента. С этой точки зрения настоящее положение не внушает оптимизма, поскольку трудности носят существенно математический характер. Однако имеются и определенные надежды. Одним из выходов может быть использование вычислительных машин. Роль вычислительной машины в этой области квантовой механики можно сравнить с ролью телескопа в астрономии. Сейчас уже используются различные методы, которые казались нереальными до появления быстродействующих вычислительных машин. Другим выходом могло бы быть открытие нового мощного упрощенного метода.

Ниже перечислены связанные с расчетом больших молекул проблемы, которые, вероятно, будут решены с появлением гораздо более быстродействующих вычислительных машин:

а) реакции в жидкой фазе,
б) влияние растворителя и гомогенный катализ,
в) гетерогенные реакции,
г) биохимические явления и т. д.

Черты удачного приближения для больших молекул проявились в недавнем обобщенном, или расширенном, методе Хюккеля для рассмотрения больших сопряженных систем (в том числе порфиринов, нуклеотидов и т. д.), больших насыщенных молекул (углеводородов и их производных), а также при определении конфигурации активированного комплекса в сложных реакциях, при объяснении «эффекта противоиона» в ионной полимеризации и т. д. С помощью подобных методов для больших молекул сейчас получают более или менее успешные результаты. Хотя принцип сам по себе не является новым, результаты его применения дают импульс к изучению химических явлений на уровне запросов грамотных химиков-органиков. Сейчас развитие квантовой химии достигло такого состояния, когда расчет больших молекул может стать мостом, который свяжет квантовую химию непосредственно с практической органической химией.

ЛИТЕРАТУРА

1а. Lykos P. G., Parr R. G., J. Chem. Phys., 24, 1166 (1955).
1б. Lykos P. G., Parr R. G., J. Chem. Phys., 25, 1301 (1956).
2. Allen L. C., Karo A. M., Rev. Mod. Phys., 32, 275 (1960).
3. Coulson C. A., Kearsley M. J., Proc. Roy. Soc., A241, 433 (1957).

4. McEwen K. L., J. Chem. Phys., **32**, 1801 (1960).
5. Imamura A., Kato H., Fukui K., неопубликованные данные.
6а. Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A198**, 1, 14 (1949).
6б. Hall G. G., Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A202**, 155 (1950).
6в. Hall G. G., Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc., **A205**, 357 (1951).
6г. Lennard-Jones J., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A202**, 166 (1950).
7а. Hall G. G., Proc. Roy. Soc., **A202**, 323, 336 (1950).
7б. Hall G. G., Proc. Roy. Soc., **A205**, 541 (1951).
7в. Hall G. G., Trans. Faraday Soc., 49, 113 (1953).
7г. Lennard-Jones J., Hall G. G., Trans. Faraday Soc., **47**, 581 (1952).
7д. Lennard-Jones J., Hall G. G., Disc. Faraday Soc., **10**, 18 (1951).
7е. Brown R. D., J. Chem. Soc., 1953, 2615.
7ж. Del Re G., J. Chem. Soc., 1958, 4031.
7з. Maeda S., Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 260 (1958).
8а. Hoffmann R., J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
8б. Hoffmann R., J. Chem. Phys., **40**, 2047, 2474, 2480, 2745 (1964).
9а. Mulliken R. S., Rieke C. A., Brown W. G., J. Am. Chem. Soc., **63**, 41 (1941).
9б. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **46**, 497, 675 (1949).
9в. Ruedenberg K., J. Chem. Phys., **19**, 1433 (1951).
9г. Löwdin P. O., J. Chem. Phys., **21**, 394 (1953).
10. Wolfsberg M., Helmholtz L., J. Chem. Phys., **20**, 837 (1952).
11а. Longuet-Higgins H. C., de V. Roberts M., Proc. Roy. Soc. (London), **A224**, 336 (1954).
11б. Longuet-Higgins H. C., de V. Roberts M., Proc. Roy. Soc. (London), **A230**, 110 (1955).
11в. Hoffmann R., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **36**, 2179, 3489 (1962).
11г. Hoffmann R., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **37**, 2872 (1962).
11д. Hoffmann R., J. Chem. Phys., **40**, 2745 (1964).
12а. Ballhausen C. J., Gray H. B., Inorg. Chem., **1**, 111 (1962).
12б. Lohr L. L., Jr., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **38**, 1607 (1963).
12в. Lohr L. L., Jr., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., **85**, 240 (1963).
12г. Jordan T., Smith W. H., Lohr L. L., Jr., Lipscomb W. N., J. Am. Chem. Soc., 85, 846 (1963).
13. Cusachs L. C., Rept. Internl. Symp. Atom. Mol. Quant. Theory, Sanibel Isl., Jan. 1964, p. 36.
14а. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **23**, 1833, 1841, 2343, 2383 (1955).
14б. Morokuma K., Fukui K., неопубликованные данные.
15а. Sandorfy C., Canad. J. Chem., **33**, 1337 (1955).
15б. Wheland G. W., Chen P. S. K., J. Chem. Phys., **24**, 67 (1956).
15в. Yoshizumi Y., Trans. Faraday Soc., 53, 125 (1957).
15г. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1198, 1201 (1960).
15д. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., Morokuma K., Imamura A., Nagata C., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 38 (1962).
16а. Mazur J., Wu T. Y., J. Chem. Phys., **21**, 726 (1953).
16б. Wall F. T., Hiller L. A., Jr., Mazur J., J. Chem. Phys., **29**, 255 (1958).

16в. Wall F. T., Hiller L. A., Jr., Mazur J., J. Chem. Phys., **35**, 1284 (1961).
16г. Bunker D. L., J. Chem. Phys., **37**, 393 (1962).
16д. Blais N. C., Bunker D. L., J. Chem. Phys., **37**, 2713 (1962).
16е. Blais N. C., Bunker D. L., J. Chem. Phys., **39**, 315 (1963).
16ж. Rubin R. J., J. Chem. Phys., **40**, 1069 (1964).
16з. Bunker D. L., J. Chem. Phys., **40**, 1946 (1964).
16и. Karplus M., Porter R. N., Sharma R. D., J. Chem. Phys., **40**, 2033 (1964).
17. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
18. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г., Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
19. Fukui K., Kato H., Morokuma K., Konishi H., неопубликованные данные.
20а. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., **A191**, 39 (1947).
20б. Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Proc. Roy. Soc., **A192**, 16 (1947).
20в. Burkitt F. H., Coulson C. A., Longuet-Higgins H. C., Trans. Faraday Soc., **47**, 553 (1951).
20г. Wheland G. W., J. Am. Chem. Soc., **64**, 900 (1940).
20д. Dewar M. J. S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3357 (1952).
20е. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H., J. Chem. Phys., **20**, 722 (1952).
20ж. Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., Shingu H., J. Chem. Phys., **22**, 1433 (1954).
21. Mori Y., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 1584 (1962).
22. Brown R. D., J. Chem. Soc., **1959**, 2224, 2232.
23а. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 442, 1111 (1961).
23б. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., Bull. Chem. Soc., Japan, **35**, 1475 (1962).
24. Cullis C. F., Harday F. R. F., Turner D. W., Proc. Roy. Soc., **A244**, 573 (1958); Proc. Roy. Soc., **A251**, 265 (1959).
25. Hass H. B., McBee E. T., Weber P., Ind. Eng. Chem., **27**, 1190 (1935).
26. Fueki K., Hirota K., Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 212 (1960).
27. Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, изд. «Мир», М., 1964.
28. Fukui K., Kato H., Yonezawa T., Okamura S., Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 904 (1964).

I-4. Локализованные ССП-орбитали в атомах и молекулах

К. Рюденберг

1. Введение

Из физических и химических, а также математических соображений следует ожидать, что электронные волновые функции ряда молекулярных систем обладают определенными общими чертами. Так, например, должны быть сходны волновые функции близких по строению молекул. Следовательно, интересно представить волновые функции в форме, которая позволяет выявить соответствующие закономерности. Такое представление полезно как в связи с интерпретацией свойств молекул в терминах химических понятий, так и при практическом определении волновых функций родственных систем.

Все указанные закономерности, несомненно, включены в оператор плотности и оператор парной плотности, следовательно, полностью определяются собственными функциями и собственными значениями данных двух операторов, т. е. естественными орбиталями и геминалями и их числами заполнения. Однако перечисленные величины могут быть найдены только после определения волновой функции системы.

Основной закономерностью, присущей многим системам, является то, что волновая функция в некотором приближении представляет собой антисимметризованное произведение парных функций:

$$\mathcal{A}\{\Phi_I(1, 2)\,\Phi_{II}(3, 4)\,\ldots\}. \tag{1}$$

Здесь отдельные сомножители можно записать в диагональном виде:

$$\Phi_K(i, j) = \sum_n c_{Kn}\psi_{Kn}(i)\,\psi_{Kn}(j). \tag{2}$$

Первый член часто является доминирующим, и его нахождение представляет первый важный шаг в определении величин Φ_K. Ограничиваясь этим основным членом, для синглетных состояний получаем

$$\Phi_K(i, j) = \varphi_K(i)\,\varphi_K(j)\,[\alpha(i)\,\beta(j) - \beta(j)\,\alpha(i)]/\sqrt{2}. \tag{3}$$

Подстановка выражения (3) в (1) приводит к хартри-фоковскому

детерминанту

$$\Psi = \mathscr{A}\{(\varphi_1\alpha)^{(1)}(\varphi_1\beta)^{(2)}\ldots(\varphi_N\alpha)(\varphi_N\beta)^{(2N)}\}, \tag{4}$$

где $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_N$ можно считать взаимно ортогональными и нормированными.

Таким образом, главные члены можно определить достаточно точно путем отыскания наилучшей возможной волновой функции Ψ вида (4), т. е. волновой ССП-функции, полученной минимизацией энергии. Однако даже после того, как получена волновая ССП-функция, все еще остается значительная свобода выбора индивидуальных ССП-орбиталей φ_i. Какой же выбор окажется наилучшим? Сама формула (1) в виде произведения парных функций предполагает, что корреляции между парами малы (см., однако, т. 2 настоящей книги). Это дает основание считать, что наиболее подходящими ССП-орбиталями являются те, которым отвечает минимальное электронное взаимодействие между ними, или, другими словами, максимальная локализация. Весьма приятным, хотя и не случайным, является тот факт, что эти локализованные орбитали очень близко соответствуют интуитивным представлениям химиков о внутренних оболочках, валентных парах, связывающих орбиталях и т. д.

2. Различные возможности в выборе хартри-фоковских орбиталей

Несмотря на то что вариационный принцип дает возможность найти Ψ, он не полностью определяет индивидуальные орбитали φ_n. Действительно, если с помощью преобразования

$$u_\nu(x) = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)\, T_{n\nu} \tag{5}$$

определить новый набор молекулярных орбиталей $u_1, u_2 \ldots u_N$, то новая детерминантная функция

$$\Psi' = \mathscr{A}\{(u_1\alpha)^{(1)}(u_1\beta)^{(2)}\ldots(u_N\beta)^{2N}\} \tag{6}$$

будет связана с прежней функцией Ψ соотношением

$$\Psi = \Psi' \cdot (\det T)^2, \tag{7}$$

и если T — ортогональное преобразование, то[1]

$$\Psi = \Psi'. \tag{8}$$

Формула (7) следует из того, что детерминант произведения двух матриц равен произведению детерминантов двух матриц. Таким

[1] На эту инвариантность впервые указал Фок [1].

образом, функция Ψ инвариантна по отношению к ортогональным преобразованиям орбиталей φ.

Соответственно возникают неоднозначности в уравнениях Хартри — Фока

$$\mathscr{F}(\rho)\,\varphi_n(x) = \sum_{m=1}^{N} \varphi_m(x)\,\gamma_{mn}, \tag{9}$$

где хартри-фоковский оператор $\mathscr{F}$ зависит от подлежащих определению орбиталей $\varphi_1 \ldots \varphi_N$ через матрицу плотности (для простоты мы считаем, что волновые функции действительны)

$$\rho(x \mid x') = 2\sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)\,\varphi_n(x'). \tag{10}$$

Легко видеть, что ортогональное преобразование оставляет инвариантным ρ и, следовательно, $\mathscr{F}$; оно только изменяет величины множителей Лагранжа $\gamma_{mn} = \gamma_{nm}$, которые появляются из-за учета условия ортонормированности, а именно

$$\int dx \varphi_m(x)\,\varphi_n(x) = \delta_{mn}. \tag{11}$$

Таким образом, подставив выражение (5) (с ортогональным T) в (9) и (10), получаем

$$\mathscr{F}(\rho)\,u_\nu(x) = \sum_{\mu} u_\mu(x)\,\gamma'_{\mu\nu}, \tag{12}$$

$$\gamma'_{\mu\nu} = \sum_{m,n} \gamma_{mn} T_{m\mu} T_{n\nu} = (T^* \gamma T)_{\mu\nu}, \tag{12a}$$

$$\rho(x \mid x') = 2\sum_{\nu} u_\nu(x)\,u_\nu(x'). \tag{13}$$

Кроме того, хотя орбитали $\varphi_n(x)$ должны удовлетворять дополнительным условиям ортонормированности, можно показать, что недиагональные элементы γ_{mn} можно в определенных пределах выбирать произвольно. Уравнение Хартри — Фока (9) можно переписать в виде

$$[\mathscr{F}(\rho) + \mathscr{G}(\varphi)]\,\varphi_n(x) = \gamma_{nn}\varphi_n(x), \tag{14}$$

где $\mathscr{G}(\varphi) = \mathscr{G}(\varphi_1 \ldots \varphi_n)$ — интегральный оператор, определяемый соотношением

$$\mathscr{G}(\varphi)\,f(x) = \int dx' G(x, x')\,f(x'), \tag{15}$$

$$G(x, x') = -\sum_{\substack{i \\ (i \neq k)}} \sum_{k} \varphi_i(x)\,\gamma_{ik}\varphi_k(x'). \tag{15a}$$

Рассмотрим теперь случай произвольно выбранных $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$ $(i \neq k)$. Поскольку ядро $G(x, x')$ в любом случае остается симметричным, $(\mathcal{F} + \mathcal{G})$ представляет собой эрмитов оператор. Следовательно, собственные функции уравнений (14) можно выбрать так, чтобы они образовывали ортонормированную систему, и поэтому формула (14) действительно сводится к выражению (9). Вследствие ортонормированности решений из уравнений (14), кроме того, получаем следующее соотношение:

$$\int dV \varphi_m(x) \{\mathcal{F} + \mathcal{G}\} \varphi_n(x) =$$

$$= \int dV \varphi_m(x) \mathcal{F} \varphi_n(x) + \gamma_{mn}(\delta_{mn} - 1) = \gamma_{nn}\delta_{mn}. \qquad (16)$$

3. Конкретный выбор хартри-фоковских орбиталей

Предыдущее рассмотрение показывает, что если задана детерминантная волновая функция Ψ, полученная методом самосогласованного поля, то при выборе ССП-орбиталей имеется $\frac{1}{2}N(N-1)$ произвольных параметров. В качестве их можно взять, с одной стороны, $\frac{1}{2}N(N-1)$ параметров в ортогональных преобразованиях, которые преобразуют данную систему ССП-орбиталей в другую, а с другой стороны, $\frac{1}{2}N(N-1)$ недиагональных множителей Лагранжа $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$ $(k \neq i)$ формулы (15а).

В соответствии с этим частную систему ССП-орбиталей можно выбирать двумя способами:

1) наложением $\frac{1}{2}N(N-1)$ дополнительных условий на орбитали, например

$$g_\nu[\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N] = 0, \qquad (17)$$

$$\nu = 1, 2, \ldots, \frac{1}{2}N(N-1);$$

2) наложением $\frac{1}{2}N(N-1)$ дополнительных условий на недиагональные члены γ_{ik} $(i \neq k)$, например

$$\Gamma_\nu[\gamma_{12}, \ldots, \gamma_{1N}, \gamma_{23}, \ldots, \gamma_{2N}, \ldots \gamma_{N-1,N}] = 0, \qquad (18)$$

$$\nu = 1, 2, \ldots, \frac{1}{2}N(N-1).$$

Уравнение (17) является не *тождеством*, справедливым для *всех* значений аргумента, а *равенством*, справедливым или для некоторых фиксированных значений аргумента, или для некоторых интегралов по областям изменения аргументов.

Конечно, указанные два метода выбора орбиталей связаны друг с другом. Действительно, те ССП-орбитали, которые удовлетворяют условиям (17), получаются как решения ССП-уравнений (14), если недиагональные члены γ_{ik} взять в виде

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki} = \mathcal{G}_{ik}\{g_1(\varphi),\ g_2(\varphi),\ \ldots,\ g_{\frac{1}{2}N(N-1)}(\varphi)\} + \\ + \int dV \varphi_i \mathcal{F} \varphi_k \qquad (i \neq k), \tag{19}$$

где $\mathcal{G}_{ik}[x_1 x_2 \ldots x_{\frac{1}{2}N(N-1)}]$ представляют собой $\frac{1}{2}N(N-1)$ функций, которые обращаются в нуль тогда и только тогда, когда каждый из аргументов равен нулю. Доказательство этого утверждения следует из уравнения (16), из которого видно, что если γ_{ik} взять в соответствии с уравнением (19), то

$$\mathcal{G}_{ik}(g_1 g_2 \ldots) = 0 \text{ для всех } i \neq k \tag{20}$$

и тогда в силу свойств $\mathcal{G}_{ik}$ получаем условия (17).

Для решения ССП-уравнений (14) необходимо, конечно, применение итерационных методов. Частный выбор функций $\mathcal{G}_{ik}$ должен быть, очевидно, таким, чтобы итерационный ряд сходился быстрее.

Наконец, частный выбор системы ССП-орбиталей может быть ограничен специальным *дополнительным вариационным принципом*. Именно, помимо минимизации энергии, определяющей Ψ, требуется экстремальность (максимальность или минимальность) некоторого другого функционала $\mathcal{L}(\varphi_1\ \varphi_2 \ldots \varphi_N)$.

4. Канонические ССП-орбитали

В первую очередь укажем канонические молекулярные орбитали. Их можно получить, наложив дополнительные условия [1]

$$\gamma_{mn} = \varepsilon_n \delta_{mn}, \tag{21}$$

которые приводят к каноническим уравнениям Хартри — Фока

$$\mathcal{F}(\rho)\,\varphi_n^0 = \varepsilon_n \varphi_n^0. \tag{21а}$$

Этот выбор можно также охарактеризовать как требование стационарности энергии одноэлектронной орбитали

$$\varepsilon(\varphi) = \int dx \varphi(x)\,\mathcal{F}(\rho)\,\varphi(x) \tag{22}$$

при заданной матрице плотности $\rho(x \mid x')$.

5. Внешне локализованные ССП-орбитали

Второй возможностью является выбор *внешней* локализации в качестве критерия. Допустим, что нам нужно определить молекулярные ССП-орбитали $\lambda'_n(x)$, которые описывают максимальную или минимальную локализацию внутри некоторой потенциальной ямы $U(x)$. Они даются теми решениями общих уравнений (14), которые получаются, если в уравнении (15а) недиагональные элементы γ_{ik} выбрать по Джильберту [2]

$$\gamma_{ik} = \int dV \lambda'_i(x) \{U(x) + \mathcal{F}(\rho)\} \lambda'_k(x) \quad i \neq k. \tag{23}$$

Доказательство этого утверждения состоит в следующем. Пусть $\lambda'_1(x)$, $\lambda'_2(x)$, . . ., $\lambda'_N(x)$ — решения уравнений (14) с γ_{ik}, выбранными в виде (23). Они являются *возможной* системой ССП-орбиталей, и любую другую систему можно разложить по $\lambda'_\nu(x)$, например

$$\psi_n(x) = \sum_\nu \lambda'_\nu(x) c_{\nu n}.$$

Мы ищем те орбитали $\psi_1 \ldots \psi_N$, для которых интеграл

$$\int dV \psi_n(x) U(x) \psi_n(x) = \sum_{\nu,\mu} c_{\nu n} c_{\mu n} \int dx \lambda'_\nu(x) U(x) \lambda'_\mu(x) \tag{23а}$$

стационарен. Из общего условия (16) в результате выбора γ_{ik} в виде (23) получаем соответственно соотношение

$$\int dV \lambda'_m(x) U(x) \lambda'_n(x) = \gamma_{mn} - \int dV \lambda'_m(x) \mathcal{F} \lambda'_n(x) = 0 \quad (m \neq n),$$

из которого видно, что квадратичная форма (23а) действительно экстремальна при сделанном выборе $\lambda'_1, \lambda'_2 \ldots \lambda'_N$.

Другой критерий внешней локализации состоит в требовании, чтобы вклады определенных атомных орбиталей от отдельных атомов были равны нулю или минимальны в разложении ЛКАО [1] или чтобы перекрывание определенных локальных волновых функций было максимальным [2].

6. Внутренне локализованные ССП-орбитали

Более важным представляется третий выбор, а именно использование критерия внутренней локализации при фиксировании молекулярных орбиталей. При таком выборе мы определяем те

[1] См., например, [3а — в].
[2] См., например, [4].

ССП-орбитали, которые *отделены друг от друга* насколько это возможно, причем на них заранее не налагается условие определенной локализации в пространстве. Очевидно, что степень разделения двух орбиталей ψ_ν, ψ_μ может быть охарактеризована интегралом

$$\int dV_1 \int dV_2 \psi_\nu^2(1)\,\psi_\mu^2(2)\,f(r_{12}) = [\psi_\nu^2 \mid \psi_\mu^2], \tag{24}$$

где $f(r_{12})$ — некоторая *монотонная* функция r_{12}. При этом *среднее межорбитальное разделение* дается формулой

$$\frac{2}{N(N-1)} \sum_{\nu<\mu} [\psi_\nu^2 \mid \psi_\mu^2]. \tag{25}$$

Соответственно внутренне локализованные $\lambda_1(x)$, $\lambda_2(x)$ ... $\lambda_N(x)$ получаются при минимизации выражения (25). Поскольку очевидно, что оба выражения

$$\sum_{\nu,\,\mu} [\psi_\nu^2 \mid \psi_\mu^2] \text{ и } \sum_{\nu,\,\mu} [\psi_\nu\psi_\mu \mid \psi_\nu\psi_\mu] \tag{26}$$

инвариантны по отношению к ортогональным преобразованиям ψ, минимизация выражения (25) эквивалентна максимизации суммы

$$\sum_{\nu} [\psi_\nu^2 \mid \psi_\nu^2] \tag{27}$$

или же минимизации выражения

$$\sum_{\nu<\mu} [\psi_\nu\psi_\mu \mid \psi_\nu\psi_\mu]. \tag{28}$$

Этот критерий локализации был впервые предложен Леннард-Джонсом и Поплом, которые приняли, что $f(r_{12}) = r_{12}^{-1}$ [5].

Использование такого критерия внутренней локализации приводит к $\frac{1}{2}N(N-1)$ условиям [6]

$$[\lambda_i^2 \mid \lambda_i\lambda_j] = [\lambda_j^2 \mid \lambda_i\lambda_j], \tag{29}$$

которые получаются[1], если в сумме (27) провести инфинитезимальные ортогональные преобразования

$$\psi_\nu + \delta\psi_\nu = \psi_\nu + \sum_\mu \psi_\mu t_{\mu\nu},$$

$$t_{\mu\nu} + t_{\nu\mu} = 0$$

и наложить требование того, чтобы вариация этой суммы обращалась в нуль.

---

[1] См. [6а]. Отметим также ссылку на неопубликованную работу А. С. Хэрли, упомянутую в примечании 13 в работе [6б].

Из изложенного следует, что внутренне локализованные ССП-орбитали являются решениями общих уравнений (14), если в уравнении (15а) принять

$$G(x, x') \longrightarrow L(x, x') = \sum_{i \neq k}{}' \lambda_i(x)\,\lambda_k(x')\,L_{ik} \tag{30}$$

при

$$(-\gamma_{ik}) \longrightarrow L_{ik} = k\,|\,[\lambda_i^2\,|\,\lambda_i\lambda_k] - [\lambda_k^2\,|\,\lambda_i\lambda_k]\,| - \int dV \lambda_i(x)\,\mathscr{F}\lambda_k(x). \tag{30а}$$

Для доказательства этого допустим, что $\lambda_1 \ldots \lambda_N$ являются решением уравнений (14) при специальном выборе $G(x, x')$ и γ_{ik} соответственно в виде (30) и (30а). Так же как и в предыдущем параграфе, можно вывести уравнение вида (16), из которого в данном случае получаем

$$k\,|\,[\lambda_i^2\,|\,\lambda_i\lambda_k] - [\lambda_k^2\,|\,\lambda_i\lambda_k]\,| = 0 \quad \text{при} \quad i \neq k, \tag{31}$$

т. е. условия (29). Постоянная k может быть подобрана из условия лучшей сходимости итераций. Знак k связан с тем, будут ли последовательные итерации приближать орбитали к максимальной или минимальной локализации. Оба типа орбиталей удовлетворяют условиям (29). Дальнейшее обсуждение метода приведено в работе [6а, б].

7. Выбор функции разделения $f(r_{12})$

В первую очередь кажутся естественными следующие способы выбора функции $f(r_{12})$: r_{12}, r_{12}^{-1}, r_{12}^2, r_{12}^{-2}, $\delta(r_{12})$. При этом выбор функций r_{12}^2 и $\delta(r_{12})$ обладает тем преимуществом, что двухэлектронные интегралы сводятся к одноэлектронным.

С другой стороны, функция r_{12}^{-1} — единственная функция, которая позволяет представить критерий локализации в виде условия минимизации энергии. Действительно, полная энергия хартри-фоковской волновой функции (4) имеет вид:

$$E = \text{кинетическая энергия} + \text{энергия притяжения к ядрам} + \text{энергия взаимодействия электронов},$$

где

$$\text{энергия взаимодействия электронов} = \sum_{\mu\nu}\{2\,[\varphi_\mu^2\,|\,\varphi_\nu^2] - [\varphi_\mu\varphi_\nu\,|\,\varphi_\mu\varphi_\nu]\} =$$

$$= \sum_{\mu\nu}(2 - \delta_{\mu\nu})\,[\varphi_\mu^2\,|\,\varphi_\nu^2] - \sum_{\mu\nu}[\varphi_\mu\varphi_\nu\,|\,\varphi_\mu\varphi_\nu], \tag{32}$$

если $f(r_{12}) = r_{12}^{-1}$. Локализованные орбитали минимизируют последнюю сумму в выражении (32), так что полная энергия взаимо-

действия электронов максимально приближается к первой сумме в выражении (32), которая в действительности представляет собой выражение для энергии волновой функции Хартри, взятой в виде произведения

$$\Psi_H = (\varphi_1\alpha)^{(1)}(\varphi_1\beta)^{(2)} \ldots (\varphi_N\beta)^{(2N)}.$$

Таким образом, внутренняя локализация при $f(r_{12}) = r_{12}^{-1}$ дает орбитали, которые позволяют *максимально* приблизиться к такому положению, когда орбитали могут быть отнесены к электронам [5, 6а].

В последующем будет принят именно такой выбор.

8. Построение локализованных орбиталей из произвольной системы ССП-орбиталей

Весьма часто некоторая система ССП-орбиталей $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N$ известна, например, это могут быть канонические орбитали. Задача заключается в том, чтобы образовать из них внутренне локализованные орбитали

$$\lambda_\nu(x) = \sum_n \varphi_n(x)\, T_{n\nu}. \tag{33}$$

Проблема легко решается для случая двух орбиталей [6а]. Записав λ_1, λ_2 в виде

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \varphi_1 \cos\theta + \varphi_2 \sin\theta, \\ \lambda_2 &= -\varphi_1 \sin\theta + \varphi_2 \cos\theta, \end{aligned} \tag{34}$$

мы найдем, что выражение

$$\sum_n [\lambda_n^2 \,|\, \lambda_n^2] - \sum_n [\varphi_n^2 \,|\, \varphi_n^2] = A_{12} + (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{1/2} \cos 4(\theta - \alpha) \tag{35}$$

является функцией, подлежащей максимизации, причем

$$A_{12} = [\varphi_1\varphi_2 \,|\, \varphi_1\varphi_2] - \frac{1}{4}[\varphi_1^2 - \varphi_2^2 \,|\, \varphi_1^2 - \varphi_2^2], \tag{36}$$

$$B_{12} = [\varphi_1^2 - \varphi_2^2 \,|\, \varphi_1\varphi_2], \tag{37}$$

$$\cos 4\alpha = -A_{12}/(A_{12}^2 + B_{12}^2)^{1/2}, \tag{38}$$

$$\sin 4\alpha = B_{12}/(A_{12}^2 + B_{12}^2)^{1/2}. \tag{38а}$$

Максимум получается при $\theta = \alpha$.

В случае N орбиталей полная максимизация достигается с помощью последовательности $4\ (= 2 \times 2)$ максимизаций. При

последовательном выборе всех m, n комбинаций итерационная процедура проводится до тех пор, пока в пределах желаемой точности сумма $\sum_n [\varphi_n^2 | \varphi_n^2]$ не перестанет более увеличиваться [6а, б].

9. Локализованные орбитали и симметрия молекул

В молекуле, гамильтониан которой инвариантен по отношению к преобразованиям группы симметрии, существует тесная связь между симметрией и локализованными орбиталями. Если матрица плотности $\rho(x \mid x')$ в уравнении (10) инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы, то инвариантен также и хартри-фоковский оператор $\mathcal{F}$ уравнения (9) и, следовательно, канонические молекулярные орбитали принадлежат к неприводимым представлениям. С другой стороны, локализованные орбитали часто принадлежат к приводимым представлениям, причем групповые преобразования просто *меняют порядок* локализованных орбиталей. Получающиеся при такой перестановке локализованные орбитали часто называют *эквивалентными* орбиталями [1].

Простейшим примером является атомная конфигурация $\{(s)^2\,(2px)^2\}$, волновую функцию которой можно записать в виде

$$\Psi = \mathcal{A}\{(s\alpha)\,(s\beta)\,(2px\alpha)\,(2px\beta)\}, \tag{39}$$

или

$$\Psi = \mathcal{A}\{(d_+\alpha)\,(d_+\beta)\,(d_-\alpha)\,(d_-\beta)\}, \tag{39а}$$

где d_+ и d_- — диагональные гибридные орбитали

$$\begin{aligned} d_+ &= \{(s) + (2px)\}/\sqrt{2}, \\ d_- &= \{(s) - (2px)\}/\sqrt{2}. \end{aligned} \tag{40}$$

Симметричные орбитали s, $2px$ принадлежат к неприводимым представлениям Σ, Π группы вращений, причем d_+ и d_- — эквивалентные орбитали. Последние являются также локализованными орбиталями, если орбитали s и $2px$ имеют одинаковую пространственную протяженность, как в случае $2s$-орбиталей, взятых в качестве s-орбиталей, поскольку тогда взаимное проникновение орбиталей d_+ и d_- мало. Если, однако, пространственная протяженность одной из двух симметричных орбиталей значительно меньше, чем другой, как в случае $1s$-орбиталей, то роли меняются и симметричные орбитали представляют локализованную пару.

Аналогичным образом комбинации из одной s-орбитали и трех p-орбиталей образуют три эквивалентные гибридные орбитали,

---

[1] См. [5, 8а — д]. Более раннее обсуждение вопроса приводится в работе Хунда [7а] и Коулсона [7б].

которые локализованы, если все орбитали имеют сравнимую пространственную протяженность.

Наконец, гибридизация одной s-орбитали и четырех p-орбиталей встречается в конфигурации неона $\{(1s)^2(2s)^2(2px)^2(2py)^2(2pz)^2\}$, которую также можно записать в виде конфигурации $\{(1s)^2t_1^2t_2^2t_3^2t_4^2\}$, где t_k — локализованные гибридные тетраэдрические орбитали

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{1}{2}\{2s + 2px + 2py + 2pz\}, \\ t_2 &= \frac{1}{2}\{2s + 2px - 2py - 2pz\}, \\ t_3 &= \frac{1}{2}\{2s - 2px + 2py - 2pz\}, \\ t_4 &= \frac{1}{2}\{2s - 2px - 2py + 2pz\}. \end{aligned} \tag{41}$$

Для метана ССП-орбитали совершенно аналогичны. Канонические орбитали имеют вид:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= a\,(C2s) + b\,\frac{1}{2}\,[H_1 + H_2 + H_3 + H_4], \\ \varphi_2 &= a'\,(C2px) + b'\,\frac{1}{2}\,[H_1 + H_2 - H_3 - H_4], \\ \varphi_3 &= a'\,(C2py) + b'\,\frac{1}{2}\,[H_1 - H_2 + H_3 - H_4], \\ \varphi_4 &= a'\,(C2pz) + b'\,\frac{1}{2}\,[H_1 - H_2 - H_3 + H_4]. \end{aligned} \tag{42}$$

Они принадлежат к представлениям A_1 и T_2 соответственно. Локализованные орбитали записываются в виде

$$\lambda_k = a'\,(Ct_k) + b'\,(H_k) + (a - a')\,(C\,2s) + (b - b')\,\frac{1}{2}\,[H_1 + H_2 + H_3 + H_4]$$

$$(k = 1,\ 2,\ 3,\ 4),$$

и если величины $(a - a')$ и $(b - b')$ малы по сравнению с a' и b', то орбитали в основном сосредоточены вокруг четырех эквивалентных связей.

В случае этана особый интерес представляет переход между конформациями с разным взаимным расположением CH_3-групп. В этой молекуле, кроме внутренних оболочек, имеется семь частично эквивалентных, локализованных орбиталей, соответствующих семи одинарным связям. Когда одна группа CH_3 вращается относительно другой, локализованные орбитали, обусловливающие связи CH, просто поворачиваются, следуя атомам H, и форма орбиталей изменяется мало [9]. Используя этот факт и теорему

Гельмана — Фейнмана, можно показать [10], что в приближении самосогласованного поля барьер для вращения просто связан с потенциальной энергией локализованных орбиталей связи CH.

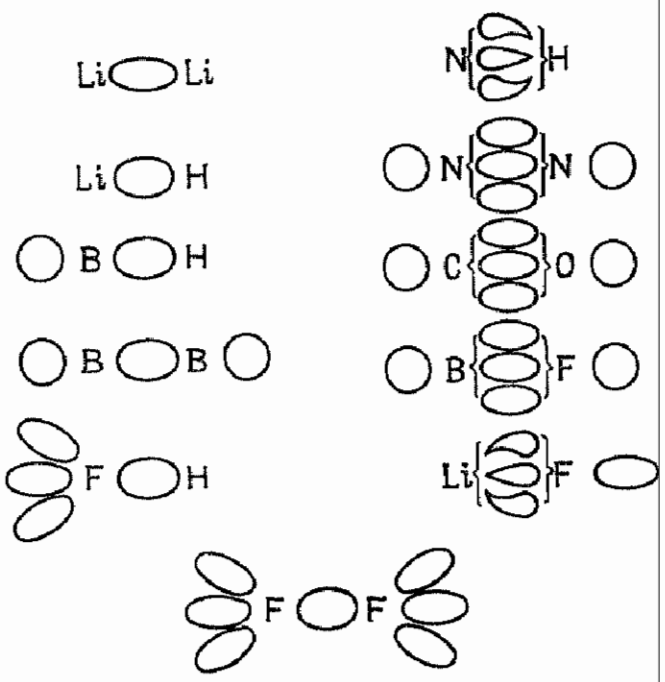
10. Локализованные орбитали при отсутствии симметрии

Если при определенной симметрии молекулы локализованные орбитали легко построить в виде эквивалентных орбиталей, то в отсутствие симметрии необходимо конкретное численное определение.

Простейшим примером является конфигурация $1s^2 2s^2$, где $2s$-орбиталь ортогонализована по отношению к $1s$. Для всех элементов второго периода (от Li до Ne) периодической таблицы можно обнаружить весьма близкие локализованные «внутренние» и «внешние» s-орбитали, а именно (см. [6а]):

$$(\text{внутренняя орбиталь}) = 0{,}995\,(1s) - 0{,}10\,(2s)$$
$$(\text{внешняя орбиталь}) = 0{,}10\,(1s) + 0{,}995\,(2s)$$

Нетрудно видеть, что внутренняя орбиталь больше стянута к ядру, чем $1s$-орбиталь, и ортогональная внешняя орбиталь имеет меньшую примесь $1s$-орбитали, чем ортогонализованная $2s$-орбиталь. Обменный интеграл между двумя орбиталями уменьшается приблизительно в 5 раз. Например, для кислорода он уменьшается с 2 *эв* до 0,4 *эв*.



Р и с. 8. Схематические диаграммы локализованных орбиталей.

Молекула BH также дает простой пример рассматриваемого явления. Если локализовать три канонические орбитали 1σ, 2σ, 3σ, то получим орбиталь внутренней оболочки (iB) на атоме бора, неподеленную пару ($l\sigma$B) на боре и связывающую орбиталь ($b\sigma$BH). Исключение локализации в методе ЛКАО-ССП-МО по Рзнсилу дает результаты, приведенные в табл. 15—18 [6б]. При этом можно видеть, что сумма шести недиагональных обменных интегралов уменьшается от 30 *эв* до примерно 5,5 *эв*.

Для большинства молекул, конечно, ситуация смешанная: локализованные орбитали определяются частично соображениями симметрии, частично дальнейшей численной локализацией. В каче-

Таблица 15

Ортогональное преобразование от канонических орбиталей к локализованным ССП-орбиталям

	1σ	2σ	3σ
*i*B	0,99260	—0,08955	—0,08199
*l*σB	0,10882	0,35659	0,92790
*b*σBH	—0,05386	—0,92996	0,36370

Таблица 16

Коэффициенты разложения локализованных МО в ряд по ортогонализованным слэтеровским орбиталям

	B*k*	B*s*	B*pσ*	H*k*
*i*B	0,99491	—0,09958	0,03124	—0,01494
*l*σB	0,11176	0,90638	—0,46229	—0,18413
*b*σBH	—0,00972	—0,27730	—0,44348	—0,55833

Таблица 17

Матричные элементы обменных интегралов для канонических орбиталей

	1σ	2σ	3σ
1σ	2,91124	0,02286	0,02234
2σ	0,02286	0,53855	0,06011
3σ	0,02234	0,06011	0,50444

Таблица 18

Матричные элементы обменных интегралов для локализованных орбиталей

	*i*B	*l*σB	*b*σBH
*i*σ	2,97315	0,00756	0,00435
*l*σB	0,00756	0,53801	0,01030
*b*σBH	0,00435	0,01030	0,60929

Локализованные ЛКАО-ССП-молекулярные орбитали в N_2, CO, BF [a]

N_2	Nk	Ns	N$p\sigma$	N$p\pi$	N$p\bar{\pi}$	N′k	N′s	N′$p\sigma$	N′$p\pi$	N′$p\bar{\pi}$
iN	—0,994	0,114	—0,030	0,000	0,000	—0,004	—0,007	0,020	0,000	0,000
iN′	0,004	0,007	—0,020	0,000	0,000	0,994	—0,114	0,030	0,000	0,000
$l\sigma$N	0,127	0,892	—0,516	0,000	0,000	—0,029	—0,212	—0,191	0,000	0,000
$l\sigma$N′	—0,029	—0,212	—0,191	0,000	0,000	0,127	0,892	—0,516	0,000	0,000
bt1NN′	0,010	0,209	0,226	—0,239	0,448	0,010	0,209	0,226	—0,239	0,448
bt2NN′	0,010	0,209	0,226	0,507	—0,017	0,010	0,209	0,226	0,507	—0,017
bt3NN′	0,010	0,209	0,226	—0,268	—0,431	0,010	0,209	0,226	—0,268	—0,431
CO	Ck	Cs	C$p\sigma$	C$p\pi$	C$p\bar{\pi}$	Ok	Os	O$p\sigma$	O$p\pi$	O$p\bar{\pi}$
iC	—0,996	0,099	—0,037	0,000	0,000	—0,001	0,004	0,026	0,000	0,000
iO	—0,003	—0,002	0,020	0,000	0,000	—0,993	0,115	—0,027	0,000	0,000
$l\sigma$C	—0,119	—0,903	0,467	0,000	0,000	0,017	0,129	0,126	0,000	0,000
$l\sigma$O	—0,006	—0,144	—0,208	0,000	0,000	0,117	0,788	—0,651	0,000	0,000
bt1CO	0,009	—0,101	—0,173	—0,259	—0,282	—0,030	—0,315	—0,261	—0,427	—0,463
bt2CO	0,009	—0,101	—0,173	—0,114	0,365	—0,030	—0,315	—0,261	—0,188	0,601
bt3CO	0,009	—0,101	—0,173	0,373	—0,084	—0,030	—0,315	—0,261	0,614	—0,138
BF	Bk	Bs	B$p\sigma$	B$p\pi$	B$p\bar{\pi}$	Fk	Fs	F$p\sigma$	F$p\pi$	F$p\bar{\pi}$
iB	0,995	—0,098	0,037	0,000	0,000	0,000	—0,001	—0,020	0,000	0,000
iF	—0,003	—0,005	0,014	0,000	0,000	—0,992	0,126	—0,020	0,000	0,000
$l\sigma$B	0,111	0,930	—0,390	0,000	0,000	—0,018	—0,109	—0,084	0,000	0,000
$l\sigma$F	—0,001	—0,121	—0,211	0,000	0,000	0,101	0,671	—0,751	0,000	0,000
bt1BF	—0,009	0,048	0,124	0,236	—0,038	0,050	0,407	0,255	0,721	—0,118
bt2BF	—0,009	0,048	0,124	—0,086	0,227	0,050	0,407	0,255	—0,264	0,694
bt3BF	—0,009	0,048	0,124	—0,155	—0,185	0,050	0,407	0,255	—0,475	—0,565

[a] AO : $k = 1s$, $s = 2s$, $p\sigma = 2pz$, $p\pi = 2px$, $p\bar{\pi} = 2py$. ЛМО : i — внутренняя оболочка, $l\sigma$ = σ-неподеленная пара, lt — тригональная неподеленная пара, $b\sigma$ — орбиталь σ-связи, bt — орбиталь тригональной связи.

стве примеров в табл. 19 приводятся локализованные орбитали для изоэлектронных рядов N_2, CO, BF [6б].

Из табл. 19 видно, что состав внутренних оболочек этих молекул приблизительно постоянен, а s — p-гибридизация неподеленных пар и связывающих орбиталей систематическим образом меняется с изменением отношения числа неподеленных электронных пар к числу связывающих электронов. На рис. 8 приведены схемы, поясняющие природу локализованных молекулярных орбиталей в некоторых молекулах. Более детальное обсуждение свойств этих и других молекул дано в работах [6б, 13].

11. Локализованные молекулярные орбитали в системах с делокализованными электронами

Во введении указывалось, что локализованные орбитали с наибольшим успехом применяются для расчета свойств молекул, электронные волновые функции которых естественным образом представляются в виде произведений вкладов отдельных электронных пар. Классическим примером такой системы является молекула воды, в которой локализованные орбитали относятся к внутренней оболочке кислорода, а связывающая орбиталь вдоль каждой OH-связи и две неподеленные пары кислорода образуют вместе со связывающими орбиталями гибридный набор, соответствующий искаженному тетраэдру.

С другой стороны, применение локализованных орбиталей, вероятно, не столь эффективно при расчете типичных делокализованных систем, таких, как π-электроны в ароматических молекулах. Тем не менее и в этих случаях с их помощью можно получить интересные сведения о свойствах молекул. Вполне возможно, что они помогут установить более тесное соответствие между теорией молекулярных орбиталей и таким понятием классической химии, как структуры Кекуле. Вероятно [12], в таких молекулах имеется, вообще говоря, несколько систем локализованных орбиталей, т. е. собственная энергия имеет несколько относительных максимумов. *Каждая система* локализованных орбиталей соответствует *одной* из возможных структур Кекуле, в которой каждая двойная связь соответствует одной локализованной орбитали, которая в основном сосредоточена в этой области. Следовательно, такие локализованные ортогональные молекулярные орбитали, соответствующие структурам Кекуле, являются возможным способом интерпретации волновых функций самосогласованного поля. Такой результат локализации был найден для бензола, хотя в этом случае две взаимно ортогональные локализованные молекулярные орбитали можно выбрать самыми разнообразными способами [13]. Эти результаты показывают, что «мезомерию» струк-

тур Кекуле можно истолковать просто как различные способы интерпретации одного и того же молекулярного детерминанта и что в противоположность приближению валентных связей термин «мезомерия» позволяет не ссылаться на резонансные или корреляционные эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fock V., Z. Physik, **61**, 126 (1930).
2. Gilbert T. L., in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology. A Tribute to R. S. Mulliken» (B. Pullmann and P. O. Löwdin, Eds.,), Academic Press, New York, 1964, p. 405.
3а. Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A202**, 323 (1950).
3б. Mulli'ken R. S., The Vortex, May 1960, p. 182.
3в. Peters D., J. Chem. Soc., **372**, 2003 (1963).
4. Adams W. H., J. Chem. Phys., **37**, 2009 (1962).
5. Lennard-Jones J. E., Pople J. A., Proc. Roy. Soc. (London), **A202**, 166 (1950).
6а. Edmiston C., Ruedenberg K., Rev. Mod. Phys., **35**, 457 (1963).
6б. Edmiston C., Ruedenberg K., J. Chem. Phys., в печати.
7а. Hund F., Z. Physik, **73**, 1 (1931); **73**, 565 (1932).
7б. Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., **38**, 433 (1942).
8а. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. (London), **A198**, 1, 14 (1949).
8б. Hall G. G., Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. (London), **A202**, 155 (1950).
8в. Pople J. A., Proc. Roy. Soc., **A202**, 323 (1950).
8г. Hall G. G., Proc. Roy. Soc. (London), **A202**, 336 (1950).
8д. Hall G. G., Lennard-Jones J., Proc. Roy. Soc. (London), **A205**, 357 (1951).
9. Pitzer R. M., J. Chem. Phys., **41**, 2216 (1964).
10. Ruedenberg K., J. Chem. Phys., **41**, 588 (1964).
11. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 239 (1960).
12. Ruedenberg K., US At. Energy Comm. IS-1107 (1965).
13. Edmiston C., Ruedenberg K., в печати.

I-5. Интегральная теорема Гельмана — Фейнмана. Барьеры для внутреннего вращения и изоэлектронные процессы

Р. Г. Парр

Замечательная теорема, так называемая теорема Гельмана — Фейнмана [1, 2], широко применяется в квантовой химии. В этом разделе мы дадим сначала формулировку теоремы, а затем рассмотрим применение теоремы к объяснению барьера для внутреннего вращения в молекуле этана [1, 3, 4]. Затем мы проведем дальнейший анализ этой теоремы для хартри-фоковского случая самосогласованного поля. Это рассмотрение приведет к введению нового теоретического понятия *переходной орбитали*, которое может быть полезным в общем случае для описания изоэлектронных процессов.

1. Интегральная теорема Гельмана — Фейнмана

Пусть Ψ_x — действительная электронная волновая функция некоторого стационарного состояния системы X с гамильтонианом $\mathscr{H}_x$ и W_x — энергия стационарного состояния, т. е.

$$\mathscr{H}_x \Psi_x = W_x \Psi_x, \tag{1}$$

а Ψ_y, $\mathscr{H}_y$, W_y — аналогичные величины для системы Y:

$$\mathscr{H}_y \Psi_y = W_y \Psi_y. \tag{2}$$

Тогда

$$\Delta W = W_y - W_x = (1/S) \int \Psi_x (\Delta \mathscr{H}) \Psi_y \, d\tau, \tag{3}$$

где

$$S = \int \Psi_x \Psi_y \, d\tau, \quad \Delta \mathscr{H} = \mathscr{H}_y - \mathscr{H}_x. \tag{4}$$

Это и есть теорема Гельмана — Фейнмана. Доказательство теоремы весьма просто: умножим уравнение (1) на Ψ_y, проинтегрируем и используем эрмитовы свойства гамильтониана $\mathscr{H}_x$; после этого умножим уравнение (2) на Ψ_x, проинтегрируем и затем вычтем получившиеся выражения одно из другого.

Равенство (3) мы назовем *интегральной теоремой Гельмана — Фейнмана*, потому что при бесконечно малом $\Delta \mathscr{H}$ оно сводится

к обычной теореме Гельмана — Фейнмана [2]. Конечно, эта формула не могла быть не известна ранее (см., например, [5]), но на ее важность для описания процессов деформации молекул, по-видимому, не обращали внимания.

Предположим теперь, что число электронов в системах X и Y одинаково, т. е. переход $X \to Y$ — изоэлектронный процесс. Допустим далее, что можно пренебречь кинетической энергией ядер, т. е. мы рассматриваем изменение энергии электронов в приближении Борна — Оппенгеймера. При этом

$$\Delta\mathscr{H} = \Delta V_{nn} + \sum_{\mu} \mathscr{H}'(\mu), \tag{5}$$

где ΔV_{nn} — изменение энергии отталкивания ядер, $\mathscr{H}'(\mu) = V_{ne}^{y}(\mu) - V_{ne}^{x}(\mu)$ — разность между потенциальными энергиями электронов (в поле μ-го ядра) в двух состояниях.

Формула (3) принимает простой вид

$$\Delta W = \Delta V_{nn} + \int \rho_{xy}(1)\,\mathscr{H}'(1)\,d\tau(1), \tag{6}$$

где

$$\rho_{xy}(1) = (N/S)\int \Psi_x \Psi_y\, d\tau(2)\ldots d\tau(N) \tag{7}$$

— нормированная матрица *плотности перехода* между состояниями, описываемыми волновыми функциями Ψ_x и Ψ_y.

Преимущества формулы (6) заключаются в том, что она допускает последовательную классическую интерпретацию и что в нее не входят ни операторы кинетической энергии, ни операторы электрон-электронного отталкивания. Однако эта формула точна только в том случае, если при вычислении ρ_{xy} используются точные волновые функции. При использовании приближенных волновых функций применение формулы (6) часто является рискованным.

2. Барьеры для внутреннего вращения

Уравнение (6) очень полезно для понимания причины существования барьеров для внутреннего вращения [1, 3, 4]. Значение члена ΔV_{nn} для существования этих барьеров было понятно и раньше [6]; формула (6) дает очень простое выражение для остальной части барьера, а именно для члена, обусловленного электронным экранированием, $\Delta E = \Delta T_e + \Delta V_{ne} + \Delta V_{ee}$. Рассмотрим для большей конкретности молекулу этана, для которой

$$\Delta E = \int \rho_{ES}(1)\,\mathscr{H}'(1)\,d\tau(1), \tag{8}$$

где ρ_{ES} — матрица плотности перехода между волновыми функциями соответственно заслоненной (eclipsed) и шахматной (stag-

gered) конформации этана. Если мы примем, что расстояние между атомами углерода и геометрия групп CH_3 не меняются при вращении, то $\Delta W = W_E - W_S = 2{,}9$ *ккал/моль*, $\Delta V_{nn} = 5{,}1$ *ккал/моль* и, следовательно, $\Delta E = -2{,}2$ *ккал/моль*.

Для того чтобы найти ту область молекулы, которая и обусловливает эту величину ΔE, мы примем, что одно состояние получается из другого просто путем вращения «правой» группы на 60°, и разложим два множителя в подинтегральном выражении (8) в ряд Фурье по азимутальному углу φ, отсчитываемому относительно протона, находящегося в обоих состояниях с «левой» стороны. Тогда получим

$$\mathscr{H}' = A_3(r, 0)\cos 3\varphi + \text{малые гармоники (девятая и высшие)} \qquad (9)$$

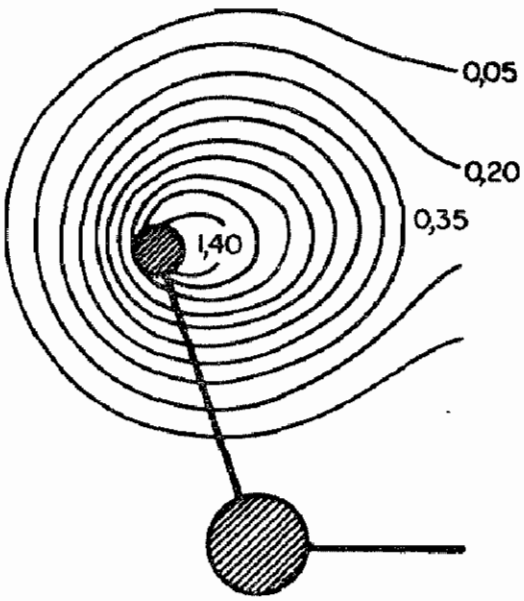
и

$$\rho_{ES}(1) = \rho_0(r, \theta) + \rho_3(r, \theta)\cos 3\varphi + \ldots \qquad (10)$$

Следовательно,

$$\Delta E = \pi \iint \rho_3(r, \theta)\, A_3(r, \theta)\, d\tau_{r,0}. \qquad (11)$$

Электронный вклад в барьер возникает из-за третьей гармоники плотности перехода [формула (10)], или из-за третьей гармоники плотности электронов, поскольку на «левом» конце плотность перехода и плотность электронов в основном одинаковы, а на «правом» конце плотность перехода определяется главным образом шестой гармоникой.



Р и с. 9. Третья гармоника для плотности перехода в этане в плоскости, содержащей связи С — С и С — Н.

Расчеты на основе классических моделей указывают, что наибольший вклад в ΔE дают области вблизи протонов [1,4]. Этот вывод подтверждается при фактическом приближенном вычислении ΔE с использованием наилучших имеющихся волновых функций для конформаций этана, вычисленных Питцером и Липскомом [7] по методу ЛКАО-ССП. На рис. 9 показано изменение подинтегрального выражения в формуле (11); численное интегрирование дает $\Delta E = -2{,}6$ *ккал/моль*. (Согласно Питцеру — Липскому, разность средних величин ΔE составляет $-1{,}8$ *ккал/моль*, что находится в удовлетворительном согласии с нашим значением. Трудно ожидать, что обе указанные разности энергий будут точно согласовываться с хартри-фоковскими функциями [2].) 1*s*-Орбитали водородных атомов, по-видимому, должны вызывать

эффекты электронного экранирования. Ранее этому не уделяли должного внимания, вероятно, по той причине, что отсутствовало ясное понимание связи между ΔE и третьей гармоникой электронной плотности. Следует специально подчеркнуть, что третья гармоника плотности [величина ρ_3 в формуле (10)] сама по себе совершенно не передает ионного характера связей CH, который определяется обеими величинами ρ_0 и ρ_3 в формуле (10).

3. Изоэлектронные процессы

Если для Ψ_x и Ψ_y использовать волновые функции в приближении Хартри — Фока

$$\begin{aligned} \Psi_x^{\text{ХФ}} &= \mathcal{A}\,[\varphi_1^x(1)\,\overline{\varphi}_1^x(2)\ldots], \\ \Psi_y^{\text{ХФ}} &= \mathcal{A}\,[\varphi_1^y(1)\,\overline{\varphi}_1^y(2)\ldots], \end{aligned} \tag{12}$$

то можно ожидать, что величина

$$\Delta W^{\text{ХФ}} \equiv \int \rho_{xy}^{\text{ХФ}} \mathscr{H}'\, d\tau + \Delta V_{nn} \tag{13}$$

будет отличаться от истинного значения ΔW на малую величину порядка разности между корреляционными энергиями для состояний X и Y.

Формула для $\Delta W^{\text{ХФ}}$ приводилась в работе [2]; в общем виде ΔW — это линейная комбинация интегралов типа $\langle \varphi_i^x \mid \mathscr{H}' \mid \varphi_j^y \rangle$ с коэффициентами, зависящими от интегралов перекрывания

$$S_{ij} = \langle \varphi_i^x \mid \varphi_i^y \rangle. \tag{14}$$

Однако в настоящее время оказалось, что формулу (13) можно значительно упростить, если выполнить не нарушающие равенств (12) унитарные преобразования среди функций φ_i^x и среди функций φ_i^y и диагонализовать (несимметричную) матрицу S_{ij} [8]. Следуя Амосу и Холлу [8], мы будем называть эти орбитали *соответствующими орбиталями* для состояний X и Y. Если φ_i^x и φ_i^y выбраны таким образом, то формула для изменения энергии, связанного с любым изоэлектронным процессом, в приближении Хартри — Фока принимает вид

$$\Delta W^{\text{ХФ}} = \sum_{\substack{\text{занятые} \\ \text{соответ-} \\ \text{ствующие} \\ \text{орбитали}}} \frac{\langle \varphi_i^x \mid \mathscr{H}' \mid \varphi_i^y \rangle}{\langle \varphi_i^x \mid \varphi_i^y \rangle} + \Delta V_{nn}. \tag{15}$$

Мы можем пойти даже дальше. Если ввести нормированные (хотя и не ортогональные) *переходные орбитали*

$$\tau_i \equiv [\varphi_i^x \varphi_i^y / \langle \varphi_i^x \mid \varphi_i^y \rangle]^{\frac{1}{2}}, \tag{16}$$

то формула (15) принимает вид

$$\Delta W^{\text{ХФ}} = \sum_{\substack{\text{занятые} \\ \text{переходные} \\ \text{орбитали}}} \langle \tau_i \mid \mathscr{H}' \mid \tau_i \rangle + \Delta V_{nn}. \tag{17}$$

Окончательное преобразование к ортогональным орбиталям τ_i можно выполнить, не нарушая диагонального характера этого выражения для энергии, но в диагональных членах могут появиться численные коэффициенты, отличные от единицы.

Формулы (15) и (17), в которые входят только операторы потенциальной энергии в поле ядер, представляют собой очень компактные выражения для изменения энергии в любом изоэлектронном процессе. Эти выражения справедливы для любого порядка приближения теории возмущений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parr R. G., J. Chem. Phys., **40**, 3726 (1964).
2. Kim H. J., Parr R. G., J. Chem. Phys, **41**, 2892 (1964).
3. Wyatt R. E., Parr R. G., J. Chem. Phys., **41**, 3262 (1964).
4. Wyatt R. E., Parr R. G., J. Chem. Phys., **43**, Suppl. 217 (1965).
5. Bruckner K. A., in «The Many Body Problem», Wiley, New York, 1959, p. 55.
6. Karplus M., Parr R. G., J. Chem. Phys., **38**, 2991 (1963).
7. Pitzer R. M., Lipscomb W. N., J. Chem. Phys., **39**, 1995 (1963).
8. Amos A. T., Hall G. G., Proc. Roy. Soc. (London), **A263**, 483 (1961).

Часть II

π-Электронные системы

II-1. Общий обзор методов и проблем теории π-электронов

Р. Г. Парр

В этом разделе излагается суть «π-электронного приближения» и его методов, а также освещаются некоторые нерешенные, но, по мнению автора, важные проблемы. Подробное обсуждение π-электронной теории читатель может найти в недавно вышедшей книге автора [1], а также в других разделах этой части книги.

1. π-Электронное приближение

При проведении квантовомеханических расчетов молекул, даже очень больших, нам необходимо по возможности выяснить степень соответствия между каждой стадией приближения и точным решением уравнения Шрёдингера. Когда мы рассчитываем системы с 10 π-электронами (например, молекулу нафталина) и считаем, что остальные 58 электронов каким-то образом объединены в остов, то на первый взгляд кажется, что о строгости расчета не может быть и речи: вариационной проблемой является проблема 68 электронов, а не десяти.

Однако все же оказывается, что, используя вариационный принцип, можно дать строгое обоснование [1] рассмотрению одних π-электронов [2]. Предположим, что для некоторого интересующего нас состояния молекулы известна антисимметричная волновая функция Σ, описывающая σ-электроны. Предположим также, что как функция от координат σ-электронов 1,2, . . ., n_σ она выражается через детерминанты Слэтера, построенные с помощью набора одноэлектронных спин-орбиталей λ_1, λ_2, . . ., λ_s. После этого возможно, что удастся описать π-электроны с высокой степенью точности с помощью антисимметричной волновой функции Π, которая зависит от координат π-электронов $n_\sigma + 1$,

[1] См. также разд. II-6 т. 1.

$n_\sigma + 2, \ldots, n_\sigma + n_\pi$ и может быть выражена через детерминанты Слэтера, построенные с помощью конечного числа спин-орбиталей $\lambda_{s+1}, \lambda_{s+2}, \ldots, \lambda_t$.

При этом многоэлектронная волновая функция будет иметь вид

$$\Psi = [\Sigma\Pi], \tag{1}$$

где скобки обозначают антисимметризацию. Далее наилучшее выражение для П-компоненты волновой функции может быть найдено путем минимизации энергии E_π

$$E_\pi = \int (\Pi)^* \mathscr{H}_\pi (\Pi)\, d\tau_\pi \Big/ \int (\Pi)^* (\Pi)\, d\tau_\pi, \tag{2}$$

где оператор

$$\mathscr{H}_\pi = \sum_\mu \mathscr{H}_{\text{остов}} (\mu) + \sum_{\mu<\nu} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \tag{3}$$

представляет собой хорошо известный *π-электронный гамильтониан*, который является функцией только от координат π-электронов. Операторы $\mathscr{H}_{\text{остов}}(\mu)$ взаимодействия с остовом зависят от Σ; они фиксированы, когда фиксировано Σ. Полная энергия равна сумме E_π и E_σ^0 (последняя величина зависит только от Σ).

Все вышеизложенное, конечно, накладывает на выбор волновой функции совершенно нереальные дополнительные условия, которые препятствуют тому, чтобы волновая функция совпадала с точной волновой функцией; при этом вычисленные значения энергий будут больше истинных значений.

Для получения большей точности для заданного состояния можно построить линейную комбинацию нескольких членов, подобных выражению (1),

$$\Psi = C_1 [\Sigma_1 \Pi_1] + C_2 [\Sigma_2 \Pi_2] + \ldots \tag{4}$$

Обычно для различных состояний молекулы σ-остовы выбираются одинаковыми, т. е.

$$\Psi_1 = [\Sigma \Pi_1], \quad \Psi_2 = [\Sigma \Pi_2]. \tag{5}$$

Для большей точности для различных состояний можно использовать различные σ-остовы:

$$\Psi_1 = [\Sigma_1 \Pi_1], \quad \Psi_2 = [\Sigma_2 \Pi_2]. \tag{6}$$

Уравнение (4) важно для истолкования спектров ЭПР, в то время как уравнение (6) описывает эффекты перестройки σ-остова, которые могут быть вычислены [3].

Приведенный анализ имеет непосредственное отношение к рассмотрению вопроса о справедливости полуэмпирической трактовки π-электронной проблемы. Для *существования* оператора $\mathscr{H}_{\text{остов}}$ требуется только, чтобы выполнялись указанные выше условия; для его *вычисления* требуется точно знать σ-волновые функции. Если определять матричные элементы $\mathscr{H}_{\text{остов}}$ полуэмпирически, то мы избавимся от необходимости решать весьма трудоемкую задачу нахождения теоретическим путем наилучшей из возможных волновых функций σ-остова.

2. π-Электронные методы

В большинстве теорий π-электронных орбиталей П-волновую функцию образуют из слэтеровских детерминантов, построенных из атомных орбиталей χ_p отдельных атомов; чаще всего — это слэтеровские $2p\pi$-орбитали, помноженные на обычные спиновые функции. Для получения молекулярных орбиталей φ_i строим линейные комбинации

$$\varphi_i = \sum_p C_{ip}\chi_p. \tag{7}$$

Затем составляем слэтеровские детерминанты, аналогичные $\Phi_k = (\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2 \ldots)$, и решаем вариационную задачу типа уравнения (2) путем определения наилучших коэффициентов C_{ip} и (или) наилучших линейных коэффициентов A_k при вычислении методом конфигурационного взаимодействия с использованием выражения

$$\text{П} = \sum_k A_k\Phi_k. \tag{8}$$

Если используется одна функция Φ_k, то нахождение наилучших C_{ip} определяет метод ЛКАО-ССП. Взяв в формулах (7) и (8) несколько членов, можно получить сколь угодно высокую точность.

Согласно правилам Слэтера — Кондона, для того чтобы провести вычисления по этой схеме, необходимо располагать сведениями о базисных орбиталях, числе учитываемых членов в разложении и т. д., а также о величинах интегралов трех типов от базисных орбиталей. Требуется знание интегралов перекрывания:

$$S_{pq} = \int \chi_p\chi_q\, dv, \tag{9}$$

интегралов остова

$$I_{pq} = \int \chi_p\mathscr{H}_{\text{остов}}\chi_q\, dv, \quad \alpha_p \equiv I_{pp}, \quad \beta_{pq} \equiv I_{pq} \tag{10}$$

и интегралов электронного отталкивания

$$(pq\,|\,rs) = \iint \chi_p(1)\,\chi_q(1)\,(e^2/r_{12})\,\chi_r(2)\,\chi_s(2)\,dv(1,2). \qquad (11)$$

Различные способы определения этих интегралов характеризуют различные π-электронные методы.

Метод Хюккеля [4] заключается в том, что мы полностью отбрасываем в уравнении (3) члены, учитывающие электронное отталкивание $e^2/r_{\mu\nu}$, и заменяем одноэлектронные операторы $\mathscr{H}_{\text{остов}}(\mu)$ операторами $\mathscr{H}_{\text{эфф}}(\mu)$, которые учитывают электронное отталкивание. (Хорошо известно, что такая процедура теоретически не обоснована.) Интегралы S_{pq} принимают равными δ_{pq} или вычисляют теоретически. Интегралы $\alpha_p^{\text{эфф}}$ рассматривают как эмпирические величины, хотя их значения связаны с потенциалами ионизации атомов, для которого необходимы априорные оценки. Интегралы $\beta_{pq}^{\text{эфф}}$ определяют эмпирически. С помощью этого метода были интерпретированы химические свойства многих систем с π-электронами, применение этого метода к системам с σ-электронами также дало хорошие результаты (см. [5], а также разд. I-3). Однако этот метод без модификации не может объяснить π-электронных спектров.

В методе, предложенном Гепперт-Майер и Скляром [6], основным является теоретическое вычисление всех интегралов с помощью слэтеровских $2p\pi$-орбиталей и соответствующего уточнения гамильтониана остова. Это приводит к лучшему, хотя все же количественно и неудовлетворительному объяснению спектров. Вследствие того что в молекуле с N π-орбиталями число отдельных интегралов, учитывающих электронное отталкивание, составляет примерно $N^4/8$, для получения конечного результата требуется очень большая вычислительная работа. С помощью этого метода был проведен расчет молекулы нафталина, но для расчета бóльших молекул он непригоден. К тому же соображение, высказанное в конце предыдущего раздела, вообще ставит под вопрос необходимость строгого теоретического рассмотрения всех интегралов.

Промежуточными по трудности и все же теоретически более обоснованными, чем метод, развитый Гепперт-Майер и Скляром, являются методы [7, 8], в которых сложность расчета, обусловленная появлением N^4 интегралов, устраняется введением допущения о *нулевом дифференциальном перекрывании* [9]

$$S_{pq} = \delta_{pq}; \quad (pq\,|\,rs) = \delta_{pq}\delta_{rs}\gamma_{pr}, \quad \gamma_{pr} \equiv (pp\,|\,rr), \qquad (12)$$

причем все интегралы γ_{pr}, α_p, β_{pq} определяются полуэмпирически. В последнее десятилетие эти методы применялись весьма успешно (см., например, [10]), что можно рассматривать как наилучшее

их оправдание. Имеется дополнительный весьма существенный довод в пользу этих методов; в настоящее время развиты количественные теоретические обоснования или по крайней мере наводящие соображения, объясняющие величины параметров, которые учитываются в теории [11].

Из методов расчета π-электронных систем, не основанных на орбиталях, наиболее важным является метод свободных электронов. Этот метод был модифицирован с учетом отталкивания электронов, и в такой видоизмененной форме он весьма близок к методам, основывающимся на орбиталях [12].

3. Нерешенные вопросы теории π-электронов

Из такого короткого обзора трудно сделать вывод о том, что́ в теории π-электронов в настоящее время является наиболее важным, и, кроме того, по этому вопросу не существует единого мнения. В связи с этим автор предлагает к рассмотрению следующие проблемы, решение которых может привести к усовершенствованию теории больших молекул:

1) строгие расчеты небольших модельных π-электронных систем;

2) систематическое применение теории к родственным гетеромолекулам для вычисления их разнообразных свойств;

3) изучение потенциалов ионизации;

4) выяснение причин, почему метод Хюккеля приводит к столь хорошим результатам;

5) изучение σ — π-разделения как в плоских, так и в неплоских молекулах;

6) переформулировка теории в терминах соответствующих состояний нейтральных атомов в противоположность применению операторов «голых ядер» $\mathscr{H}_{\text{остов}}$ [13];

7) применение приближения «нулевого дифференциального перекрывания» вместо приближения Малликена в гетеромолекулах;

8) выяснение теоретической структуры эмпирических параметров, особенно при учете эффектов электронной корреляции;

9) выяснение роли конфигурационного взаимодействия;

10) форма атомных орбиталей в π-электронных системах.

Эти проблемы затрагиваются во многих работах по теории π-электронов и во многих разделах этой части книги, так что мы не будем останавливаться на тщательном рассмотрении.

В заключение мы вернемся к часто упоминаемому различию между «полуэмпирическими» и «чисто теоретическими» методами. В области π-электронных теорий вопрос о том, какой метод — полуэмпирический, а какой — чисто теоретический, не вполне ясен. Приближение, основанное на орбиталях фиксированного

вида, может быть ошибочным, потому что для данного частного вида орбиталей оно может не выдержать проверки временем. В частности, нужно ли смешивать d_π с p_π, нужно ли, как это настойчиво предлагается в недавней работе Оно [14], использовать для p_π-орбиталей меньший эффективный заряд, чем для p_σ-орбиталей, и т. п. Вывод, основанный на точных вычислениях, в предположении о конкретной форме σ-структур, может оказаться ошибочным, потому что предположение о σ-структуре может быть плохим приближением и т. д. Если для оценки интегралов, появляющихся в точных формулах правильной многоэлектронной теории, мы используем полуэмпирические методы, то при достаточной осмотрительности мы можем подойти к точному решению уравнения Шрёдингера гораздо ближе, чем если бы мы консервативно ограничивались только скромными уточнениями строгих «чисто теоретических» методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parr R. G., Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.
2. Lykos P. G., Parr R. G., J. Chem. Phys., **24**, 1166; **25**, 1301 (1956).
3. Parks J. M., Parr R. G., J. Chem. Phys., **32**, 1657 (1960).
4. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, изд. «Мир», 1965.
5. Hoffmann R., J. Chem. Phys., **39**, 1397 (1963).
6. Goeppert-Mayer M., Sklar A. L., J. Chem. Phys., **6**, 645 (1938).
7. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
8. Pople J. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
9. Parr R. G., J. Chem. Phys., **20**, 1499 (1952).
10. Pariser R., J. Chem. Phys., **24**, 250 (1956).
11. Pariser R., J. Chem. Phys., **21**, 568 (1953), и статьи других авторов, цитированные в [1].
12. Ham N. S., Ruedenberg K., J. Chem. Phys., **25**, 1 (1956).
13. Del Re G., Parr R. G., Rev. Mod. Phys., **35**, 604 (1963).
14. Ohno K., Theoret. chim. Acta, 2, 219 (1964).

II-2. Трехмерные и одномерные молекулярные орбитали свободных электронов

Р. Л. Хюммель, К. Рюденберг

1. Введение

Модель свободных электронов, используемая в расчетах молекул, отличается от аналогичной модели, применяемой в теории твердого тела, тем, что вместо движения в *трехмерном* пространстве рассматривается движение электронов вдоль направления связи, т. е. в *одномерном*, но многосвязном пространстве, структура которого отражает топологию молекулы и характер имеющихся связей. Расчеты показали, что такой подход приводит к результатам, которые находятся в количественном согласии с вычислениями по методу ЛКАО типа Хюккеля. Более того, было показано, что это согласие является следствием существенной математической эквивалентности двух указанных подходов [1—4].

Подобная эквивалентность может показаться странной, поскольку в действительности распределение электронного облака, конечно, не ограничено узким каналом вдоль направления связи. Объяснение заключается в том, что оба метода — модель свободных электронов и простая модель ЛКАО типа Хюккеля — отражают существенные топологические аспекты действительной сложной задачи (см., например, [5]). Эти топологические характеристики являются основными в общем рассмотрении, если электронные орбитали различаются только *возбуждениями вдоль направления связи*, т. е. если они различаются главным образом *продольными профилями* (распределением вдоль направления связи), тогда как *поперечные профили орбиталей*, перпендикулярные направлению связи, остаются в основном неизменными.

В рамках указанного ограничения орбитали Хюккеля являются хорошим приближением к точным молекулярным орбиталям. При этом значение модели свободных электронов состоит в том, что она позволяет ясно и наглядно представить особенности приближения Хюккеля.

Для того чтобы лучше понять связь между трехмерными волновыми функциями и одномерными моделями, полезно вначале охарактеризовать соотношение между трехмерными и одномерными функциями свободных электронов. Ясно, что до тех пор, пока рассматриваются только продольные возбуждения, оба типа

волновых функций не будут различаться при рассмотрении модели прямой трубы. Когда же распределение электронов образует искривленное облако, соответствие между этими двумя приближениями менее очевидно. В качестве крайнего примера такого случая мы рассмотрим трехмерное распределение свободных электронов в виде, типичном для π-орбиталей бензола: волны свободных электронов в модели тороидального ящика. Мы сравним собственные значения энергии и собственные функции для различных параметров ящика (в частности, для тангенциальных возбуждений) с соответствующими значениями одномерной модели.

Хотя в этой системе имеется тесная взаимосвязь тангенциального и радиального движений, результаты показывают, что даже для достаточно широкого тора согласие с результатами одномерной модели гораздо лучше, чем можно было бы ожидать. Таким образом, не удивительно, что одномерная модель свободных электронов может оказаться полезной для понимания качественного характера трехмерных электронных распределений.

2. Общее решение

Мы должны решить уравнение Шрёдингера в цилиндрических координатах

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right)+\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}\right)+\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right\}\psi=\bar{E}\psi$$

при следующих граничных условиях:

$$\psi(r_1,\varphi,z)=\psi(r_2,\varphi,z)=0,$$
$$\psi(r,\varphi,0)=\psi(r,\varphi,z_0)=0.$$

Решения имеют вид

$$\psi_{mnk}=R_{mn}(r)\,[(2\pi)^{-1/2}e^{im\varphi}]\,[(z_0/2)^{-1/2}\sin(\pi kz/z_0)], \qquad (1)$$

где

$$m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \ldots;\quad k=0,1,2,\ldots$$

и $R_{mn}(r)$ — собственные функции уравнения Бесселя

$$\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial R}{\partial r}+\left[(2\mu/\hbar^2)E-\frac{m^2}{r^2}\right]R(r)=0, \qquad (2)$$

где

$$E=\bar{E}-(h^2/8\mu z_0^2)k^2.$$

Удобно ввести средний радиус тора, а именно

$$r_0=\frac{1}{2}(r_1+r_2) \qquad (3)$$

и отношение ширины тора $r_1 - r_2$ к r_0

$$\Delta = \frac{r_1 - r_2}{r_0} \qquad (0 \leqslant \Delta \leqslant 2). \tag{4}$$

Тогда имеем

$$r = r_0 (1 + t\Delta) \qquad \left(-\frac{1}{2} < t < \frac{1}{2}\right). \tag{5}$$

Общее решение уравнения (2) есть сумма функции Бесселя J_m и функции Неймана Y_m порядка m. Более точно решение можно представить в виде

$$R(r) = (\lambda/r_0)^{\frac{1}{2}} Z(x), \qquad x = (\lambda/r_0)\, r, \tag{6}$$

где

$$Z(x) = AJ_m(x) + BY_m(x). \tag{7}$$

Выражение для энергии преобразуется к виду

$$E = (\hbar^2/2\mu r_0^2)\, \lambda^2. \tag{8}$$

Граничные условия для r_1 и r_2 дают следующие соотношения:

$$\begin{aligned} Z(x_1) &= AJ_m(x_1) + BY_m(x_1) = 0, \\ Z(x_2) &= AJ_m(x_2) + BY_m(x_2) = 0, \end{aligned} \tag{9}$$

где

$$x_1 = \lambda\left(1 - \frac{1}{2}\Delta\right), \quad x_2 = \lambda\left(1 + \frac{1}{2}\Delta\right). \tag{10}$$

Для того чтобы система (9) имела ненулевые решения (A, B), должно выполняться соотношение

$$J_m(x_1)\, Y_m(x_2) - J_m(x_2)\, Y_m(x_1) = 0. \tag{11}$$

Уравнение (11) вместе с выражением (10) определяет собственное значение λ как функцию относительной ширины Δ. Для любой данной Δ уравнение (11) имеет бесконечное множество корней $\lambda_{m1}, \lambda_{m2}, \lambda_{m3}, \ldots$, дающих возрастающие собственные значения энергии

$$E_{mn} = (\hbar^2/2\mu r_0^2)\, \lambda_{mn}^2. \tag{12}$$

Если λ_{mn} найдено, то отношение A_{mn}/B_{mn} в соответствующей волновой функции определяют по одному из двух уравнений (9), а их отдельные значения определяются из условия нормировки

$$1 = \int_{r_1}^{r_2} dr\, [R_{mn}(r)]^2 = \int_{x_1}^{x_2} dx\, [Z_{mn}(x)]^2. \tag{13}$$

Волновая функция, соответствующая λ_{mn}, имеет $(n - 1)$ радиальных узлов и m угловых узлов.

3. Определение собственных значений как функций Δ

На рис. 10 и 11 приведены зависимости собственных значений λ^2_{mn} от Δ для различных значений n и m. Можно отметить, что кривые, принадлежащие фиксированному значению n и различным m, объединяются в группу, чего нельзя сказать о функциях с одинаковыми m, но различными n.

Поскольку должна быть заполнена целая область $0 \leqslant \Delta \leqslant 2$, то удобной представляется следующая процедура вычислений: находят пары значений (x_1, x_2), которые удовлетворяют уравнению (11), и затем по каждой такой паре вычисляют λ и Δ

$$\lambda = (x_1 + x_2)/2, \quad \Delta = 2(x_2 - x_1)/(x_1 + x_2). \tag{14}$$

Самую простую пару можно получить, взяв в качестве x_1 и x_2 корни уравнений $J_m(x) = 0$ или $Y_m(x) = 0$. Для данной величины m точки, принадлежащие тому же значению n, находят путем выбора таких корней x_1 и x_2, которые разделены $(n-1)$ другими корнями.

Специальное рассмотрение требуется в случае $x_1 = 0$. При этом справедливы оба уравнения (9), если $m \neq 0$, поскольку иначе получалась бы многозначная волновая функция (из-за угловой зависимости). Однако если $m = 0$, то первое из граничных условий (9) заменяется более слабым условием, а именно, чтобы $Z(0)$ оставалось конечным. Отсюда следует, что $Z(x)$ — это просто функция Бесселя $J_m(x)$ во *всех* случаях: $Y_m(0) = -\infty$ при *всех* значениях m; $J_0(0) = 1$, $J_m(0) = 0$ для $m \neq 0$. Таким образом, в любом случае получаем λ_{mn} для $\Delta = 2$, выбрав $x_1 = 0$ и x_2 равным другому корню уравнения $J_m(x) = 0$, а затем применив формулы (14).

Следующая точка на кривой с данным λ_{mn} получается, если в качестве x_1 взять наименьший корень уравнения $Y_m(x) = 0$. Эта точка лежит, вообще говоря, где-то между $\Delta = 1$ и $\Delta = 2$. Если x_1 и x_2 возрастают (m и n фиксированы), то Δ стремится к нулю; это следует из выражения (14), поскольку $(x_1 - x_2)$ стремится в пределе к конечной величине. Для каждой кривой было получено много дополнительных точек, лежащих между $\Delta = 2$ и первой точкой, полученной таким образом. Эти корни уравнения (11) были получены при фиксированном x_1, тогда x_2 близок к значению x_2 для $x_1 = 0$, и оно находится путем подбора и интерполяции, поскольку при этих условиях $Y_m(x)$ значительно более чувствительная функция, чем $J_m(x)$.

Некоторые значения соответствующих корней уравнения (11), которые мы не нашли в литературе [1], приведены в табл. 20, в которой указаны также отношения B/A.

[1] См., например, [6].

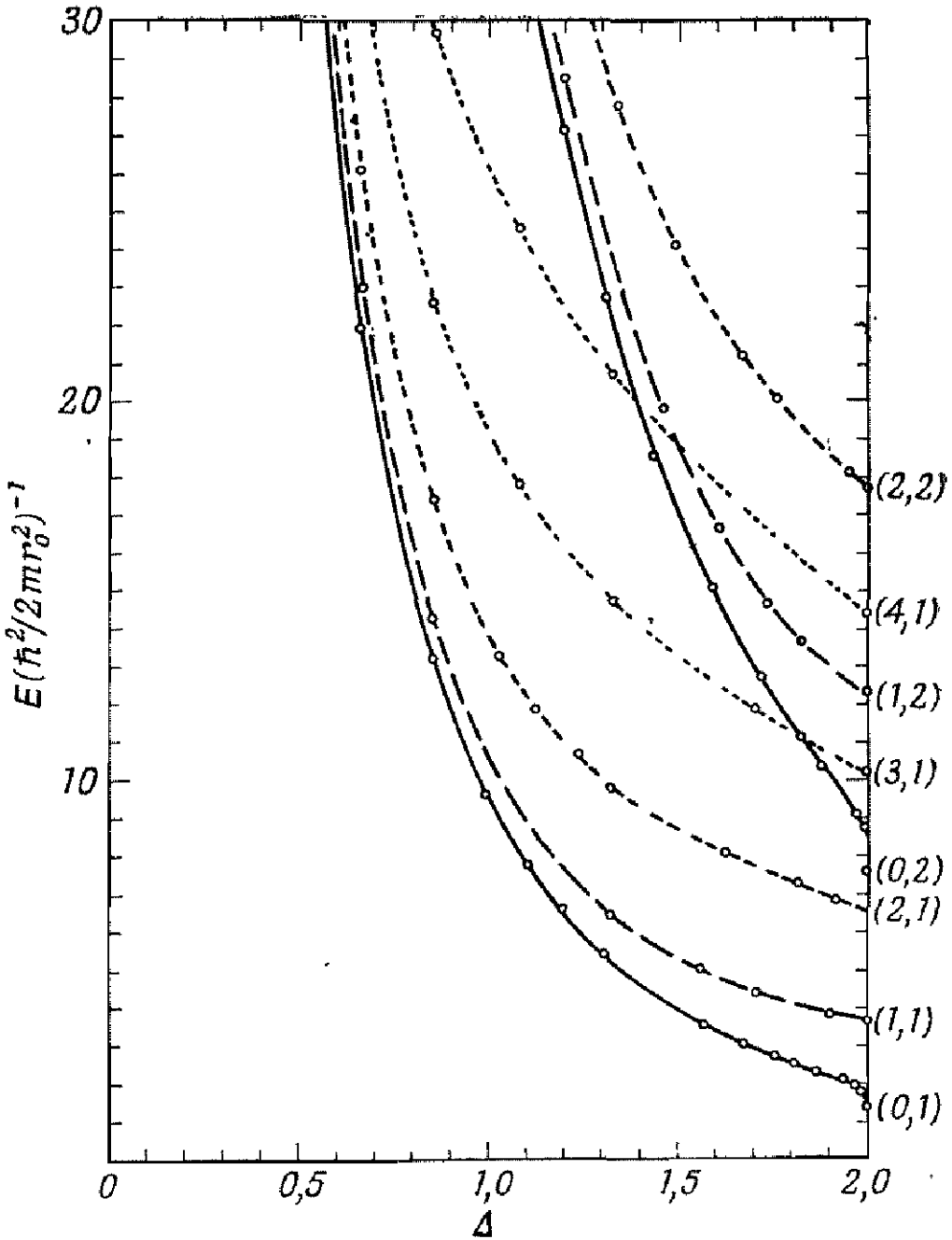
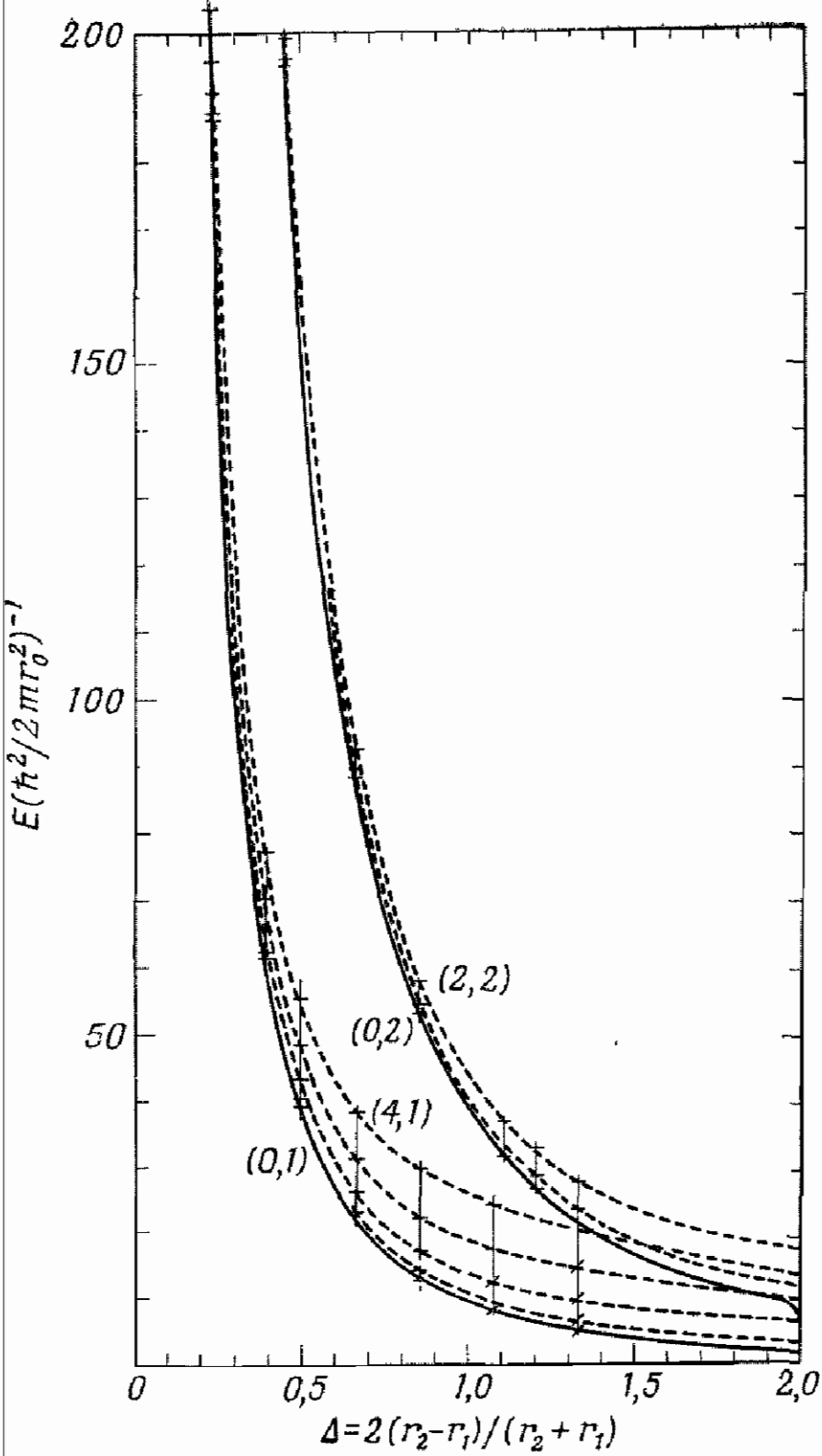


Рис. 11. Энергия в трехмерной модели как функция относительной ширины тора (в более крупном масштабе).

◀ Рис. 10. Энергия в трехмерной модели как функция относительной ширины тора.


200
150
100
50
0
0,5
1,0
1,5
2,0
$E(\hbar^2/2mr_0^2)^{-1}$
$\Delta = 2(r_2 - r_1)/(r_2 + r_1)$
(2,2)
(0,2)
(4,1)
(0,1)

Нетривиальные решения уравнения (11)

	x_1	x_2 $(n=1)$	x_2 $(n=2)$	B/A $(n=1)$
	0,01	2,7209	—	0,33271994
	0,02	2,7709	5,8900	0,38998338
	0,05	2,8653	5,9859	0,50491060
	0,10	2,9728	6,0945	0,65016061
	0,15	3,0591	—	0,78250029
	0,20	3,1359	6,2590	0,9157526
$m=0$	0,2867	—	6,38	1,1682832
	0,40	3,3994	—	1,5847513
	0,50	—	6,6450	2,1112042
	0,60	3,6340	—	2,9561611
	0,80	3,8575	6,9841	9,749598
	1,20	—	7,4129	−2,9424870
	0,10	3,8396	7,0234	0,00773152
	0,30	3,8989	7,0807	0,06468034
$m=1$	0,50	3,9987	7,17996	0,16464356
	0,80	4,2013	7,3788	0,37708352
	1,20	4,5218	7,6963	0,80222166
	0,10	5,137	8,4183	$0,0^{5}9784654$
	0,25	5,142	8,4234	$0,0^{3}37543061$
	0,50	—	8,4403	$0,0^{2}5624322$
	0,52	5,1615	—	$0,0^{2}653211$
	0,75	—	8,4638	0,025505885
$m=2$	1,044354	5,22177	—	0,08044748
	1,25	5,2883	8,5634	0,14338856
	1,50	5,3969	—	0,24896935
	1,75	5,5322	8,7978	0,38902296
	2,25	—	9,1187	0,81609688
	3,00	—	9,7004	3,0304868
	0,10	6,38018	—	$0,0^{8}4083$
	0,20	6,3802	—	$0,0^{6}25984$
	0,30	6,3803	—	$0,0^{5}29319$
$m=3$	0,50	6,3807	—	$0,0^{4}609548$
	0,75	6,3819	—	$0,0^{3}653262$
	1,0	6,3839	—	$0,0^{2}3360524$
	2,75	6,8157	—	0,41260944

4. Одномерная модель

Одномерная модель получается в том случае, если считать тор очень узким (т. е. $\Delta \ll 1$) и затем рассматривать его с условиями периодичности как бесконечно тонкий канал. Следовательно, уравнение Шрёдингера примет вид

$$(-\hbar^2/2\mu)\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r_0^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]\psi^0=\bar{E}^0\psi^0$$

с теми же самыми граничными условиями. Решение ψ^0 запишем следующим образом:

$$\psi^0_{mnk}=S_n(r)\,[(2\pi)^{-\frac{1}{2}}e^{im\varphi}]\,[(z_0/2)^{-\frac{1}{2}}\sin(\pi kz/z_0)], \qquad (15)$$

где S_n — решение уравнения

$$(-\hbar^2/2\mu)\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}-\frac{m^2}{r_0^2}\right)S_n(r)=E^0_{mn}S_n(r),$$

в котором

$$E^0=\bar{E}^0-(h^2/8\mu z_0^2)\,k^2.$$

Следовательно,

$$S_n(r)=(r_0\Delta/2)^{-\frac{1}{2}}\sin[n\pi(r-r_1)/(r_2-r_1)]. \qquad (16)$$

В частном случае при $m=0$ и $\Delta=2$ (т. е. $r_1=0$) выражение (16) необходимо заменить следующим:

$$S_n^{02}(r)=r_0^{-\frac{1}{2}}\cos\left[\left(n-\frac{1}{2}\right)\frac{\pi r}{2r_0}\right]. \qquad (16а)$$

Собственные значения энергии даются формулой

$$E^0_{mn}=(\hbar^2/2\mu r_0^2)\,[(n\pi/\Delta)^2+m^2], \qquad (17)$$

исключение составляет частный случай (16а). Можно ожидать, что точные решения в случае $\Delta \ll 1$ аппроксимируются решениями (16) и (17).

5. Сравнение энергий

Для сравнения на рис. 12 представлены зависимости ε_{mn} и ε^0_{mn} от Δ:

$$\varepsilon_{mn}=(E_{mn}-E^0_{00})/(\hbar^2/2\mu r_0^2)=\lambda^2_{mn}-\pi^2/\Delta^2, \qquad (18)$$

$$\varepsilon^0_{mn}=(E^0_{mn}-E^0_{00})/(\hbar^2/2\mu r_0^2)=m^2+(n^2-1)\,\pi^2/\Delta^2. \qquad (19)$$

Оказывается, что эти две величины не приближаются друг к другу при $\Delta \ll 1$; наоборот, при $\Delta=0$ все E_{mn} отличаются от соот-

ветствующих E^0_{mn} на постоянную величину $\left(\frac{1}{4}\right)$. Однако обнаружено, что $\left(\varepsilon_{mn}+\frac{1}{4}\right)$ приближается к ε^0_{mn} при $\Delta \to 0$ и ε_{mn} близко к ε^0_{mn} для значений Δ, вплоть до 1 и бóльших, в особенности при небольших m.

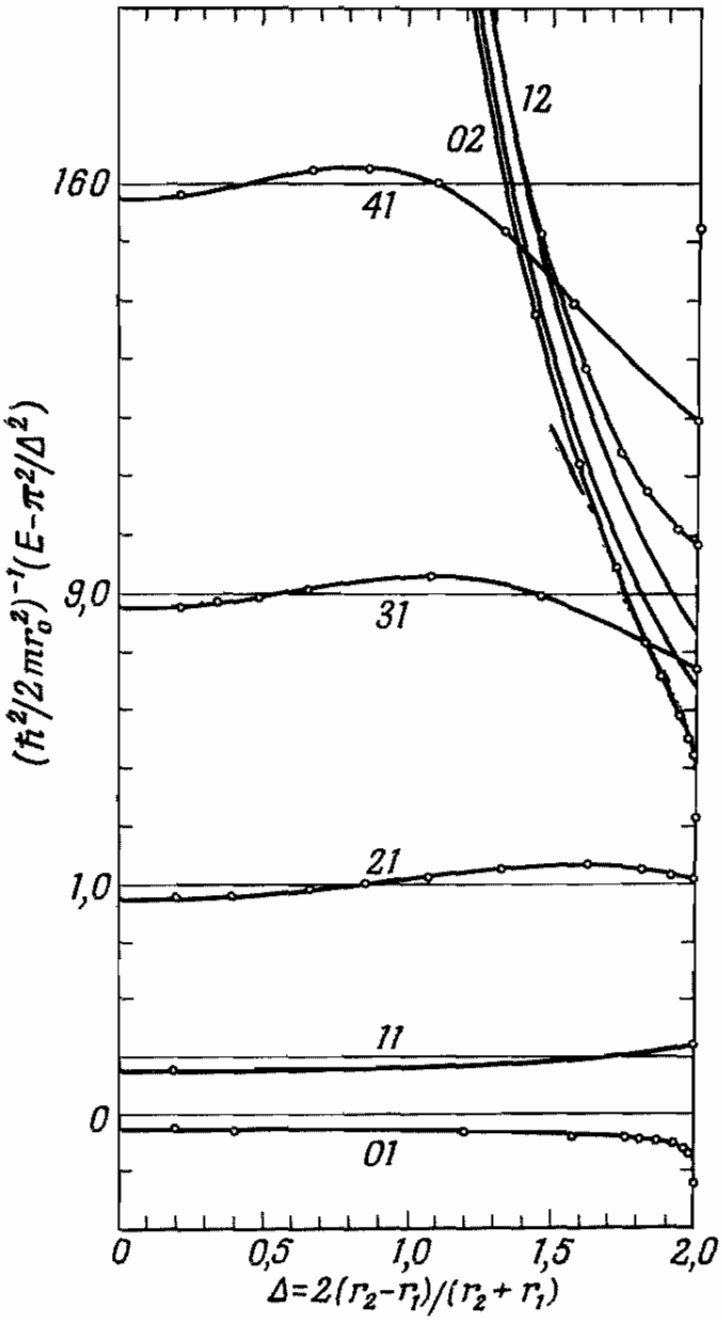
Причина такого поведения при $\Delta = 0$ становится ясной, если подставить в формулу (14) асимптотические выражения для корней x_1, x_2 уравнения $J_m(x) = 0$. После некоторых алгебраических преобразований для λ и Δ получим асимптотические формулы

$$\lambda/\pi = (n/\Delta) + \left[\left(m^2 - \frac{1}{4}\right) \Big/ 2\pi^2 k\right] + O(k^{-2}),$$

$$(\Delta/n) = k^{-1} + O'(k^{-2}),$$

если $x_1 \gg 1$ является k-м корнем ($k \gg 1$) уравнения $J_m(x) = 0$. Комбинация этих формул приводит к следующему выражению для λ_{mn}:

$$\lambda^2_{mn} = (n\pi/\Delta)^2 + m^2 - \frac{1}{4} + O''(\Delta).$$



Р и с. 12. Разности между величинами энергий, полученными в одномерной модели и трехмерной модели, как функции относительной ширины тора.

Линии с точками — точные решения; линии без точек — одномерное приближение.

6. Сравнение волновых функций

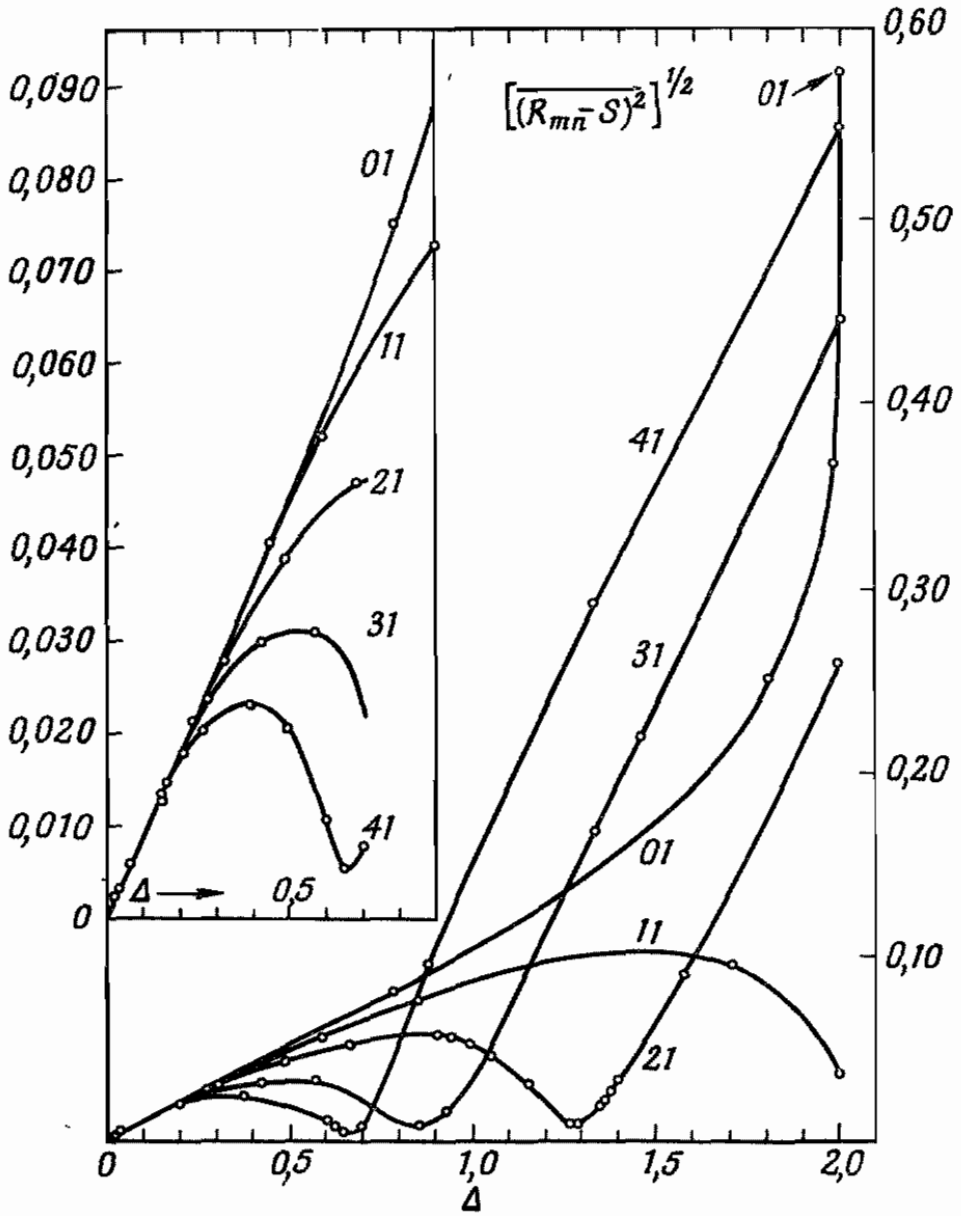
Для сравнения волновых функций был вычислен средний квадрат разности между точной радиальной частью волновой функции $R_{mn}(r)$ и соответствующей «одномерной радиальной частью» $S_n(r)$

$$\overline{(R_{mn} - S_n)^2} = \int_{r_1}^{r_2} dr\,[R_{mn}(r) - S_n(r)]^2,$$

$$\overline{(R_{mn} - S_n)^2} = \int_{x_1}^{x_2} dx\,\{Z_{mn}(x) - [(x_2 - x_1)/2]^{-\frac{1}{2}} \sin[n\pi(x - x_1)/(x_2 - x_1)]\}^2. \quad (20)$$

[При $m = 0$ и $\Delta = 2$ вместо выражения (16) следует использовать формулу (16а).] Графики таких отклонений в зависимости от Δ представлены на рис. 13 для практически важного случая $n = 1$ (нет радиальных узлов). Оценку всех интегралов типа (20) проводили численно по формуле Гаусса.

Для $\Delta \to 0$, т. е. при $x_1,\ x_2 \gg 1$, следует ожидать лишь небольших отклонений ввиду того, что асимптотически функция Бесселя



Р и с. 13. Среднее отличие волновых функций, полученных в одномерной модели и трехмерной модели, как функция относительной ширины тора.

подобна тригонометрической функции. Дополнительный минимум появляется по следующей причине. Тригонометрическая функция S_n симметрична на отрезке между r_1 и r_2, тогда как R_{mn} — несимметрична; это является основной причиной существования среднего отклонения. Имеются две причины, вызывающие асимметрию. Одна причина — затухание J_m и Y_m при больших значениях аргумента; отсюда следует тенденция к сдвигу центра кривой

R_{mn} к внутренней поверхности при малых (но не слишком) Δ. Другая причина заключается в том, что $J_m(x)$ для $m \geqslant 2$ имеет горизонтальную касательную при $x = 0$; эта причина вызывает сдвиг центра кривой R_{mn} к наружной поверхности при $\Delta \to 2$. Для промежуточных значений Δ имеется переходная область, где эти две противоположные тенденции гасят друг друга.

Поскольку $J_1(x)$ имеет конечную производную при $x = 0$, то отклонение относительно мало при $\Delta = 2$ и промежуточного минимума нет. Для $m = 0$ и $\Delta = 2$ имеется отклонение R_{01} от функции (16а).

7. Заключение

Вследствие различных интерферирующих эффектов оказывается, что разности между значениями энергии и волновыми функциями трехмерных решений и соответствующими величинами одномерной модели несомненно меньше, чем этого можно было ожидать из общих соображений, основанных на асимптотическом поведении. Одномерное приближение дает в высокой степени близкие к истинному решения даже для тора, ширина которого равна радиусу или несколько больше его радиуса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruedenberg K., Scherr C. W., J. Chem. Phys., 21, 1565 (1953); 22, 151 (1954); 22, 1878 (1954); 23, 401 (1955).
2. Scherr C. W., J. Chem. Phys., 21, 1582 (1953); 21, 1413 (1953).
3. Ham N. S., Ruedenberg K., J. Chem. Phys., 29, 1199 (1958).
4. Другие важные статьи по модели свободных электронов собраны в «Free-Electron Theory of Conjugated Molecules», Wiley, New York, 1964.
5. Ruedenberg K., J. Chem. Phys., 34, 1861, 1884 (1961).
6. Kirkham D., J. Math. Phys., 36, 371 (1958).

II-3. Теория самосогласованного поля для открытых оболочек и применение ее к π-электронным системам

Р. Лефевр

1. Введение

Как известно [1], теория самосогласованного поля (ССП) в применении к молекулам была первоначально развита для случая систем с замкнутыми оболочками, то есть таких систем, для которых можно считать, что доминирующим членом в разложении конфигурационного взаимодействия для волновой функции системы является единственный слэтеровский детерминант

$$^1\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_n\bar{\varphi}_n \,| \qquad (S=0;\ M_S=0). \tag{1}$$

Однако часто оказывается невозможным использовать функцию указанного типа в качестве исходного приближения для описания электронных состояний молекул. Важными примерами такого рода систем могут быть системы с нечетным числом электронов (радикалы), для которых простейшая пробная волновая функция должна иметь вид

$$^2\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\bar{\varphi}_{n-1}\varphi_n \,| \qquad \left(S=\frac{1}{2},\ M_S=\frac{1}{2}\right), \tag{2}$$

а также системы с четным числом электронов, находящиеся в триплетных состояниях, в случае которых требуется ввести по крайней мере две занятые одним электроном орбитали

$$^3\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\bar{\varphi}_{n-1}\varphi_n\varphi_{n+1} \,| \qquad (S=1;\ M_S=1). \tag{3}$$

Так же как для систем с замкнутыми оболочками, описываемых детерминантом (1), для систем с *одной* или *двумя* открытыми оболочками можно предложить свой метод самосогласованного поля [2а — в]; этот метод позволяет находить орбитали, которые минимизируют энергии состояний, соответствующих выражению (2) или (3). Вычисления такого типа не нужно путать с расчетами по методу с расщепленными оболочками («различные орбитали для различных спинов»); последний метод состоит в том, что в нем перестают ограничиваться только орбиталями, занятыми парой электронов; этот метод можно применять для систем как с замкнутыми, так и с открытыми оболочками [2в].

После рассмотрения некоторых свойств самосогласованных орбиталей для систем с одной или двумя открытыми оболочками

мы приведем результаты некоторых вычислений для низших триплетных состояний четных альтернантных углеводородов. Это позволит оценить энергию стабилизации при использовании самосогласованных орбиталей возбужденного состояния, а не орбиталей основного состояния.

2. Уравнения в методе ССП для систем с замкнутыми оболочками. Теорема Бриллюэна

Остановимся на кратком выводе уравнений ССП для систем с замкнутыми оболочками, поскольку идеи этого метода будут использованы при последующем рассмотрении систем с открытыми оболочками. Орбитали являются самосогласованными, если первая вариация энергии для состояния (1) обращается в нуль (при любых бесконечно малых изменениях орбиталей). Допустим, что φ_k — некоторая орбиталь, которая ортогональна к одной из орбиталей φ_i $(1 \leqslant i \leqslant n)$; вариацию орбитали φ_i можно представить в виде

$$\varphi_i + C_{ik}\varphi_k,$$

где C_{ik} — сколь угодно малое число. Если орбиталь φ_k также принадлежит набору занятых орбиталей $(1 \leqslant k \leqslant n;\ k \neq i)$, то полная волновая функция системы не может измениться при таком варьировании, поскольку поправка содержит слэтеровские детерминанты с двумя одинаковыми спиновыми орбиталями и, следовательно, равняется нулю. Поэтому достаточно рассмотреть только случай, когда орбиталь φ_k ортогональна ко всем занятым орбиталям (т. е. $n+1 \leqslant k < \infty$). Тогда ${}^1\psi_0$ превратится в

$${}^1\psi_0 + C_{ik}\{|\varphi_i\bar{\varphi}_k| - |\bar{\varphi}_i\varphi_k|\} = {}^1\psi_0 + C_{ik}{}^1\psi_1^{i_k},$$

где для упрощения в слэтеровских детерминантах не указаны в явном виде орбитали, занятые парами электронов. Предполагая орбитали действительными, найдем, что с точностью до малых второго порядка по C_{ik} энергия ${}^1E_0$, соответствующая волновой функции (1), превращается в

$${}^1E_0 + 2C_{ik}\langle {}^1\psi_0 | H | {}^1\psi_1^{i_k}\rangle,$$

причем

$$H = \sum_{\mu=1}^{2n} H^N(\mu) + \sum_{\mu<\delta}^{2n} \frac{e^2}{r_{\mu\delta}},$$

где $H^N(\mu)$ — одноэлектронный гамильтониан в поле «голых» ядер. Соответственно *для экстремума энергии необходимо, чтобы*

матричные элементы $\langle {}^1\psi_0 \mid H \mid {}^1\psi_1^{ik} \rangle$ *были равны нулю*; это условие, налагаемое на матричные элементы полного гамильтониана между слэтеровским детерминантом теории ССП и детерминантами для конфигураций с возбуждением одного электрона, известно как теорема Бриллюэна [3]. Из этой теоремы сразу следует система уравнений для определения орбиталей ССП. Используя правила Слэтера — Кондона, получаем для матричных элементов соотношение

$$\langle {}^1\psi_0 \mid H \mid {}^1\psi_1^{ik} \rangle = 2 \left[\varepsilon_{ik}^N + \sum_{j=1}^{n} (2\zeta_{jj}^{ik} - \zeta_{kj}^{ij}) \right], \tag{4}$$

в котором

$$\varepsilon_{ik}^N = \langle \varphi_i \mid H^N \mid \varphi_k \rangle$$

и

$$\zeta_{pq}^{mn} = \int \varphi_m(1)\, \varphi_n(1)\, \frac{e^2}{r_{12}}\, \varphi_p(2)\, \varphi_q(2)\, dv_1 dv_2.$$

Вводя кулоновский и обменный операторы по Рутану [1], мы можем переписать величину в квадратных скобках в соотношении (4) в следующем виде:

$$\varepsilon_{ik} = \langle \varphi_i \mid H^N + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \mid \varphi_k \rangle.$$

Таким образом, мы находим, что матричные элементы оператора

$$H^{\text{ССП}} = H^N + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j)$$

между любой занятой орбиталью φ_i $(1 \leqslant i \leqslant n)$ и любой незанятой орбиталью φ_k $(n+1 \leqslant k < \infty)$ должны равняться нулю. В самом общем случае можно написать

$$H^{\text{ССП}} \varphi_i = \sum_{l=1}^{\infty} \varepsilon_{li} \varphi_l. \tag{5}$$

Однако так как все ε_{il} $(i \leqslant i \leqslant n;\ n+1 \leqslant l < \infty)$ равняются нулю для самосогласованных орбиталей, то выражение (5) превращается в соотношение

$$H^{\text{ССП}} \varphi_i = \sum_{l=1}^{n} \varepsilon_{li} \varphi_l. \tag{6}$$

Система уравнений (6) является искомой системой уравнений метода ССП, из которой определяются орбитали ССП в случае замкнутых оболочек. В дальнейшем нам потребуется также дру-

гая запись условий самосогласования (6):

$$\varepsilon_{ik} = 0 \qquad (1 \leqslant i \leqslant n;\ n+1 \leqslant k < \infty). \tag{7}$$

Каждое из условий (7) выражает равенство нулю первой вариации полной энергии в случае примешивания одной из незанятых орбиталей φ_k к одной из занятых орбиталей φ_i. Из условий самосогласования ясно также, что орбитали ССП определены лишь с точностью до унитарного преобразования в натянутом на них линейном пространстве. Оператор ССП инвариантен при таком преобразовании; преобразованные орбитали также являются самосогласованными, так как условие самосогласования сохраняется для линейных комбинаций орбиталей, подчиняющихся соотношению (7). Указанное свойство орбиталей ССП будет использовано при рассмотрении низших возбужденных триплетных состояний систем, у которых основное состояние имеет замкнутую оболочку.

3. Условия самосогласования для систем с одной открытой оболочкой, находящихся в дублетных состояниях

Аналогичным образом можно вывести условия самосогласования для систем, находящихся в дублетных состояниях, если в качестве волновой функции системы использовать единственный слэтеровский детерминант, составленный из орбиталей, занятых двумя электронами, а также одной орбитали, занятой одним электроном [4, 2б]:

$${}^2\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\bar{\varphi}_{n-1}\varphi_n \,|.$$

При этом следует рассмотреть три возможности:

а) одна из незанятых орбиталей φ_k $(n+1 \leqslant k < \infty)$ примешивается к орбитали φ_i $(1 \leqslant i \leqslant n-1)$, занятой двумя электронами;

б) спин-орбиталь $\bar{\varphi}_n$ примешивается к одной из занятых спин-орбиталей $\bar{\varphi}_i$ $(1 \leqslant i \leqslant n-1)$;

в) незанятая орбиталь φ_k $(n+1 \leqslant k < \infty)$ примешивается к орбитали φ_n, занятой одним электроном. Этим трем возможностям соответствуют три типа условий самосогласования:

$$\left.\begin{aligned} &\text{а)}\ \varepsilon_{ik} = 0; \\ &\text{б)}\ \varepsilon_{in} + \frac{1}{2}\zeta_{nn}^{in} = 0; \\ &\text{в)}\ \varepsilon_{kn} - \frac{1}{2}\zeta_{nn}^{kn} = 0, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

где по определению

$$\varepsilon_{rs} = \langle \varphi_r \mid H^N + \sum_{j=1}^{n-1} (2J_j - K_j) + \frac{1}{2}(2J_n - K_n) \mid \varphi_s \rangle.$$

Условия самосогласования отражают равенство нулю матричных элементов гамильтониана между ${}^2\psi_0$ и

а) волновой функцией системы в дублетном состоянии, соответствующем возбуждению $i \to k$

$${}^2\psi_1 = 2^{-\frac{1}{2}} \{ \mid \varphi_i \bar{\varphi}_k \varphi_n \mid - \mid \bar{\varphi}_i \varphi_k \varphi_n \mid \};$$

б) дублетной функцией, соответствующей возбуждению $i \to n$

$${}^2\psi_2 = \mid \varphi_i \bar{\varphi}_n \varphi_n \mid;$$

в) дублетной функцией, соответствующей возбуждению $n \to k$

$${}^2\psi_3 = \mid \varphi_i \bar{\varphi}_i \varphi_k \mid.$$

Интересно отметить, что можно построить еще одну дублетную функцию, соответствующую возбуждению $i \to k$ и ортогональную к ${}^2\psi_1$, а именно:

$${}^2\psi_1' = 6^{-\frac{1}{2}} \{ 2 \mid \varphi_i \varphi_k \bar{\varphi}_n \mid - \mid \varphi_i \bar{\varphi}_k \varphi_n \mid - \mid \bar{\varphi}_i \varphi_k \varphi_n \mid \}.$$

Однако матричные элементы гамильтониана между ${}^2\psi_1'$ и ${}^2\psi_0$ нельзя обратить в нуль, даже если воспользоваться орбиталями ССП. Это означает, что если при вычислении конфигурационных взаимодействий учитывать лишь конфигурацию с возбуждением одного электрона, то, сохраняя для простоты лишь одну такую конфигурацию последнего вида, получающуюся волновую функцию системы можно записать следующим образом:

$${}^2\psi_0 + \lambda^2 \psi_1'.$$

В первом приближении эту функцию можно переписать в виде суммы двух детерминантов

$$\left| \varphi_i + \frac{\lambda}{\sqrt{6}} \varphi_k \qquad \bar{\varphi}_i - \frac{\lambda}{\sqrt{6}} \bar{\varphi}_k \qquad \varphi_n \right| + \frac{2\lambda}{\sqrt{6}} \mid \varphi_i \varphi_k \bar{\varphi}_n \mid.$$

Первый из этих двух слэтеровских детерминантов является волновой функцией системы с определенным направлением спина [5]: в этом случае происходит расщепление занятых двумя электронами орбиталей из-за возникновения различия в функциях электронов со спинами, направленными в противоположные стороны. При вычислении спиновой плотности [6], которая является суммой средних значений операторов отдельных электронов, второй

детерминант не даст вклада первого порядка, поскольку этот детерминант отличается от основного детерминанта двумя спин-орбиталями. Поэтому для вычисления спиновой плотности достаточно просуммировать вклады от отдельных спин-орбиталей, входящих в детерминант с определенным направлением спина; при этом вклады берутся со знаком + для α-спин-орбиталей и со знаком — для β-спин-орбиталей. Отсюда для спиновой плотности получим формулу

$$\rho(r) = \varphi_n^2(r) + \frac{4\lambda}{\sqrt{6}} \varphi_i(r)\, \varphi_k(r) + \ldots$$

Из приведенной формулы видно, что конфигурационное взаимодействие изменяет спиновую плотность уже в первом приближении. Благодаря этому удается объяснить как отрицательные спиновые плотности, так и π — σ-индуцированные спиновые плотности у ядер плоских углеводородных радикалов [7]. С другой стороны, если не использовать самосогласованные орбитали, то можно выбрать возмущенную функцию в виде

$$^2\psi_0 + \mu^2\psi_1.$$

В первом приближении эту функцию можно записать следующим образом:

$$\left| \varphi_i + \frac{\mu}{\sqrt{2}} \varphi_k \qquad \bar{\varphi}_i + \frac{\mu}{\sqrt{2}} \bar{\varphi}_k \qquad \varphi_n \right| .$$

Оболочка, занятая двумя электронами, здесь сохраняется, и, следовательно, спиновая плотность не изменяется.

Из условий самосогласования (8) представляет особый интерес условие (б), которое касается применимости спин-орбитали $\bar{\varphi}_n$ к одной из занятых спин-орбиталей $\bar{\varphi}_i$. Рассмотрим в качестве системы с нечетным числом электронов катион, получающийся из молекулы, для которой мы можем построить слэтеровский детерминант ССП

$$^1\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\bar{\varphi}_{n-1}\varphi_n\bar{\varphi}_n \,|. \qquad (9)$$

Мы можем заменить в формуле (9) орбитали φ_i $(1 \leqslant i \leqslant n)$ их ортонормированными линейными комбинациями, причем энергия $^1E_0$, соответствующая волновой функции (9), не изменится. Однако, если описывать катион волновой функцией, полученной опусканием в формуле (9) одной спин-орбитали, т. е. например функцией

$$^2\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\bar{\varphi}_{n-1}\varphi_n \,|, \qquad (10)$$

то при указанном преобразовании соответствующая этой волновой функции энергия будет уже изменяться. Условие (б) является

как раз условием того, что эта последняя энергия является экстремальной, поскольку с инвариантностью энергии молекулы ${}^1E_0$ совместимы лишь такие преобразования орбиталей в уравнении (10), которые сводятся к смешиванию орбитали φ_n с одной из орбиталей φ_i. Условие (б) можно преобразовать к виду

$$\varepsilon_{in} + \frac{1}{2}\zeta_{nn}^{in} = \langle \varphi_i \left| H^N + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \right| \varphi_n \rangle = 0, \qquad (11)$$

из которого ясно, что лучшей орбиталью φ_n для катиона является орбиталь ССП молекулы, которая удовлетворяет условию

$$H^{\text{ССП}}\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n.$$

Таким образом, как было впервые показано Холлом и Леннард-Джонсом [8], наилучшими орбиталями для описания иона, получившегося из системы с замкнутой оболочкой, являются те орбитали молекулы, которые диагонализуют матрицу оператора ССП для этой системы.

4. Условия самосогласования для систем, находящихся в триплетных состояниях с двумя открытыми оболочками

В случае триплетных систем, описываемых слэтеровским детерминантом

$${}^3\psi_0 = |\overline{\varphi}_1\overline{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\overline{\varphi}_i \ldots \varphi_{n-1}\overline{\varphi}_{n-1}\varphi_n\varphi_{n+1}|, \qquad (12)$$

надо рассматривать пять различных типов смешивания орбиталей [9]: одна из занятых одним электроном орбиталей может примешиваться к занятым двумя электронами орбиталям, а пустая орбиталь может примешиваться как к одной из занятых одним электроном орбиталей, так и к занятым двумя электронами орбиталям. Этим типам смешивания соответствуют пять условий самосогласования:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{а)}\ \varepsilon_{in} + \frac{1}{2}\zeta_{nn}^{in} + \frac{1}{2}\zeta_{nn+1}^{i\ n+1} = 0;\\
&\text{б)}\ \varepsilon_{in+1} + \frac{1}{2}\zeta_{n+1,\,n}^{in} + \frac{1}{2}\zeta_{n+1\ n+1}^{i\ n+1} = 0;\\
&\text{в)}\ \varepsilon_{il} = 0;\\
&\text{г)}\ \varepsilon_{nl} - \frac{1}{2}\zeta_{ln}^{nn} - \frac{1}{2}\zeta_{l\ n+1}^{n\ n+1} = 0;\\
&\text{д)}\ \varepsilon_{n+1l} - \frac{1}{2}\zeta_{l\ n}^{n+1\ n} - \frac{1}{2}\zeta_{l\ n+1}^{n+1\ n+1} = 0;\\
&\qquad (1 \leqslant i \leqslant n-1;\ n+2 \leqslant l \leqslant \infty),
\end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

где по определению

$$\varepsilon_{rs} = \left\langle \varphi_r \left| H^N + \sum_{j=1}^{n-1} (2J_j - K_j) + \frac{1}{2}(2J_n - K_n) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{1}{2}(2J_{n+1} - K_{n+1}) \right| \varphi_s \right\rangle .$$

Рассмотрим систему с замкнутой оболочкой, описываемую волновой функцией

$$^1\psi_0 = |\, \varphi_1\bar{\varphi}_1 \ldots \varphi_i\bar{\varphi}_i \ldots \varphi_n\bar{\varphi}_n \,|, \qquad (14)$$

и предположим, что из системы с волновой функцией (14) при переходе электрона из n-ой орбитали в $(n+1)$-ую орбиталь возникла система в триплетном состоянии. В данном случае в связи с особой ролью орбитали φ_n в функции (14) наиболее важны условия (а) и (д); эти условия выражают требование равенства нулю вариации первого порядка энергии, соответствующей детерминанту (12); при этом смешивание производится так, чтобы энергия, соответствующая функции (14), оставалась неизменной. Условия (а) и (д) можно переписать в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} \langle \varphi_i \,|\, H^N + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \,|\, \varphi_n \rangle + \zeta^{i\ n}_{n+1\ n+1} = 0; \\ \langle \varphi_{n+1} \,|\, H^N + \sum_{j=1}^{n} (2J_j - K_j) \,|\, \varphi_l \rangle - \zeta^{n+1\ l}_{n\ n} = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (15)$$

Из равенств (15) видно, что для описания триплетных состояний с одним возбужденным электроном лучшими орбиталями основного состояния являются не те орбитали, которые диагонализуют оператор ССП основного состояния. Можно показать, что этот вывод справедлив и для синглетных состояний, полученных возбуждением одного электрона в системе с замкнутой оболочкой [10]. Отметим, однако, что обычно «одновозбужденные» состояния подобных систем описывают орбиталями, которые диагонализуют $H^{\text{ССП}}$; в связи с этим представляет интерес выполнить вычисления, позволяющие оценить величины энергий стабилизации одновозбужденных состояний, получающиеся при оптимальном выборе орбиталей основного состояния. В следующем разделе приведены результаты таких вычислений для низших триплетных состояний некоторых четных полициклических альтернантных углеводородов; вычисления проводились в рамках приближения Паризера — Парра [11] — Попла [12].

5. Энергии низших триплетных возбужденных состояний для некоторых четных альтернантных углеводородов, вычисленные с различной степенью самосогласования

В соответствии с предыдущим рассмотрением мы можем построить для описания низших триплетных возбужденных состояний систем с замкнутыми оболочками в основных состояниях три различных слэтеровских детерминанта:

а) Можно использовать те орбитали основного состояния системы, которые диагонализуют оператор ССП этого состояния.

б) Можно построить орбитали, которые удовлетворят условиям (13а) и (13д), ограничиваясь при этом орбиталями $\varphi_i\,(1 \leqslant i \leqslant n)$, диагонализующими оператор ССП основного состояния системы орбиталью φ_{n+1}, лежащей в подпространстве, ортогональном к подпространству, натянутому на $\varphi_i\ (1 \leqslant i \leqslant n)$. Этот метод является лучшим из методов, описывающих триплетное состояние системы как состояние, полученное переходом одного электрона из орбитали, занятой в основном состоянии, в пустую орбиталь.

в) Можно найти орбитали, удовлетворяющие всем пяти условиям (13). Этим методом достигается полностью самосогласованное описание возбужденного состояния.

Расчеты по методам (а) и (в) стали в настоящее время стандартными. В частности, в работе [13] получены результаты для низших триплетных состояний некоторых четных полициклических углеводородов. Поэтому достаточно указать, как проводить расчеты по методу (б). Условия самосогласования (13а) и (13д) можно записать в следующем виде:

$$\left.\begin{aligned} &\text{а)}\ \langle \varphi_i \,|\, H^{\text{ССП}} + J_{n+1} \,|\, \varphi_n \rangle = 0; \\ &\text{б)}\ \langle \varphi_{n+1} \,|\, H^{\text{ССП}} - J_n \,|\, \varphi_l \rangle = 0; \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

причем посредством $H^{\text{ССП}}$ обозначается оператор ССП основного состояния системы. Для того чтобы удовлетворить условию (16а), достаточно вычислить набор орбиталей $\varphi_i\ (1 \leqslant i \leqslant n)$, который является полным в подпространстве линейных комбинаций ССП орбиталей основного состояния, причем составляющие этого набора диагонализуют операторы

$$H^{\text{ССП}} + J_{n+1}. \tag{17}$$

Аналогично для выполнения условия (16б) достаточно вычислить набор орбиталей $\varphi_l\ (n+1 \leqslant l < \infty)$, ортогональных к подпространству орбиталей основного состояния системы и диагонализующих операторы

$$H^{\text{ССП}} - J_n. \tag{18}$$

Указанные вычисления должны проводиться методом последовательных приближений, поскольку заранее не известны операторы J_n и J_{n+1}, зависящие от искомых орбиталей φ_n и φ_{n+1}. В качестве исходного приближения для орбиталей φ_n и φ_{n+1} можно взять, например, высшую занятую и низшую незанятую орбитали среди стандартных ССП-орбиталей. Диагонализуя матрицы операторов (17) и (18), находим новые орбитали φ_n и φ_{n+1}; вычисления следует продолжать, пока не будет достигнуто самосогласование.

Используя метод Паризера — Парра — Попла, легко показать для случая четных альтернантных углеводородов, что собственные значения и собственные функции операторов (17) и (18) окажутся сгруппированными обычным образом в пары [12, 14], если это свойство было присуще исходным орбиталям. Данное свойство сохраняется и при расчетах орбиталей (а) и (в) (см. выше начало разд. II-3.5).

Таблица 21

Энергии низших триплетных возбуждений для некоторых полициклических углеводородов

Метод	Нафталин		Антрацен		Фенантрен		Хризен	
	I [г]	II [д]	I	II	I	II	I	II
(а) [а]	3,11		2,24		3,39		3,24	
(б) [б]	3,11	0	2,04	0,20	3,00	0,39	3,00	0,24
(в) [в]	2,96	0,19	1,75	0,49	2,93	0,46	2,72	0,52

[а] Самосогласованные орбитали, диагонализующие ССП-оператор основного состояния.

[б] «Частично» самосогласованные орбитали.

[в] Полностью самосогласованные орбитали возбужденных состояний.

[г] Энергии возбуждений.

[д] Энергии стабилизации в методах (б) и (в) относительно энергии, найденной методом (а) (все энергии выражены в электронвольтах).

В табл. 21 сравниваются результаты вычислений по методам (а), (б) и (в); рассмотрены молекулы нафталина, антрацена, фенантрена и хризена. В табл. 21 приведены как энергии возбуждений триплетных состояний этих систем, так и энергии стабилизации [в методах (б) и (в) по сравнению с расчетом по методу (а)] [1]. Применение к нафталину «частично» самосогласованных орбиталей [метод (б)] не привело к пониженному значению энергии возбуждения триплетного состояния; это связано с тем обстоятельством, что ни одна из всех занятых орбиталей основного состояния

[1] Значения величин в табл. 21, полученные по методам (а) и (в), несколько отличаются от результатов работы [13]; отклонения связаны с небольшими различиями в величинах атомных интегралов.

системы не совпадает по симметрии с высшей занятой орбиталью; аналогичная картина имеет место и для низшей из незанятых орбиталей системы. Сравним энергии стабилизации по методам (б) и (в), взятые относительно соответствующей величины в обычном методе (а): из табл. 21 видно, что метод (б) дает, грубо говоря, около половины той энергии стабилизации, которая получается по методу (в). Соответственно нам кажется, что не следует столь критически, как это делают Гудман и Хойланд [13], относиться к описанию низших триплетных возбужденных состояний систем на основе ССП-орбиталей основного состояния. При оптимальном выборе орбиталей основного состояния энергия стабилизации [по методу (б)] составляет около 0,25 *эв*, тогда как при использовании полностью самосогласованных орбиталей возбужденного состояния [по методу (в)] она составляет около 0,5 *эв*.

Таким образом, в разделе II-3 продемонстрированы некоторые свойства самосогласованных орбиталей систем с одной или двумя открытыми оболочками и показано, что если рассматривать низшее триплетное или синглетное состояние системы как возникшее при одноэлектронном возбуждении системы с заполненной оболочкой, то для описания этого состояния существует оптимальный набор орбиталей основного состояния системы. Использование оптимальных орбиталей при расчете энергий низших триплетных состояний четных альтернантных углеводородов позволяет объяснить энергии стабилизации; последняя составляет около половины той энергии стабилизации, которая получается при использовании самосогласованных орбиталей возбужденного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 23, 69 (1951).
2а. McWeeny R., Proc. Roy. Soc., A241, 239 (1957).
2б. Lefebvre R., J. Chim. Phys., 54, 168 (1957).
2в. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., 32, 179 (1960).
3. Brillouin L., Les champs «self-consistents» de Hartree et de Fock, Act. Sci. Ind., No. 159, Hermann, Paris, 1934.
4. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A., Proc. Roy. Soc., A68, 591, (1955).
5. Watson R. E., Freeman A. J., Phys. Rev., 120, 1125 (1960).
6. McConnel H. M., J. Chem. Phys., 28, 1188 (1958).
7. McConnel H. M., Chesnut D. B., J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
8. Hall G. G., Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., A68, 591 (1965).
9. Lefebvre R., Coll. Int. Calc. Fonct. Onde Mol., Paris, 1957.
10. Lefebvre R., Cah. Phys., 13, 369 (1959).
11. Pariser R., Parr R., J. Chem. Phys., 21, 466, 767 (1953).
12. Pople J. A., Trans. Faraday Soc., 49, 1375 (1953).
13. Goodman L., Hoyland J. R., J. Chem. Phys., 39, 1068 (1963).
14. Coulson C. A., Rushbrooke G. S., Proc. Cambridge Phil. Soc., 36, 193 (1940).

II-4. Перенос заряда и ион-радикалы

Л. Остерхоф

1. Введение

Представления о переносе заряженных частиц весьма часто встречаются в химии. Так, перенос электронов считают характерной чертой окислительно-восстановительных реакций. Переносом протонов объясняют известные свойства кислот и оснований. Если, следуя взглядам Льюиса, обобщить эти представления и называть молекулу кислотной при наличии у нее вакансии для электронов и основной при наличии у нее электронной пары, которой она способна делиться с *электронодефицитной* молекулой, то понятия окисление — восстановление и кислота — основание оказываются взаимопересекающимися и обобщенное понятие переноса заряда становится весьма широким, настолько широким, что мы не можем воспользоваться им в наших последующих рассуждениях.

В настоящем разделе будет рассмотрен только очень специальный вид переноса заряда, с помощью которого объясняют образование молекулярных комплексов и который может привести к образованию ион-радикалов. Однако даже для данного ограниченного круга вопросов трудно дать полное представление о том, насколько новые исследования в этой области были стимулированы замечательными фундаментальными идеями, высказанными Малликеном в 1950 г. [34], или сделать полный обзор, подобный приведенному в книге Бриглеба [9].

Вместо этого здесь будет дан обзор тех аспектов, с которыми автор достаточно близко знаком и которые кажутся ему наиболее интересными. При этом необходимо подчеркнуть значение тех идей, которые были сформулированы около 35 лет назад Робертом Визингером и на которые, к сожалению, не всегда обращают должное внимание.

Сопоставим сначала три классических примера переноса заряда: слабосвязанный комплекс бензола и иода, полуионный комплекс триметиламина и иода и ионную молекулу иодида натрия.

Раствор иода в бензоле или иода и бензола вместе в неполярных растворителях обнаруживает следующие черты специфического взаимодействия между молекулами бензола и иода:

а) Фэйрбразер [19] обнаружил неожиданно большую диэлектрическую поляризацию, которую он приписал существованию дипольного момента $0{,}6D$ у молекулы иода (позже Кортюм и Вальц [32] определили значение дипольного момента комплекса бензол — иод, равное $1{,}8D$).

б) Бенеши и Хильдебранд [2] наблюдали сильную полосу поглощения в ультрафиолетовой части спектра ($\lambda = 3000$ Å), которая появлялась для этих растворов дополнительно лишь к слегка искаженным спектрам чистых соединений.

Вскоре после этого были выполнены более обширные эксперименты, на основе которых Малликен [34] дал объяснение происхождения и свойств этих молекулярных соединений. Основная идея (см. также [7]) состояла в том, чтобы рассматривать одну молекулу (например, бензол) как донор электронов (D), а другую (иод) — как акцептор электронов (A) и две вместе — как мезомерную структуру

$$\mathrm{D},\ \mathrm{A} \longleftrightarrow \mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-.$$

На языке квантовой химии указанная ситуация описывается волновой функцией основного состояния

$$\psi_N = a\psi_0(\mathrm{D},\ \mathrm{A}) + b\psi_1(\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-) \tag{1}$$

и волновой функцией возбужденного состояния

$$\psi_E = a'\psi_0(\mathrm{D},\ \mathrm{A}) + b'\psi_1(\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-). \tag{2}$$

Для слабосвязанных молекул, аналогичных бензолу и иоду, $a^2 \gg b^2$ и $a'^2 \ll b'^2$. Это означает, что возбужденное состояние является в основном ионным, тогда как в основном состоянии составляющие структуры почти нейтральны. Следовательно, переход из основного состояния в возбужденное, обусловленный поглощением кванта, заключается в переходе электрона от молекулы-донора к молекуле-акцептору. Поэтому полоса поглощения в дальнем ультрафиолете, появляющаяся дополнительно к известным полосам, которые по-прежнему можно приписывать переходам, локализованным внутри компонентов, получила название полосы «переноса заряда».

Примесь состояния $\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-$ к основному состоянию объясняет полярность молекулярного комплекса.

Взаимодействие между D, A и $\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-$ приводит к понижению энергии основного состояния ниже уровня D, A и таким образом — к стабилизации молекулярного комплекса. (Согласно известному правилу, энергетические уровни основного (N) и возбужденного (E) состояний при учете указанного взаимодействия стремятся «оттолкнуть» друг друга.)

2. Основные формулы

Рассмотрим существенные для нас формулы. Поставим задачу определить в волновой функции типа

$$\psi = \lambda\psi_0\,(\mathrm{D},\ \mathrm{A}) + \mu\psi_1\,(\mathrm{D}^+ - \mathrm{A}^-) \tag{3}$$

коэффициенты λ и μ вариационным методом, который состоит в том, чтобы сделать среднее значение энергии

$$\overline{H} = \frac{\langle\psi \mid H \mid\psi\rangle}{\langle\psi \mid \psi\rangle} \tag{4}$$

стационарным по отношению к вариациям ψ. Рассматривая только вариации λ и μ, известным способом получаем секулярные уравнения

$$\begin{aligned}(H_{00} - E)\,\lambda + (H_{01} - ES)\,\mu &= 0,\\ (H_{01} - ES)\,\lambda + (H_{11} - E)\,\mu &= 0.\end{aligned} \tag{5}$$

Как обычно, $H_{ij} = \langle\psi_i \mid H \mid \psi_j\rangle$; $S = \langle\psi_0 \mid \psi_1\rangle$. Имеем два решения [1], которые мы обозначим следующим образом:

	Собственное значение	*Волновая функция*
Основное состояние	E_N	$\psi_N = a\psi_0 + b\psi_1$
Возбужденное состояние	E_E	$\psi_E = a'\psi_0 + b'\psi_1$

Из условия ортогональности двух волновых функций и условий нормировки получаем

$$a' = \frac{b + aS}{(1 - S^2)^{\frac{1}{2}}}; \quad b' = -\frac{a + bS}{(1 - S^2)^{\frac{1}{2}}}. \tag{6}$$

Далее из уравнения (5) следует, что

$$H_{00} - E_N = \frac{b^2}{a^2}\,(H_{11} - E_N); \quad H_{00} - E_E = \frac{b'^2}{a'^2}\,(H_{11} - E_E). \tag{7}$$

---

[1] В этом месте следует, очевидно, сделать замечание о вариационном методе. В большинстве учебников говорится, что метод состоит в *минимизации* частного (4) по отношению к вариациям ψ; таким образом, получается «наилучшее» приближение к решению уравнения Шредингера с *наименьшим собственным значением*. Такая формулировка приводит к ненужному ограничению применимости метода только к основному состоянию, что может завести нас в тупик, если мы примем ограничение всерьез. Однако в действительности такого ограничения не существует. Рассчитываемые стационарные величины на практике берутся прямо, без проверки того, являются ли они точками максимума, минимума или точками перегиба. Вообще говоря, стационарное значение будет точкой минимума по отношению к некоторым вариациям ψ, точкой максимума или перегиба по отношению к другим вариациям.

Частота полосы «переноса заряда» ν_{CT} связана с разностью энергий $E_E - E_N$ обычным соотношением

$$h\nu_{CT} = E_E - E_N. \tag{8}$$

Из уравнений (6) — (8) находим

$$H_{00} - E_N = h\nu_{CT} b^2 (1 - S^2). \tag{9}$$

$$H_{11} - E_N = h\nu_{CT} a^2 (1 - S^2), \tag{10}$$

причем E_N определяет *энергетическую устойчивость* комплекса. Она равна ΔH — изменению энтальпии при его образовании, если уровень энергии для разделенных компонентов считать равным нулю. Во многих случаях определены как ν_{CT}, так и ΔH [2, 26, 27]. Тем не менее величины H_{00}, H_{11} и H_{01} нельзя определить из уравнений (9) и (10) до тех пор, пока неизвестны значения a, b и S. Последние значения очень часто могут быть получены из величины дипольного момента μ_N, который в данной области теории является существенной характеристикой. *Дипольный момент* комплекса дается следующим выражением:

$$\mu_N = \langle \psi_N | \sum e_i \mathbf{r}_i | \psi_N \rangle = a^2 \mu_{00} + b^2 \mu_{11} + 2ab\mu_{01}, \tag{11}$$

где

$$\mu_{kl} = \langle \psi_k | \sum e_i \mathbf{r}_i | \psi_l \rangle.$$

Теперь, по-видимому, полезно ввести орбитали для представления ψ_0 и ψ_1. Если имеет место перенос электрона с орбитали D молекулы-донора на орбиталь A молекулы-акцептора, то соответствующие части ψ_0 и ψ_1 можно записать в виде

$$\psi_0 = D_1 D_2, \quad \psi_1 = \frac{1}{(2 + 2S^2)^{\frac{1}{2}}} (D_1 A_2 + A_1 D_2), \tag{12}$$

где

$$S = \langle \psi_0 | \psi_1 \rangle = \frac{2s}{\sqrt{2 + 2s^2}} \left(\text{или } s = \frac{S}{\sqrt{2 - S^2}} \right), \text{ а } s = \langle D | A \rangle.$$

Для дипольных моментов, содержащихся в выражении (11), получаем следующие представления: *дипольный момент несвязанного комплекса* μ_{00}, *по-видимому, равен векторной сумме дипольных моментов компонентов. Его можно рассматривать как сумму постоянной части* μ_C, *которая остается неизменной при образовании комплекса, и величины* $2\mu_{DD}$, *обусловленной вкладом электронов, находящихся на D-орбиталях.* Для μ_{11} и μ_{01} имеем

$$\mu_{11} = \mu_C + \left(1 - \frac{1}{2} S^2\right) (\mu_{DD} + \mu_{AA}) + S^2 \mu_{AD},$$

$$\mu_{01} = S (\mu_C + \mu_{DD} + \mu_{AD}). \tag{13}$$

Для удобства введем обозначение $\langle A|-er|D\rangle = s\mu_{AD}$. Подстановка этих выражений в формулу (11) приводит после перегруппировки членов к следующему выражению:

$$\mu_N = \mu_{00} + b^2\left(1-\frac{1}{2}S^2\right)(\mu_{AA}-\mu_{DD}) + (b^2S^2+2abS)(\mu_{AD}-\mu_{DD}). \tag{14}$$

Поступая аналогично, находим

$$\mu_E+\mu_N = 2\mu_{00} + \frac{1-\frac{1}{2}S^2}{1-S^2}(\mu_{AA}-\mu_{DD}) - \frac{S}{1-S^2}(\mu_{AD}-\mu_{DD}), \tag{15}$$

$$\mu_{NE} = -\frac{1}{\sqrt{1-S^2}}\left\{(ab+b^2S)\left(1-\frac{1}{2}S^2\right)(\mu_{AA}-\mu_{DD}) + \right.$$

$$\left. + (a^2-b^2+abS+b^2S^2)\,S\,(\mu_{AD}-\mu_{DD})\right\}. \tag{16}$$

Величину дипольного момента μ_N можно получить по величине диэлектрической проницаемости. Иногда можно определить дипольный момент возбужденного состояния, если полоса «переноса заряда» наблюдается при флюоресценции. При этом в принципе возможно применить два метода. В одном методе используется зависимость длины волны флюоресценции от полярности растворителя, в другом — влияние сильного электрического поля на поляризацию света. Эти методы более детально будут освещены в разд. III-3 т. 1 и разд. II-5 т. 2.

Дипольный момент перехода можно получить из величины площади под кривой поглощения, которая пропорциональна силе осциллятора

$$f = 4{,}7\cdot 10^{-7}\tilde{\nu}\mu_{EN}^2.$$

Таким образом, для проверки применимости модели можно использовать обширные экспериментальные данные.

3. Слабосвязанные и полуионные комплексы: бензол — иод и триметиламин — иод

В табл. 22 сравниваются теоретические и экспериментальные данные для двух комплексов: бензол — иод и триметиламин — иод. Для комплекса бензол — иод экспериментальные данные взяты из работы [35], а для комплекса триметиламин — иод — из работы [42], в которой исследовано большое число комплексов алифатических аминов и иода.

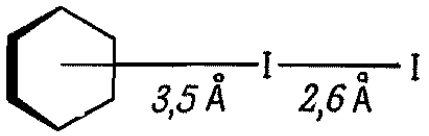
Для оценки дипольных моментов μ_{AA} и μ_{AD} использовали сходные геометрические модели (рис. 14, 15). Аргументы в пользу

Таблица 22 [a]

	$C_6H_6 \cdot I_2$	$(CH_3)_3N \cdot I_2$	
$h\nu_{пз}$	4,2	4,65	Экспериментальные результаты
E_N	—0,06	—0,53	
μ_N	0,72	11,3	
μ_{NE}	4,3	—	
μ_{00}	0	0,75	Оценки
μ_{AA}	22,9	17,6	
μ_{AD}	8,4	5,4	
S	0,1	0,25	Предположения
a	0,98	0,53	Результаты вычислений
b	0,14	0,72	
μ_{NE}	4,0	7,0	
H_{00}	0,08	1,8	
H_{11}	4,0	0,7	
H_{01}	—0,57	—1,82	

[a] Единицы энергии—*эв*, магнитного момента—дебай (*D*).

принятой модели для комплекса бензол-иод будут приведены ниже. Из работы [39] по рентгеноструктурному анализу кристаллического комплекса следует именно такой вид конфигурации



Р и с. 14. Бензол — иод.

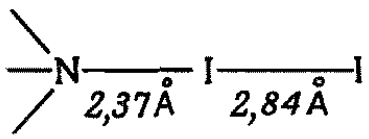


Рис. 15. Триметиламин — иод.

комплекса триметиламин — иод, какой приведен на рис. 15. Если рассчитать дипольные моменты комплекса бензол — иод, приняв центр бензольного кольца за начало координат, то получим $\mu_{DD} = 0$. Тогда μ_{AA} — дипольный момент отрицательного заряда, расположенного посредине между атомами иода, относительно начала координат; μ_{AD} — дипольный момент отрицательного заряда, расположенного на половине расстояния от следующего атома иода до начала координат. Аналогичным образом рассчитываются дипольные моменты комплекса триметиламин — иод. Здесь $\mu_{DD} \neq 0$. Вероятно, правильным будет предположить,

что экспериментальная величина дипольного момента триметиламина равна дипольному моменту обособленной пары электронов, которые занимают D-орбитали, относительно ядра азота, расположенного в начале координат.

Далее надо оценить величину S. Однако, как оказалось, выбор этой величины почти не сказывается на результатах. Коэффициенты a и b можно определить из оценок μ_{AA} и μ_{AD} и дипольного момента. Поскольку все эти дипольные моменты направлены в одну сторону, их можно складывать как скалярные величины. Вычисление недиагонального матричного элемента может служить проверкой в тех случаях, когда он известен из эксперимента.

Затем рассчитывают величины H_{00}, H_{11} и H_{10}. Если модель комплекса правильна, то эти величины должны согласоваться с разумными оценками их значений. Значение H_{11} связано с энергией ионизации I молекулы-донора и со сродством к электрону молекулы-акцептора следующим образом:

$$H_{11} = I - \varepsilon + C + E_{\text{сольв}}, \qquad (17)$$

где C учитывает электростатическое притяжение двух ионов: D^+ и A^-. Если ионы подходят друг к другу достаточно близко, так что возможно образование ковалентной связи, символически обозначаемой как $D^+ - A^-$, то C должно включать в себя образование как ковалентной, так и кулоновской связи. $E_{\text{сольв}}$ означает энергию сольватации комплекса при растворении.

Энергия ионизации бензола равна 9,2 *эв*. Сродство молекулы иода к электрону до сих пор является неопределенной величиной. Малликен в работе [34] 1950 г. дает значение 1,8 *эв*, но в работе [36] 1960 г. упоминает уже цифру 2,5 *эв*. В работе [8] приведена величина 0,8 *эв*. Энергия электростатического притяжения положительного и отрицательного ионов на расстоянии 4,8 Å равна —3,0 *эв*. Следовательно,

$$I - \varepsilon + C = 5{,}4 \text{ эв} \quad (\varepsilon = 0{,}8 \text{ эв})$$
$$\text{или } 3{,}7 \text{ эв} \quad (\varepsilon = 2{,}5 \text{ эв}).$$

Поскольку результат должен быть больше рассчитанной величины H_{11}, которая равна 4,0 *эв*, то сродство иода к электрону, вероятно, меньше 2,5 *эв*. Энергия ковалентной связи и энергия сольватации уменьшают величину H_{11}, но соответствующие величины трудно оценить. По-видимому, значение $\varepsilon = 1{,}8$ *эв* является разумной оценкой.

В случае комплекса триметиламин — иод потенциал ионизации донора равен 7,82 *эв*. Энергия электростатического взаимодействия составляет —3,9 *эв*. Следовательно,

$$I - \varepsilon + C = 2{,}1 \text{ эв} \quad (\varepsilon = 1{,}8 \text{ эв}).$$

В данном случае $H_{11} = 0{,}7$ *эв*. Таким образом, сумма энергии ковалентной связи и энергии сольватации должна быть равна $-1{,}4$ *эв*. С другой стороны, энергия отталкивания двух нейтральных молекул в состоянии D, A составляет 1,8 *эв*, что равно H_{00}. Как небольшая величина H_{11}, так и большая величина H_{00} отражают тот факт, что в этом случае расстояние между донором и акцептором мало по сравнению с аналогичной величиной в комплексе бензол — иод.

Приведенные результаты можно, очевидно, рассматривать как обоснование обычных качественных представлений, с которыми они согласуются.

Следует отметить, что аксиальную модель, которую здесь использовали для оценки дипольного момента возбужденного состояния ($23D$), не все признают правильной. Малликен считает [35], что она должна быть скорее всего отброшена вследствие требований симметрии, налагаемых на орбитали бензола и иода. Однако Фергюсон [21] считает эту модель хорошей, поскольку она согласуется с его экспериментальными результатами. Аоно [1] придерживается той же точки зрения по теоретическим соображениям.

Недавно Даллинга [16] изучал дифракцию рентгеновских лучей в растворе иода в мезитилене. Кроме расстояний между атомами иода, были определены два значения расстояния между атомами иода и углерода, равные 3,85 Å и 4,5 Å. Если в аксиальной модели один атом иода находится на расстоянии 3,5 Å от центра бензольного кольца, то первая величина соответствует расстоянию между одним из атомов иода и атомами углерода кольца, вторая — расстоянию между тем же атомом иода и атомами углерода метильной группы. Если бы другие максимумы на дифракционной кривой, соответствующие расстояниям 6,2 Å и 7,2 Å, были реальными, то можно было бы предложить модель только с одним атомом иода на оси мезитилена и другим атомом, вращающимся по окружности, так что угол между осью молекулы иода и тригональной осью равен приблизительно 50°.

Такая геометрическая форма согласуется также с мезомерной структурой, предложенной первоначально Фэйрбразером

$$\mathrm{Ar,\ I{-}I} \longleftrightarrow \mathrm{Ar^{+}{-}I\ I^{-}}.$$

Низкая теплота образования этого комплекса приводит к последствиям, которые не всегда упоминаются. Если принять, что для диссоциации комплекса необходима энергия активации, равная $-\Delta H = 1300$ *кал/моль*, то константа скорости диссоциации равна $k = f \exp(-1300/RT)$. Предэкспоненциальный множитель f имеет величину порядка 10^{13} *сек*$^{-1}$ (что можно сравнить с частотой низкочастотных колебаний). При комнатной темпера-

туре $RT \simeq 600$ *кал/моль*. Следовательно, $k = 10^{12}$ *сек*$^{-1}$. Время полупревращения равно 10^{-12} *сек*, т. е. меньше, чем время диэлектрической релаксации хлорбензола или бромбензола ($0{,}75 \cdot 10^{-11}$ и $1 \cdot 10^{-11}$ *сек*). Очевидно, механизм диэлектрической поляризации требует тщательного исследования. Жесткие дипольные молекулы ориентируются в направлении приложенного электрического поля путем вращения молекулы как целого. Для ориентации необходимо некоторое время — время релаксации, поскольку вращению препятствует трение с окружающей средой. Это обстоятельство проявляется в известной степени во внезапном изменении диэлектрической проницаемости в переменных полях при периоде изменения поля порядка времени релаксации τ. Если бы комплекс бензол — иод ориентировался путем вращения, то из-за большего объема его время релаксации было бы больше, чем время релаксации бромбензола. Вопреки этому в работе [37] было найдено, что для раствора иода в мезитилене время релаксации меньше ($0{,}4 \cdot 10^{-11}$ *сек*). Возможно, механизм дипольной ориентации заключается не во вращении комплекса, а в диссоциации и образовании нового комплекса.

4. Ионные соединения: иодид натрия

Это соединение также состоит из донора — отрицательного иона галогена и акцептора — положительного иона щелочного металла. Волновая функция снова является линейной комбинацией ψ_0 (Na^+I^-) и ψ_1 ($Na - I$). Однако имеется и существенное отличие от предыдущих примеров. В основном состоянии, которое описывается главным образом функцией ψ_0 (Na^+I^-), донор и акцептор сильно связаны друг с другом из-за электростатического взаимодействия, тогда как функция ψ_1 ($Na - I$) описывает слабосвязанную молекулу.

Полосу поглощения $\lambda = 3240$ Å в спектре газообразного NaI приписывают переходу из основного состояния, которое имеет преимущественно ионный характер

$$\psi_N = a\psi_0 (Na^+I^-) + b\psi_1 (Na - I) \qquad (a^2 \gg b^2), \tag{18}$$

в ближайшее ковалентное состояние

$$\psi_E = a'\psi_0 (Na^+I^-) + b'\psi_1 (Na - I) \qquad (a'^2 \ll b'^2). \tag{19}$$

Характер полосы поглощения как полосы переноса заряда был отмечен Кондратьевым [31] и Франком [22]. В данном случае отличие от двух других примеров обусловлено низким потенциалом ионизации патрия ($I = 5$ *эв*), высоким сродством атома иода к электрону ($\varepsilon = 3$ *эв*) и сильным электростатическим притяже-

нием, которое для малого равновесного расстояния 2,75 Å составляет —5,2 *эв* [24] [1].

Экспериментальное значение E_N равно —3,1 *эв* [4]. Величину дипольного момента можно оценить из сравнения с дипольными моментами других галогенидов щелочных металлов [24]. Он равен приблизительно $9D$.

При расчете величин a и b следует помнить, что теперь ψ_0 описывает состояние с большим дипольным моментом $\mu_{DD} = 13{,}2D$. Примем, что $\mu_{AA} = 0$; разумно предположить, что $\mu_{AD} = \frac{1}{2}\mu_{DD}$. Если $S = 0{,}2$, то имеем

$$a = 0{,}78, \qquad b = 0{,}49.$$

Так как $h\nu_{CT} = 3{,}8$ *эв* (поглощение на длине волны $\lambda = 3240$ Å), то получаем

$$H_{00} = -2{,}2 \text{ эв}, \quad H_{11} = -0{,}9 \text{ эв}, \quad H_{01} = -2{,}0 \text{ эв}.$$

Теоретическую оценку H_{00} можно получить, используя уравнение

$$H_{00} = I \text{ (натрий)} - \varepsilon \text{ (атом иода)} + 0{,}9C.$$

Отсюда получаем $H_{00} = -2{,}7$ *эв*. Для учета отталкивания между ионами кулоновская энергия уменьшена на одну десятую.

---

[1] Равновесное расстояние в кристалле равно 3,23 Å. Различие обусловлено различием в соотношении притягивающих и отталкивающих сил [28]. Если принять, что потенциальная энергия сил отталкивания Борна определяется выражением b/r^n с $n = 10$, то равновесное расстояние в молекуле соответствует минимальной величине полной потенциальной энергии

$$U = -\frac{e^2}{r} + \frac{b}{r^n}. \tag{20}$$

Из условия $\frac{\partial U}{\partial r} = 0$ следует, что $r_e = (nb/e^2)^{1/n-1}$. Выражение для U в кристалле аналогично, но с той разницей, что электростатический потенциал следует умножить на постоянную Маделунга A, чтобы учесть кулоновское притяжение и отталкивание между всеми ионами в кристалле, тогда как борновский потенциал отталкивания следует умножить на z — число ближайших соседей каждого иона. Следовательно, потенциальная энергия, приходящаяся на молекулу (точнее, на ионную пару Na^+I^-), определяется выражением

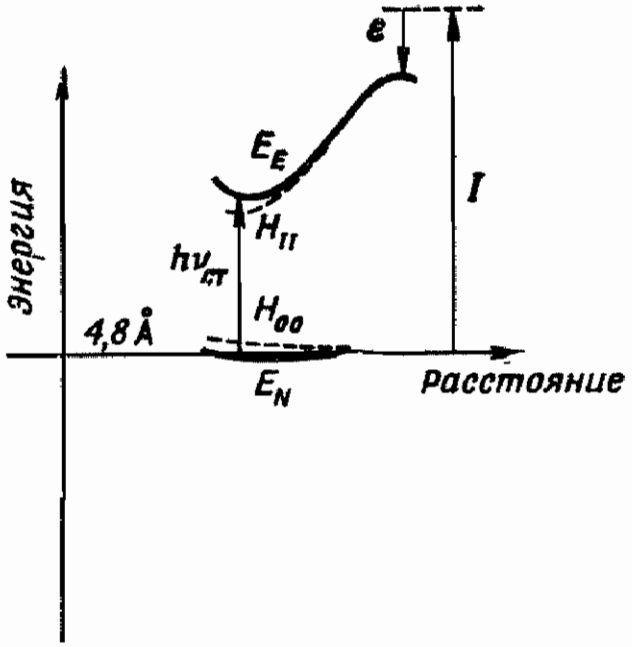
$$U' = -A\frac{e^2}{r} + z\frac{b}{r^n}. \tag{21}$$

Из этого выражения следует, что равновесное расстояние в кристалле составляет $r_e' = (z/A)^{1/n-1} \cdot r_e$. При $z = 6$ и $A = 1{,}75$ имеем

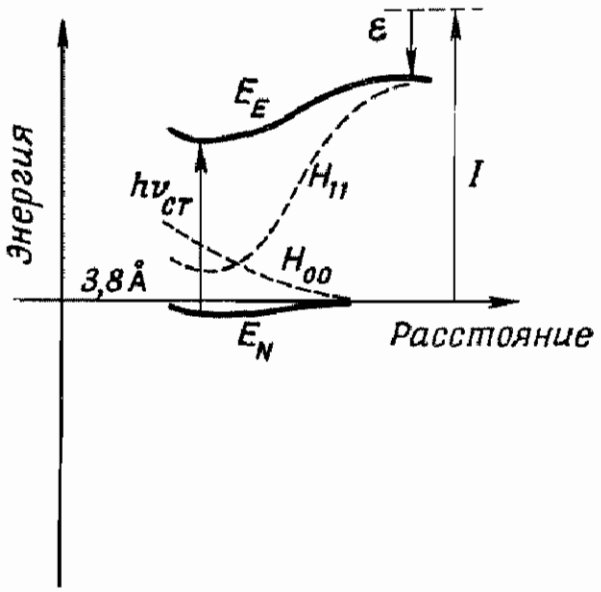
$$r_e' = 1{,}15 r_e.$$

Поскольку $r_e' = 3{,}23$ Å, то $r_e = 2{,}75$ Å, что согласуется с экспериментальным значением. Кроме того, отсюда следует, что при равновесном расстоянии энергия отталкивания составляет приблизительно 0,1 от электростатической энергии притяжения.

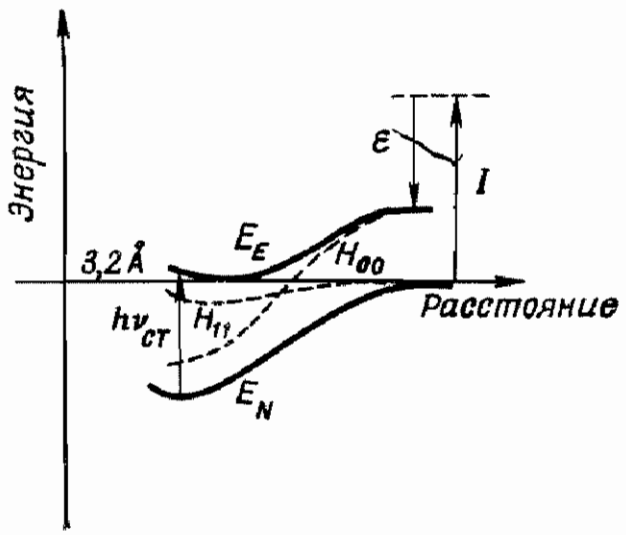
Поскольку поляризация ионов, которой в настоящем расчете пренебрегли, обычно снижает величину H_{00}, приближая ее к экспериментальному значению E_N, значения a и b весьма неопределенны. Положение таково, как если бы ионный характер связи



Р и с. 16. Бензол — иод. $I_{\text{бензол}} = 9{,}2$ *эв*; $\varepsilon_{\text{иод}} = 1{,}8$ *эв*; $h\nu_{CT} = 4{,}2$ *эв*; $E_N = -0{,}06$ *эв*.



Р и с. 17. Триметиламин — иод. $I_{(CH_3)_3N} = 7{,}8$ *эв*; $\varepsilon_{\text{иод}} = 1{,}8$ *эв*; $h\nu_{CT} = 4{,}65$ *эв*; $E_N = -0{,}53$ *эв*.



Р и с. 18. Иодид натрия. $I_{\text{натрий}} = 5$ *эв*, $\varepsilon_{\text{атом иода}} = 3$ *эв*; $h\nu_{CT} = 3{,}8$ *эв*; $E_N = -3{,}1$ *эв*.

был более выражен, чем это ожидалось из приведенного анализа дипольного момента. Снижение величины дипольного момента с 13,2D до 9D может быть обусловлено поляризацией ионов, а не резонансом с ковалентной структурой.

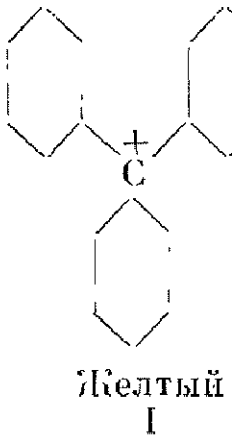
Полезно провести сравнение потенциальных кривых, зависящих от расстояния между компонентами комплекса, для трех примеров (см. рис. 16—18, где пунктирные линии представляют предполагаемый ход изменений H_{00} и H_{11}, а сплошные линии — E_N и E_E).

5. Химические представления о переносе заряда

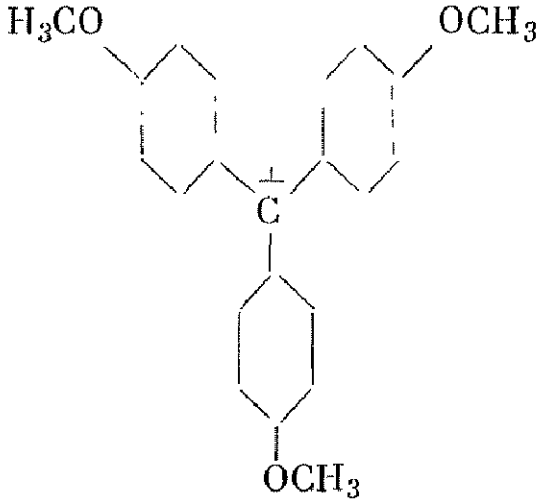
Хотя согласие между результатами эксперимента и результатами теоретических рассуждений и расчетов не всегда достаточно удовлетворительно, вряд ли можно сомневаться в том, что теория в основном правильна. Это убеждение основывается частично на интуиции. Например, в рядах сходных молекул-доноров стабильность комплекса возрастает и характеристическая полоса поглощения сдвигается в длинноволновую область при увеличении электронодонорной способности заместителей.

В связи с этим интересно проследить за цепью рассуждений, которая привела Визингера [41] к химической теории молекулярных комплексов, в основных чертах сходной с рассматриваемой здесь теорией. Его теория цвета красителей приводит к представлениям об образовании комплекса с переносом заряда.

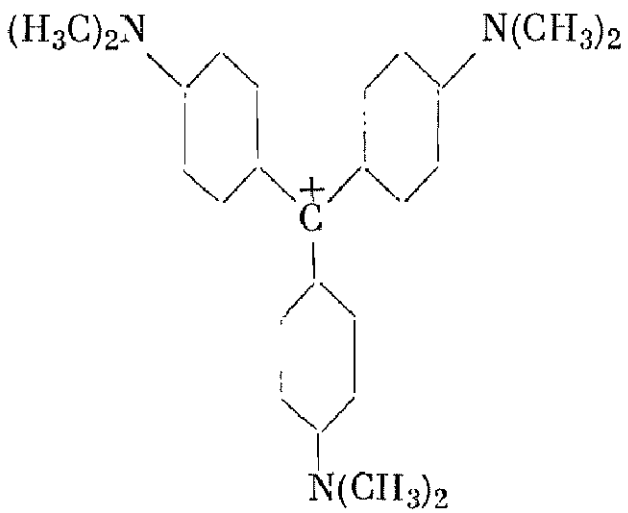
Как впервые было установлено в работе [18], очень интенсивно окрашенные вещества являются ионами, положительными или отрицательными. В качестве примеров отметим три положительных иона трифенилметила и три отрицательных иона родственной структуры (I — VI).



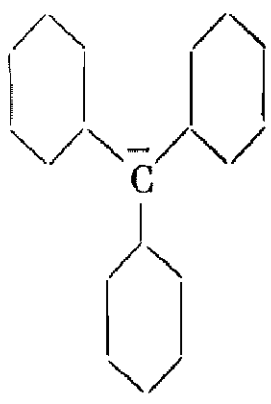
Желтый
I



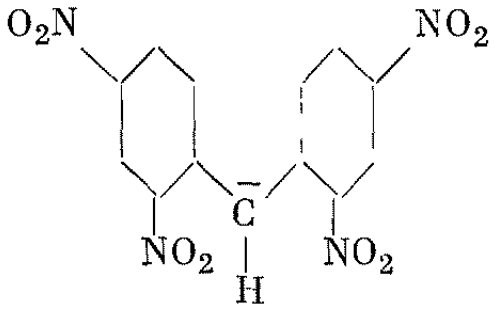
Оранжевый
II



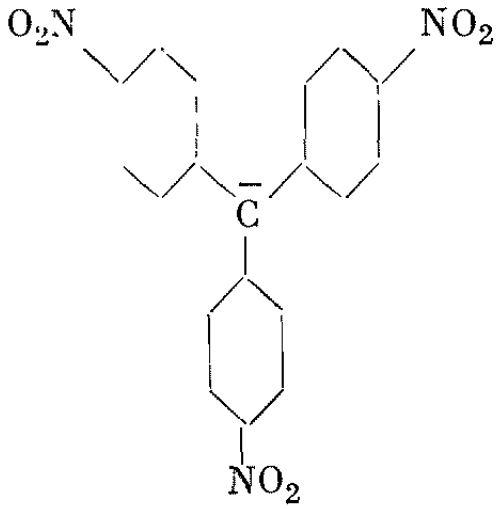
Фиолетовый
III



Красный
IV



Голубой
V



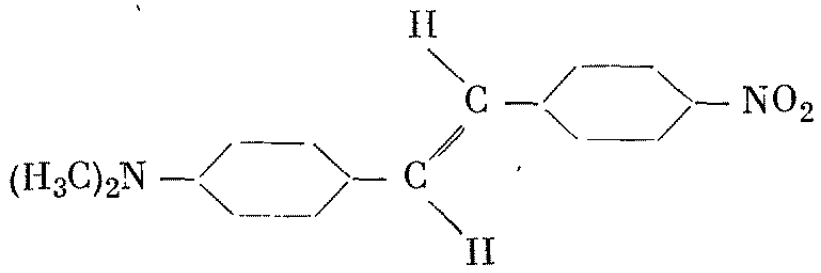
Фиолетовый
VI

Эти примеры иллюстрируют следующие фундаментальные наблюдения Визингера.

В положительных ионах заместители типа $-OCH_3$, $-N(CH_3)_2$ увеличивают стабильность иона и приводят к усилению интенсивности цвета, сдвигая максимум поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг). Такие заместители называются электронодонорными.

В отрицательных ионах заместители типа $-NO_2$, $-C\equiv N$ приводят к аналогичным эффектам. Они называются электроноакцепторными (или отрицательными ауксохромами) [1].

Однако известны многие соединения, которые, хотя и состоят из нейтральных молекул, тем не менее сильно окрашены. Примером может служить соединение

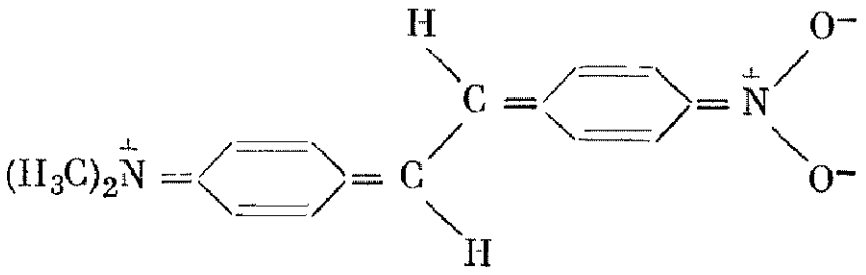


VII

Для того чтобы согласовать этот факт с представлениями о важной роли ионов в окраске соединений, Визингер предлагает рассматривать молекулу типа VII как состоящую из двух частей. Одна часть отрицательна из-за нитрогруппы, другая положительна из-за аминогруппы. В настоящее время мы можем написать для этого соединения вторую — *мезомерную* — структурную

[1] К сожалению, термин «отрицательные ауксохромы» не принят в химии красителей, в которой используется старый, но менее точный термин «хромофоры».

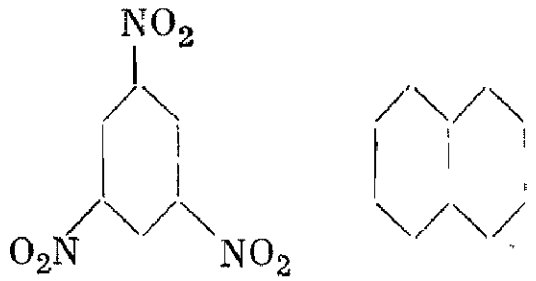
формулу:



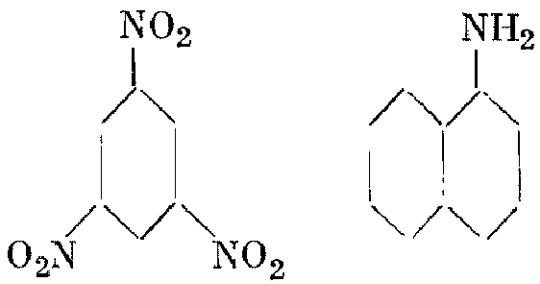
VIII

Действительно, если оба заместителя одинаковы, то молекула вообще не окрашена (две аминогруппы) или слегка желтая (две нитрогруппы).

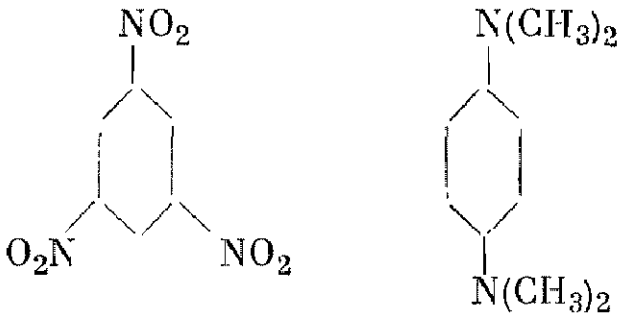
Визингер далее отмечает, что, вообще говоря, нет необходимости в том, чтобы отрицательная и положительная половины принадлежали одной молекуле, что иллюстрируется следующими примерами:



Желтый
IX



Красный
X

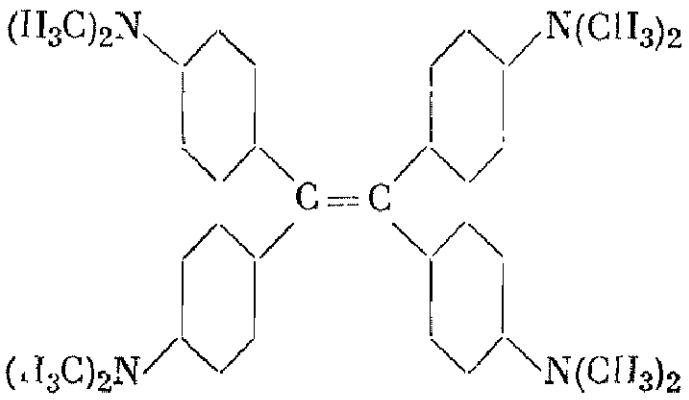


Фиолетовый
XI

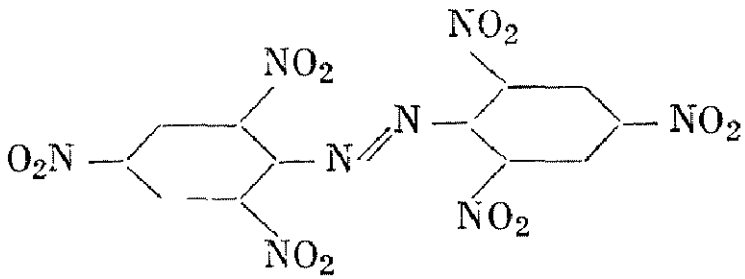
Следующим шагом для проверки предположения о том, что в этих соединениях заряд переносится из одной части в другую, является отыскание молекул с очень низким потенциалом ионизации и молекул с высоким сродством к электрону, так что становится возможным образование детектируемых ионов.

Тетрафенилэтилен с электронодонорными заместителями в *пара*-положениях (формула XII) можно окислить до двузарядного положительного иона, который может быть выделен в виде перхлората. С другой стороны, гексанитроазобензол (XIII) может быть восстановлен до двузарядного отрицательного иона, кото-

рый можно выделить в виде соли калия.



XII



XIII

Нейтральные тетрафенилэтилены бесцветны (с аминогруппами в качестве заместителей они слегка окрашены в слабо-желтый цвет). Азобензол XIII — оранжево-желтый. Оба вещества в виде двузарядных ионов окрашены в очень интенсивный темно-синий или фиолетовый цвет. Если растворы этих соединений в метаноле, которые слегка желтоваты, смешать, то мгновенно раствор приобретает глубокую синюю окраску. В этом случае имеет место перенос *двух* электронов, что подтверждается также измерениями спектра поглощения и электропроводности раствора.

Хотя известны и другие примеры одновременного переноса двух электронов, более распространенным является перенос одного электрона, который обычно приводит к образованию ион-радикалов.

6. Ион-радикалы

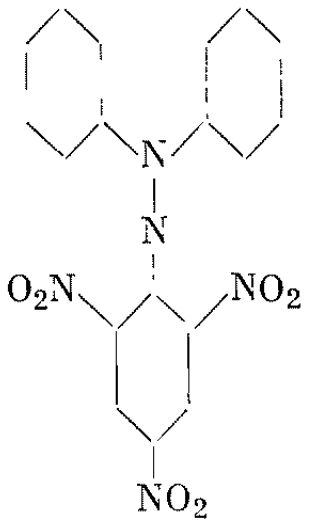
В последние годы большое внимание уделяют хорошо известным ионам, образующимся из органических молекул в результате переноса электрона, в основном по следующим двум причинам. Ион-радикалы с одним положительным или одним отрицательным зарядом представляют собой интересный объект для исследований в ЭПР- и УФ-спектроскопии и являются пробным камнем для проверки методов квантовой химии.

Отрицательные ионы ароматических углеводородов были широко исследованы Хойтинком, Вайсманом и др. (ср. [17]). Эти ионы можно получить при переносе электрона от щелочного металла

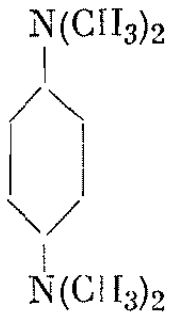
к ароматическим углеводородам либо в растворе, либо электрохимическим способом.

Положительные ионы часто получают из исходной молекулы путем окисления брома или иода электрохимическим путем. Было обнаружено, что комбинации нитросоединений с кислотами приводят к разнообразным системам, способным отнимать электроны от ароматических молекул [10, 11].

Хауссер [23] привел интересный пример переноса электрона между органическими молекулами. Свободный радикал ДФПГ (дифенилпикрилгидразил, XIV) при растворении в толуоле вместе с тетраметил-*n*-фенилендиамином (XV, исходная молекула для получения ион-радикала «голубой Вюрстера») устойчив при —20°. При этом ЭПР-спектр имеет такой же вид, как если бы ДФПГ был в растворе один. При —60° спектр ЭПР переходит в спектр ион-радикального «голубого Вюрстера». При —40° можно наблюдать оба спектра одновременно.



XIV



XV

Легкость переноса заряда между органическими молекулами наводит на мысль, что кристаллы молекулярных соединений, особенно в тех случаях, когда спектр ЭПР указывает на присутствие ион-радикалов, могут быть электропроводящими. Действительно, было обнаружено, что многие комплексы обладают свойствами полупроводников [5, 25, 33, 39, 40]. В работе [30] было обнаружено и изучено очень интересное соединение перилен — иод (см. также [6]).

В связи со сказанным особенно важным является выяснение механизма переноса заряда.

Здесь, как и в других случаях, трудно дать точную картину механизма переноса заряда. Общие аспекты теории были развиты Маркусом и др. [20], но применение к частным задачам не всегда является легким. В качестве встречающейся типичной задачи рассмотрим более подробно процесс фотоионизации ароматических молекул в кислой среде.

7. Фотоионизация

Перенос заряда, индуцированный фотохимическим способом, может приводить к образованию ион-радикалов или карбониевых ионов. Многие ароматические вещества растворяются в борной, фосфорной и других кислотах, которые при комнатной температуре и ниже образуют стекловидные растворы. При облучении этих растворов ароматическая молекула часто превращается в соответствующий ион-радикал. Это видно из УФ-спектров [3] и спектров ЭПР [33]. Передает молекула электрон или нет — не зависит от ее потенциала ионизации. Дифенил или антрацен, которые в растворе не окисляются бромом, при облучении ультрафиолетовым светом легко отдают электрон в стекловидном растворе борной кислоты. С другой стороны, тетрафенилэтилен с метоксигруппами в *пара*-положении устойчив при облучении, но в то же время реакция с бромом в спирте или нитрометане приводит к потере двух электронов. Бук и др. [12] обнаружили, что основность молекулы в возбужденном состоянии является определяющей для скорости процесса фотоионизации.

Основность — весьма сложное свойство. Превращение молекулы, например, в соответствующий карбониевый ион включает локализацию двух электронов на атоме углерода, которые затем могут образовать σ-связь с протоном. Кроме этого, на положение равновесия системы кислота — основание влияют энергия сольватации и энтропийные эффекты. Однако в рядах сходных молекул углерод-водородные связи, энергии сольватации и энтропийные эффекты, по-видимому, не будут отличаться слишком сильно, так что для объяснения различий в индивидуальном поведении по-прежнему определяющую роль играет энергия локализации.

Спектр поглощения ароматического углеводорода при присоединении протона обычно сдвигается в более длинноволновую область. Из этого следует, что энергетически молекула присоединит протон скорее в возбужденном, чем в основном состоянии. Энергия локализации может быть рассчитана количественно квантовомеханическими методами. Было найдено, что в ароматических углеводородах метод Хюккеля и расчеты по методу самосогласованного поля дают один и тот же результат.

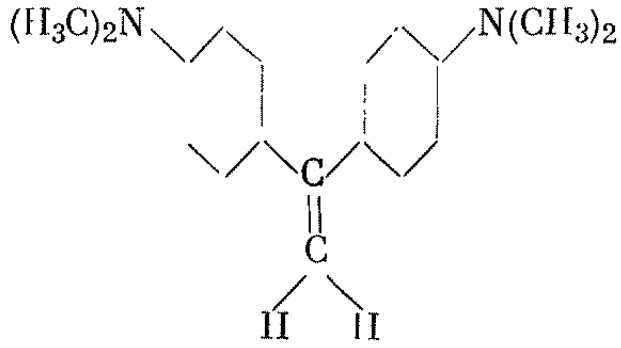
Согласно этим расчетам логарифм константы скорости фотоионизации есть линейная функция энергии локализации на атоме углерода при низшем значении энергии локализации. Вначале предполагали, что в ионизацию вступает первое возбужденное состояние. Фенантрен казался исключением, но и его можно было включить в схему, предположив, что он вступает в реакцию, находясь во втором возбужденном состоянии. Это заключение было проверено экспериментально при облучении фенантрена монохро-

матическим светом. Ионизация наступает только после второй полосы поглощения.

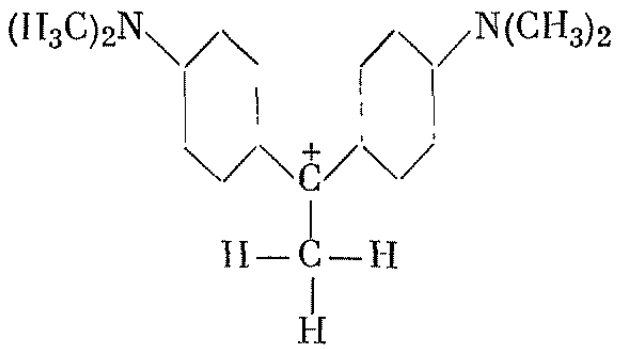
Коэффициент в формуле, выражающей линейную зависимость логарифма константы скорости от энергии локализации, равен всего 0,1. Это может означать, что механизм переноса электронов не включает образования углерод-водородных связей, а состоит только в приближении протона на такое расстояние, начиная с которого может быть захвачен электроп.

По-видимому, электрон остается в стекловидной массе, захваченный протоном. В ряде случаев с помощью ЭПР можно проследить, что до 40% электронов, отданных ароматическими молекулами, захватывается затем протонами с образованием атомов водорода [13].

Возрастание основности ароматических молекул не всегда ведет к более быстрой передаче электрона, поскольку могут стать преобладающими другие процессы, такие, как образование карбониевого иона. Раствор дифенилэтилена (XVI) в метаноле при облучении ультрафиолетовым светом приобретает голубую окраску, что обусловлено образованием карбониевого иона (XVII).



XVI



XVII

В основном состоянии основности группы $=CH_2$ и группы $-N(CH_3)_2$ приблизительно равны по величине и слишком малы для того, чтобы приводить к вытягиванию протона из метанола. Однако в возбужденном состоянии основность атома углерода увеличивается во много раз, так что может образоваться карбониевый ион, который существует некоторое время после того, как молекула вернулась в основное состояние. После прекращения

облучения окраска постепенно исчезает либо вследствие того, что высвобождается протон, либо потому, что добавление иона CH_3O^- ведет к образованию эфира [13].

Существуют и другие типы переноса заряда, такие, как перенос отрицательных ионов водорода [14, 15]. Однако эта область слишком обширна, чтобы ее можно было включить в содержание данного раздела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aono S., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **22**, 313 (1959).
2. Benesi H. A., Hildebrand J. H., J. Am. Chem. Soc., **71**, 2703 (1949).
3. Bennema P., Hoytink G. J., Lupinski J. H., Oosterhoff L. J., Selier P., van Voorst J. D. W., Mol. Phys., **2**, 431 (1959).
4. Beutler H., Levi H., Z. physik. Chem., **B24**, 263 (1934).
5. Bijl D., Kainer H., Rose-Innes A. C., J. Chem. Phys., **30**, 765 (1959).
6. Blomgren G. E., Kommandeur J., J. Chem. Phys., **35**, 1636 (1961).
7. Brackman W., Rec. trav. chim., **68**, 147 (1949).
8. Briegleb G., Czekalla J., Angew. Chem., **72**, 401 (1960).
9. Briegleb G., Elektronen Donator Acceptor Komplexe, Springer-Verlag, Berlin, 1961.
10. Buck H. M., Thesis, Leiden, 1959.
11. Buck H. M., Bloemhoff W., Oosterhoff L. J., Tetrahedron Letters, 9, 5 (1960).
12. Buck H. M., van der Lugt W. Th. A. M., Oosterhoff L. J., Tetrahedron Suppl., 2, 173 (1963).
13. Buck H. M., Brongersma H. H., Oldenburg S. J., Oosterhoff L. J., (1965), в печати.
14. Buck H. M., Brongersma H. H., Dekkers H. P. J. M., Holtrust G., v. d. Sluys-v. d. Vlugt M. J., Oosterhoff L. J., (1965), Tetrahedron Letters, **40**, 2987 (1964).
15. Buck H. M., Elsen G., Everstijn P. L. A., Verhoeven K. G., Oosterhoff L. J. (1965), в печати.
16. Dallinga G., (1964), частное сообщение.
17. de Boer E., Advan. Organometallic Chem., **2**, 115 (1964).
18. Dilthey W., J. prakt. Chem., **109**, 273 (1925).
19. Fairbrother F., Nature, **160**, 87 (1947).
20. Faraday Society, General discussion on oxidation-reduction reactions in ionizing solvents, 1960.
21. Ferguson E. E., J. Chem. Phys., **26**, 1357 (1957).
22. Franck J., Kuhn H., Rollefson G., Z. Physik, **43**, 155 (1927).
23. Hausser K. H., Naturwissenschaften, **46**, 597 (1959).
24. Honig A., Mandel M., Stitch M. L., Townes C. H., Phys. Rev., **96**, 629 (1954).
25. Kearns D. R., Tollin G., Calvin M., J. Chem. Phys., **32**, 1020 (1960).
26. Keefer R. M., Andrews L. J., J. Am. Chem. Soc., **77**, 2164 (1955).
27. Ketelaar J. A. A., J. Phys. Radium, **15**, 197 (1954).
28. Ketelaar J. A. A., Chemical Constitution, Elsevier, Amsterdam, 1958.
29. Ketelaar J. A. A., van de Stolpe C., Rec. trav. chim., **71**, 805 (1952).
30. Kommandeur J., Hall F. R., J. Chem. Phys., **34**, 129 (1961).
31. Kondratjew V., Z. Physik, **39**, 191 (1926).

32. Kortüm G., Walz H., Z. Elektrochem., **57**, 73 (1953).
33. Lupinski J. H., Thesis, Leiden, 1959.
34. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950).
35. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
36. Mulliken R. S., J. Am. Chem. Soc., **82**, 5966 (1960).
37. Noderbragt G. W., Pelle J., Mol. Phys., **1**, 97 (1958).
38. Okamoto Y., Brenner W., Organic Semiconductors, Reinhold, New York, 1964, Chapt. 5.
39. Strømme O., Acta Chem. Scand., **13**, 268 (1959).
40. van der Hoek J. A., Lupinski J. H., Oosterhoff L. J., Mol. Phys. **3**, 299 (1960).
41. Wizinger R. S., Organische Farbstoffe, Ferd Dümmler, Berlin and Bonn, 1933.
42. Yada H., Tanaka J., Nagakura S., Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1660 (1960).

II-5. Некоторые свойства π-ионов и триплетных состояний

А. Т. Амос

1. Введение

До недавнего времени при изучении свойств ионов и триплетных состояний наиболее важным с точки зрения теории представлялся расчет потенциалов ионизации, сродства к электрону и энергий возбуждения. Однако применение методов магнитного резонанса, начавшееся в последние годы, позволило исследовать экспериментально некоторые интересные особенности молекулярных систем. В частности, сверхтонкое расщепление, измеренное в опытах по ЭПР ионов и триплетных состояний π-электронных систем, может быть связано с распределением неспаренного спина в этих состояниях, тогда как для расчета так называемого «расщепления в нулевом поле» в триплетных состояниях необходимо знать функцию анизотропии, получаемую из волновой функции для мультиплета $S_z = 1$.

Ниже будет дано описание различных волновых функций, которые могут быть использованы для расчета свойств ионов и триплетных состояний, а также показано, насколько хорошо теоретические значения энергий, спиновых плотностей и «расщеплений в нулевом поле», полученные с помощью этих волновых функций, согласуются с экспериментальными значениями. Главное внимание будет уделено однодетерминантным волновым функциям и, в частности, функциям того типа, что используются в «неограниченном» методе Хартри — Фока. Большая часть исследований, относящихся к этим вопросам, была выполнена Г. Г. Холлом [1] и Л. Снайдером [2].

2. Ограниченный метод Хартри — Фока

Этот метод детально описан в предыдущем разд. II-3, где он называется методом открытых оболочек. Он является наиболее очевидным обобщением метода самосогласованного поля, используемого для расчета основных состояний атомов и молекул. В качестве волновой функции мы используем один детерминант, в котором q орбиталей занято двумя электронами со спинами α и β, тогда как $p - q$ орбиталей занято одним электроном со спи-

ном α, т. е.

$$\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}} = |\,\psi_1\alpha\psi_1\beta\psi_2\alpha\psi_2\beta \ldots \psi_q\alpha\psi_q\beta\psi_{q+1}\alpha\psi_{q+2}\alpha \ldots \psi_p\alpha\,|. \qquad (1)$$

Можно найти уравнения, аналогичные уравнениям Хартри — Фока, из которых затем определяются орбитали $\{\psi_i\}$, необходимые для минимизации энергии, соответствующей $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$. Эти уравнения были впервые выведены Леннард-Джонсом [3]. Они более сложны, чем обычные уравнения Хартри — Фока, поскольку их нельзя просто свести к виду задачи о собственных значениях. Однако Мак-Вини [4а] и Рутан [4б] развили методы решения этих уравнений.

3. Неограниченный метод Хартри — Фока

В этом методе не накладывается условие, согласно которому некоторые орбитали заняты двумя электронами; для электронов с различными спинами используются различные орбитали, что приводит к следующему выражению для волновой функции:

$$\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}} = |\,\varphi_1\alpha\varphi_2\alpha \ldots \varphi_p\alpha\lambda_1\beta\lambda_2\beta \ldots \lambda_q\beta\,|, \qquad (2)$$

так что мы имеем p электронов со спином α и q электронов со спином β, и, следовательно, $S_z = \frac{1}{2}(p-q)$. Поскольку выбор Ψ в виде $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ содержит больше степеней свободы, то можно ожидать, что мы получим меньшее значение энергии, чем при использовании функций $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$, хотя, как мы увидим позже, здесь возникают трудности, связанные со спиновыми свойствами $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$.

Для вывода уравнений, которым удовлетворяют орбитали, можно использовать вариационный принцип. Такая процедура приводит к двум наборам зацепляющихся уравнений [5]

$$F^{\alpha}\varphi_i = \sum_{j=1}^{p} \varepsilon_{ij}^{\alpha}\varphi_j \quad (i = 1 \ldots p), \qquad (3)$$

$$F^{\beta}\lambda_i = \sum_{j=1}^{q} \varepsilon_{ij}^{\beta}\lambda_j \quad (i = 1 \ldots q), \qquad (4)$$

где F^{α} и F^{β} зависят от полной системы орбиталей $\{\varphi_i\}$, $\{\lambda_i\}$. Орбитали можно подвергнуть унитарному преобразованию, так чтобы множители Лагранжа $\varepsilon_{ij}^{\alpha}$ и ε_{ij}^{β} приняли диагональный вид

$$F^{\alpha}\varphi_i = \varepsilon_i^{\alpha}\varphi_i, \quad F^{\beta}\lambda_i = \varepsilon_i^{\beta}\lambda_i. \qquad (5)$$

Операторы F^{α} и F^{β} не зависят от подобных преобразований. Получающиеся при этом орбитали называются *неограниченными молекулярными орбиталями.*

Для решения приведенных уравнений можно использовать метод ЛКАО. Вводя базисный набор атомных орбиталей $\{\omega_r\}$, орбитали $\{\varphi_i\}$ и $\{\lambda_i\}$ можно представить в виде

$$\varphi_i = \sum_r a_{ir}\omega_r, \quad \lambda_i = \sum_r b_{ir}\omega_r. \tag{6}$$

Далее удобно ввести неограниченные матрицы порядка связей **P** и **Q**, элементы которых удовлетворяют выражениям

$$P_{rs} = \sum_{i=1}^{p} a_{ir}^* a_{is}, \quad Q_{rs} = \sum_{i=1}^{q} b_{ir}^* b_{is}. \tag{7}$$

Если $\{\omega_r\}$ — орбитали типа $2p_z$, локализованные на атомах углерода в π-системах, то диагональные элементы матриц **P** — **Q** и **P** + **Q** будут характеристикой плотности π-спинов и зарядов на атомах углерода.

В приближении Паризера — Парра — Попла операторы F^α и F^β можно представить, используя обычные обозначения в матричной форме

$$\mathbf{F}_{rs}^{\alpha} = (H_{\text{остов}})_{rs} + \delta_{rs}\sum_t (P_{tt} + Q_{tt})\,\gamma_{rt} - P_{rs}\gamma_{rs}, \tag{8}$$

$$\mathbf{F}_{rs}^{\beta} = (H_{\text{остов}})_{rs} + \delta_{rs}\sum_t (P_{tt} + Q_{tt})\,\gamma_{rt} - Q_{rs}\gamma_{rs} \tag{9}$$

и

$$(H_{\text{остов}})_{rs} = \beta_{rs} - \delta_{rs}\sum_{t\neq r}\gamma_{rt}. \tag{10}$$

Коэффициенты орбиталей будут, конечно, собственными векторами матриц $\mathbf{F}^\alpha$ и $\mathbf{F}^\beta$. Из-за связи между $\mathbf{F}^\alpha$ и $\mathbf{F}^\beta$ эти уравнения не решаются столь же просто, как в случае самосогласованного поля, но для альтернантных молекул они упрощаются в силу особых свойств этих молекул [6а—7]. Например, в нечетных альтернантных радикалах или наинизших триплетных состояниях четных альтернантных радикалов $P_{tt} + Q_{tt} = 1$ для всех t и **P** и **Q** связаны между собой, так что если нам известна одна матрица, мы знаем и другую. Это значительно упрощает вычисления, и они становятся не более трудными, чем обычные расчеты по методу самосогласованного поля. Имеется также определенное соотношение между матрицами порядка связей для положительных и отрицательных ионов четных альтернантов. Это означает, что если известны **P** и **Q** для положительного иона, то можно сразу же найти **P** и **Q** для отрицательного иона. Описание методов расчета в общем случае приведено в работах [2, 7].

4. Энергии и плотности заряда

Плотности заряда и полные энергии можно вычислить, если рассчитаны орбитали. Оба обсуждавшихся выше метода предсказывают нулевые плотности заряда в триплетных состояниях альтернантов. Однако для положительных и отрицательных ионов, например, нафталина результаты расчетов как по ограниченному методу [8], так и по неограниченному методу в хорошем согласии друг с другом предсказывают в γ-положении отрицательный заряд в положительном ионе и положительный заряд в отрицательном ионе.

Если из расчетов по методу ССП известна энергия основного состояния, то потенциал ионизации, сродство к электрону и энергию возбуждения триплетного состояния можно найти, вычитая эту энергию из полной энергии, рассчитанной с помощью волновой функции ионов и триплетных состояний. В табл. 23 сравни-

Таблица 23

Потенциал ионизации, *эв*

Соединение	$I_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$	$I_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	$I_{\text{эксп}}$ [8]
Аллил	8,64	8,52	8,16; 8,4; 9,05
Нафталин	8,54	8,29	8,26
Азулен	7,43	7,23	—
Антрацен	7,67	7,47	7,55
Фенантрен	8,02	8,08	8,03

ваются потенциалы ионизации, рассчитанные Хойландом и Гудманом [8], которые использовали ограниченные хартри-фоковские волновые функции, и вычисленные Амосом [7], который использовал неограниченные хартри-фоковские функции, причем параметр β_{rr} подбирался эмпирически ($\beta_{rr} = -9{,}83$ *эв*). Вычисления Хойланда и Гудмана включают эффекты деформации σ-остова, тогда как в вычислениях Амоса они не учитывались. С другой стороны, поскольку параметр β_{rr}, используемый в работе Амоса, подбирался эмпирически, то, возможно, он включает некоторые эффекты деформации σ-остова. Согласие результатов вычислений, проведенных двумя способами как между собой, так и с экспериментальными данными, вполне хорошее. Соответствующие результаты для сродства к электрону представлены в табл. 24, но здесь согласие довольно плохое. Можно, однако, добиться лучшего соответствия, слегка изменив параметр β_{rr}, используемый в расчетах по неограниченному методу Хартри — Фока.

Таблица 24

Сродство к электрону, *эв*

Соединение	$A_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$	$A_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	Соединение	$A_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$	$A_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$
Аллил	0,53	—0,26	Антрацен	0,61	0,79
Нафталин	—0,20	—0,03	Фенантрен	0,25	0,18

Таблица 25

Энергия возбуждения триплетных состояний, *эв*

Соединение	$E_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	$E_{\text{эксп}}$ [7]	Соединение	$E_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	$E_{\text{эксп}}$ [7]
Нафталин	2,50	2,64	Фенантрен	2,42	2,67
Антрацен	1,44	1,82	Азулен	1,16	—

В табл. 25 энергии возбуждения триплетных состояний, рассчитанные неограниченным методом Хартри — Фока [7], сравниваются с экспериментальными данными. Интересно отметить, что $E_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ обычно меньше, чем $E_{\text{эксп}}$. Причина этого заключается в следующем: поскольку можно ожидать, что неограниченная волновая функция учитывает до некоторой степени корреляцию электронов, то разность между полной энергией триплетного состояния, определенной с ее помощью, и истинной величиной меньше, чем разность между полной энергией основного состояния, рассчитанной методом самосогласованного поля, и значением энергии основного состояния. Следовательно, значение $E_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ должно быть меньше истинного значения. Аналогичный эффект будет иметь место и для $I_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$, но он не проявляется из-за использования эмпирического параметра β_{rr}.

5. Трансформационные свойства орбиталей

Рассмотрим трансформационные свойства орбиталей. В разд. I-4 было отмечено, что унитарное преобразование орбиталей оставляет неизменной однодетерминантную волновую функцию. Мы уже использовали это свойство для диагонализации матриц $\varepsilon_{ij}^{\alpha}$, ε_{ij}^{β} при получении неограниченных молекулярных орбиталей. Конечно, эти орбитали имеют определенное физическое значение соответственно теореме Купманса, которая впервые была доказана для волновой функции основного состояния, но

также применима и к неограниченным волновым функциям. Согласно этой теореме молекулярные орбитали являются наилучшими орбиталями для описания ионизации и возбуждения и собственные значения матриц $\varepsilon_{ij}^{\alpha}$ и ε_{ij}^{β} приближенно равны потенциалам ионизации. Другими словами, молекулярные орбитали должны лишь незначительно меняться от состояния к состоянию. Молекулярные орбитали положительного и отрицательного ионов нафталина и триплетного состояния нафталина весьма схожи между собой, тогда как другие типы орбиталей совершенно различны для различных состояний.

Первый тип этих других орбиталей можно истолковать, рассматривая матрицу перекрывания **S** между α- и β-спин-орбиталями, т. е.

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \lambda_j \, d\tau. \tag{11}$$

Матрицу перекрывания можно привести к диагональному виду с помощью унитарных преобразований по отдельности среди функций $\{\varphi_i\}$ и среди функций $\{\lambda_i\}$; причем

$$T_{ij} = \int \chi_i^* \eta_j \, d\tau = T_i \delta_{ij}. \tag{12}$$

Орбитали $\{\chi_i\}$ и $\{\eta_i\}$, обладающие свойством (12), называются *соответствующими орбиталями*.

Значения T_i лежат между нулем и единицей и в действительности могут достигать единицы. В последнем случае χ_i и η_i совпадают, так что в волновой функции будет участвовать занятая двумя электронами орбиталь. Примером такой ситуации является триплетное состояние бутадиена. Если молекулярные орбитали этой системы рассчитывать по неограниченному методу Хартри — Фока, то кажется, что три φ-орбитали и одна λ-орбиталь совершенно различны. Однако если найти соответствующие орбитали, то оказывается, что χ_1 и η_1 идентичны, так что в действительности волновая функция имеет вид $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$. Конечно, любую волновую функцию $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$ можно представить в виде, на первый взгляд, том же самом, что и $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$, просто путем раздельного преобразования орбиталей с α-спином $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_p$ и орбиталей с β-спином $\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_q$. Но, если найти соответствующие орбитали, форма $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$ восстанавливается. Ясно, что для возможности полного преобразования $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ в $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{огр}}$ необходимо, чтобы все T_i были равны единице, как это следует из самой записи условия $\mathbf{PQ} = \mathbf{Q}$. Данное соотношение было впервые получено Мак-Вини [4] из других соображений.

Следующий тип орбиталей, которые мы рассмотрим, — *естественные спин-орбитали*. Они диагонализуют матрицу плотности

первого порядка, которая имеет вид

$$\rho_1(1;\,1') = \sum_{i=1}^{p} \varphi_i^*(1)\,\varphi_i(1')\,\alpha^*(1)\,\alpha(1') + \sum_{i=1}^{q} \lambda_i^*(1)\,\lambda_i(1')\,\beta^*(1)\,\beta(1'). \tag{13}$$

Матрица плотности ρ_1 имеет диагональный вид, так что молекулярные орбитали $\{\varphi_i\}$ и $\{\lambda_i\}$ и любые другие орбитали, полученные из них путем унитарных преобразований, будут естественными спин-орбиталями.

Зарядовые естественные орбитали диагонализуют матрицу плотности, составленную без учета спинов

$$P(1;\,1') = \sum_{i=1}^{p} \varphi_i^*(1)\,\varphi_i(1') + \sum_{i=1}^{q} \lambda_i^*(1)\,\lambda_i(1'). \tag{14}$$

Орбитали, необходимые для приведения этого выражения к обычной форме, можно выразить через соответствующие орбитали следующим образом [1]:

$$\begin{aligned} \mu_r &= \frac{\chi_r + \eta_r}{(2+2T_r)^{1/2}} \qquad (r = 1 \ldots q), \\ \nu_r &= \frac{\chi_r - \eta_r}{(2-2T_r)^{1/2}} \qquad (r = 1 \ldots q), \\ &\chi_r \qquad (r = q+1 \ldots p). \end{aligned} \tag{15}$$

При этом $P(1;\,1')$ принимает вид

$$P(1;\,1') = \sum_{r=1}^{q} (1+T_r)\,\mu_r^*(1)\,\mu_r(1') + \sum_{r=1}^{q} (1-T_r)\,\nu_r^*(1)\,\nu_r(1') + \sum_{r=q+1}^{p} \chi_r^*(1)\,\chi_r(1'), \tag{16}$$

так что числа заполнения орбиталей μ_r, ν_r и χ_r равны соответственно $1+T_r$, $1-T_r$ и 1. Например, для пентадиенила числа заполнения равны 1,9765; 1,9166; 1,0000; 0,0834 и 0,0235.

Обратное преобразование от естественных орбиталей к соответствующим орбиталям можно выполнить по формулам

$$\left.\begin{aligned} \chi_r &= \sin\theta_r \mu_r + \cos\theta_r \nu_r \\ \eta_r &= \sin\theta_r \mu_r - \cos\theta_r \nu_r \end{aligned}\right\} r = 1 \ldots q, \tag{17}$$

где

$$\operatorname{ctg}^2\theta_r = (1-T_r)/(1+T_r). \tag{18}$$

Полученное выше выражение воспроизводит вид альтернантных молекулярных орбиталей [9], в котором естественные орбитали заменены на орбитали Хюккеля. Приведенные уравнения являются, по существу, основным оправданием использования альтернантных молекулярных орбиталей.

Наконец, *спиновые естественные орбитали* диагонализуют спиновую матрицу плотности

$$Q(1;1') = \sum_{i=1}^{p} \varphi_i^*(1)\,\varphi_i(1') - \sum_{i=1}^{q} \lambda_i^*(1)\,\lambda_i(1'). \tag{19}$$

Гарриман [10] показал, что эти орбитали имеют вид

$$\begin{aligned}
&\chi_r && (r = q+1 \ldots p) \text{ для чисел заполнения, равных 1,}\\
&(1/\sqrt{2})(\mu_r + \nu_r) && (r = 1 \ldots q) \text{ для чисел заполнения } (1 - T_r^2)^{\frac{1}{2}},\\
&(1/\sqrt{2})(\mu_r - \nu_r) && (r = 1 \ldots q) \text{ для чисел заполнения } -(1 - T_r^2)^{\frac{1}{2}}.
\end{aligned} \tag{20}$$

В табл. 26 дана сводка различных типов орбиталей и их свойств.

Таблица 26

Типы орбиталей

Название орбитали	Свойства
Неограниченные молекулярные орбитали	Диагонализуют F^{α}, F^{β}
Соответствующие орбитали	Диагонализуют матрицу перекрывания между α- и β-спин-орбиталями
Естественные спин-орбитали	Диагонализуют матрицу плотности первого порядка
Зарядовые естественные орбитали	Диагонализуют матрицу плотности, составленную без учета спинов
Спиновые естественные орбитали	Диагонализуют спиновую матрицу плотности

6. Спиновые свойства функции $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$

Функция $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ представляет собой собственную функцию оператора S_z, удовлетворяющую уравнению

$$S_z \Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}} = \frac{1}{2}(p-q)\,\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}. \tag{21}$$

Однако она не является собственной функцией оператора S^2,

что легче всего показать, вычислив $\langle S^2 \rangle$. В пентадиениле, например, $\langle S^2 \rangle$ равно 0,9563, а не 0,75. Таким образом, волновая функция является в действительности суперпозицией волновых функций дублетного, квартетного и секстетного состояний, т. е.

$$\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}} = C_{1/2}\psi_{1/2} + C_{3/2}\psi_{3/2} + C_{5/2}\psi_{5/2}. \qquad (22)$$

В случае бóльших молекул будут давать вклад также более высокие мультиплеты. В табл. 27 приведены значения коэффи-

Таблица 27

Относительный вес спиновых состояний в пентадиениле

	$\langle S^2 \rangle$	$C_{1/2}^2$	$C_{3/2}^2$	$C_{5/2}^2$
Однодетерминантная функция $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	0,9563	0,9316	0,0676	0,0008
$(S^2 - 15/4)\,\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	0,7676	0,9978	0	0,0022
$(S^2 - 15/4)(S^2 - 35/4)\,\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$	0,7500	1	0	0

циентов $C_{1/2}$, $C_{3/2}$, $C_{5/2}$ для пентадиенила. Из приведенных данных видно, что основной вклад в волновую функцию вносит именно искомая функция, т. е. $\psi_{1/2}$, хотя вклад функции $\psi_{3/2}$ также довольно существен, тогда как относительным вкладом функции $\psi_{5/2}$ можно пренебречь.

Для того чтобы функция $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ соответствовала чистому спиновому состоянию, следует применить проекционные операторы [1, 11]. Частичный проекционный оператор $S^2 - \frac{15}{4}$, действующий на $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$, приводит к исключению квартетного состояния, оператор $S^2 - \frac{35}{4}$ — к исключению секстетного состояния, так что в случае радикала пентадиенила при действии полного проекционного оператора

$$\left(S^2 - \frac{15}{4}\right)\left(S^2 - \frac{35}{4}\right) \qquad (23)$$

на функцию $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ мы получим волновую функцию, описывающую чисто спиновое состояние. Эта новая волновая функция будет суммой детерминантов.

Однако данные, представленные в табл. 27, наводят на мысль о том, что, вероятно, достаточно исключить только квартетное состояние, так как после этого волновая функция станет весьма близкой к волновой функции чисто спинового состояния. Можно показать в общем виде, что при расчете плотностей заряда и спина

такая процедура приводит к ошибке третьего порядка по $\mathrm{ctg}\,\theta_r$. Поскольку $\mathrm{ctg}\,\theta_r \sim 0{,}1$, такие ошибки вполне допустимы, так что при расчете дублетных состояний достаточно исключить квартетное, а при расчете триплетных — квинтетное состояния. В литературе имеются формулы для плотностей спина и заряда, полученные как с применением частичного проекционного оператора [2], так и полного проекционного оператора [10], но использовались они только в первом случае.

Интересно отметить результат, полученный Гарриманом. Оказывается, что после действия проекционного оператора зарядовые и спиновые естественные орбитали не изменяются, а изменяются только числа заполнения. Таким образом, можно считать, что применение проекционного оператора приводит к перераспределению заряда и спина среди естественных орбиталей.

Исключение высших мультиплетов совсем не влияет на плотности заряда и лишь в незначительной степени влияет на значения энергии, хотя соответствующие величины все же слегка уменьшаются. Однако по данным детального исследования [2] оказалось, что имеет место весьма существенное изменение спиновых плотностей. Это означает, что спиновые плотности, рассчитанные непосредственно с использованием $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$, не имеют физического смысла, и, прежде чем рассчитывать истинные спиновые плотности, следует подействовать частичными проекционными операторами. Только после этого спиновые плотности ρ_i (на атоме i) можно сравнивать с протонным сверхтопким расщеплением a_{H_i} (на протоне, связанном с атомом углерода i), используя простое соотношение Мак-Коннела

$$a_{\text{H}_i} = Q\rho_i, \tag{24}$$

где Q — постоянная, которую мы примем равной $-22{,}5$ *гс*.

Спиновые плотности в отрицательном ионе нафталина, рассчитанные методом конфигурационных взаимодействий и неограниченным методом Хартри — Фока с использованием одночастичного проекционного оператора, сравниваются в табл. 28

Таблица 28

Спиновая плотность в отрицательном ионе нафталина

	Спиновая плотность на атоме		
	1	2	9
Метод конфигурационных взаимодействий	0,221	0,054	—0,050
Неограниченный метод Хартри—Фока	0,214	0,048	—0,024
Эксперимент [18]	0,218	0,081	—

Таблица 29

Спиновая плотность в отрицательном ионе пирена

	Спиновая плотность на атоме		
	2	3	4
Метод конфигурационных взаимодействий	—0,070	0,196	0,097
Неограниченный метод Хартри—Фока	—0,042	0,174	0,085
Эксперимент [19]	—0,048	0,211	0,092

с экспериментальными данными. В табл. 29 аналогичные величины приведены для пирена. Под экспериментальными спиновыми плотностями мы подразумеваем те величины, которые при использовании формулы (24) дают правильные экспериментальные значения a_H. Спиновые плотности были рассчитаны для молекулы нафталина [12] с помощью теории возмущений и для пирена [13] путем диагонализации матрицы полного гамильтониана. Согласие между величинами, приводимыми в обеих таблицах, вполне удовлетворительное; интересно, что оба метода вычислений предсказывают существование отрицательных спиновых плотностей в положении 9 в нафталине и в положении 2 в пирене. В этом отношении эти два метода следует считать более оправданными, чем ограниченный метод Хартри — Фока, который по своей сути не может привести к отрицательным значениям спиновых плотностей, встречающимся, как известно, в π-ионах и триплетных состояниях.

В заключение отметим, что для многих π-ионов и триплетных состояний рассчитанное использованием функций $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ при действии одночастичного проекционного оператора распределение спиновых плотностей обычно согласуется с экспериментальными данными [2].

7. Расщепление триплетных состояний в нулевом поле

В экспериментах по электронному парамагнитному резонансу обнаружено, что даже в отсутствие магнитного поля имеется расщепление трех уровней триплетного состояния. Расщепление этого вырожденного состояния обычно приписывают спин-спиновому взаимодействию электронов, содержащемуся в релятивистском гамильтониане [14].

Экспериментальные данные обычно выражают через параметры феноменологического спинового гамильтониана

$$\mathscr{H}_\rho = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2), \qquad (25)$$

где величины D и E определяются экспериментально. Мак-Вини и Мицуно [15], используя формализм матрицы плотности, развили общую теорию эффектов, обусловленных спиновыми взаимодействиями. Им удалось показать, что для расчета величин D и E надо вычислять следующие интегралы:

$$\int \frac{3z_{12}^2 - r_{12}^2}{r_{12}^5} Q_{ca}(12; 12)\, dr_{12}, \tag{26}$$

$$\int \frac{x_{12}^2 - y_{12}^2}{r_{12}^5} Q_{ca}(12; 12)\, dr_{12}, \tag{27}$$

где $Q_{ca}(12; 12)$ — функция, характеризующая анизотропию взаимодействия; ее легко получить из матрицы плотности второго порядка.

В недавних работах [16, 17] была рассмотрена задача о расщеплении нулевого поля для триплетных состояний ароматических углеводородов с применением ограниченного метода конфигурационных взаимодействий, основанного на орбиталях Хюккеля. Исследователи воспользовались волновыми функциями типа Хэма и Рюденберга:

$$|\, b_2\alpha b_2\beta b_1\alpha c_2\alpha \,| \cos\varphi + |\, b_1\alpha b_1\beta b_2\alpha c_1\alpha \,| \sin\varphi, \tag{28}$$

где c_1, c_2 — входящие в уравнения низшие незанятые орбитали в основном состоянии, b_1, b_2 — высшие занятые орбитали. Параметр смешивания φ был подобран так, чтобы получилось лучшее согласие с экспериментом. В табл. 30 сравниваются теоретические

Таблица 30

Расщепление в нулевом поле для некоторых ароматических соединений

Соединение	Теория			Эксперимент [2]	
	φ, *град*	D	E	D	E
Нафталин [16]	52	0,100	—0,013	0,099	—0,015
[2]	—	0,045	0,005		
Антрацен [16]	58	0,073	—0,015	0,072	±0,007
[2]	—	0,034	0,012		
Фенантрен [16]	23	0,073	0,027	0,100	±0,047
[2]	—	0,063	0,082		

значения D и E, полученные в работе Бурстейна и Гутермана [16], с экспериментальными данными. Согласие достаточно хорошее.

Можно также рассчитать значения D и E, используя неограниченные волновые функции для триплетного состояния с $S_z = 1$, хотя, как и в случае вычислений спиновой плотности, для того чтобы получить из $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ функцию, описывающую чисто спиновое

состояние, необходимо применять проекционные операторы. Для некоторых ароматических соединений Снайдер и Амос [2] вычислили значения D и E таким способом. Их результаты также приведены в табл. 30. В этом случае нет хорошего согласия с экспериментом, так что расчеты Снайдера и Амоса [2] не столь удовлетворительны, как расчеты Бурстейна и Гутермана [16]. Это может быть обусловлено тем обстоятельством, что $\mathscr{H}_p$ является двухэлектронным оператором. Но $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ строится из произведений одноэлектронных функций, поэтому функция $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ должна быть более подходящей для вычисления средних значений одноэлектронных операторов, чем для вычисления средних значений двухэлектронных операторов.

8. Заключение

Изложение в этом разделе преследовало две цели. Во-первых, предполагалось показать, что можно объяснить многие свойства ионов и триплетных состояний π-молекул, используя полученные неограниченным методом Хартри — Фока довольно простые волновые функции, которые легко рассчитать даже для очень больших π-систем. Вычисленные таким способом распределения заряда и значения энергий хорошо согласуются с результатами других теоретических методов, а также с экспериментальными данными. Те же самые замечания можно отнести и к распределениям спиновой плотности, если для выделения чистых спиновых состояний использовать проекционные операторы. Таким образом, ситуация в общем довольно многообещающая.

Вторая цель носила более общий характер: показать, что успехи недавних экспериментальных исследований позволяют получить информацию о новых свойствах молекул, которые следует теоретически рассчитать и проверить на опыте. В этой области должна быть выполнена еще большая работа и не только для ионов и триплетных состояний, но и для молекул, находящихся в основном состоянии. Как отметили в недавнем обзоре Амос и Холл [14], такое рассмотрение может привести к интенсивному исследованию как самого понятия «π-электроны», так и σ — π-разделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amos A. T., Hall G. G., Proc. Roy. Soc., **A263**, 483 (1961).
2. Snyder L. C., Amos A. T., J. Am. Chem. Soc., **86**, 1647 (1964); J. Chem. Phys., **41**, 1773 (1964); J. Chem. Phys., **42**, 3670 (1965); J. Chem. Phys., **43** (1965).
3. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc., **A198**, 14 (1949).
4a. McWeeny R., Proc. Roy. Soc., **A241**, 239 (1957).
4б. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 179 (1960).
5. Pople J. A., Nesbet R. K., J. Chem. Phys., **22**, 571 (1954).
6a. Brickstock A., Pople J. A., Trans. Faraday Soc., **50**, 901 (1954).

6б. McLachlan A. D., Mol. Phys., 3, 233 (1960).
7. Amos A. T., Mol. Phys., 5, 91 (1962).
8. Hoyland J. R., Goodman L., J. Chem. Phys., 36, 12, 21 (1962).
9. Löwdin P.-O., Symposium of Molecular Physics, Maruzen, Tokyo, Japan, 1954, p. 13.
10. Harriman J. E., J. Chem. Phys., 40, 2827 (1964).
11. Löwdin P.-O., Phys. Rev., 97, 1509 (1955).
12. Hoijtink G. J., Mol. Phys., 1, 157 (1958).
13. Ben Jemia H., Lefebvre R., J. Chim. Phys., 59, 754 (1962).
14. Hall G. G., Amos A. T., Preprint No. 1, Quantum Mechanics Group, Department of Mathematics, University of Nottingham; Adv. Mol. At. Phys., 1, 1 (1965).
15. McWeeny R., Mizuno Y., Proc. Roy. Soc., A259, 554 (1960).
16. Boorstein S. A., Gouterman M., J. Chem. Phys., 39, 2443 (1963).
17. Chiu Y.-N., J. Chem. Phys., 39, 2749, 2763 (1963).
18. Carrington A., Dravnieks F., Symons M. C. R., J. Chem. Soc., 1959, 947.
19. Hoijtink G. J., Townsend J., Weissman S. I., J. Chem. Phys., 34, 507 (1961).

II-6. Критическое обсуждение π-электронных теорий

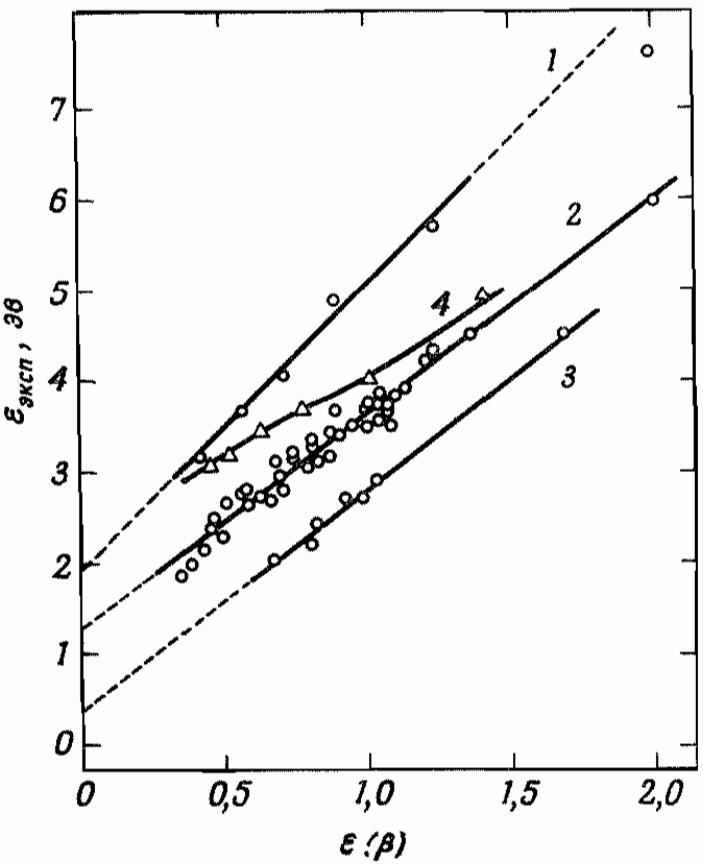
II-6A. ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДОВ ТИПА МЕТОДОВ ХЮККЕЛЯ И ПАРИЗЕРА — ПАРРА

Я. Коутецкий

Для предсказания физических и химических свойств больших молекул с сопряженными двойными связями наиболее часто используются два квантовохимических метода. В органической химии применяется метод Хюккеля ввиду его крайней математической простоты. В молекулярной спектроскопии, кроме метода Хюккеля, используется также метод Паризера — Парра — Попла [1], основанный на определенных полуэмпирических предположениях о величинах атомных интегралов. В последнем методе учитываются лишь наиболее простые одноэлектронные возбужденные конфигурации. Большое распространение метода Паризера — Парра — Попла связано не только с его простотой и возможностями использования вычислительных машин, но и тем обстоятельством, что этот метод оказался успешным в ряде важных случаев. Однако подробный анализ исходных предположений метода показывает, что его успехи удивительны и непонятны.

В этой работе мы проведем подробное сравнение электронных спектров, предсказанных по методам Хюккеля и Паризера — Парра, с экспериментальными данными, а также сравнение методов Хюккеля и Паризера — Парра между собой. Может показаться, что метод Хюккеля, как более простой, должен всегда давать менее точные результаты. Это, однако, неверно, что видно, например, из сравнения энергии возбуждения самой длинноволновой полосы интенсивного синглет-синглетного перехода в УФ-спектрах ненасыщенных молекул и соответствующей теоретической величины, вычисленной по методу Хюккеля [2, 3]. Экспериментальные величины энергий возбуждения определялись по положению так называемой *p*-полосы по классификации Клара [4]. Идентификация этой полосы сама по себе является сложной задачей и требует должного внимания. Теоретические величины энергий возбуждения вычислялись по методу Хюккеля как разности энергий между высшим из занятых и низшим из незанятых одноэлектронных уровней. Геометрию молекулы при этом рассматривали упрощенно, принимая все длины связей одинаковыми. Внутри каждого класса углеводородов, например ароматических углеводородов, линейных полиенов и ароматических производных

тропилия [5], имеется очевидная корреляция между теоретическими и экспериментальными величинами (рис. 19) [3]. Соответствующие зависимости примерно укладываются на прямые, не проходящие через начало координат. Постоянные члены в линейных зависимостях, соответствующие отрезкам, отсекаемым на оси ординат, различны и убывают в ряду — линейные полиены, ароматические углеводороды, тропилий. Для α,ω-дифенилполиенов при удлинении линейной цепи наблюдается непрерывный переход от имеющего почти ароматический характер дифенила к углеводородам типа полиенов. Это изменение характера соединений при удлинении цепи отчетливо видно на рис. 19; данные для α,ω-дифенилполиенов располагаются на s-образной кривой, соединяющей прямую линию, соответствующую ароматическим углеводородам, с прямой линией, соответствующей линейным полиенам.



Р и с. 19. Зависимость энергии $\varepsilon_{эксп}$ первого самого низкочастотного интенсивного максимума поглощения от энергии ε (β) перехода $N \rightarrow V_1$.

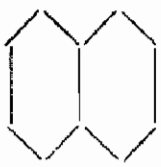
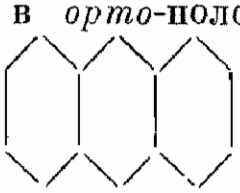
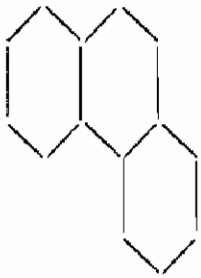
1 — линейные полиены; *2* — ароматические углеводороды; *3* — ионы типа тропилия; *4* — α, ω-дифенилполиены.

По теории Хюккеля для всех углеводородов следовало бы ожидать единой линейной зависимости с нулевым постоянным членом, т. е. единственной прямой линии, проходящей через начало координат. Поэтому наличие постоянных членов в зависимостях, представленных на рис. 19, непонятно и нуждается в объяснении. В то же время из рис. 19 сразу следует, что в пределах каждого класса углеводородов простой метод Хюккеля позволяет правильно оценивать относительные положения рассматриваемой самой длинноволновой синглетной полосы. Это несколько неожиданный результат, так как кажется более естественным сравнивать теоретические энергии возбуждений, вычисленные по методу Хюккеля, только с положениями центров тяжести полос возбуждения как в синглетное, так и в триплетное состояния.

Указанная корреляция между экспериментальными и теоретическими значениями энергий возбуждения отражает влияние

аннелирования [1] бензольных колец в определенной основной группе или влияние удлинения полиеновой цепи в молекуле. В случае ароматических углеводородов основной группой молекулы является само бензольное кольцо, в случае бензотропилиевых углеводородов — семичленное кольцо тропилия и т. д. Поэтому полученный результат можно сформулировать следующим образом: метод Хюккеля качественно правильно и достаточно хорошо количественно описывает изменения положений полос в спектрах поглощения соединений в процессе их аннелирования. В то же время метод никак не объясняет природы этих полос и причины изменений положений этих полос при переходе от одного класса углеводородов к другому. Сформулированное правило, верное почти во всех случаях, имеет все же несколько исключений, наиболее важное из которых, по-видимому, связано с поведением ароматических производных азулена [2] [6]. Следует подчеркнуть, что величина изменения положений полос очень чувствительна как к топологии аннелирования (т. е. к взаимному расположению аннелированных бензольных колец), так и к характеру основной структурной группы, с которой аннелированы бензольные кольца. Успех метода Хюккеля в описании положений полос в спектрах поглощения нельзя объяснить тем, что этот метод по своей природе всегда предсказывает батохромные изменения [3] при увеличении сопряженной системы а в эксперименте по большей части как раз такие и встречались. Во-первых, хорошо известны случаи, когда увеличение сопряженной системы приводит к гипсохромным изменениям [3]. Примерами такого рода являются

---

[1] По Гипсбергу сочленение шестичленных колец в *орто*-положении  называют аннелированием. Например, антрацен  линейно аннелирован; фенантрен  аннелирован ангулярно (углом).— *Прим. ред.*

[2] Азулен — сочлененные семичленное и пятичленное кольца.— *Прим. ред.*

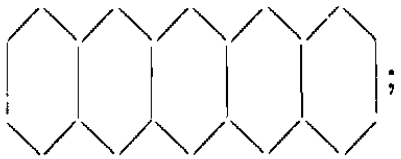
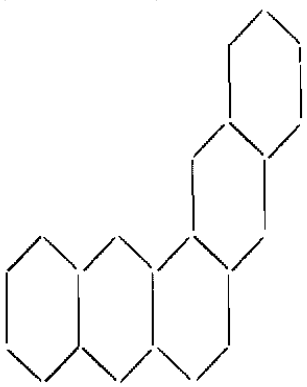
[3] Батохромный сдвиг — сдвиг полосы поглощения в сторону длинных волн, гипсохромный сдвиг — сдвиг в сторону коротких волн.— *Прим. ред.*

ароматические производные фульвена и гептафульвена [1], причем аномальные, на первый взгляд, изменения положений полос поглощения для них были предсказаны успешно с помощью метода Хюккеля. Во-вторых, сами батохромные сдвиги сильно различны при линейном и ангулярном аннелировании (ср. пентацен и пентафен [2].

Приступим теперь к изложению результатов, полученных с помощью одного из вариантов метода ограниченного учета конфигурационного взаимодействия в приближении Паризера — Парра, и проведем сравнение этих результатов как с результатами соответствующих расчетов по методу Хюккеля, так и с экспериментальными данными по ультрафиолетовым спектрам поглощения. В методе Паризера — Парра используется много приближений, и из этого вытекают два нежелательных следствия. Первое из них заключается в том, что в литературе трудно найти достаточное число соединений, для которых вычисления проводились бы на основе одинаковых предположений. Второе следствие связано с тем, что почти всегда неизвестно, насколько полученные результаты чувствительны к выбору параметров и другим исходным предположениям метода, а насколько они связаны с самой сущностью метода. Ввиду указанных трудностей мы выбрали в качестве предлагаемого стандартного метода следующий вариант метода Паризера — Парра. Геометрия молекул предполагается идеализированной, а именно все длины связей считаются одинаковыми. При составлении слэтеровских детерминантов используются простые молекулярные орбитали Хюккеля. Значения интегралов для атомных орбиталей берутся по Паризеру — Парру — Поплу [1]. Численные значения интегралов электронного отталкивания оцениваются на основе работы [7]. Величина резо-

---

[1] Фульвен — пятичленное кольцо с группой $=CH_2$; структурная формула имеет вид  . — *Прим. ред.*

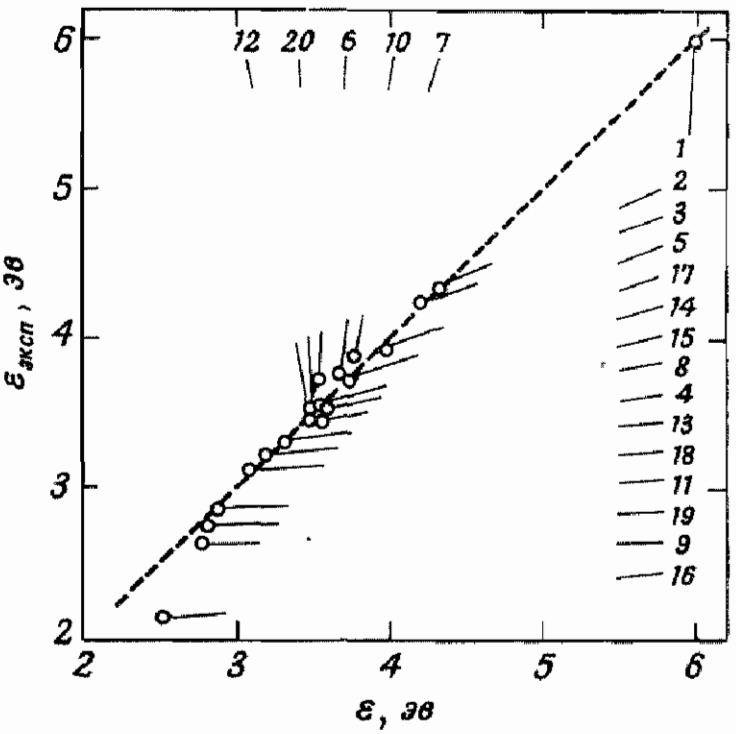
[2] Пентацен — пять линейно сочлененных бензольных колец  ; пентафен имеет структурную формулу  . — *Прим. ред.*

нансного интеграла выбирается на основе экспериментальных данных по положению *p*-полосы в молекуле бензола. Данный выбор параметров ближе к тому, который был предложен в работе Паризера [8], чем в работе Паризера — Парра [9].

Сравнение вычисленных энергий возбуждения для синглетных *p*-полос с экспериментальными данными, проведенное для 20 ароматических углеводородов, показывает необычайно хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов (рис. 20) [3]. Учет конфигурационных взаимодействий с включением только одновозбужденных конфигураций приводит к несколько заниженным значениям энергии возбуждения (в среднем примерно на 0,1 *эв*). Это очень незначительное понижение объясняется слабостью конфигурационного взаимодействия. С другой стороны, только благодаря учету конфигурационного взаимодействия удается получить очень хорошее согласие с экспериментом при сделанном выборе параметров. Рассчитанные положения α- и β-полос согласуются с экспериментом менее удовлетворительно (рис. 21 и 22) [10]. Появляются систематические отклонения, поскольку теория предсказывает положения α-полосы в области более длинных волн. Однако изменив соответствующим образом параметры, удается получить также для α- и β-полос ароматических углеводородов хорошее согласие с экспериментом, как и для *p*-полос. Обозначим посредством $|\, i \to j' \,\rangle$ конфигурации, в которых i-я молекулярная орбиталь заменяется на некоторую до того не занятую j'-ю орбиталь, причем молекулярные орбитали, занятые в основном состоянии системы, нумеруются в порядке убывания энергии, а незанятые молекулярные орбитали — в порядке возрастания энергии. Когда в линейной комбинации слэтеровских детерминантов, описывающих некоторое возбужденное состояние, доминирует конфигурация $|\, 1 \to 1' \,\rangle$, то говорят, что это состояние имеет выраженный *p*-характер. Когда в линейной комбинации конфигураций доминируют две конфигурации $|\, 1 \to 2' \,\rangle$ и $|\, 2 \to 1' \,\rangle$, то говорят, что такие состояния имеют α- или β-характер в зависимости от того, мала или велика интенсивность соответствующего электронного перехода. В ароматических углеводородах *p*-, α- или β-характер соответствующих полос весьма четко определен.

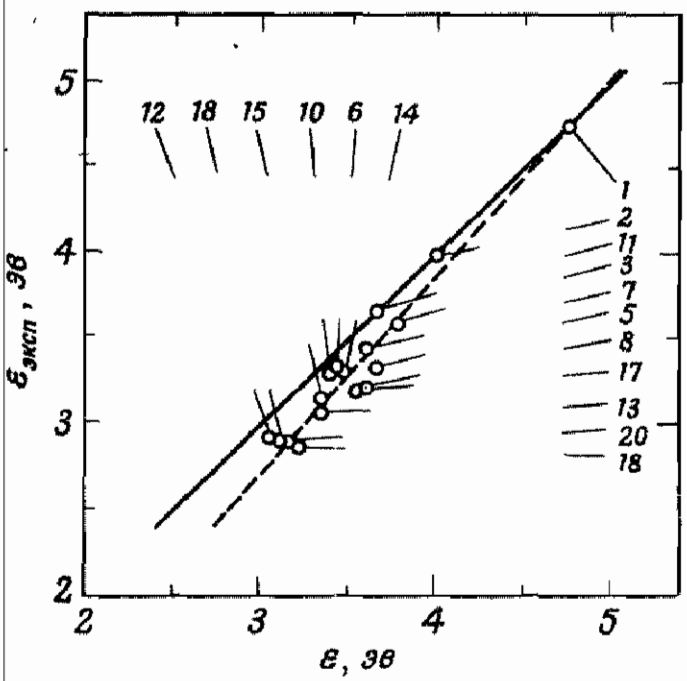
Результаты расчетов по полуэмпирическому методу ограниченного учета конфигурационного взаимодействия в случае неальтернантных углеводородов оказались очень хорошими [11]. Единственное требование при этом — чтобы полиеновый характер соединения не был бы доминирующим, т. е. чтобы было возможным написать для данного соединения несколько структур Кекуле. В то же время использовались те же самые предположения, как и в случае альтернантных углеводородов, включая предположе-

ние об упрощенной геометрии молекулы. Систематически были исследованы ароматические производные флуорантена, азулена, катиона тропилия, аниона циклопентадиенила, фульвена и гепта-



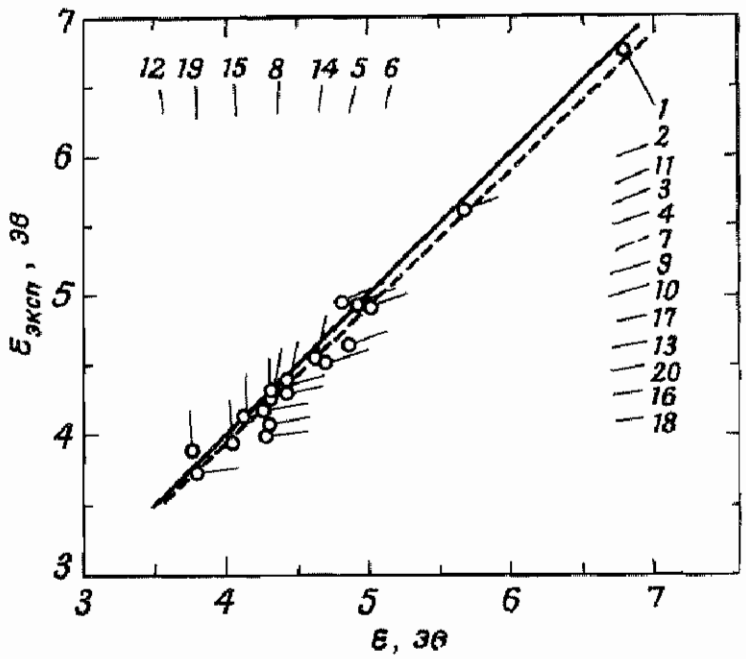
Р и с. 20. Зависимость экспериментальных значений энергии $\varepsilon_{эксп}$ возбуждения *p*-полосы от вычисленных по методу ограниченного конфигурационного взаимодействия энергий возбуждения ε.

1 — бензол; *2* — нафталин; *3* — фенантрен; *4* — антрацен; *5* — 3,4-бензфенантрен; *6* — пирен; *7* — хризен; *8* —1,2-бензантрацен; *9* — тетрацен; *10* — пицен; *11* — перилен; *12* — пентафен; *13* — 3,4-бензпирен; *14* — 1,2-; 3,4-дибензантрацен; *15*—1,2-; 5,6-дибензантрацен; *16* — пентацен; *17* — 1,2-бензпирен; *18* — 3,4-; 9,10-дибензпирен; *19* — 3,4-; 8,9-дибензпирен; *20* — коронен.



Р и с. 21. Зависимость экспериментальных значений энергии возбуждения α-полосы от теоретических значений энергии возбуждения (метод ограниченного учета конфигурационного взаимодействия).

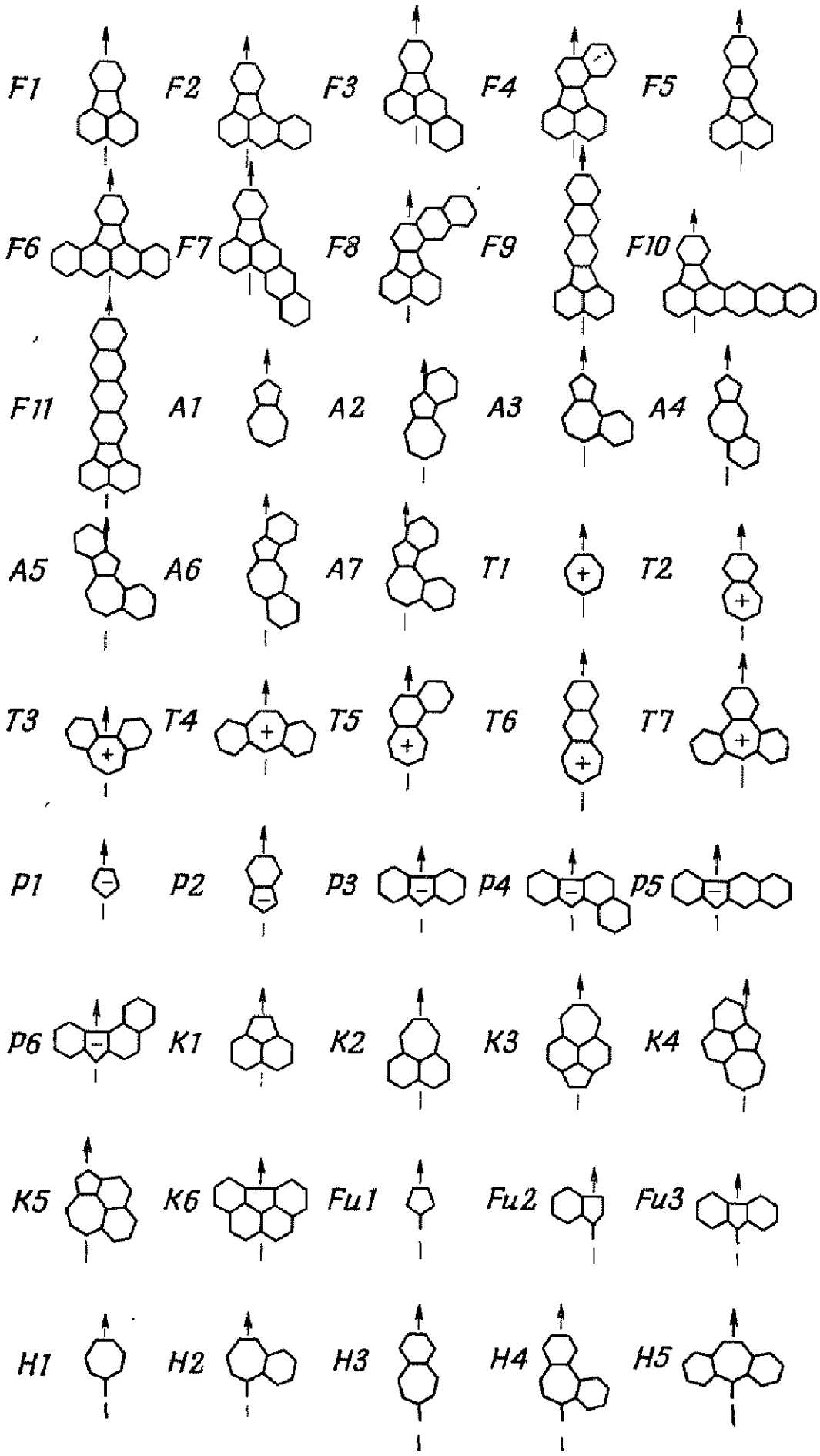
Те же соединения, что и на рис. 20.



Р и с. 22. Зависимость экспериментальных значений энергии возбуждения β-полосы от теоретических значений энергии возбуждения (метод ограниченного учета конфигурационного взаимодействия).

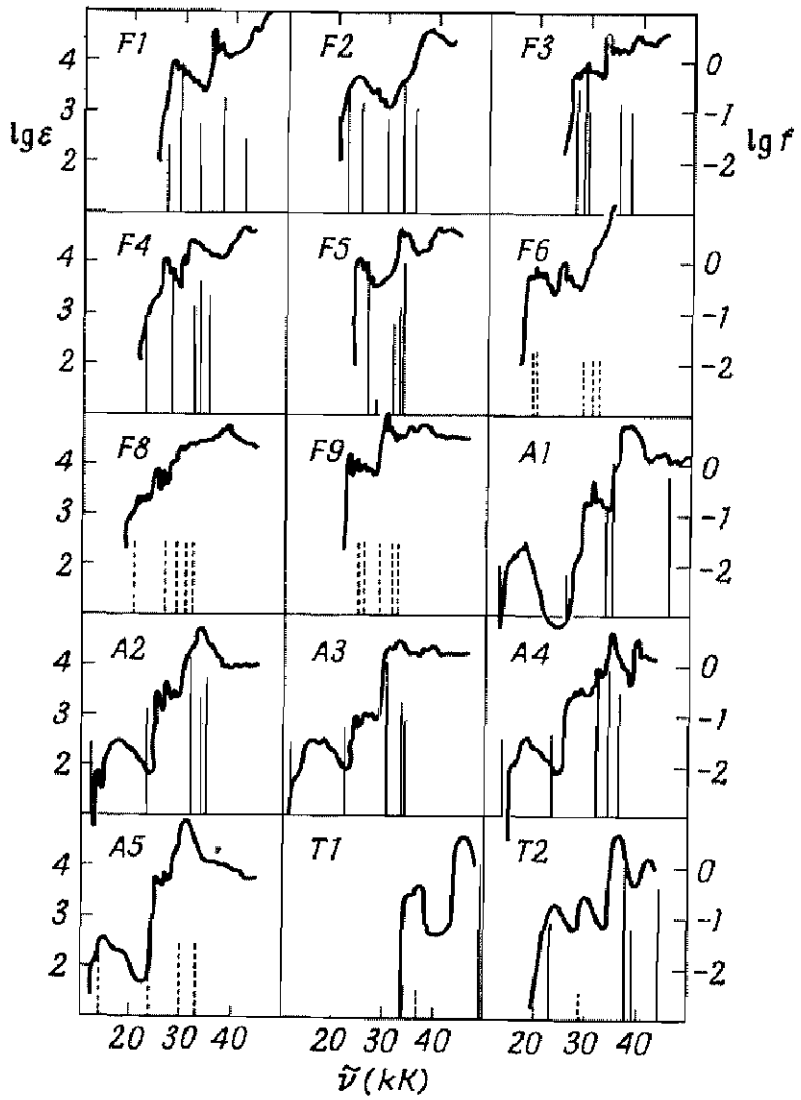
Те же соединения, что и на рис. 20.

фульвена (рис. 23). Хотя согласие с экспериментом в данном случае не столь хорошее как в случае ароматических углеводородов, ошибки рассчитанных положений самой длинноволновой интен-



Р и с. 23. Топология и обозначения неальтернантных углеводородов [11].

сивной полосы редко превышают 0,2 *эв*. Кроме того, как показывает сравнение рассчитанных и экспериментальных положений полос, обычно удается хорошо предсказать также и общий характер спектра поглощения (рис. 24). Спектры были сняты в растворах при комнатной температуре. Полученные экспериментальные



Р и с. 24. Сравнение вычисленных энергий возбуждения с экспериментальными кривыми поглощения для некоторых неальтернантных углеводородов.

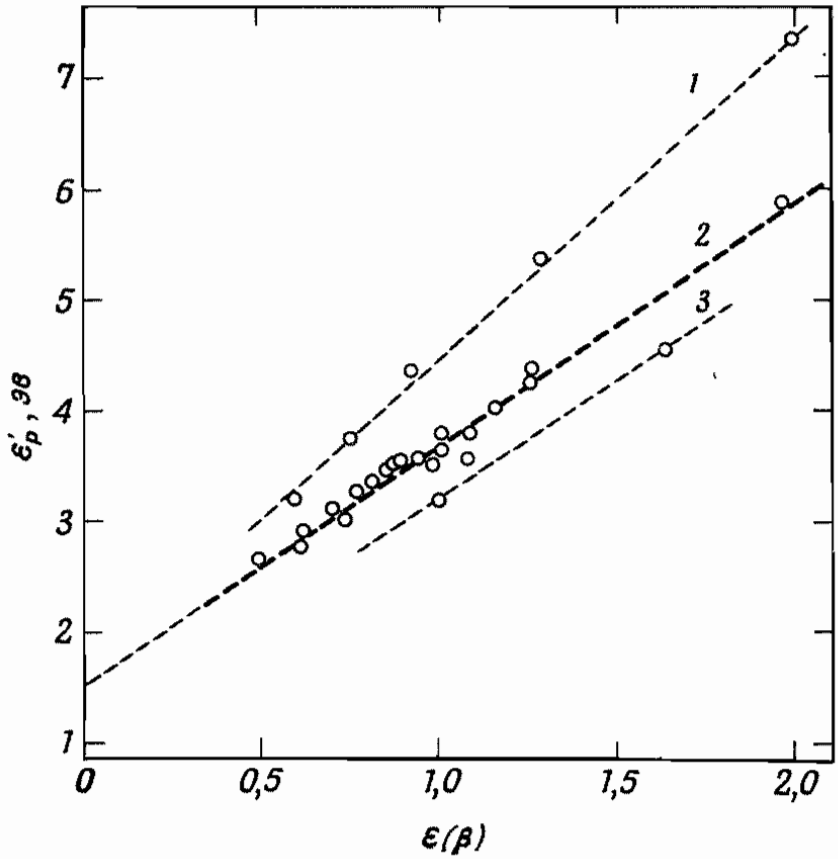
Непрерывные линии — силы осцилляторов (f) вычислялись; длинные пунктирные линии — силы осцилляторов не вычислялись; короткие пунктирные линии—силы осцилляторов не вычислялись, переходы запрещенные и слабые. Соединения указаны на рис. 23.

данные не совсем пригодны для наших целей, но в настоящее время, к сожалению, имеются работы лишь такого рода.

Почти во всех изученных неальтернантных углеводородах были обнаружены возбужденные состояния, имеющие в значительной степени p-характер; возбужденные состояния α- и β-характера были обнаружены лишь у ароматических производных азулена и аниона тропилия. Несколько неожиданным является тот факт, что у производных флюорантена не существует возбужден-

ных состояний α- и β-характера, хотя рассмотрение флуорантенов проводилось совершенно аналогично рассмотрению ароматических углеводородов.

Сравним теперь энергии возбуждения электронных переходов *p*-типа, вычисленные по полуэмпирическому методу ограниченного учета конфигурационного взаимодействия, с энергиями возбуждения соответствующих переходов, вычисленными по методу Хюккеля (переходы $N \rightarrow V_1$). Сравнение показывает, что для каждой

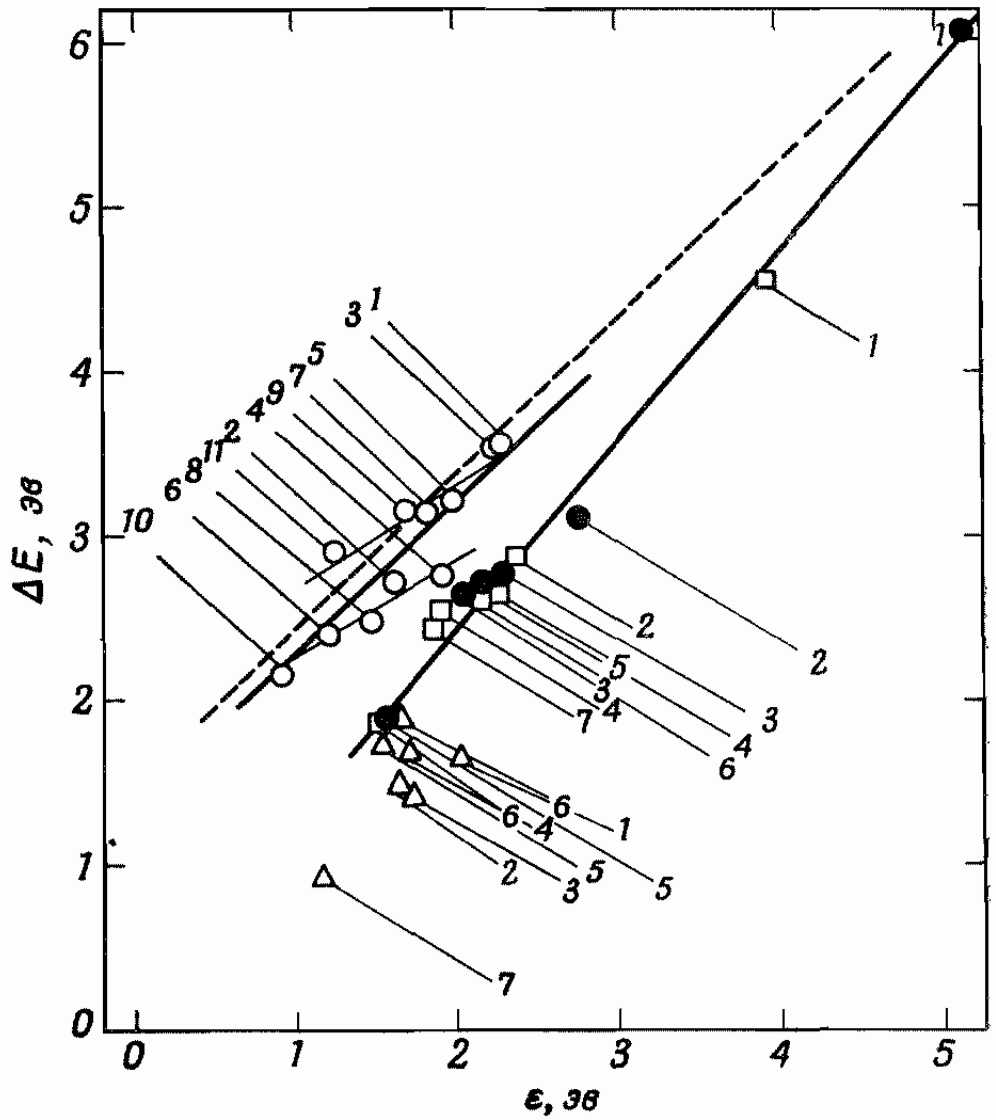


Р и с. 25. Энергии *p*-переходов в зависимости от значений энергии и переходов $N \rightarrow V_1$ в методе Хюккеля.

Соединения те же, что на рис. 19.

из трех групп соединений — ароматические углеводороды, ароматические производные тропилия и полиены — получается своя характерная зависимость (рис. 25). Рис. 25 имеет поразительное сходство с рис. 19; на рис. 19 сравниваются предсказанные по методу Хюккеля значения энергий возбуждения переходов $N \rightarrow V_1$ с экспериментальными значениями. Наклон прямой для полиенов настолько велик, что с увеличением длины полиена эта прямая приближается к прямой для ароматических углеводородов. Очевидно, это связано с тем, что заранее не предполагалось чередование длин связей в рассматриваемых линейных полиенах. Из хорошего качественного сходства рис. 25 и 19 можно заключить, что ранее рассмотренная зависимость экспериментальных

значений энергии возбуждения от значений этих энергий по Хюккелю существует также и для значений, полученных по методу Паризера — Парра — Попла. Учет электронного отталкивания приводит к некоторому увеличению хюккелевских значений энергии возбуждения; это увеличение примерно постоянно внутри каждого класса углеводородов, но изменяется при переходе от



Р и с. 26. Энергия *p*-перехода в зависимости от значений энергии перехода $N \rightarrow V_1$.

○ флюорантен; □ ионы типа тропилия; ● ионы типа циклопентадиенила; △ азулены. Соединения указаны на рис. 23. Пунктирной линией обозначено изменение ΔE для ароматических углеводородов.

одного класса к другому. Сравнение энергий возбуждения, найденных по методу ограниченного учета конфигурационного взаимодействия и по методу Хюккеля, для ароматических производных флуорантена и азулена, соединений типа катиона тропилия и аниона пентадиенила подтверждает этот вывод (рис. 26) [11]. Получаемые зависимости для производных обоих указанных ионов примерно одинаковы. Линия для производных флуорантена при внимательном рассмотрении распадается на две прямые, которые соответствуют производным различных бензофлуорантенов.

Результаты для производных азулена плохо коррелируют между собой, что находится в согласии с тем известным фактом, что для этой группы веществ по теории Хюккеля не удается правильно предсказать влияние аннелирования. Только с помощью более точных методов для этих веществ удается получить согласие теоретических предсказаний с экспериментальными данными.

Ясно, что основной причиной расщепления линии, дающей зависимость экспериментальных значений энергии возбуждения от энергий переходов $N \rightarrow V_1$, рассчитанных по Хюккелю, не может являться неучет различия в длинах связей в классическом приближении Хюккеля. Очевидно производные катиона тропилия и аниона пентадиенила имеют очень сходные свойства, несмотря на различие длин связей у этих веществ, хотя при количественных оценках энергии возбуждения и необходимо учитывать различия в длинах связей. Для производных фульвена и гептафульвена теоретические предсказания по методу ограниченного учета конфигурационного взаимодействия в пренебрежении различиями в длинах связей не согласуются с экспериментальными результатами. Линия зависимости энергий возбуждения *p*-переходов по Паризеру — Парру от энергий возбуждения переходов $N \rightarrow V_1$ по Хюккелю идет для производных фульвена и гептафульвена очень круто, как и в случае линейных полиенов.

Остается невыясненным следующий вопрос: в какой степени установленная корреляция значений энергии возбуждения *p*-полосы, которые рассчитываются в используемой здесь модификации метода Паризера — Парра и по методу Хюккеля, зависит от выбора параметров (ср. расчеты [8, 12—15])?

Причины столь тесной корреляции результатов этих методов можно объяснять ссылками на определяющее значение топологии молекулы, хотя, с другой стороны, до сих пор не удавалось просто объяснить эту корреляцию, исходя из точных выражений для энергий возбуждения в обоих методах.

Использованный нами подход можно обобщить различными способами: например, расширить базис атомных орбиталей (скажем, произвести добавление 3*p*- или 3*d*-атомных орбиталей, см. [16, 17]), без учета которых можно сомневаться в пригодности используемых молекулярных орбиталей. Кроме того, при расчете спектральных свойств, возможно, следует отдать предпочтение теоретически более обоснованным молекулярным орбиталям, получаемым методом ССП. Опираясь на проведенные до сих пор исследования, к сожалению, нельзя дать на этот вопрос достаточно уверенного ответа. Ясно, что метод ограниченного учета конфигурационного взаимодействия приводит к тем же результатам, что и метод ССП, по крайней мере для основного состояния. Но если ограничиться учетом только однократно возбужденных конфи-

гураций, то эти два метода, строго говоря, не могут быть эквивалентными. С другой стороны, трудности, упомянутые в связи с веществами типа полиенов, могут быть частично преодолены, если при составлении слэтеровских детерминантов воспользоваться молекулярными орбиталями ССП. Метод ССП объясняет реально существующее ослабление простых связей в структурах Кекуле для этих молекул. Правда, следует сказать, что всегда имеется возможность априорного предположения об ослаблении этих связей; для этого надо только использовать уменьшенные значения резонансных интегралов в простом методе Хюккеля. Таким путем мы сразу, хотя и довольно искусственно, приходим к результирующим молекулярным орбиталям, которые учитывают полиеновый характер молекулы. Наконец, существует третья возможность — считать резонансные интегралы функциями длин или порядков связей. При этом имеется даже два варианта. В *первом* налагается условие самосогласования, при котором получаемые для молекулярных орбиталей функции исправляют до тех пор, пока разница между получаемыми порядками связей на n-ом и $n + 1$-ом шагах процедуры не станет меньше, чем некоторая наперед заданная величина [18]. По исправленным таким образом функциям молекулярных орбиталей следует строить далее слэтеровские детерминанты и т. д. *Второй* вариант состоит в использовании исправленных значений резонансных интегралов при расчетах матричных элементов в методе конфигурационного взаимодействия, основанном на обычных хюккелевских орбиталях. Этот вариант, конечно, менее удовлетворителен, чем первый, хотя и было показано, что если взять для резонансных интегралов подходящую зависимость от порядка связей, то удается получить хорошее согласие с экспериментальными данными даже для углеводородов, принадлежащих разным классам [19]. Однако зависимость резонансного интеграла от порядка связи будет получаться очень сильной, если взаимодействие между электронами не учитывается в явном виде. Вероятно, это объясняется тем, что различия во вкладах от кулоновского отталкивания между электронами для различных классов углеводородов не принимаются во внимание. Зависимость от порядка связей, по-видимому, отражает эти последние вклады. В выражениях для энергии возбуждения p-полосы по обоим методам получаются подобные члены; из-за этого результаты обоих методов и оказываются сходными. Поэтому до некоторой степени можно компенсировать пренебрежение одним эффектом, учитывая увеличенный вклад от другого эффекта. По-видимому, этим и объясняются хорошие результаты, полученные для молекул, для которых было выписано по нескольку структур Кекуле, даже без учета различий в длинах связей, но с учетом в явном виде отталкивания элек-

тронов. Отметим, что даже для ароматических углеводородов различия в длинах связей могут быть довольно значительными. Мы полагаем поэтому, что непосредственное влияние длин связей не столь существенно, как учет влияния полиенового характера соединения.

Другие важные проблемы касаются вопросов, связанных с оценками интегралов, содержащих атомные орбитали, и с приближением нулевого дифференциального перекрывания. Поскольку эти проблемы обсуждаются в разд. II-1 и II-6Б, мы не считаем необходимым рассматривать их здесь.

Одним из важных предположений, которые делаются в обычных приближенных методах, является пренебрежение высшими возбужденными конфигурациями. Недавно стало известно, однако, что учет этих конфигураций ведет к значительным изменениям вычисляемых энергетических уровней для углеводородов. Теоретические вычисления показали, что может существенно измениться даже порядок расположения основных энергетических уровней важнейших возбужденных состояний. Поэтому остается актуальным вопрос об учете двукратно возбужденных и высших возбужденных конфигураций (см. разд. II-6Д).

В этом разделе проведено сравнение результатов наиболее часто используемых полуэмпирических методов. Казалось бы, более целесообразно было рассмотреть совсем другие методы, которые позволяют преодолевать связанные с корреляционными эффектами трудности совершенно иными путями. Однако если рассматривать имеющуюся статистическую корреляцию между результатами простого метода Хюккеля и экспериментальными данными просто как эмпирическую закономерность, то представляется, что именно на ней следует строить будущую теорию. Можно считать, что обнаруженные соотношения приближенно отражают некоторые новые закономерности, знание которых позволит на основе объединения эмпирических закономерностей разработать новые методы квантовохимических расчетов. Ясно, что упрощения такого рода важны при практических применениях квантовой химии, несмотря на успехи, достигнутые в современной вычислительной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parr R. G., The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York and Amsterdam, 1963.
2. Стрейтвизер Э., Теория молекулярных орбит, изд. «Мир», 1965.
3. Koutecký J., Paldus J., Zahradník R., J. Chem. Phys. **36**, 3129 (1962).
4. Clar E., Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer-Verlag, Berlin, 1952.

5. Meuche D., Strauss K., Heilbronner E., Helv. Chim. Acta, 41, 57, 414 (1958).
6. Berthier G., Pullman B., Baudet J., J. Chim. Phys., 50, 209 (1953).
7. Mataga N., Nishimoto K., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), 13, 140 (1957).
8. Pariser R., J. Chem. Phys., 24, 250 (1956).
9. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., 21, 767 (1953).
10. Koutecký J., Paldus J., Vitek J., Collect. Czech. Chem. Comm., 28, 1468 (1963).
11. Koutecký J., Hochman P., Michl J., J. Chem. Phys., 40, 2439 (1964).
12. Pariser R., J. Chem. Phys., 25, 1112 (1956).
13. Longuet-Higgins H. C., McEwen K. L., J. Chem. Phys., 26, 719 (1957).
14. Murell J. N., Longuet-Higgins H. C., J. Chem. Phys., 23, 2347 (1955).
15. Julg A., Pullman B., J. Chim. Phys., 52, 481 (1955).
16. Hartmann H., Z. Naturforsch., 15a, 993 (1960).
17. Hartmann H., Adv. Chem. Phys., 5, 1 (1963).
18. Coulson C. A., Golebiewski A., Proc. Phys. Soc. (London), 78, 1310 (1961).
19. Götz K., Heilbronner E., Helv. Chim. Acta, 44, 1365 (1961).

II-6Б. БАЗИСНЫЕ ОРБИТАЛИ И ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПЕРЕКРЫВАНИЯ

И. Фишер-Яльмарс

1. Введение

Обобщенный метод Хюккеля, развитый Паризером, Парром [1] и Поплом [2], включает в себя приближение нулевого дифференциального перекрывания. Этому вопросу уже было посвящено несколько публикаций; однако отдельным сторонам в них не уделено должного внимания.

В приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП) принимаются следующие допущения ($\mu < \nu$):

$$^{\lambda}(\mu \mid S \mid \nu) = \delta_{\mu\nu}, \tag{1}$$

$$^{\lambda}(\mu \mid H_{\text{остов}} \mid \mu) = {}^{\lambda}\alpha_{\mu} \neq 0, \tag{2}$$

$$^{\lambda}(\mu \mid H_{\text{остов}} \mid \nu) = {}^{\lambda}\beta_{\mu\nu} \neq 0 \text{ при } \nu = \mu + 1, \tag{3}$$

$$^{\lambda}(\mu \mid H_{\text{остов}} \mid \nu) = 0 \text{ при } \nu = \mu + n,\ n > 1, \tag{4}$$

$$^{\lambda}(\eta\mu \mid \varkappa\nu) = {}^{\lambda}(\mu\mu \mid \nu\nu)\, \delta_{\eta\mu}\delta_{\varkappa\nu}. \tag{5}$$

Здесь верхний индекс λ указывает, что матричные элементы вычисляются в базисе, отличном от обычного базиса АО; матрич-

ные элементы без индекса λ предполагаются вычисленными в обычном базисе АО.

Неоднократно высказывалось мнение, что допущения метода НДП можно вывести, вычисляя интегралы в базисе ортонормированных атомных орбиталей. Такого рода орбитали были впервые введены Лапдсхофом [3] и Ванье [4] в теории твердого тела. Лёвдин [5, 6] заново и очень остроумно рассмотрел вопрос об этих орбиталях и применил их к молекулярным задачам. Указанные орбитали часто называют λ-орбиталями или, следуя предложению Слэтера [7], их называют ортонормированными атомными орбиталями (ОАО). Индекс λ в формулах (1)—(5) указывает как раз на то, что использован базис ОАО.

В качестве конкретного примера можно привести числовые данные для этилена из работы Парра [8], в которой имеются также дальнейшие ссылки по этому вопросу. Величины интегралов перекрывания S_{pq} и двухэлектронных интегралов от атомных и молекулярных орбиталей $(pq \mid rs)$ и J_{ij}, K_{ij} представлены в табл. 31. Из этой таблицы видно, что вычисленные в приближе-

Таблица 31

Величины интегралов перекрывания и двухэлектронных интегралов[a] для этилена в различных базисах АО и в соответствующих базисах МО [8]

Базис	Интегралы	Слэтеровские орбитали	НДП	ОАО
АО	S_{ab}	0,277	0	0
	$(aa \mid aa)$	16,93	16,93	17,29
	$(aa \mid bb)$	9,26	9,26	8,98
	$(aa \mid ab)$	3,58	0	—0,09
	$(ab \mid ab)$	1,08	0	—0,12
МО	J_{11}	13,08	13,09	13,08
	J_{22}	13,44	13,09	13,44
	J_{12}	13,01	13,09	13,01
	K_{12}	4,16	3,84	4,16

[a] Значения энергии приведены в электрон-вольтах (*эв*).

нии НДП интегралы S_{ab}, $(aa \mid ab)$ и $(ab \mid ab)$ имеют значения, сильно отличающиеся от истинных. Вместе с тем интегралы от молекулярных орбиталей почти не изменяются. Этот результат можно было бы заранее предвидеть, если сразу ввести приближе-

ние Малликена [9] в формальные выражения для J и K. При этом оказывается, что J и K преобразуются к такому виду, в котором они получаются в приближении НДП.

Парр [8] показал, что аналогичные результаты получаются в случае бензола. Таким образом, близость значений интегралов J и K в приближении НДП к их значениям в обычном базисе в какой-то мере оправдывает предположения, содержащиеся в допущениях (1)—(5).

Желательно иметь, однако, более строгое обоснование приближения НДП. Этилен и бензол — частные случаи, а наша цель — применять приближение НДП к более широкому классу молекул. Более того, даже из табл. 31 видно, что использование базиса ОАО не вполне точно соответствует допущениям приближения НДП. Поэтому законно поставить вопрос, в какой *мере* использование базиса ОАО может заменить допущения НДП. В этом разделе проводится исследование данного вопроса и показывается, в каком из обоих методов одноцентровые и двухцентровые интегралы не зависят от окружения (т. е. не изменяются при переходе от молекулы к молекуле).

2. Разложение по малому параметру

Чтобы ответить на поставленные выше вопросы, необходимо подробно рассмотреть представление, связанное с базисом ОАО. Лёвдин [5] определяет ОАО в матричной записи следующим образом:

$$\boldsymbol{\lambda} = \boldsymbol{\chi}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}, \tag{6}$$

где $\boldsymbol{\lambda}$ и $\boldsymbol{\chi}$ — матрицы, содержащие по одной строке; $\mathbf{S}^{-1/2}$ — квадратная матрица; матрица $\mathbf{S}$ является матрицей перекрывания; ее матричные элементы в базисе обычных атомных орбиталей χ имеют вид

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^* \chi_\nu \, d\tau. \tag{7}$$

Можно показать, что матрица $\mathbf{S}^{-1/2}$ эрмитова; поэтому закон преобразования матрицы для любого одноэлектронного оператора M при переходе от базиса χ к базису λ задается формулой

$${}^{\lambda}\mathbf{M} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{M}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Нашей целью является разложение правой части уравнения (8) по степеням некоторого параметра $\varepsilon < 1$. Рассмотрим многоатомную ненасыщенную молекулу и допустим для простоты,

что все атомы, вносящие в эту молекулу π-электроны, можно занумеровать так, что номера $p+1$ и $p-1$ получат ближайшие соседи p-го атома. Обобщение на случай более сложной геометрии не представляет трудностей. Примем теперь, что ε имеет порядок величины типичного интеграла $S_{p,p+1}$. Более того, так как

$$S_{pq} \approx e^{-\zeta R_{pq}} \tag{9}$$

и

$$R_{p,\,p+2} \approx 2R_{p,\,p+1}, \tag{10}$$

то мы полагаем

$$S_{p,\,p+1} = \varepsilon a_{p,\,p+1} + \varepsilon^2 b_{p,\,p+1} + O(\varepsilon^3), \tag{11}$$

$$S_{p,\,p+2} = \varepsilon^2 c_{p,\,p+2} + O(\varepsilon^3), \tag{12}$$

$$S_{p,\,p+3} = O(\varepsilon^3). \tag{13}$$

В специальном случае для углеводородов, атомы С которых находятся приблизительно на одинаковых расстояниях, имеем

$$S_{p,\,p+1} = S_1 = \varepsilon a \qquad (a \approx 1), \tag{14}$$

$$S_{p,\,p+2} = S_2 = \varepsilon^2 c \qquad (c \approx 1). \tag{15}$$

Для простоты ограничимся рассмотрением случая (14)—(15), хотя соответствующие результаты могут быть получены и в более общем случае (11)—(12) [10].

Чтобы записать (11)—(15) в матричной форме, введем специальные квадратные $(m \times m)$ матрицы $\mathbf{d}_1$ и $\mathbf{d}_2$, где m — число АО:

$$(p\,|\,\mathbf{d}_1\,|\,q) = \delta_{p-1,\,q} + \delta_{p+1,\,q}, \tag{16}$$

$$(p\,|\,\mathbf{d}_2\,|\,q) = \delta_{p-2,\,q} + \delta_{p+2,\,q}. \tag{17}$$

В формулах (16), (17) и далее предполагается, что матричный элемент обращается в нуль, если хотя бы один из индексов $p,\ q > m$ или $p,\ q < 1$. Тогда

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} + S_1\mathbf{d}_1 + S_2\mathbf{d}_2 + O(\varepsilon^3). \tag{18}$$

Используя соотношения (16)—(18) и определение обратной матрицы, получаем

$$\mathbf{S}^{-1} = (1 + 2S_1^2)\,\mathbf{1} - S_1\mathbf{d}_1 + (S_1^2 - S_2)\,\mathbf{d}_2 + O(\varepsilon^3) \tag{19}$$

и соответственно

$$\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \left(1 + \frac{3}{4}S_1^2\right)\mathbf{1} - \frac{1}{2}S_1\mathbf{d}_1 + \left(\frac{3}{8}S_1^2 - \frac{1}{2}S_2\right)\mathbf{d}_2 + O(\varepsilon^3). \tag{20}$$

Подставляя теперь выражение (20) в формулу (6), находим, что ОАО имеют вид

$$\lambda_p = \left(1 + \frac{3}{4} S_1^2\right) \chi_p - \frac{1}{2} S_1 (\chi_{p-1} + \chi_{p+1}) + \\ + \left(\frac{3}{8} S_1^2 - \frac{1}{2} S_2\right) (\chi_{p-2} + \chi_{p+2}) + O(\varepsilon^3), \quad (21)$$

откуда следует, что коэффициент при χ_p всегда больше единицы, а коэффициенты при $\chi_{p\pm2}$ довольно малы, будучи разностью малых величин. Таким образом, орбитали λ_p сравнительно хорошо локализованы, хотя число узловых поверхностей у них больше, чем у обычных атомных орбиталей χ_p.

Закон преобразования матрицы $\mathbf{M}$ любого одноэлектронного оператора M получается при подстановке выражения (20) в формулу (8)

$${}^{\lambda}\mathbf{M} = \left(1 + \frac{3}{2} S_1^2\right) \mathbf{M} - \frac{1}{2} S_1 (\mathbf{M}\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_1\mathbf{M}) + \\ + \left(\frac{3}{8} S_1^2 - \frac{1}{2} S_2\right) (\mathbf{M}\mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_2\mathbf{M}) + \frac{1}{4} S_1^2 \mathbf{d}_1\mathbf{M}\mathbf{d}_1 + O(\varepsilon^3). \quad (22)$$

Рассмотрим теперь двухэлектронные операторы, появляющиеся в интегралах электронного взаимодействия $(pq \mid st)$. Эти интегралы очень удобно рассматривать как функционалы от двух взаимодействующих плотностей заряда Ω_{pq} и Ω_{st}

$$(pq \mid st) = \int \chi_p^*(1)\, \chi_q(1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \chi_s^*(2)\, \chi_t(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = \\ = \int \Omega_{pq}(1)\, \frac{1}{r_{12}}\, \Omega_{st}(2)\, d\tau_1\, d\tau_2 = \\ = (\Omega_{pq} \mid \Omega_{st}) = (\Omega_{st} \mid \Omega_{pq}). \quad (23)$$

Если ввести квадратную матрицу

$$\mathbf{\Omega} = \boldsymbol{\chi}^+ \boldsymbol{\chi} \quad (24)$$

с элементами

$$\Omega_{pq} = \chi_p^* \chi_q, \quad (25)$$

то ввиду эрмитовости матрицы $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ имеем

$${}^{\lambda}\mathbf{\Omega} = \boldsymbol{\lambda}^+ \boldsymbol{\lambda} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{\Omega} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}. \quad (26)$$

Таким образом, соотношение (22) выражает также закон преобразования матрицы $\mathbf{\Omega}$.

Введем матрицу $(\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{\Omega})$ с двойными индексами, матричные элементы которой имеют вид

$$(\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{\Omega})_{pq,\,st} = (\Omega_{pq} \mid \Omega_{st}). \tag{27}$$

Закон преобразования указанной матрицы запишется в виде

$$\begin{aligned}({}^{\lambda}\mathbf{\Omega} \mid {}^{\lambda}\mathbf{\Omega}) = (1 + 3S_1^2)\,(\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{\Omega}) - S_1\,(\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{\Omega}\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_1\mathbf{\Omega}) + \\ + \frac{1}{2}\,S_1^2\,[(\mathbf{\Omega}\mathbf{d}_1 \mid \mathbf{\Omega}\mathbf{d}_1) + (\mathbf{\Omega}\mathbf{d}_1 \mid \mathbf{d}_1\mathbf{\Omega}) + (\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{d}_1\mathbf{\Omega}\mathbf{d}_1)] + \\ + \left(\frac{3}{4}\,S_1^2 - S_2\right)(\mathbf{\Omega} \mid \mathbf{\Omega}\mathbf{d}_2 + \mathbf{d}_2\mathbf{\Omega}) + O(\varepsilon^3).\end{aligned} \tag{28}$$

3. Преобразование оператора Фока

Оператор Фока

Как хорошо известно, в случае замкнутых оболочек оператор Фока равен

$$F = H_{\text{остов}} + 2J - K, \tag{29}$$

где J и K — кулоновский и обменный операторы соответственно. Удобно записывать $H_{\text{остов}}$ в виде

$$H_{\text{остов}} = T + \sum_{\nu} (U_\nu - n_\nu J_{\nu\nu}), \tag{30}$$

где U_ν — потенциал, создаваемый *нейтральным* атомом ν; n_ν — число π-электронов, внесенных в молекулу атомом ν; сумма берется по *всем* атомам, включая атомы водорода.

Теперь преобразуем согласно формулам (22) и (28) различные слагаемые в правой части (29) и (30). При этом так как должны учитываться лишь члены с точностью до порядка ε^2 включительно, то в базисе АО необходимо уметь оценивать только величины матричных элементов $(\mu \mid M \mid \nu)$ и $(\eta\mu \mid \varkappa\nu)$.

Здесь мы ограничиваемся рассмотрением простого случая (14)—(15); поэтому нет необходимости различать одноцентровые интегралы, относящиеся к разным атомам, или, например, делать различие между $(\mu \mid M \mid \mu + 1)$ и $(\mu + 1 \mid M \mid \mu + 2)$, если только M не зависит от μ.

Кинетическая энергия

Согласно Рюденбергу [11], при использовании базиса $2p\pi$-орбиталей имеет место следующее приближенное соотношение:

$$T_{\mu\nu} \approx S_{\mu\nu}^2 T_{\mu\mu}. \tag{31}$$

Поэтому [с учетом выражения (22)] имеем

$$^{\lambda}T_{11} = T_{11}(1 + 2S_1^2) + O(\varepsilon^3), \tag{32}$$

$$^{\lambda}T_{12} = T_{12} - S_1 T_{11} + O(\varepsilon^3), \tag{33}$$

$$^{\lambda}T_{13} = O(\varepsilon^3), \tag{34}$$

причем выражение (33) можно переписать в виде

$$^{\lambda}T_{12} \approx -T_{12}\frac{1 - S_1}{S_1}, \tag{35}$$

откуда следует, что элементы, стоящие в матрице T рядом с диагональными, имеют разные знаки в базисах λ и χ; кроме того, $|\,^{\lambda}T_{12}\,| > |\,T_{12}\,|$, если $S_1 < 0{,}5$.

Интегралы проникновения

За исключением простейшего одноцентрового случая, интегралы проникновения всегда сравнительно малы, и часто ими можно полностью пренебречь. Для оценки величины этих интегралов в λ-базисе нужно воспользоваться приближением Малликена в χ-базисе

$$(\mu\,|\,U_\varkappa\,|\,\nu) \approx \frac{1}{2}S_{\mu\nu}[(\mu\,|\,U_\varkappa\,|\,\mu) + (\nu\,|\,U_\varkappa\,|\,\nu)]. \tag{36}$$

Но, рассматривая численные значения интегралов в самых простых случаях, получаем

$$\begin{aligned}(1\,|\,U_1\,|\,2) &\approx S_1^2(1\,|\,U_1\,|\,1),\\ (2\,|\,U_1\,|\,2) &\approx \frac{1}{3}S_1^2(1\,|\,U_1\,|\,1),\end{aligned} \tag{37}$$

и, следовательно, интегралы проникновения оказываются даже меньшей величины, чем в приближении Малликена.

Используя формулы (22) и (36), находим

$$^{\lambda}(1\,|\,U_1\,|\,1) = (1\,|\,U_1\,|\,1)\left(1 + \frac{3}{2}S_1^2\right) - 2S_1(1\,|\,U_1\,|\,2) + \frac{1}{2}S_1^2(2\,|\,U_1\,|\,2) + O(\varepsilon^3), \tag{38}$$

$$(2\,|\,U_1\,|\,2) = (2\,|\,U_1\,|\,2)\left(1 + \frac{3}{2}S_1^2\right) - S_1(1\,|\,U_1\,|\,2) + \frac{1}{4}S_1^2(1\,|\,U_1\,|\,1) + O(\varepsilon^3), \tag{39}$$

$$^{\lambda}(1\,|\,U_1\,|\,2) = (1\,|\,U_1\,|\,2) - \frac{1}{2}S_1[(1\,|\,U_1\,|\,1) + (2\,|\,U_1\,|\,2)] + O(\varepsilon^3), \tag{40}$$

$$^{\lambda}(1\,|\,U_1\,|\,3) = O(\varepsilon^3). \tag{41}$$

Кроме того, из уравнений (37) и (40) следует, что

$$^{\lambda}(1\,|\,U_1\,|\,2) \approx -(1\,|\,U_1\,|\,2)\,\frac{1-S_1}{2S_1}\,. \tag{42}$$

Двухэлектронные интегралы

В χ-базисе имеет место приближенное равенство

$$(p,\ p+m\,|\,q,\ q+n) \approx \varepsilon^{m+n} f_{pq}. \tag{43}$$

Используем приближение Малликена и введем обозначение

$$(\mu\mu\,|\,\nu\nu) = \gamma_{\mu\nu}. \tag{44}$$

Тогда в силу уравнения (28) имеем

$$^{\lambda}\gamma_{11} = \gamma_{11} + S_1^2(\gamma_{11} - \gamma_{12}) + O(\varepsilon^3), \tag{45}$$

$$^{\lambda}\gamma_{1n} = \gamma_{1n} + \frac{1}{2} S_1^2(2\gamma_{1n} - \gamma_{1,n-1} - \gamma_{1,n+1}) + O(\varepsilon^3). \tag{46}$$

Все гибридные интегралы $(\mu\mu\,|\,\nu,\ \nu+n)$ допускают при $n > 0$ оценку

$$^{\lambda}(\mu\mu\,|\,\nu,\ \nu+n) = O(\varepsilon^3), \tag{47}$$

и в следующем приближении

$$^{\lambda}(11\,|\,12) = \frac{1}{16} S_1^3(5\gamma_{11} + 3\gamma_{12} - 2\gamma_{13}) + O(\varepsilon^4) \tag{48}$$

подобные выражения имеют место и для других гибридных интегралов.

Наконец, для обменных интегралов при $m,\ n > 0$ имеем

$$^{\lambda}(\mu,\ \mu+m\,|\,\nu,\ \nu+n) = O(\varepsilon^3). \tag{49}$$

4. Другая формулировка исходных допущений приближения НДП

Если атомные орбитали базиса ОАО содержат по меньшей мере члены первого порядка по ε *или, самое большее, члены второго порядка по* ε, *то в этом базисе осуществляются допущения приближения НДП.* Приведем доказательство этого утверждения.

Допущение (1), очевидно, выполняется. Допущение (2) можно записать следующим образом:

$$^{\lambda}(\mu\,|\,H_{\text{остов}}\,|\,\mu) = {}^{\lambda}W_\mu - {}^{\lambda}\gamma_{\mu\mu}(n_\mu - 1) - \sum_{\nu\neq\mu} {}^{\lambda}\gamma_{\mu\nu} n_\nu + O(\varepsilon^3), \tag{50}$$

где

$$^{\lambda}W_\mu = {}^{\lambda}(\mu\,|\,T + U_\mu^+ + U_{\mu-1} + U_{\mu+1} + U_{H\mu}\,|\,\mu), \tag{51}$$

причем из уравнений (32), (38) и (39) видно, что ${}^{\lambda}W_{\mu}$ с хорошей точностью сохраняет свое значение при переходе от молекулы к молекуле, если, конечно, эти молекулы имеют принятую выше простую геометрию. При другой геометрии интегралы проникновения немного изменяются; изменение же кинетического члена будет довольно существенным. В первом порядке по ε никаких изменений не происходит, так что в этом приближении ${}^{\lambda}W_{\mu}$ не зависит от окружения.

Допущение (3) приобретает вид

$$ {}^{\lambda}(\mu\,|\,H_{\text{остов}}\,|\,\mu+1) = {}^{\lambda}(\mu\,|\,T\,|\,\mu+1) + {}^{\lambda}(\mu\,|\,U_{\mu}+U_{\mu+1}\,|\,\mu+1) + O(\varepsilon^3) \approx $$
$$ \approx -[(1-S_1)/S_1]\,(\mu\,|\,T+U_{\mu}\,|\,\mu+1). \qquad (52) $$

Так как оба члена в выражении, стоящем справа от знака приближенного равенства в формуле (52), пропорциональны S_1^2, то соотношения (31) и (37) дают

$$ {}^{\lambda}(\mu\,|\,H_{\text{остов}}\,|\,\mu+1) = {}^{\lambda}\beta \approx \text{const}\, S_1\,(1-S_1), \qquad (53) $$

что в точности совпадает с соотношением, предложенным Рюденбергом (см. [8], стр. 100).

Допущение (4), очевидно, также выполняется. Необходимо заметить, однако, что было бы непоследовательным учитывать матричный элемент β между орбиталями атомов, не являющихся соседними, сохраняя при этом допущение (5).

Допущение (5) выполняется с точностью до порядка $O(\varepsilon^3)$.

Отметим, что с точностью до членов первого порядка по ε *все параметры сохраняют постоянное значение при переходе от молекулы к молекуле*. С точностью до членов второго порядка по ε это справедливо для сравнительно сходных молекул, в которых каждый атом имеет одно и то же число соседей, как, например, это имеет место в циклических молекулах. В линейных молекулах нужно учитывать, что концевой атом имеет несколько отличные значения параметров. В табл. 32 приведены значения некоторых параметров для этилена и бензола, вычисленные с точностью до второго по-

Таблица 32

Влияние окружения на одноцентровые параметры

	C_2H_4	C_6H_6
$\gamma_{11}(\varepsilon^2)$	16,96 *эв*	17,22 *эв*
Проникновение со стороны окружения (ε^2)	—2,23	—2,17
$T(\varepsilon^2)$	+36,01	+37,87
${}^{\lambda}W_{\text{теор}}(\varepsilon^2)$	—7,33	—6,32
Точное значение ${}^{\lambda}W_{\text{теор}}$	—8,23	—7,61

рядка по ε^2, а также точные значения ${}^{\lambda}W_{\text{теор}}$, вычисленные по формуле (51). Следует отметить, что, поскольку в это выражение не включено обменное проникновение, трудно ожидать большой точности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
2. Pople J. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
3. Landshoff R., Z. Physik, **102**, 201 (1936).
4. Wannier G. H., Phys. Rev., **52**, 191 (1937).
5. Löwdin P.-O., Arkiv mat. astr. fysik, **35A**, No. 9 (1947).
6. Löwdin P.-O., J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950).
7. Slater J. C., J. Chem. Phys., **19**, 220 (1951).
8. Parr R. G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.
9. Mulliken R. S., J. Chim. Phys., **46**, 497 (1949).
10. Fisher-Hjalmars I., (1964), Theoret. Chim. Acta, **4**, 332 (1966).
11. Ruedenberg K., J. Chem. Phys., **34**, 1892 (1961).

II-6B. ЭЛЕКТРОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛАХ

Р. Додель

1. Важность понятия π-электронных зарядов

Представление о π-электронных зарядах на отдельных атомах в молекуле с сопряженными связями широко используется для объяснения известных и предсказания новых свойств, касающихся реакционной способности молекулы.

Однако для неальтернантных углеводородов, замещенных производных или гетероциклов соответствие между данными о π-электронных зарядах и энергиях локализации оказывается неудовлетворительным, и поэтому при изучении химической реакционной способности в этих случаях предпочтительнее пользоваться информацией, которую можно извлечь из данных по энергии локализации [1, 2].

Как будет показано в т. 2, разд. II, для объяснения химической реакционной способности важно учитывать часто такие эффекты растворителя, непосредственно определяемые распределением зарядов π-электронов на отдельных атомах. Ряд других существенных свойств молекул (например, дипольный момент) тоже следует из этого распределения. Таким образом, несмотря на плохое соответствие между данными по распределению зарядов π-электронов и данными по энергиям локализации, все же знание распределения зарядов π-электронов может оказаться полезным

при рассмотрении молекул с сопряженными связями, и в особенности молекул, содержащих гетероатомы. Этой проблеме и посвящен данный раздел.

2. Приближения Паризера — Парра и Хюккеля (Полинга — Уэланда)

Хорошо известно, что при вычислении распределения зарядов π-электронов на атомах молекулы с сопряженными связями обычно применяют метод Паризера — Парра или Хюккеля, причем метод Хюккеля в случае замещенных производных или гетероциклов часто называют методом Полинга — Уэланда. Напомним приближения, принятые в этих методах при решении электронного уравнения Шрёдингера

$$H\Phi = W\Phi, \tag{1}$$

которое эквивалентно вариационному условию

$$\delta \int \Phi^* (H - W)\, \Phi\, dv = 0, \tag{2}$$

где

$$\Phi \in \mathscr{H}. \tag{3}$$

Первое приближение, которое делается во всех вариационных методах, сводится к ограничению области изменения Φ некоторой частью (подпространством) D полного гильбертова пространства $\mathscr{H}$. Если подпространство D не является линейным, то приближение можно назвать «сверхрасширенным» методом самосогласованного поля. В частном случае в качестве D можно взять множество произведений, составляемых из всевозможных одноэлектронных волновых функций или молекулярных орбиталей. Если при этом используется минимальное число таких орбиталей, то такое приближение называется приближением самосогласованного поля Хартри — Фока.

Второе приближение, которое почти всегда вводят, состоит в предположении, что каждая молекулярная орбиталь представляется в виде линейной комбинации *конечного* числа атомных орбиталей. Это приближение ЛКАО, приводящее к уравнениям Рутана. Для плоских молекул с сопряженными связями методами теории групп строго доказано, что возможно разделить π-орбитали и σ-орбитали.

Третье приближение заключается в том, что небольшие возмущения электронного облака молекулы (например, вызываемые поглощением фотонов малых энергий) связывают с изменением только π-орбиталей. В этом состоит π-электронное приближение.

Четвертое приближение — это метод Паризера — Парра; по существу оно сводится к предположению о том, что определенные молекулярные интегралы обращаются в нуль.

Метод Хюккеля можно рассматривать как упрощение подхода Паризера — Парра, или как *пятое приближение*.

Несмотря на все эти аппроксимации, указанные методы весьма полезны; результаты их применения очень часто находятся в хорошем согласии с экспериментом.

3. Приближение Паризера — Парра

Значение и смысл перечисленных приближений широко обсуждаются в других статьях разд. II-6, и нам остается добавить только несколько замечаний по поводу ортонормированных атомных орбиталей (ОАО), которым был посвящен предыдущий раздел.

Многими авторами было показано [3—8], что приближение Паризера — Парра можно обосновать, предполагая, что в этом методе молекулярные орбитали на самом деле являются линейными комбинациями ортонормированных атомных орбиталей. Основной аргумент в пользу этого состоит в том, что интегралы, которыми пренебрегают в приближении Паризера — Парра, оказываются весьма малыми при использовании базиса ОАО, и то, что другие интегралы имеют примерно одну и ту же величину в базисе ОАО и в базисе обычных атомных орбиталей. Это можно проиллюстрировать, например, табл. 33, взятой из работы [9]. Здесь нет необходимости вдаваться в подробности, так как в разд. II-6Б было проведено тщательное и оригинальное исследование данного вопроса [1]. Вместо этого остановимся на ряде моментов, имеющих отношение к проблеме распределения зарядов в молекулах с гетероатомами.

4. Влияние перехода к базису ОАО на распределение зарядов π-электронов на атомах

Как видно из табл. 33, если пользоваться вместо набора обычных атомных орбиталей базисом ОАО, то возникают небольшие изменения в кулоновских интегралах, а обменные и гибридные интегралы оказываются почти равными нулю. Коэффициенты при ОАО в молекулярных орбиталях нельзя теперь интерпретировать как заряды, локализованные на соответствующих атомах.

---

[1] См. также [10].

так как каждая ОАО сама является линейной комбинацией обычных атомных орбиталей. Чтобы определить заряды, локализованные на атомах, необходимо подставить в выражения для молекулярных орбиталей, найденных в виде линейных комбинаций ОАО, выражения для ОАО через обычные атомные орбитали и вычислить новые коэффициенты. Ясно, что значения зарядов на атомах, найденные таким образом, вовсе не должны быть теми же самыми, какие получаются при расчетах по обычному методу Паризера — Парра.

Таблица 33

Молекулярные интегралы для *транс*-бутадиена, *эв* [a]

$(aa/aa) = 16{,}9$	$(\bar{a}\bar{a}/\bar{a}\bar{a}) = 17{,}3$
$(aa/bb) = 9{,}2$	$(\bar{a}\bar{a}/\bar{b}\bar{b}) = 9{,}0$
$(aa/ab) = 3{,}6$	$(\bar{a}\bar{a}/\bar{a}\bar{b}) = 0{,}06$
$(cc/ab) = 1{,}9$	$(\bar{c}\bar{c}/\bar{a}\bar{b}) = 0{,}03$

[a] Буквами a, b, c, d обозначены атомные π-орбитали; буквами $\bar{a}$, $\bar{b}$, $\bar{c}$, $\bar{d}$ — соответствующие ОАО.

Леруа [11] провел вычисления для многих молекул по методу Паризера—Парра — Попла (другими словами, по методу самосогласованного поля Хартри — Фока в приближении Паризера — Парра) и сравнил полученные результаты с результатами, получающимися при пользовании базисом ОАО. В табл. 34 и 35 приведены примеры такого рода сравнений.

Таблица 34

Влияние перехода к базису ОАО на распределение зарядов π-электронов между атомами пиридина



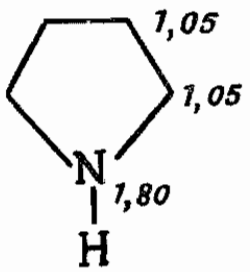
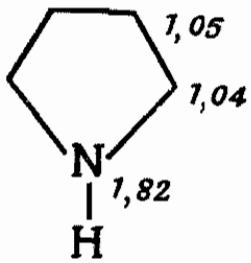
Обычный метод Паризера — Парра	Метод, использующий базис ОАО
$\varepsilon_1 = -17{,}81$ *эв*	$\varepsilon_1 = -17{,}92$ *эв*
$\varphi_1 = 0{,}49\,\chi_1 + 0{,}41\,(\chi_2 + \chi_6) + 0{,}38\,(\chi_3 + \chi_5) + 0{,}36\,\chi_4$	
$Q_1 = 1{,}15$; $Q_2 = Q_6 = 0{,}92$; $Q_3 = Q_5 = 1{,}03$; $Q_4 = 0{,}96$; дипольный момент $0{,}518\,D$	$Q_1 = 1{,}16$; $Q_2 = Q_6 = 0{,}90$; $Q_3 = Q_5 = 1{,}04$; $Q_4 = 0{,}95$; дипольный момент $0{,}529\,D$

Очевидно, что, имея в виду многочисленные другие аппроксимации, принятые здесь, можно полностью пренебречь эффектами перехода к базису ОАО. В случае неальтернантных углеводородов,

однако, наблюдаются более существенные отличия. Например, дипольный момент фульвена, вычисленный обычным методом, равен 0,95 D; при переходе же к базису ОАО получается значение 0,73 D.

Таблица 35

Влияние перехода к базису ОАО на распределение зарядов π-электронов между атомами пиррола

Обычный метод Паризера—Парра	Метод, использующий базис ОАО
	

5. Сравнение методов Паризера — Парра — Попла и Хюккеля

Упрощенный вариант метода Паризера — Парра — Попла

Хорошо известно, что для *альтернантных углеводородов* молекулярные орбитали, получающиеся по методу Паризера — Парра — Попла, очень близки к тем, которые получаются при использовании приближения Хюккеля.

Так как расчеты в методе Хюккеля гораздо проще, чем в методе Паризера — Парра — Попла, то в настоящее время обычно вычисляют орбитали, следуя методу Хюккеля, и затем, используя формализм Паризера — Парра — Попла, находят по этим орбиталям различные молекулярные характеристики (например, энергии переходов, энергии ионизации, силы осцилляторов и т. д.).

Вопрос о том, можно ли поступать аналогично в случае гетеромолекул, был самым тщательным образом проанализирован в работе [9]. Первая из возникающих здесь проблем связана с необходимостью установить некоторое соответствие между параметрами Паризера — Парра и параметрами Хюккеля. В качестве примера рассмотрим пиридин. Обозначим через α_h и β_{hC} кулоновский и резонансный интегралы, относящиеся соответственно к гетероатому — атому азота и к связи CN в приближении Хюккеля. Если α_C и β_{CC} обозначают интегралы, относящиеся соответственно к атому углерода и к связи CC, то обычно принимают

$$\alpha_h = \alpha_C + \delta_h \beta_{CC}, \tag{4}$$

$$\beta_{hC} = \eta_{hC} \beta_{CC}, \tag{5}$$

где параметры δ_h и η_{hC} характеризуют атом азота N и связь CN в пиридине.

Параметры, соответствующие в методе Паризера — Парра параметрам α_h и β_{hC}, обозначим $\alpha_h^{\text{ССП}}$ и $\beta_{hC}^{\text{ССП}}$. В работе [9] пред-

лагается принять, что

$$\alpha_h = \alpha_h^{\text{ССП}}, \tag{6}$$

$$\beta_{hC} = \beta_{hC}^{\text{ССП}}, \tag{7}$$

откуда следуют соотношения

$$W_h = \beta_{CC}^{\text{ССП}}\delta_h + \Big[\alpha_C^{\text{ССП}} - \sum_{q\neq h} Q_q\,(qq\,|\,hh) - \frac{1}{2}Q_h\,(hh\,|\,hh) + \sum_{a\neq h}(U_a : hh)\Big], \tag{8}$$

$$\beta_{hC}^{\text{остов}} = \beta^{\text{ССП}}\eta_{hC} + \frac{1}{2}p_{hC}\,(hh/CC), \tag{9}$$

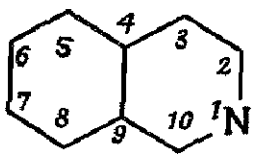
если воспользоваться известными выражениями для $\alpha^{\text{ССП}}$ и $\beta^{\text{ССП}}$, имеющимися в методе Паризера — Парра.

Согласно (8) и (9) можно вычислить параметры Хюккеля η_{hC} и δ_h, отвечающие определенному выбору параметров Паризера — Парра, если, конечно, известны самосогласованные МО, соответствующие этим параметрам.

Орбитали, получающиеся по методу Хюккеля при таком выборе параметров, очень близки к орбиталям, получающимся методом Паризера — Парра — Попла, как и в случае альтернантных углеводородов [9]. В табл. 36 это иллюстрируется на примере изохинолина.

Таблица 36

Распределение π-электронных зарядов в изохиноле



	Метод Паризера — Парра	Метод Хюккеля		Метод Паризера — Парра	Метод Хюккеля
Q_1	1,24	1,28	Q_4	0,97	0,96
Q_2	0,94	0,87	Q_5	1,00	1,01
Q_3	1,01	1,05	Q_6	0,98	0,98

На первый взгляд этот вывод не приносит никакой пользы, так как, чтобы по формулам (8) и (9) найти параметры Хюккеля, необходимо предварительно решить уравнения Паризера — Парра — Попла. Однако на самом деле он может служить отправ-

ным пунктом для *весьма полезного упрощения метода Паризера — Парра*. Это упрощение основано на следующем.

Рассмотрим ряд молекул, содержащих один и тот же гетероатом (например, пиридин, хинолин, изохинолин и акридин). Если для атома азота в этих молекулах взять одни и те же значения параметров Паризера — Парра, то по формулам (8) и (9) можно получить почти одинаковые значения параметров Хюккеля, как это видно из табл. 37.

Таблица 37

Значения параметров δ_N и η_{CN}, вычисленные при помощи формул (8) и (9) [а]

	δ_N	η_{CN}
Пиридин	0,61	1,04
Изохинолин	0,60	0,98
Хинолин	0,60	1,10
Акридин	0,58	1,00

[а] $W_N = -14{,}63$ *эв*, $\beta_{CN}^{остов} = -2{,}58$ *эв*, $W_C = -11{,}22$ *эв* и $\beta_{CC}^{остов} = 2{,}39$ *эв*.

Итак, мы пришли к следующему методу: если надо изучить ряд молекул, содержащих один и тот же гетероатом, то можно

а) воспользоваться методом Паризера — Парра — Попла для самой простой из молекул ряда;

б) найти, пользуясь выражениями (8) и (9), параметры Хюккеля для этой молекулы;

в) используя метод Хюккеля с этими параметрами, для всех остальных молекул ряда вычислить молекулярные орбитали;

г) по этим орбиталям, используя формализм Паризера — Парра — Попла, найти требуемые молекулярные характеристики.

Некоторое усовершенствование этой процедуры рассмотрено в статье [9].

Выбор параметров Паризера — Парра

Осталось ответить на вопрос, как подбирать параметры Паризера — Парра, относящиеся к определенному гетероатому. Хотя существует много способов построения этих параметров [1], по сути дела, осуществляются только две возможности для их выбора. Первая состоит в использовании для этих параметров теоретических выражений, позволяющих коррелировать значения параметров с известными атомными константами. Другая состоит просто в эмпирической подгонке параметров под экспериментальные данные для молекул. На первый взгляд первый путь пред-

[1] См., например, работы [8, 9 — 11], где даны многочисленные ссылки на литературу.

ставляется более удовлетворительным. Однако не следует забывать, что при выводе метода Паризера — Парра из точного уравнения Шредингера было использовано большое число разных аппроксимаций. Поэтому теоретические значения параметров еще не обязательно будут лучшими с чисто практической точки зрения.

Более того, выбор параметров, наилучший для расчетов, скажем энергий переходов, вовсе не обязательно приведет к лучшим значениям дипольных моментов.

По этой причине, по-видимому, теоретические формулы могут быть использованы только для оценки порядков величины соответствующих параметров; затем необходимо проводить подгонку этих теоретических параметров к эмпирическим данным соответственно характеру изучаемых свойств.

Таким путем были вычислены, в частности, энергии сольватации (см. т. 2, разд. II-4 о влиянии растворителя). Поскольку последние в основном определяются распределением зарядов, параметры Паризера — Парра выбирались так, чтобы приближенно воспроизвести распределения зарядов на атомах в пиридине и в ионе пиридиния, найденные экспериментально методом ЯМР. Полученные таким образом параметры использовались для других сходных с пиридином молекул.

Нельзя недооценивать важность вопроса о выборе параметров в молекулярной квантовой физике. Например, при изучении констант диссоциации различных аминопроизводных пиримидина [12] было замечено, что учет влияния растворителя улучшает соответствие между энергией протонизации и pK при одном выборе параметров и не улучшает при другом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sandorfy C., Vroelant C., Yvan P., Chalvet O., Daudel R., Bull. Soc. Chim., **17**, 304 (1950).
2. Fukui K., Yonezawa T., Nagata C., J. Chem. Phys., **26**, 831 (1957).
3. Löwdin P. O., Svenk Kem. Tidskr., **67**, 380 (1955).
4. McWeeny R., Proc. Roy. Soc., **A277**, 288 (1955).
5. Hall G. G., Trans. Faraday Soc., 50, 773 (1954).
6. Peradejordi F., Compt. Rend., **243**, 276 (1956).
7. Fumi F. G., Parr R., J. Chem. Phys., **243**, 276 (1956).
8. Parr G. R., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.
9. Peradejordi F., Cahiers de Physique, **17**, 393 (1963).
10. Fischer-Hjalmars I., in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology» (Pullman B. and Löwdin P.-O., Eds.), Academic Press, New York, 1964, p. 361.
11. Leroy G., J. Chim. Phys., 1270 (1963).
12. Chalvet O., Huron M. J., Peradejordi F., Compt. Rend., **259**, 1631 (1964).

II-6Г. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ В ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

И. Фишер-Яльмарс

1. Введение

В этом разделе обсуждаются не способы наилучшего выбора полуэмпирических параметров для какого-либо *ограниченного* класса экспериментальных данных, например для возбужденных состояний бензола, а возможность такого выбора параметров, которые годились бы для *всей совокупности* экспериментальных данных и которые были бы как можно полнее оправданы с чисто теоретической точки зрения, чтобы можно было с их помощью описать возможно бо́льшую область приложений. Очевидно, что такой выбор параметров можно сделать, лишь пожертвовав точностью описания в каждом отдельном случае.

В обобщении π-электронного метода Хюккеля, развитом Паризером и Парром [1], а также Поплом [2], интегралы от атомных орбиталей (АО) рассматриваются как полуэмпирические параметры. Существует два типа таких интегралов:

$$\left.\begin{aligned} &\text{одноэлектронные } (\mu \mid H^{\text{остов}} \mid \nu), \\ &\text{двухэлектронные } \gamma_{\mu\nu} = (\mu\mu \mid \nu\nu). \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Мы рассмотрим только параметры $\gamma_{\mu\nu}$. В приближении нулевого дифференциального перекрывания (НДП) имеем

$$(\eta\mu \mid \varkappa\nu) = (\mu\mu \mid \nu\nu)\,\delta_{\eta\mu}\delta_{\varkappa\nu} = \gamma_{\mu\nu}\delta_{\eta\mu}\delta_{\varkappa\nu}. \tag{2}$$

2. Одноцентровые интегралы

Оценки по методу ионизационного потенциала и сродства к электрону

Хорошо известно, что интегралы γ легко вычислить для слэтеровских атомных орбиталей

$$\chi_{2p} = \zeta^{\frac{5}{2}}\pi^{-\frac{1}{2}} r \sin\theta\cos\varphi \exp(-\zeta r). \tag{3}$$

Известно также, что использование этих теоретических значений γ в расчетах, проводимых без учета конфигурационного взаимодействия, приводит к результатам, не согласующимся с экспериментом, см. [3]. Это расхождение наиболее существенно в случае одноцентрового интеграла

$$\gamma_\mu = (\mu\mu \mid \mu\mu). \tag{4}$$

В связи с тем, что в дальнейшем будут обсуждаться как полуэмпирические, так и теоретические значения интегралов, введем для обозначения теоретических значений индекс t. Используя атомные орбитали (3), получим

$$\gamma_{\mu,\,t} = \frac{501}{1280}\,\zeta_\mu\,(\text{а. е.}). \tag{5}$$

Приняв для атома углерода, по Слэтеру, значение $\zeta = 1{,}625$, получим для углерода

$$\gamma_{C,\,t} = 0{,}636035\ \text{а. е.} = 17{,}306\ эв. \tag{6}$$

Согласно Паризеру и Парру [1], энергетический эффект реакции

$$2C \longrightarrow C^+ + C^-, \tag{7}$$

для которой предполагается, что атомы и ионы находятся в соответствующих валентных состояниях, определяется выражением

$$E(C^+) + E(C^-) - 2E(C) = \gamma_C. \tag{8}$$

Согласно определениям, для потенциала ионизации I и энергии сродства к электрону A имеем

$$I(C) = E(C^+) - E(C), \tag{9}$$

$$A(C) = E(C) - E(C^-). \tag{10}$$

Следовательно, обобщая рассуждения тривиальным образом на произвольный атом μ, из формул (8) — (10) получаем

$$I(\mu) - A(\mu) = \gamma_\mu. \tag{11}$$

Подстановка в последнее соотношение экспериментальных значений I и A для атома углерода дает

$$\gamma_C \approx 11\ эв. \tag{12}$$

Можно видеть, что между значениями (6) и (12) имеется большое различие. Паризер и Парр [1] высказали мнение, что в рамках π-электронного приближения полуэмпирическое значение (12) следует предпочесть теоретическому значению (6).

В течение последних десяти лет выбор γ_μ по Паризеру — Парру успешно применялся в многочисленных расчетах конкретных π-электронных систем, включая как углеводороды, так и молекулы с гетероатомами. Однако определение достаточно точных экспериментальных значений потенциала ионизации и сродства к электрону во многих случаях является затруднительным. Еще труднее бывает выяснить, с какими именно атомными состояниями нужно иметь дело в данном эксперименте и как сопоставить экспериментальные данные соответствующим валентным состояниям.

Для критического разбора соотношения (11) воспользуемся хорошо известным выражением

$$\gamma_\mu = F_0^{pp} + 4F_2^{pp}, \tag{13}$$

которое является точным для $2p$-орбиталей самого общего вида

$$\chi_{nlm} = \frac{1}{r} R(nl)\, Y_{lm}(\theta\varphi);$$

в выражении (13) F_0 и F_2 — параметры Слэтера — Кондона (см., например, [4])

$$F_k^{ab} = D_k^{-1} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} R_1^2(n_a l_a)\, R_2^2(n_b l_b)\, dr_1\, dr_2, \tag{14}$$

где D_k — знаменатель, появляющийся в результате интегрирования по θ и φ.

Можно показать, что выражение (13) может быть получено из (11), если последнее подвергнуть приближенному преобразованию. Энергию валентного состояния всегда можно выразить через параметры Слэтера — Кондона. Действительно, энергию любого атомного состояния (см. табл. 38) можно представить в виде

$$E(A) = E(I^s, I^p, F_0^{ss}, F_0^{sp}, G_1^{sp}, F_0^{pp}, F_2^{pp} \ldots). \tag{15}$$

Используя предположение о тригональных валентных состояниях углеродного атома, получаем

$$\left.\begin{aligned} E(\mathrm{C}^+) &= E(\mathrm{C}^+, t_1 t_2 t_3), \\ E(\mathrm{C}) &= E(\mathrm{C}, t_1 t_2 t_3 z), \\ E(\mathrm{C}^-) &= E(\mathrm{C}^-, t_1 t_2 t_3 z^2), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

где t_i — гибридные sp^2-орбитали, а z — перпендикулярная к плоскости углеродных атомов чистая p-орбиталь. Считая, что любой параметр P Слэтера — Кондона удовлетворяет условию

$$P(\mathrm{A}) = \frac{1}{2}[P(\mathrm{A}^+) + P(\mathrm{A}^-)] \tag{17}$$

(что является достаточно точным приближением), для атома углерода (ср. табл. 38) находим

$$I - A = f(I^p, F_0^{sp}, G_1^{sp}, F_0^{pp}, F_2^{pp}). \tag{18}$$

Вводя далее гораздо более грубое приближение

$$P(\mathrm{A}) \approx P(\mathrm{A}^+) \approx P(\mathrm{A}^-), \tag{19}$$

получим окончательно

$$I - A = F_0^{pp} + 4F_2^{pp}. \tag{20}$$

Таблица 38

Выражения для энергии валентного состояния углерода, азота и их однозарядных положительных и отрицательных ионов [a]

Валентные состояния атомов	$\frac{1}{3} I^s$	$\frac{1}{3} I^p$	$\frac{1}{18} F_0^{ss}$	$\frac{1}{18} F_0^{sp}$	$\frac{1}{18} F_0^{pp}$	$\frac{1}{18} F_2^{pp}$	$\frac{1}{18} G_1^{sp}$
C^+; V_3 $t_1 t_2 t_3$	3	6	3	30	21	—51	— 30
C; V_4 $t_1 t_2 t_3 z$	3	9	3	48	57	—177	—39
C^-; V_3 $t_1 t_2 t_3 z^2$	3	12	3	66	111	—231	—48
N^+; V_2 $t_1^2 t_2 t_3$	4	8	7	58	43	—53	—34
N; V_3 $t_1^2 t_2 t_3 z$	4	11	7	82	121	—281	—46
N^-; V_2 $t_1^2 t_2 t_3 z^2$	4	14	7	106	217	—437	—58

[a] Числа в каждом ряду таблицы представляют собой коэффициенты перед соответствующими параметрами Слэтера — Кондона в формуле для энергии атома или иона, находящегося в валентном состоянии, указанном в первой колонке таблицы.

Грубо приближенный характер этого последнего соотношения проиллюстрирован в табл. 39 (значения эмпирических параметров взяты по Пилчеру и Скиннеру [5]).

Таблица 39

Вклад	F_2^{pp}, *эв*	G_1^{sp}, *эв*	Сумма, *эв*
В левую часть (20)	1,228	0,575	1,803
В правую часть (20)	0,855	0	0,855

Оценки параметров по методу Слэтера — Кондона

Как было только что показано, параметры γ_μ из соотношения (11) можно интерпретировать как величины, зависящие от параметров Слэтера — Кондона, усредненных по различным состояниям ионизации A^+, A и A^-. Наличие процедуры усреднения можно было бы рассматривать как преимущество метода определения параметров γ_μ. Мы считаем, однако, что нам нужно знать значение $\gamma(A)$ для *нейтрального* атома (конечно, если атом в молекуле действительно нейтрален).

С целью отыскания $\gamma(A)$ несколько лет назад в работе [6] было предложено использовать непосредственно соотношение (13), подставив в него эмпирические значения параметров Слэтера — Кондона F_0 и F_2. Недавно были проведены тщательные исследования спектроскопических данных для параметра F_2 (см., например, [5]). Однако получить значения параметра F_0 из спектров нейтральных атомов, к сожалению, невозможно. Поэтому приходится прибегать к следующему приему.

Мы знаем, что использование обычных слэтеровских $2p$-орбиталей приводит к значениям параметров Слэтера — Кондона

$$(F_0^{pp})_t = \frac{93}{256}\zeta \tag{21}$$

и

$$(F_2^{pp})_t = \frac{9}{1280}\zeta. \tag{22}$$

Предположим, что

$$\frac{F_0^{pp}}{(F_0^{pp})_t} = \frac{F_2^{pp}}{(F_2^{pp})_t}. \tag{23}$$

Тогда получим

$$\frac{F_2^{pp}}{(F_2^{pp})_t} = \frac{F_0^{pp} + 4F_2^{pp}}{(F_0^{pp} + 4F_2^{pp})_t} = \frac{\gamma}{\gamma_t}, \tag{24}$$

и отсюда, используя значения (22) и (5), имеем

$$\gamma = \frac{501}{9} F_2^{pp}. \tag{25}$$

Соотношение (25) имеет два недостатка: 1) допущение (23) совершенно произвольно; 2) появляющийся большой множитель $\frac{501}{9}$ сильно увеличивает неточность эмпирического значения F_2^{pp}. Поэтому обратимся еще к одному методу определения параметра γ_μ.

Оценки по методу постоянной поправки

Синаноглу и Орлов (см. разд. II-6E) коротко изложили возможные теоретические предпосылки для исправления теоретических значений γ. Делается предположение, что

$$\gamma_t - \gamma = \Delta = \Delta_1 + \Delta_2, \tag{26}$$

где Δ_1 — поправка от учета корреляционных эффектов, а Δ_2 — поправка от учета того, что значение γ_t рассчитано с использованием простых слэтеровских орбиталей, а не орбиталей Хартри — Фока.

Начнем с обсуждения поправки Δ_1. Для этого воспользуемся данными недавней работы Клементи [7], который вычислил хартри-фоковскую энергию для целого ряда атомных систем. Эти вычисления, проводимые с учетом релятивистских поправок, позволили Клементи получить численные значения $E_{\text{корр}}$ для нескольких рядов изоэлектронных систем. По самому определению,

$$E_{\text{точн}} - E_{\text{ХФ}} = E_{\text{корр}}. \tag{27}$$

В табл. 40 приведены изменения корреляционной энергии $\Delta E_{\text{корр}}$, происходящие при образовании пар $2p$-электронов. Легко видеть, что $\Delta E_{\text{корр}}$ примерно постоянна; $\Delta E_{\text{корр}} \approx -0.065$ а. е. $= -1{,}8$ *эв*. Разумно ожидать [1], что образование пар именно $2p$-электронов дает главный вклад в $\Delta E_{\text{корр}}$. Таким образом, из табл. 40 следует, что

$$\Delta_1 = \text{const}. \tag{28}$$

Для обсуждения второй поправки Δ_2 напомним некоторые результаты расчетов двухэлектронных ионов с конфигурацией $1s^2$. Хорошо известно, что для таких систем условие (28) выполняется [8]. Более того, величина Δ' из уравнения

$$E_{\text{точн}} - E_{\text{прибл}} = \Delta' \tag{29}$$

[1] Недавние исследования показывают, однако, что около половины $\Delta E_{\text{корр}}$ (т. е. $\sim -0{,}9$ *эв*) может быть обусловлено корреляцией $2s - 2p$ (см. т. 2, разд. I-2).

Таблица 40

Изменения корреляционной энергии $\Delta E_{\text{корр}}$ (а.е.), обусловленное образованием пар 2 p-электронов [a]

Z	$(8\text{-}^3P) - (7\text{-}^1S)$	$(9\text{-}^2P) - (8\text{-}^3P)$	$(10\text{-}^1S) - (9\text{-}^2P)$
8	—0,065	—	—
9	—0,063	—0,064	—
10	—0,067	—0,061	—0,065
11	—0,071	—0,062	—0,060
12	—0,074	—0,065	—0,058
13	—0,078	—0,065	—0,059

[a] Первое число перед обозначением терма указывает число электронов. При составлении таблицы использованы значения $E_{\text{корр}}$ из работы Клементи [7].

является приблизительно (с хорошей точностью) постоянной величиной, если $E_{\text{прибл}}$ рассчитано на основе обычной теории возмущений или с использованием вариационного метода. Поэтому мы сделаем дальнейшее допущение и примем, что

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = \text{const}; \qquad (30)$$

таким образом, можно ожидать, что соотношение (30) будет выполняться достаточно точно в пределах каждого изоэлектронного ряда. Разумно ожидать, что оно будет приближенно выполняться также и для достаточно сходных изоэлектронных рядов, если в пределах каждого ряда определять γ_t одним и тем же способом. Действительно, если использовать для определения γ уравнение (25), получим значения Δ, приведенные в табл. 41.

Таблица 41

Численные значения $\gamma_t - \gamma$, эв

Атом	$\gamma_t - \gamma = \Delta$	
	по Слэтеру	по Рутану
C^-	5,37	—
C	5,40	4,94
N	5,38	5,03
N^+	5,21	5,07
O^+	5,32	4,86
Среднее значение	5,33	4,97

Принимая во внимание приведенные соображения и данные, представленные в табл. 41, можно сделать следующее допущение

$$\gamma = \gamma_t - \text{const}, \qquad (31)$$

где константа зависит от метода, избранного для определения γ_t.

Если для значений параметров γ_t и F_2 появятся более точные данные, то соотношение (31), возможно, несколько изменится. Для атомов, указанных в табл. 41, эти изменения, вероятно, составят всего несколько десятых электрон-вольт.

3. Двухцентровые интегралы

Ранее предложенные методы

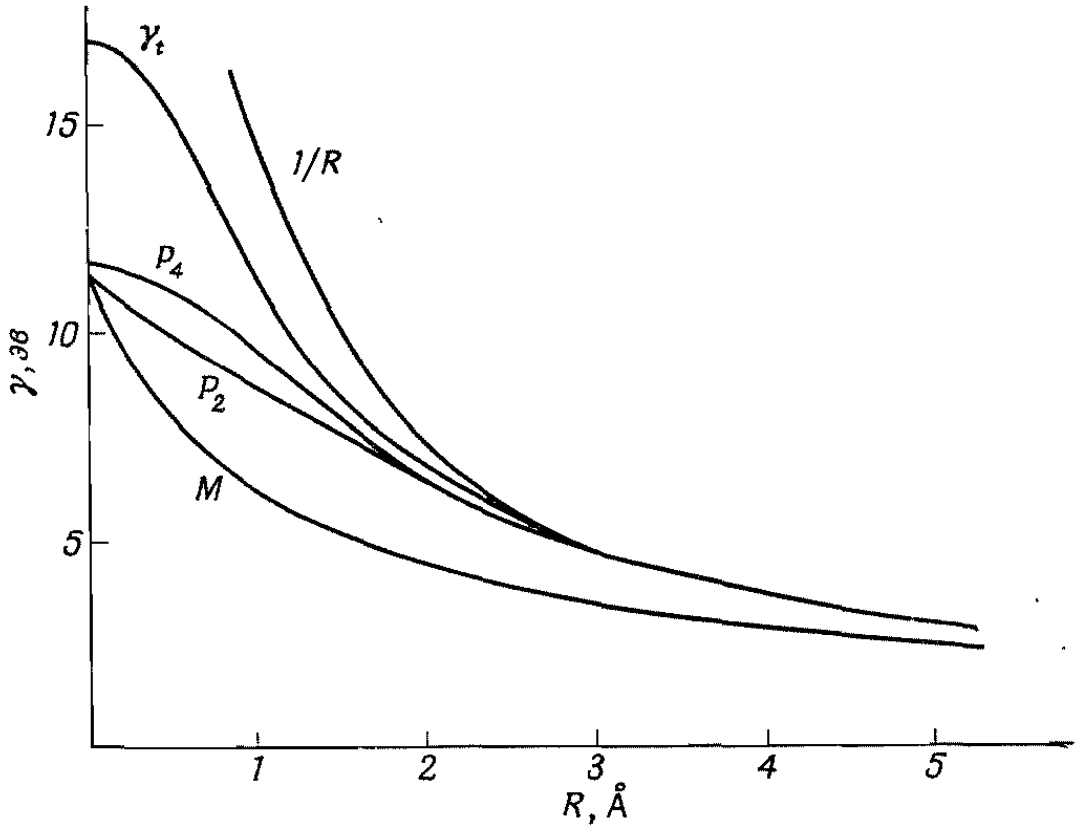
При изучении двухцентровых интегралов $\gamma_{\mu\nu}$ необходимо различать две области межъядерных расстояний R. Для больших R (>3 Å) может быть использовано значение $\gamma_{\mu\nu}$, полученное путем прямых теоретических вычислений с использованием слэтеровских орбиталей (3). Почти те же значения $\gamma_{\mu\nu}$ получаются при использовании приближения равномерно заряженной сферы Парра [9]. Несколько более грубым оказывается приближение Попла [2], согласно которому $\gamma_{\mu\nu}$ считается пропорциональным $\frac{1}{R}$.

Область $0 < R < 3$ Å представляет существенный интерес. Если допустить, что теоретические значения $\gamma_{\mu\nu,\,t}$ в этой области примыкают к полуэмпирическому значению одноцентрового интеграла γ_μ, то при достаточно малых R мы должны иметь $\gamma_\mu \approx \gamma_{\mu\nu,\,t}$ (см. рис. 27). Сделав указанное допущение, Паризер и Парр [1] предложили в области $0 < R < 2{,}8$ Å определять $\gamma_{\mu\nu}$ путем интерполяции, использующей полиномы второй степени P_2. Полученные таким образом значения представлены кривой P_2 на рис. 27. Различными авторами было предложено несколько других способов определения значений двухцентровых интегралов в области $0 < R < 3$ Å. Нишимото и Матага [10] предложили формулу $\gamma_{\mu\nu} = 1/(a + R)$ (кривая M на рис. 27). Была предложена также интерполяция с использованием полиномов четвертой степени P_4 (кривая P_4 на рис. 27) [11].

Джалг [12, 13] предложил взять модифицированное значение параметра ζ, вычисленное при помощи соотношения (11), и использовать это значение при расчете двухцентровых интегралов. Метод Джалга представляется более обоснованным по сравнению с рассмотренными выше, хотя, как можно видеть из выражения (26), метод Джалга предполагает, что Δ_2 составляет бо́льшую часть полной поправки Δ. В настоящее время неясно, в какой степени справедливо это последнее предположение. Более того, наверное, нужно считать значение ζ зависящим от R, а не постоянным, как это принято в методе Джалга. Так, зависимость ζ от R найдена, например, в случае молекулы H_2 [14].

Может показаться, что определение значений двухцентровых интегралов не очень важно и что поэтому может быть принят любой метод. Однако на рис. 27 ясно видно, что, например, кри-

вые P_4 и M отличаются довольно существенно. Более того, появляется также существенное различие в средних значениях некоторых величин, например, в энергиях возбужденных состояний, при



Р и с. 27. Зависимость двухцентрового двухэлектронного кулоновского интеграла отталкивания γ от межъядерного расстояния R.

γ_t — теоретическая кривая. P_4, P_2 и M—различные полуэмпирические кривые (объяснение см. в тексте).

различном выборе значений γ. Поэтому хотелось бы иметь по возможности общий и однозначный метод определения двухцентровых интегралов.

Аналог метода постоянной поправки для двухцентровых интегралов

В соответствии с выражением (26) для двухцентровых интегралов примем, что

$$\gamma_{\mu\nu,\,t}(R) - \gamma_{\mu\nu}(R) = \Delta_{\mu\nu}(R). \qquad (32)$$

Так как из численных значений, приведенных в табл. 40 и 41, следуют допущения (28) и (30), то можно предположить, что величина $\Delta_{\mu\nu}$ в уравнении (32) пропорциональна энергии корреляции, хотя зависимость $\Delta_{\mu\nu}$ от R должна быть такой, чтобы

$$\lim_{R\to\infty} \Delta_{\mu\nu}(R) = 0. \qquad (33)$$

С другой стороны, используя определение (27), имеем, например, в случае молекулы H_2

$$\lim_{R\to\infty} E_{\text{корр}} = -7{,}74\ эв. \tag{34}$$

Как показал Синаноглу [15], этот результат в значительной степени обусловлен наличием вырождения между конфигурациями σ_g^2 и σ_u^2.

В качестве одного из путей устранения этой трудности можно учесть в выражении (27) вклад от взаимодействия вырожденных конфигураций. Другой, недавно предложенный путь [16] заключается во введении новой величины, называемой *остаточной энергией*. Эта величина анлогична $E_{\text{корр}}$, но определяется с помощью значения энергии в методе валентных связей $E_{\text{ВС}}$ вместо $E_{\text{МО}}$ ($\equiv E_{\text{ХФ}}$)

$$E_{\text{ост}} = E_{\text{точн}} - E_{\text{ВС}}. \tag{35}$$

Преимущество формулы (35) по сравнению с (27) состоит в том, что в литературе уже имеются расчеты $E_{\text{ВС}}$ для волновых функций с разными масштабами аргументов.

Проблема заключается в нахождении характера зависимости величины $\Delta_{\mu\nu}$ уравнения (32) от R. Конечно, при $R = 0$ можно использовать ранее указанные методы, а при $R = \infty$ должно выполняться условие (33). Чтобы исследовать поведение $\Delta_{\mu\nu}$ в интервале между $R = 0$ и $R = \infty$, необходимо знать зависимость точной энергии $E_{\text{точн}}$ от R в этом интервале.

Единственной молекулой, для которой точная волновая функция изучена в достаточно широком интервале R, является молекула H_2 [17]. Кроме того, для молекулы H_2 в соответствии с простым методом валентных связей имеем

$$E_{\text{ВС}}(H_2) = 2W_H + \frac{1}{R} + \\ + [2(a\,|\,V_b\,|\,a) + 2S(a\,|\,V_b\,|\,b) + (aa\,|\,bb) + (ab\,|\,ab)]/(1+S^2), \tag{36}$$

где ядра обозначены индексами a и b. Используя приближение Малликена [18], для двухэлектронных членов формулы (36) получим

$$V_{ee,\,\text{ВС}} \approx (aa\,|\,bb) + [(aa\,|\,aa) - (aa\,|\,bb)]\,S^2/[2(1+S^2)], \tag{37}$$

откуда легко видеть, что для каждого значения R

$$V_{ee,\,\text{ВС}} \approx (aa\,|\,bb) = \gamma_{ab}. \tag{38}$$

Примем допущение [16], согласно которому

$$\Delta\gamma_{ab} = \text{const}\cdot E_{\text{ост}}; \tag{39}$$

это допущение кажется достаточно разумным, если принять во внимание выражения (28) и (30).

Зная $E_{\text{точн}}(H_2)$ и $E_{\text{ВС}}(H_2)$ [14], можно найти $E_{\text{ост}}(1s;\ R)$ [16]. В полуэмпирических вычислениях эта функция в наиболее интересном случае $2p\pi$-орбиталей используется следующим образом.

Допустим, что $E_{\text{ост}}$ при соответствующем выборе масштаба оказывается одной и той же для всех сферических распределений заряда. Если принять, что

$$\rho = \frac{1}{2}(\zeta_\mu + \zeta_\nu) R_{\mu\nu}, \tag{40}$$

то указанное допущение можно представить в виде

$$E_{\text{ост}}(1s;\ \rho_{1s}) = E_{\text{ост}}(ns;\ \lambda\rho_{1s}) = E_{\text{ост}}(ns;\ \rho_{ns}) \tag{41}$$

или в виде

$$E_{\text{ост}}(ns;\ \rho_{ns}) = E_{\text{ост}}(1s;\ \rho_{ns}/\lambda). \tag{42}$$

Здесь

$$\lambda = \frac{\rho_{ns}}{\rho_{1s}} = \frac{\langle \zeta r \rangle_{ns}}{\langle \zeta r \rangle_{1s}}, \tag{43}$$

где r — расстояние электрона от ядра, а среднее значение определяет «протяженность» распределения заряда. Далее, можно показать, что приемлемо допущение, согласно которому

$$\Delta\gamma_{\mu\nu}(\pi;\ \rho) = N\,(S_\pi^2/S_{2s}^2)\,E_{\text{ост}}(2s;\ \rho). \tag{44}$$

Наконец, можно предположить, что значение $\Delta\gamma_{\mu\nu}(\pi;\ \rho)$ одно и то же для всех $2p$-орбиталей; параметр $\gamma_{\mu\nu}$ в случае двухцентровых интегралов является точным аналогом параметра γ из формулы (31). Таким образом,

$$\gamma_{\mu\nu}(\zeta,\ \rho) = \gamma_{\mu\nu,\,t}(\zeta,\ \rho) - \Delta\gamma_{\mu\nu}(\rho). \tag{45}$$

В заключение подчеркнем еще раз, что метод, которым здесь определены полуэмпирические значения параметров γ с помощью выражений (25) или (31) и (45), является достаточно общим, а не специально приспособленным для расчета какого-либо ограниченного класса данных, например возбужденных состояний бензола. В настоящее время уже имеются примеры успешного использования обсуждаемых параметров в расчетах длин связей и спектров некоторых ароматических углеводородов [19]. Эти параметры также использовались в расчетах характеристик основных и возбужденных состояний ряда гетеромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
2. Pople J. A., Trans. Faraday Soc., **49**, 1375 (1953).
3. Parr R. G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, New York, 1963.
4. Condon E. U., Shortley G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1953.
5. Pilcher G., Skinner H. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 937 (1962).
6. Fischer-Hjalmars I., Arkiv Fysik, **21**, 123 (1962).
7. Clementi E., J. Chem. Phys., 38, 2248 (1963).
8. Fröman A., Phys. Rev., **112**, 870 (1958).
9. Parr R. G., J. Chem. Phys., 20, 1499 (1952).
10. Nishimoto K., Mataga N., Z. Phys. Chem., **12**, 335 (1957).
11. Fischer-Hjalmars I., Tetrahedron, **19**, 1805 (1963).
12. Julg A., J. Chem. Phys., 55, 413 (1958).
13. Julg A., J. Chem. Phys., **56**, 235 (1959).
14. Coulson C. A., Trans. Faraday Soc., **33**, 1479 (1937).
15. Sinanoğlu O., Advan. Chem. Phys., **6**, 315 (1964).
16. Fischer-Hjalmars I., in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology», (P.-O. Löwdin and B. Pullmann, Eds.), Academic Press, New York and London, 1964, p. 361.
17. Kolos W., Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 219 (1960).
18. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **46**, 497 (1949).
19. Skancke P. N., Acta Chem. Scand., 18, 1671 (1964); **19**, 401 (1965).

II-6Д. РАСЧЕТ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА С УЧЕТОМ КОНФИГУРАЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Я. Коутецкий

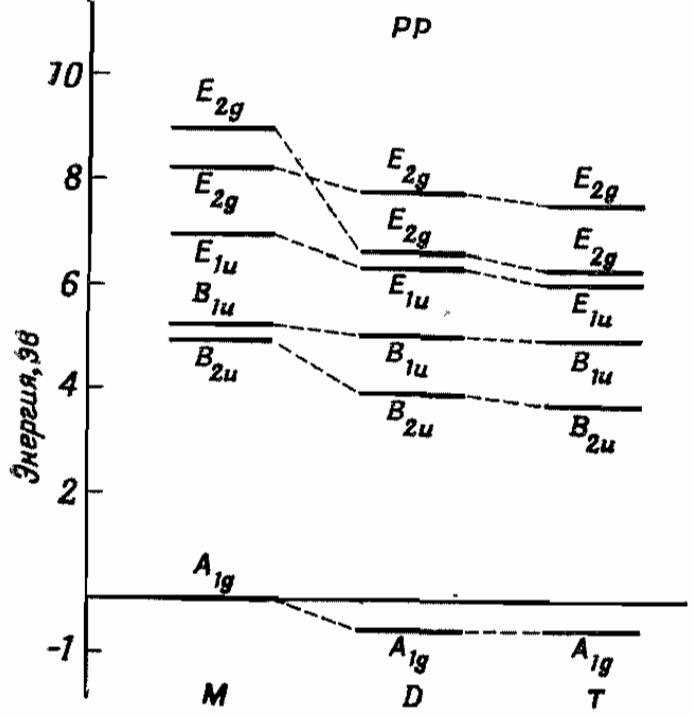
Вычисление молекулярных характеристик больших молекул новыми методами с учетом высших возбужденных конфигураций представляет значительный интерес. В старых полуэмпирических методах, приводящих к хорошим результатам, принимаются в расчет только одновозбужденные конфигурации, и чтобы понять причины успешного применения этих методов, важно знать, как влияет на результаты пренебрежение более высокими возбужденными конфигурациями. С другой стороны, на базе расчетов с учетом высших возбужденных конфигураций можно проверять наши представления о структуре поправок к волновым функциям, получаемым методом ССП. Подобные исследования не ставят своей целью «улучшить» существующие полуэмпирические методы расчета молекулярных характеристик путем расширенного учета конфигурационного взаимодействия; их задача — изучение математической структуры теории. Возражения против высших возбужденных конфигураций на том основании, что они лишены

физического смысла, указывают, по нашему мнению, лишь на непонимание роли понятия конфигурации и на недооценку его истинного значения.

В литературе высказываются различные мнения [1—4] по вопросу о важности учета высших возбужденных конфигураций в конфигурационном взаимодействии. Расширение конфигурационного взаимодействия существенным образом влияет на количественные и качественные результаты, касающиеся энергетического спектра; это было обнаружено для ненасыщенных углеводородов методами, основанными на π-электронном приближении. Полуэмпирические методы дали противоречивые результаты. Например, для молекулы бензола методом Паризера — Парра с учетом лишь одновозбужденных конфигураций последовательность возбужденных уровней энергии (вне зависимости от деталей расчета и используемых при этом параметров) такова: B_{2u}, B_{1u}, E_{1u}, E_{2g} и E_{2g}. К этой же последовательности приводят методы, основанные на теоретических значениях интегралов. Однако если теперь в теоретическом или отдельных полуэмпирических методах учесть дважды возбужденные конфигурации, то получается новая последовательность: B_{2u}, E_{2g}, B_{1u}, E_{1u}. При определенном выборе параметров, тем не менее, может получиться также и первая последовательность, возникающая, если ограничить конфигурационное взаимодействие одновозбужденными конфигурациями.

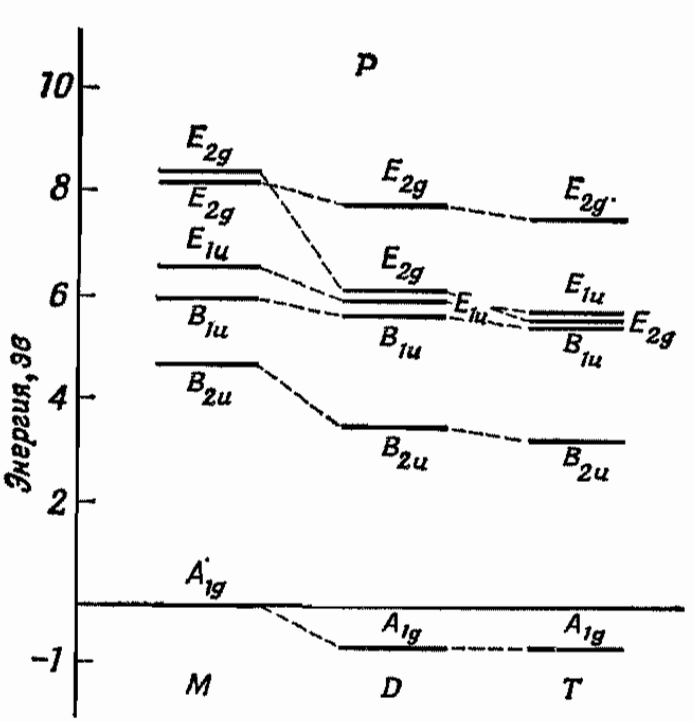
На рис. 28—33 в графической форме приведены результаты расчетов для молекулы бензола с помощью вариантов π-электронного приближения Паризера — Парра [5]. Рассматривались разные наборы конфигураций, учитываемых в конфигурационном взаимодействии, и использовались различные наборы параметров (см. табл. 42). В ходе расчетов были использованы полуэмпирические параметры самых распространенных методов [6—9]. Теоретические значения, вычисленные с помощью ортонормированных орбиталей ОАО, были использованы для нахождения интегралов, причем учитывались все интегралы, имеющие отличную от нуля величину в приближении нулевого дифференциального перекрывания [4, 10, 11]. Символами M, D и T отмечены результаты, полученные с учетом взаимодействия конфигураций соответственно с одним, двумя и тремя возбужденными (по отношению к основному состоянию) электронами.

Ясно, что вычисленная для основного состояния корреляционная энергия существенным образом меняется в зависимости от выбора параметров. При этом трижды возбужденные конфигурации практически не дают вклада в корреляционную энергию [12]. Из соображений симметрии одновозбужденные состояния не могут взаимодействовать с основным состоянием, даже если учиты-

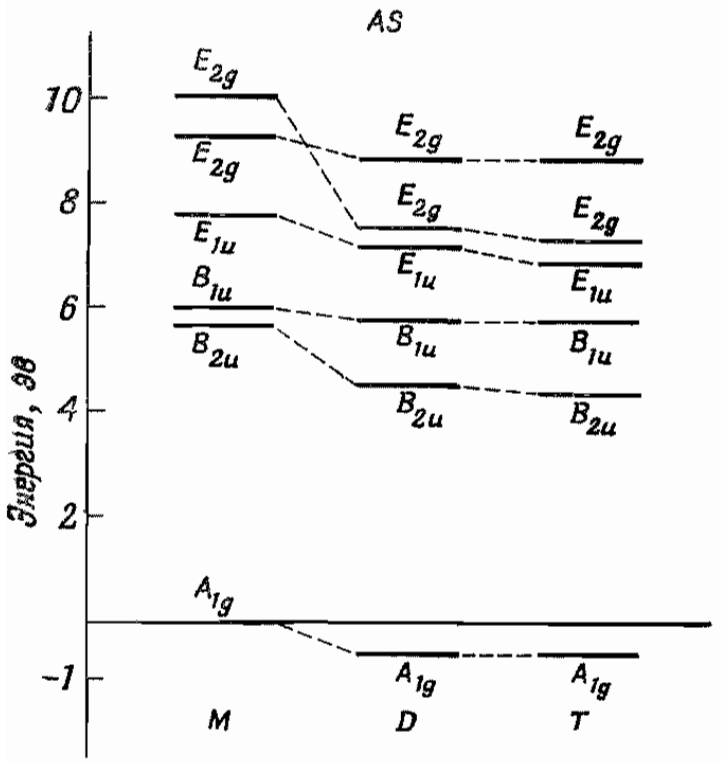


Р и с. 28. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [7].

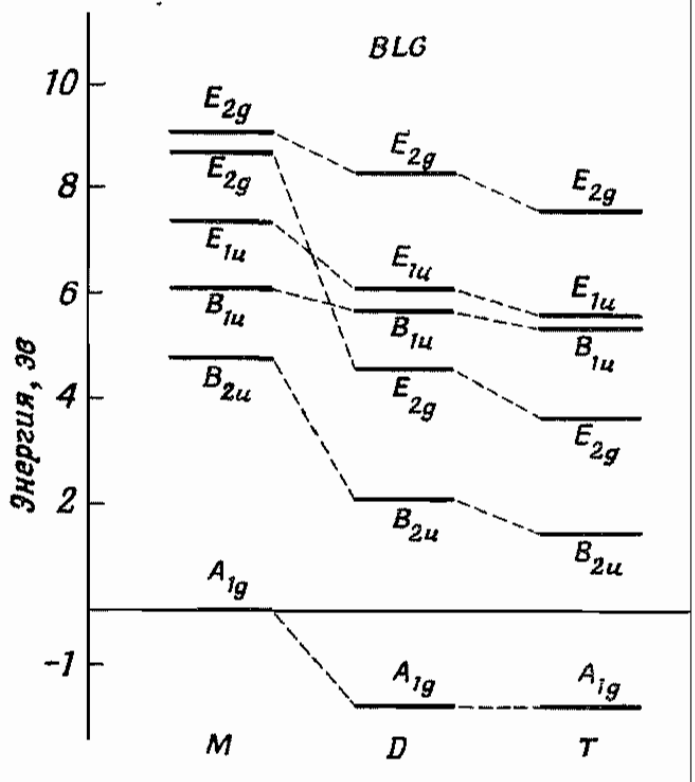
M — учитываются конфигурации только с одним возбужденным электроном; *D* — учитываются конфигурации с одним и двумя возбужденными электронами; *T* — учитываются конфигурации с одним, двумя и тремя возбужденными электронами.



Р и с. 29. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [8].



Р и с. 30. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [1].



Р и с. 31. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [9].

ваются высшие возбужденные состояния. Наиболее существенные изменения положения энергетических уровней возбужденных состояний молекулы обусловлены, таким образом, взаимодействием конфигурации основного состояния с дважды возбужденными конфигурациями, хотя влиянием конфигураций, трижды

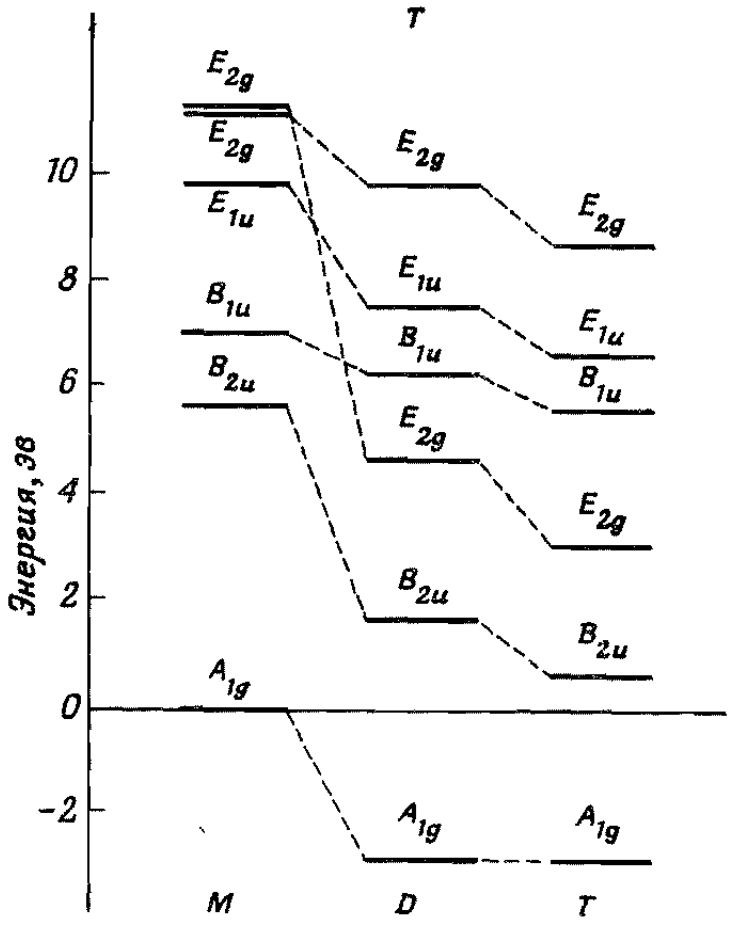


Рис. 32. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [6].

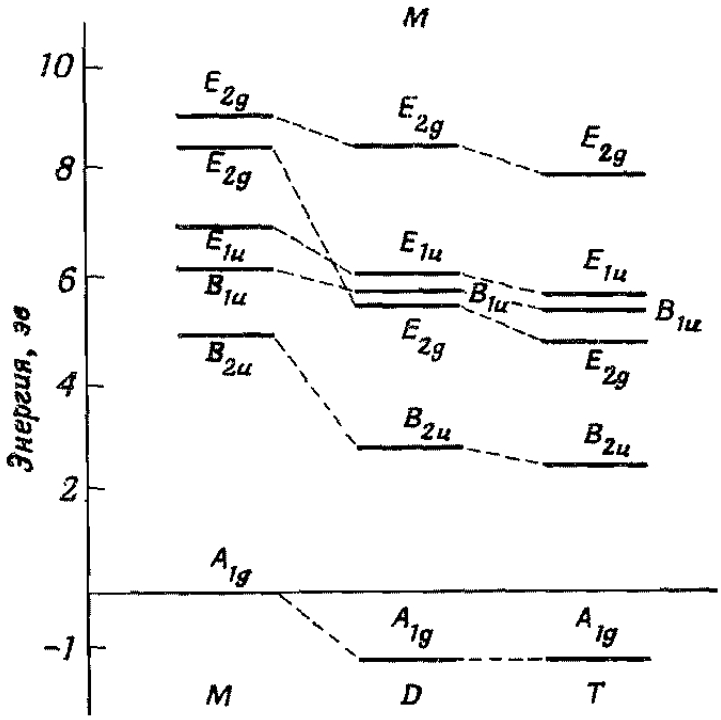


Рис. 33. Влияние увеличения числа учитываемых конфигураций, включаемых в конфигурационное взаимодействие, на уровни энергии. Параметры взяты из работы [4, 10, 11].

возбужденных относительно основного состояния, на уровни энергий возбужденных состояний молекулы пренебрегать нельзя. Для параметров T, M и BLG в табл. 42 самый низкий уровень E_{2g} находится ниже самого низкого уровня B_{1u}. При использовании параметров P наинизшие уровни B_{1u}, E_{2g} и E_{1u} имеют приблизительно одну и ту же энергию. В остальных случаях (PP, AS; см. табл. 42) наинизший уровень B_{1u} находится ниже самого низкого уровня E_{1u}. Анализ структуры получающихся волновых функций дает возможность сформулировать априорный критерий, который позволяет, основываясь на величинах используемых параметров, делать выводы о порядке следования

Таблица 42

Значения интегралов (эв) и связанные с ними величины

	Параметры [а]					
	PP	*P*	*AS*	*BLG*	*M*	*T*
$-\beta$ [б]	2,390	2,370	2,722	2,300	2,388	2,734
γ_{00} [в]	10,530	10,959	—	—	10,840	17,618
γ_{01} [в]	7,300	6,895	—	—	5,298	8,924
γ_{02} [в]	5,460	5,682	—	—	3,855	5,574
γ_{03} [в]	4,900	4,978	—	—	3,505	4,876
K_{01} [г]	1,245	1,199	1,348	1,800	1.463	2,682
K_{02} [г]	0,445	0,560	0,498	1,000	0,865	1,333
K_{03} [г]	0,325	0,592	0,365	0,800	0,741	1.007

[а] Символом *T* [4] обозначены результаты теоретических методов, обозначения остальных параметров даны по первым буквам имени авторов соответствующих работ: *PP* [7], *P* [8], *AS* [1], *BLG* [9], *M* [6]. Указанные параметры выбраны при использовании преобразования интегралов к ортонормированным орбиталям [10, 11] и при пренебрежении другими параметрами.

[б] Резонансный интеграл.

[в] $\gamma_{\mu\nu} = \int\int r_{12}^{-1} [a_\mu(1)]^2 [a_\nu(2)]^2 \, d\tau_1 d\tau_2$, где $a_\mu(1)$ — орбиталь, локализованная на μ-м атоме углерода.

[г] K_{0j} определяются согласно работе [13].

уровней энергетического спектра молекулы бензола, получающихся методом конфигурационного взаимодействия с учетом дважды возбужденных конфигураций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anno T., Sado A., J. Chem. Phys., **39**, 2293 (1963).
2. Donath W. E., J. Chem. Phys., **40**, 77 (1964).
3. Murrell J. N., McEwen K. L., J. Chem. Phys., **25**, 1143 (1956).
4. Parr R. G., Craig D. P., Ross J. G., J. Chem. Phys., 18, 1561 (1950).
5. Koutecký J., Čižek J., Dubský J., Hlavatý K., Theoret. Chim. Acta (Berlin), **2**, 462 (1964).
6. Mataga N., Nishimoto K., Z. Physik. Chem. (Frankfurt), **13**, 140 (1957).
7. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 767 (1953).
8. Pariser R., J. Chem. Phys., **24**, 250 (1956).
9. Bloor J. E., Lee J., Gartside S., Proc. Chem. Soc., 412, (1960).
10. McWeeny R., Proc. Roy. Soc., **A227**, 288 (1955).
11. Löwdin P. O., J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950).
12. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 706 (1962).
13. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466 (1953).

II-6E. π-ЭЛЕКТРОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ И ПАРАМЕТРЫ ДЛЯ ИНТЕГРАЛОВ КУЛОНОВСКОГО ОТТАЛКИВАНИЯ

О. Синаноглу, М. К. Орлов

1. π-Электронное приближение

Одной из важнейших аппроксимаций в π-электронной теории является само π-электронное приближение (см., например, [1]). Для оценки границ применимости этого приближения рассмотрим общий вид энергии сопряженной молекулы.

В случае состояния системы с замкнутыми оболочками, таких, например, как основное состояние этилена или бензола, можно получить совершенно точные общие формулы для точной волновой функции и точной полной энергии E [2]. Формула для волновой функции имеет вид разложения. Первым членом этого разложения является детерминант, составленный из хартри-фоковских молекулярных орбиталей МО-ССП. Следующие члены, содержащие $\hat{f}_i$, описывают одноэлектронные корреляционные эффекты, связанные с каждой отдельной σ- или π-орбиталью. Далее, в разложении имеются члены содержащие групповые корреляционные функции $\hat{U}_{ijk\ldots n}$, которые относятся ко все более возрастающему числу либо только σ-, либо только π-, либо σ- и π-электронов (спин-орбиталей). Кроме того, в разложении имеются также члены, содержащие произведения независимых $\hat{f}$ и $\hat{U}$. Подставляя описанное разложение для точной волновой функции в формулу

$$E = \frac{\langle \psi, H\psi \rangle}{\langle \psi, \psi \rangle},$$

сразу приходим к интересующему нас разложению для энергии системы.

Когда энергия рассматриваемого состояния достаточно отделена от энергии других состояний, главная часть полной энергии может быть представлена в виде [3]

$$E = E_\Sigma + E_\Pi + \varepsilon_{\sigma\pi} + R_{\sigma\pi}, \qquad (1)$$

где E_Σ — энергия σ-электронов, включая их корреляцию; E_Π — энергия π-электронов, включая их корреляцию; $\varepsilon_{\sigma\pi}$ — сумма энергий поляризационных взаимодействий π-электронов с электронами Σ-остова [4]; $R_{\sigma\pi}$ — энергия, связанная с наличием многоэлектронных корреляций между σ- и π-электронами, затрагиваю-

щих более двух электронов и изображаемых связными диаграммами типа треугольника, квадрата и т. д. [5] [1].

Выразим энергию Σ-остова через хартри-фоковские МО, размазанные по всей молекуле,

$$E_\Sigma = \sum_{i=1}^{n_\sigma} I_i + \sum_{i>j\geqslant 1}^{n_\sigma} \bar{J}_{ij} + E_\Sigma^{\text{корр}}, \tag{2}$$

где I_i — диагональный матричный элемент энергии взаимодействия с «голыми» ядрами для σ-спин-орбитали i, т. е. $I_i = \langle i \mid h_i^0 \mid i \rangle$; $\bar{J}_{ij}$ — матричный элемент взаимодействия σ-электронов друг с другом, составленный из обычных кулоновских интегралов J_{ij} и обменных интегралов K_{ij}; $E_\Sigma^{\text{корр}}$ — корреляционная энергия электронов Σ-остова, состоящая в основном из суммы корреляционных энергий, относящихся к каждой σ-связи, и корреляционных энергий, возникающих из-за притяжения отдельных σ-связей друг к другу [2].

Приведем теперь выражение для энергии π-системы в случае электронного состояния молекулы, имеющего только замкнутые оболочки,

$$E_\Pi = \sum_{k>n_\sigma}^{N} \langle k \mid \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \mid k \rangle + \sum_{l>k>n_\sigma}^{N} \bar{J}_{kl} + E_\Pi^{\text{корр}}, \tag{3а}$$

в котором [2]

$$\langle k \mid \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \mid k \rangle = \langle k \mid h_k^0 \mid k \rangle + \sum_{i\geqslant 1}^{n_\sigma} \bar{J}_{ik}, \tag{3б}$$

$$\mathscr{H}_k^{\text{остов}} = h_k^0 + \sum_{i\geqslant 1}^{n_\sigma} \bar{J}_i(\mathbf{x}_k) \equiv h_k^0 + V_k^{\text{остов}}, \tag{4}$$

где $V_k^{\text{остов}}$ — сумма кулоновского и обменного потенциалов, действующих на π-спин-орбиталь k со стороны всех σ-спин-орбиталей.

Отдельные слагаемые полной энергии E_Σ, E_Π и $\varepsilon_{\sigma\pi}$ в выражении (1) могут быть рассчитаны по вариационно-итерационной технике [2]. Выражение для энергии E, получаемое при пренебрежении корреляционной энергией $R_{\sigma\pi}$, когда она мала по сравнению с E_Π, минимизируется с помощью следующей волновой

---

[1] Когда полностью учитываются нормировочные эффекты, выражение в правой части формулы (1) стремится сверху к точному значению E (подробнее см. в работе [5]).

[2] Слагаемые первой суммы (131) из книги [2] должны быть исправлены и читаться как $(k \mid \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \mid k)$; ср. формулы (135) и (136) из книги [2], а также выражение (9b) из работы [3].

функции [3]:

$$\hat{\psi}_{\Pi} = \mathcal{A}_n (\pi_1 \pi_2 \ldots \pi_n) + \hat{U}_{\Pi}, \tag{5}$$

на которую накладываются условия ортогопальности с любой σ- или π-спин-орбиталью ССП-МО

$$\langle \hat{U}_{\Pi} (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_n), m (\mathbf{x}_1) \rangle_{x_1} = 0, \tag{6а}$$

где $m = 1, 2, \ldots, n_\sigma, \pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n$. Условия (6а) позволяют утверждать, что π-электронная энергия определяется именно E_{Π} и не имеет никакого отношения к энергии E_Σ.

Использование π-электронного приближения для расчета основного состояния [1] оправдывается тем, что энергию E_{Π} можно отдельно минимизировать, если $R_{\sigma\pi}$ мало, а как раз и ожидается, что $R_{\sigma\pi}$ мало. В π-электронном приближении предполагается, что энергии E_Σ и $\varepsilon_{\sigma\pi}$ остаются неизменными аддитивными величинами, одинаковыми для всех состояний (или даже, вообще $\varepsilon_{\sigma\pi} \sim 0$) и их вклад незначителен по сравнению с энергией π-уровней. Выяснение законности указанного приближения требует, конечно, использования теории ССП-МО и многоэлектронной теории, развиваемых для случая открытых оболочек. Хотя в настоящее время имеется такого рода многоэлектронная теория для открытых оболочек (см. статью в т. 2, разд. I-7, а также [12]), но она, к сожалению, еще не была по-настоящему приложена к π-электронным молекулам, и поэтому ниже мы постараемся выяснить, что же происходит с энергиями E_Σ и $\varepsilon_{\sigma\pi}$ при переходе от одного электронного состояния к другому. Для этого ниже мы рассмотрим примеры очень простых модельных реакций с участием атомных валентных состояний; однако здесь мы продолжим еще обсуждение проблемы основного состояния.

В слагаемое с корреляционной энергией $E_{\Pi}^{\text{корр}}$ в выражении (3а) включены корреляции с участием различного числа π-электронов. Когда рассматривается состояние с замкнутыми π-оболочками, основными слагаемыми в выражении для точной π-электронной корреляционной функции $\hat{U}_{\Pi}$ являются слагаемые, содержащие только корреляционные функции $\hat{u}_{kl}$, относящиеся к разным парам π-электронов, причем опять имеем

$$\langle \hat{u}_{kl}, m \rangle = 0,$$

где

$$m = 1, 2, \ldots, n_\sigma, \pi_1, \pi_2, \ldots, \pi_n. \tag{6б}$$

Как показал Коутецкий (см. разд. II-6Д), эффект от учета трехэлектронных членов в конфигурационном взаимодействии (трехэлектронные возбужденные конфигурации) для основного состояния бензола мал. Учитывая только слагаемые $\hat{u}_{kl}$ и пренебрегая

членами $\hat{f}_k$, получим

$$E_{\text{П}}^{\text{корр}} \leqslant \sum_{l>k>n_\sigma}^{N} \widetilde{\varepsilon}'_{kl} + \frac{R'_{\text{П}}}{D'_{\text{П}}}, \tag{7}$$

где $\widetilde{\varepsilon}'_{kl}$ — корреляционная энергия для пары π-спин-орбиталей k и l; $R'_{\text{П}}$ — остаток, который содержит несколько множителей $\hat{u}_{kl}$ и поэтому связан с корреляционными эффектами трех и более π-электронов [5]; $D'_{\text{П}}$ — π-электронная часть нормировки. Штрихи означают, что в этих величинах учитываются вклады только от несвязных диаграмм для π-спин-орбиталей. Заметим, что именно таким образом корреляционная энергия $E_{\text{П}}^{\text{корр}}$ была определена в выражении (1); в формуле (1) включены эффекты полной нормировки, а также эффекты несвязных диаграмм, затрагивающие σ- и π-электроны. (Ср. формулу (82) из книги [2], а также работу [3].)

Поправка $\frac{R'_{\text{П}}}{D'_{\text{П}}}$ может быть малой для π-электронных молекул, подобных бензолу, однако ее истинное значение нам неизвестно. Интересно было бы оценить эту поправку, сравнивая, например, с одной стороны, расчеты, проводимые с учетом ограниченного класса взаимодействующих конфигураций, — таких конфигураций, которые приводят только к слагаемому с $\widetilde{\varepsilon}_{kl}$ в выражении (7) и удовлетворяют определенным условиям симметрии, и, с другой стороны, расчеты, проводимые с учетом всех конфигураций, которые учитывают все $\hat{u}_{kl}$ и дают формулу (7).

При условии, что поправка $\frac{R'_{\text{П}}}{D'_{\text{П}}}$ очень мала, можно ограничиться минимизацией отдельных членов $\widetilde{\varepsilon}'_{kl}$ в формуле (7). При этом для каждого $\widetilde{\varepsilon}'_{kl}$ мы получим [2]

$$\varepsilon_{kl} = \langle B(kl) \,|\, g_{kl} \,|\, \hat{u}_{kl} \rangle, \tag{8}$$

где B — антисимметризованная функция двух электронов, $g_{kl} = r_{kl}^{-1}$. Используя выражение (8), получим вместо формулы (3) более простое выражение

$$E \cong \sum_{k>n_\sigma}^{N} (k \,|\, \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \,|\, k) + \sum_{l>k>n_\sigma}^{N} (\overline{J}_{kl} + \varepsilon_{kl}). \tag{9}$$

Рассмотрим теперь конкретный пример основного состояния молекулы этилена. Если a и b — $2p_z$-атомные орбитали (АО или ОАО), локализованные на обоих атомах углерода С в молекуле, то двумя π-орбиталями МО будут $\pi_{\text{I}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a+b)$ и $\pi_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a-b)$.

Как показано в работе [3], для двух π-электронов $k\,(\pi_1\alpha)$ и $l\,(\pi_1\beta)$ в этилене эффективный гамильтониан, возникающий согласно многоэлектронной теории, имеет вид

$$H_{\text{П}} = \mathscr{H}_k^{\text{остов}} + \mathscr{H}_l^{\text{остов}} + \frac{1}{r_{kl}};$$

этот гамильтониан в точности совпадает по виду с известным π-электронным гамильтонианом, который обычно постулируется на основе интуитивных соображений (см., например, [1]).

Согласно формуле (9), π-электронная часть энергии основного состояния этилена равна

$$E_{\text{П}} = \langle k \,|\, \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \,|\, k\rangle + \langle l \,|\, \mathscr{H}_l^{\text{остов}} \,|\, l\rangle + \bar{J}_{kl} + \varepsilon_{kl}, \qquad (10)$$

что при использовании стандартного обозначения $\gamma_{ab} = \left\langle ab \left| \frac{1}{r_{12}} \right| ab \right\rangle$ и приближения нулевого дифференциального перекрывания (НДП) [1] можно записать также в виде

$$E_{\text{П}} = I_k^c + I_l^c + \frac{1}{4}(\gamma_{aa} + \gamma_{bb}) + \frac{1}{2}\gamma_{ab} + \langle B\,(kl) \,|\, g_{kl}\hat{U}_{kl}\rangle, \qquad (11)$$

где, например, $I_k^c = \langle k \mid \mathscr{H}_k^{\text{остов}} \mid k\rangle$. В отношении ε_{kl} можно использовать приближение, сходное с приближением НДП, если $B\,(kl)$ выразить через атомные орбитали a и b. Тогда формулу (11) можно представить еще в одном виде

$$E_{\text{П}} = I_k^c + I_l^c + \frac{1}{2}\gamma'_{aa} + \frac{1}{2}\gamma'_{ab}, \qquad (12)$$

где

$$\gamma'_{aa} = \gamma_{aa} + \varepsilon_{aa}, \qquad (13а)$$

$$\gamma'_{ab} = \gamma_{ab} + \varepsilon_{ab}, \qquad (13б)$$

и, следовательно, параметры интегралов кулоновского отталкивания в полуэмпирической π-электронной теории включают в себя вклады соответствующих корреляционных энергий. Кроме того, полуэмпирические значения параметров γ могут учитывать также и другие эффекты, связанные с изменениями σ-орбиталей [6] или связанные с учетом энергии $\varepsilon_{\sigma\pi}$, которые явным образом не включены в теорию.

При сравнении полуэмпирических и теоретических значений параметров γ теперь возникает вопрос, какие именно $2p_z$-атомные орбитали нужно использовать при рассмотрении π-электронной молекулы. В полуэмпирической π-электронной теории такого вопроса, конечно, нет в силу самого характера процедуры параметризации. В полуэмпирической теории интегралы, содержащие АО, не рассчитываются для тех или иных атомных орбиталей, а просто им приписываются определенные значения на основе определенных эмпирических данных.

В оставшейся части этого раздела мы довольно подробно остановимся на этом вопросе о параметрах с той целью, чтобы: а) посмотреть, какие же именно $2p_z$-атомные орбитали нужно взять, чтобы получить эмпирические значения γ в π-электронной теории; б) попытаться теоретически разрешить вопрос о известном имеющемся расхождении между теоретическими (полученными с использованием слэтеровских атомных орбиталей) и эмпирическими значениями параметров γ [1, 6]; в) указать метод, с помощью которого можно было бы определять эмпирические значения γ_{aa} для гетероатомов; г) добиться ясности в вопросе об изменении σ- и π-орбиталей, а также об изменении корреляционной энергии при изменении числа π-электронов и при переходе от одного состояния молекулы к другому (для этого рассмотрим энергетические эффекты в модельных реакциях с участием атомов в валентных состояниях для π-электронных систем).

2. Параметры, связанные с интегралами кулоновского отталкивания

В полуэмпирической π-электронной теории считается, что выбранные МО не зависят от электронного состояния молекулы [7]. Например, в этилене молекулярная орбиталь π_I предполагается одинаковой для всех состояний молекулы этилена N, V, T и Z [1]. Кроме того, в полуэмпирической теории допускается, что атомная орбиталь a, например, в молекулярных орбиталях $\pi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b)$ и $\pi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - b)$, является одной и той же $2p_z$-атомной орбиталью (ОАО). Эти допущения, вместе с теми, о которых говорилось выше, как оказывается, очень хороши, хотя следует сказать, что имеются определенные попытки как-то ослабить их путем использования теории ССП-МО для состояний с открытыми оболочками, в которых допускаются изменения отдельных МО [8].

Полуэмпирическая теория оказалась пригодной для описания возбужденных состояний бензола $^1E_{1u}$, $^1B_{1u}$, $^1B_{2u}$ и $^3B_{1u}$ с соответствующими энергиями 6,76; 5,96; 4,71 и 3,59 *эв* [1]; здесь ее успех, по-видимому, не вызывает никаких сомнений. Для двух основных кулоновских параметров γ_{pp} и γ_{pq} при p, q, являющихся ближайшими соседями (т. е. для γ_{01}), полуэмпирическая теория дает значения

$$\gamma_{pp}\,(\text{спектр.}) = 11{,}35\ эв,$$
$$\gamma_{pq}\,(\text{спектр.}) = 7{,}19\ эв. \qquad (14)$$

Соответствующие теоретические значения этих интегралов, полученные с использованием $2p_z$-атомных слэтеровских орбиталей

(САО) при значении $Z^* = 3{,}18$, равны [1]

$$\gamma_{pp}\,(\text{САО}) = 16{,}93\ эв,$$
$$\gamma_{pq}\,(\text{САО}) = 9{,}03\ эв. \qquad (15)$$

Причины расхождения между приведенными эмпирическими и теоретическими значениями (14) и (15) обычно приписывают следующим обстоятельствам: а) в теоретических расчетах с использованием слэтеровских атомных орбиталей не учитываются эффекты изменения σ- и π-орбиталей ([6, 9], см. также разд. II-6Г); б) в теоретических расчетах полностью пренебрегают корреляционными эффектами ([10а—д, 11а, б]; см. также разд. II-6Г).

Как отметил Паризер [6], волновая функция, составленная по методу МО, включает в себя, на языке метода валентных связей ВС, ионные структуры; в этих структурах σ-орбитали могут сильно отличаться от σ-орбиталей для валентного состояния нейтрального атома углерода. Паризер предложил далее рассмотреть реакцию переноса заряда

$$\dot{\text{C}} + \dot{\text{C}} \longrightarrow \ddot{\text{C}}^- + \text{C}^+ \qquad (16)$$

для моделирования эффектов изменения σ-орбиталей. Углерод в этой реакции находится в следующих валентных состояниях: C $(1s^2\eta^3 2p_z)$, C^- $(1s^2\eta^3 2p_z^2)$ и C^+ $(1s^2\eta^3)$, где η^3 символизирует три электрона с произвольными спинами, которые заполняют три sp^2-гибридные орбитали и образуют σ-остов. Паризер показал далее, что в π-электронном приближении, т. е. в пренебрежении зависимостью σ- и π-орбиталей от электронного состояния атома (от его ионизации) и в пренебрежении корреляционными эффектами, энергетический эффект ΔE реакции (16) просто равняется γ_{aa}. Если принять, что

$$''\gamma''_{aa}\,(\text{эксп.}) = \Delta E, \qquad (17)$$

и использовать именно это значение $''\gamma''_{aa}$ при расчете электронной структуры молекулы, то тем самым мы автоматически учтем эффект изменения σ-орбиталей в МО-волновой функции при переходе от ковалентной к ионной структуре электронного состояния молекулы. То же относится к реакции (16) [6].

Для энергетического эффекта реакции ΔE имеем формулу

$$\Delta E = I_c - A_c, \qquad (18)$$

где I_c — потенциал ионизации валентного состояния атома углерода, A_c — электронное сродство этого валентного состояния. Хотя полученное по формуле (18) значение ΔE и является «экспериментальным», выбор определенных значений I и A, относящихся к валентному состоянию, требует особой методики, специальных экспериментальных данных.

Валентные состояния, подобные тем, которые участвуют в реакции (16) — это комбинации определенных спектроскопических состояний, и, если энергии этих состояний экспериментально определены, из них легко получить экспериментальное значение энергии рассматриваемого валентного состояния. Обычно, однако, не все нужные состояния можно определить спектроскопически, так что приходится прибегать к теоретическим оценкам. Мы не будем здесь останавливаться на этих оценках. Заметим только, что существует теория валентных состояний с учетом как хартри-фоковской энергии, так и корреляционной энергии [12] (см. также т. 2, разд. I-7, посвященный атомным состояниям с открытыми оболочками). Приводимые в литературе значения энергий валентных состояний обычно получают из полуэмпирических значений параметров I, F и G (см., например, [13]). Для реакции (16) различные способы оценки приводят к близким между собой значениям ΔE от 10,53 *эв* [6] до 10,69 *эв* [12].

Следует особо подчеркнуть то обстоятельство, что значение ΔE, полученное по формуле (18), очень хорошо согласуется со спектроскопическим полуэмпирическим значением параметра $\gamma_{pp} = 11{,}35$ *эв* для бензола (хотя может случиться, что это совпадение случайно). Конечно, трудно точно рассчитать электронные состояния бензола и выяснить, почему при расчете энергий возбужденных состояний необходимо взять именно это значение γ_{pp}. Однако можно поступить иначе: точно рассчитать энергетический эффект ΔE реакции (16) и установить, почему получается значение 10,7 *эв*.

Совершенно точно для энергетического эффекта реакции (16) с участием атомов углерода в валентных состояниях имеем

$$\Delta E = \Delta E_{\text{ХФ}} + \Delta E_{\text{корр}}. \tag{19}$$

Из только что упоминавшейся теории валентных состояний [12] непосредственно следует, какие именно эффекты нужно учитывать при расчете энергии атомного валентного состояния. Согласно этой теории имеем для хартри-фоковской части энергии

$$\Delta E_{\text{ХФ}} = \gamma_{aa}^{\text{ХФ}} + \Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}}, \tag{20}$$

$$\Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}} = \Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\text{-}\pi} + \Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma} \tag{21}$$

и для корреляционной части энергии

$$\Delta E_{\text{корр}} = \Delta\varepsilon_{\sigma} + \Delta\varepsilon_{\sigma\text{-}\pi} + \Delta\varepsilon_{\pi}. \tag{22}$$

При рассмотрении валентных состояний атома углерода σ означает орбитали $1s^2\eta^3$, а π — орбиталь $2p_z$. Значение $\gamma_{aa}^{\text{ХФ}}$, т. е. значение кулоновского интеграла $\langle 2p_z 2p_z \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 2p_z 2p_z \rangle$, рас-

считывается теоретически с использованием хартри-фоковских орбиталей, соответствующих валентному состоянию $1s^2\eta^3 2p_z^2$ отрицательного иона атома C. Величина $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}}$ является той частью хартри-фоковского энергетического эффекта реакции, которая как раз обусловлена изменениями σ- и π-орбиталей

$$\Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}} = \Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\text{-}\pi} + \Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma}, \tag{23}$$

где величина $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma}$ включает в себя члены с интегралами I_σ, $J_{\sigma\sigma'}$ и $K_{\sigma\sigma'}$, относящимися только к σ-электронам; величина $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\pi}$ включает энергию каждого из π-электронов в поле, создаваемом σ-остовом [этот член в $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\pi}$ равен $\langle 2p_z | \mathscr{H}_k^{\text{остов}} | 2p_z \rangle = I(2p_z)$], и энергию σ — π-взаимодействий, связанной с интегралами $J(2p_z, \sigma)$ и $K(2p_z, \sigma)$; см. формулы (1)—(4).

Результаты проведенных хартри-фоковских расчетов [12] энергий разных валентных состояний атомов углерода, участвующих в реакции (16), приведены в табл. 43. Согласно этим данным, для случая (16), (20) и (21) имеем

$$\gamma_{aa}^{\text{ХФ}} = 12{,}72 \text{ эв}, \quad \Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\text{-}\pi} = -4{,}19 \text{ эв},$$
$$\Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma} = +3{,}16 \text{ эв}, \quad \Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}} = -1{,}03 \text{ эв}. \tag{24}$$

Изменение корреляционной энергии (22) может быть оценено на основе имеющейся многоэлектронной теории для открытых оболочек (т. 2, разд. I-7) в применении к валентным состояниям [12]. Для атомов известно, что корреляционная энергия

Таблица 43

Результаты расчетов валентных состояний углерода в реакции (16) по методу Хартри-Фока

	Валентные состояния		
	C $(1s^2\eta^3 2p_z)$	C⁻ $(1s^2\eta^3 2p_z^2)$	C⁺ $(1s^2\eta^3)$
$E_{\text{ХФ}}$, эв	—1019,047	—1017,110	—1009,291
$E_{\text{ХФ}}^{\sigma}$, эв	—1007,900	—1003,349	—1009,291
$E_{\text{ХФ}}^{\sigma\text{-}\pi}$, эв	—11,147	—13,241×2	0
$\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$, эв	—	12,721	—

остова $1s^22s^2$ может меняться на несколько электрон-вольт при разных способах заполнения $2p$-состояний ([2, 14]; см. также т. 2, разд. I). Такого рода изменения в энергиях остова, хотя и могут быть велики, тем не менее не входят в энергетический

эффект реакции (16). Расчеты [12] приводят к значению

$$\Delta\varepsilon_\sigma = -0{,}04 \text{ эв}. \tag{25}$$

В отношении остальных членов в (22) можно сказать следующее. Изменение корреляционной энергии $\Delta\varepsilon_{\sigma\text{-}\pi}$, называемой «остовно-поляризационной», связано с взаимодействием $2p_z$-электронов с σ-остовом. Для самого атома это взаимодействие может быть большим: так, энергия взаимодействия $\varepsilon\,(1s^2 2s^2 \rightarrow 2p)$, обусловленная корреляцией $2p$-электрона с остовом $1s^2 2s^2$, имеет величину порядка —1 *эв* ([14; см. т. 2, разд. I). Однако опять в энергетическом эффекте реакции (16) указанные энергии стремятся компенсировать друг друга, поскольку число $2p_z$-электронов в правой и левой части уравнения (16) одинаково. Изменение корреляционной энергии $\Delta\varepsilon_\pi$ связано с изменением корреляционной энергии самих $2p_z$-электронов. Эта последняя корреляционная энергия может быть просто оценена путем рассмотрения ее для иона C^-; она равна $\varepsilon\,(2p_z^2)$, т. е. парной корреляционной энергии «динамического» типа, имеющей значение —1,0 *эв* ([14]; см. также [12] и т. 2, разд. I). Следовательно,

$$\Delta E_{\text{корр}} = \Delta\varepsilon_\pi = \varepsilon\,(2p_z^2) = -1{,}0 \text{ эв}. \tag{26}$$

Прежде чем переходить к обсуждению приведенных результатов, отметим, что аналогичные соотношения позволяют точно рассчитать также значения ΔE для гетероатомов, а если в случае гетероатомов имеется соответствие между значениями ΔE и значениями «γ_{pp}», получаемыми из π-спектров, то указанные значения ΔE можно использовать в полуэмпирических расчетах гетеромолекул. Окончательная формула имеет вид

$$\text{"}\gamma_{pp}\text{"} \leftarrow \Delta E = \Delta E_{\text{ХФ}} + \varepsilon\,(2p_z^2) \cong \Delta E_{\text{ХФ}} - 1{,}0 \text{ эв}. \tag{27}$$

Величина ΔE, рассчитанная [12] по формуле (27), для некоторых гетероатомов приведена в табл. 44. Соответствующие реакции с участием валентных состояний гетероатомов аналогичны реакции (16); это реакции диспропорционирования валентных состояний. Так, например, для азота пиррольного типа энергетический эффект ΔE находили для реакции

$$\dot{\mathrm{N}}^+ + \dot{\mathrm{N}}^+ \longrightarrow \ddot{\mathrm{N}} + \mathrm{N}^{2+}.$$

Значения ΔE получаются очень точными, однако все же неясно, насколько они соответствуют значениям «γ_{pp}» гетеромолекул. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Теперь вернемся к обсуждению результатов для углерода. Причины расхождения значений γ_{pp}, полученных с использованием слэтеровских атомных орбиталей (15) и «экспериментальных» значений (18), становятся очевидными при рассмотрении формул

Таблица 44

Значения энергетического эффекта ΔE для реакций диспропорционирования с участием валентных состояний углерода, азота и кислорода

Атом	Число электронов, входящих в π-оболочку	$\Delta E(\rightarrow \text{«}\gamma\text{»}_{pp})$, *эв* [a]
C $(1s^2\eta^3 2p_z)$	1 (например, в молекуле бензола)	10,69
N $(1s^2\eta^4 2p_z)$	1 (например, в молекуле пиридина)	12,91
N^+ $(1s^2\eta^3 2p_z)$	2 (например, в молекуле пиррола)	16,47
O $(1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y 2p_z)$	1 (например, в молекуле формальдегида)	15,38
O^+ $(1s^2\eta^4 2p_z)$	2 (например, в молекуле фурана)	18,85

[a] Вычислено с помощью равенства (27).

(19)—(26). Учет корреляционной энергии ведет только к вкладу —1 *эв*, а учет энергии $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\text{орбит}}$ — к вкладу —1,03 *эв*. Изменения σ-орбиталей [6,7], также хотя и велики [+3,2 *эв* согласно (24)], в основном компенсируются также большими изменениями $\Delta E_{\text{ХФ}}^{\sigma\text{-}\pi}$ π-орбиталей. Следовательно, упомянутые расхождения связаны с самими величинами $\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$. В литературе интеграл γ_{pp} обычно рассматривался либо с использованием атомных слэтеровских орбиталей, либо с использованием хартри-фоковских орбиталей для нейтрального атома C [11a]. Однако в реакции (16) величина $\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$ должна рассчитываться по хартри-фоковским орбиталям валентного состояния иона C^-. Значение $\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$, которое получается с использованием этих орбиталей, очень близко к величине ΔE и величине γ_{pp} (спектр.) для бензола в выражении (14). Формула

$$\gamma'_{pp} = \gamma_{pp}^{\text{ХФ}} + \varepsilon_{pp} = \gamma_{pp}^{\text{ХФ}} + \varepsilon(2p_z^2), \qquad (28)$$

полученная из равенства (13а), дает еще более близкое значение для бензола. С использованием значений (24) и (26) для валентного состояния иона C^- имеем

$$\gamma'_{pp} = 11{,}7 \text{ эв}, \qquad (29)$$

что следует сравнивать с значением γ_{pp}(спектр.) = 11,4 *эв*. Интеграл $\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$ очень чувствителен к изменениям заряда на углеродном атоме, хотя в меньшей степени, чем к состояниям данного иона. Значения для нейтрального атома углерода C составляют примерно около 15,5 ± 0,5 *эв* (15,7 *эв* для $1s^2 2s^2 2p^2\ ^3P$; 16,1 *эв* для $1s^2 2s 2p^3\ ^5S$; 15,3 *эв* для $1s^2 2p^4\ ^1D$). Эти значения для различных состояний иона C^- имеют значения 12,2 ± 0,5 *эв* и для иона C^+ — значения 18 ± 0,5 *эв*. Очевидно, что решающим значением для представленных здесь результатов является наличие отрицательного заряда на атоме C, хотя и не понятно, почему именно это значение γ_{pp} согласуется с значением «γ_{pp}» для бензола. Как отмечал Паризер [6], волновая функция бензола даже для основного состояния, составленная по методу МО, содержит ионные валентные структуры типа C^-C^+, хотя числа заполнения $2p\pi$-орбиталей далеки от 2. Вместе с тем спектроскопические значения γ определяются несколькими возбужденными состояниями, точнее разностями между энергиями этих состояний и энергией основного состояния, и, следовательно, они являются некоторыми усредненными γ по имеющимся типам углеродных атомов, проявляющихся в этих состояниях. Роль ионных структур в возбужденных состояниях сильно повышается. Таким образом, в эффективную $2p\pi$-атомную орбиталь, усредненную для различных состояний бензола, с наибольшим весом входит $2p\pi$-орбиталь иона C^-. Возможно, поэтому для бензола значение γ'_{pp} близко к значению для иона C^- (если, конечно, здесь нет случайного совпадения).

Приведем теперь расчеты двухцентрового интеграла $\gamma_{pq}^{\text{ХФ}} = \langle 2p_z^a 2p_z^b \mid g_{12} \mid 2p_z^a 2p_z^b \rangle$ для бензола с использованием хартри-фоковских атомных орбиталей иона C^- при R = 1,39 Å [1].

$$\gamma_{pq}^{\text{ХФ}} = 8{,}02\ эв. \tag{30}$$

В то же время хартри-фоковские атомные орбитали для ^3P-состояния $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ нейтрального атома C приводят к значению 8,75 *эв*, которое очень близко к соответствующему значению для слэтеровских атомных орбиталей [9,03 *эв* из выражения (15)].

Согласно равенству (13б), имеем

$$\gamma'_{pq} = \gamma_{pq}^{\text{ХФ}} + \varepsilon_{pq}, \tag{31}$$

---

[1] Имеется в виду рутановская хартри-фоковская атомная орбиталь в случае открытых оболочек, которая содержит шесть членов, для состояния $1s^2 2s 2p^4\ ^4P$ иона C^-. Указанная орбиталь очень близка к усредненной, проявляющейся в валентном состоянии иона C^-. Для этой орбитали $\gamma_{pp}^{\text{ХФ}}$ = = 12, 9 *эв* по сравнению с величиной 12,7 *эв*, соответствующей валентному состоянию. При расчетах использовалась программа Ф. Дж. Корбато и А. С. Свитендика для расчета интегралов двухатомных молекул.

и для различных диффузных и вытянутых $2p\pi$-орбиталей иона C^- двухцентровая корреляционная энергия ε_{pq}, вероятно, близка к —1 *эв*, и во всяком случае не меньше чем 0,5 *эв* по абсолютной величине. (Величина $|\varepsilon_{pq}|$ в зависимости от R для молекулы H_2, например, имеет плато, простирающееся примерно до $R \cong 2R_e$, прежде чем начинается спад, как это показала Фишер-Яльмарс; см. разд. II-6Г.) В силу сказанного интеграл γ'_{pq}, согласно выражениям (30) и (31), равен примерно 7,0 *эв* и, вероятнее всего, не превосходит 7,5 *эв*. Получающееся таким образом значение опять прекрасно согласуется со значением для бензола γ_{pq} (спектр.) = = 7,19 *эв* в формуле (14).

Проведенные расчеты γ_{pp} и γ_{pq} показывают, что усредненная, эффективная атомная орбиталь, участвующая в образовании МО. соответствующей ряду электронных состояний бензола, близка по распределению заряда к орбитали для валентного состояния C^-.

Несмотря на приведенные выше рассуждения об ионных состояниях, все же остается неясным, почему эффективная атомная орбиталь имеет такую структуру. Конечно, может случиться, что примерное равенство значения энергетического эффекта ΔE реакции диспропорционирования и значения подгоночного параметра «γ_{pp}» для бензола является случайным. Изучение атомных заселенностей и усреднения по атомным состояниям, от которых зависят величины γ_{pp} и γ_{pq}, возможно, позволит найти правильный ответ на поставленный вопрос. Энергетические эффекты ΔE для соответствующих реакций с участием гетероатомов можно точно вычислить [см. равенство (27)], но опять возникает вопрос: какова связь между этими ΔE и значениями параметров «γ_{pp}» для гетеромолекул?

В случае углерода [реакция (16)] мы показали, что изменения как в σ-, так и в π-хартри-фоковских орбиталях очень велики [12, 15], но они почти полностью компенсируют друг друга при составлении ΔE. Корреляционные энергии σ — σ и σ — π и связанные с ними эффекты также обычно велики, но опять они стремятся в случае реакции с углеродом скомпенсировать друг друга. Возникает законный вопрос, всегда ли будут эти большие эффекты компенсироваться при расчетах молекул. Если мы сможем показать, что такого рода компенсации имеют место в общем случае, а не только для углеродной реакции, то соотношения (9), (13а) и (13б) можно использовать для определения параметров γ'_{pp} и γ'_{pq}, входящих в π-электронную теорию (основанную на усредненных МО), а следовательно, эти параметры можно рассчитывать теоретическим путем с помощью формул (28), (31).

Таким образом, хотя определенные аспекты π-электронной теории оказывается возможным обосновать теоретически и чис-

ленно, остаются нерешенные проблемы, и поэтому необходимы более глубокие исследования с привлечением теории, учитывающей наличие открытых оболочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parr R. G., Quantum Theory of Molecular Electronic Structure, Benjamin, N.Y., 1963.
2. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», 1966.
3. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 3198 (1962).
4. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).
5. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 706 (1962).
6. Pariser R., J. Chem. Phys., **21**, 568 (1953).
7. Pariser R., Parr R. G., J. Chem. Phys., **21**, 466, 767 (1953).
8. Goodman L., Hoyland J. R., J. Chem. Phys., **39**, 1068 (1963).
9. Ohno K., Theoretica Chimica Acta, **2**, 219 (1964).

10а. Kolos W., Acta Phys. Polon., **16**, 257, 299 (1957).
10б. Dewar M. J. S., Hojvat N. L., J. Chem. Phys., **34**, 1232 (1961).
10в. Dewar M. J. S., Hojvat N. L., Proc. Roy. Soc., **A264**, 431 (1961).
10г. Dewar M. J. S., Sabelli N. L., J. Phys. Chem., **66**, 2310 (1962).
10д. Julg A., J. Chim. Phys., **57**, 19 (1960).
11а. Arai T., Lykos P. G., J. Chem. Phys., **38**, 1447 (1963).
11б. Ellison F. O., Huff N. T., J. Chem. Phys., **38**, 2444 (1963).

12. Orloff M. K., Sinanoğlu O., Sigma and Pi Changes in Valence States of Pi-electron Theory and One-center Coulomb Repulsion Parameters, J. Chem. Phys., **43**, 49 (1965).
13. Pilcher G., Skinner H. A., J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 937 (1962).
14. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2689 (1964).
15. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., **15**, 251 (1964).

Часть III

Молекулы и излучение

III-1. Взаимодействие света с веществом и теория оптической вращающей способности[1]

Л. Дж. Остерхоф

1. Введение

Пучок света распространяется в веществе с некоторой скоростью v, меньшей скорости c света в вакууме. Отношение двух скоростей $n = \frac{c}{v}$ называется показателем преломления ($n > 1$); последний зависит от свойств среды, в которой распространяется свет, и от частоты света. В изотропных средах показатель преломления обычно не зависит от состояния поляризации света. Имеются, однако, случаи, когда показатели преломления для света с правой и левой круговой поляризациями различны. В этих случаях наблюдается явление оптического вращения плоскости поляризации. Для его наблюдения используется пучок плоскополяризованного света. Удобно рассматривать этот пучок, или луч, как бы составленным из двух лучей с противоположной круговой поляризацией. Пусть, например, луч с левой круговой поляризацией распространяется с меньшей скоростью, чем луч с правой поляризацией (меньшая скорость распространения отвечает большему показателю преломления: $n_l > n_d$). Тогда чтобы пройти через какой-то слой вещества, лучу с левой круговой поляризацией требуется большее время, чем лучу с правой круговой поляризацией, и, следовательно, поворот вектора поляризации первого луча будет больше, чем поворот вектора поляризации второго луча. В результате сложения двух указанных лучей по выходе из оптически активного слоя вещества опять возникает плоскополяризованный луч (если только отсутствует поглощение); однако плоскость поляризации этого нового луча будет теперь повернута вправо, если смотреть со стороны наблюдателя, на которого падает свет. Угол вращения плоскости поляризации

[1] Изложение в этой части книги основано на материалах работ Госсенса [5], Дина [3] и Масканта [12]; к работе Масканта тесно примыкает работа Тервиля [17].

(в радианах на единицу длины) рассчитывается по формуле

$$\varphi = \frac{\pi\nu}{c}(n_l - n_d), \tag{1}$$

где ν — частота падающего света.

С описанным явлением вращения плоскости поляризации света тесно связано другое явление — явление кругового дихроизма, возникающее при наличии разницы в поглощении света левой и правой круговой поляризации.

В области спектра, в которой наблюдаются сразу оба указанных явления, при прохождении света через слой вещества будет происходить не только изменение фаз, но также и изменение амплитуд для двух лучей с разной круговой поляризацией; поэтому в результате получится не плоскополяризованный свет, а, вообще говоря, свет с эллиптической поляризацией. Приращение эллиптичности, отнесенное к единице длины (в радианах на единицу длины), дается формулой

$$\theta = \frac{1}{4}(k_l - k_d), \tag{2}$$

где k_l, k_d — отнесенные к единице длины коэффициенты поглощения света с левой и правой круговой поляризацией соответственно.

Величины φ и θ связаны дисперсионными соотношениями Кронига — Крамерса, эти соотношения основаны только на принципе причинности и на том обстоятельстве, что связь между возмущением и ответной реакцией системы линейная.

Запишем электромагнитную волну, распространяющуюся в x-направлении, в виде

$$\mathbf{A}\exp\left(-\frac{1}{2}kx\right)\exp\{2\pi i\nu[t-(n/c)x]\}, \tag{3}$$

где $\mathbf{A}$ — векторная амплитуда, k — коэффициент поглощения, ν — частота света, $\frac{c}{n}$ — скорость распространения света. Соотношения Крамерса — Кронига можно представить в виде

$$n(\nu) - 1 = \frac{c}{2\pi^2}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{k(\tau)}{\tau^2 - \nu^2}\,d\tau, \tag{4}$$

$$k(\nu) = -\frac{8\nu^2}{c}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{n(\tau)-1}{\tau^2 - \nu^2}\,d\tau, \tag{5}$$

где интегралы понимаются в смысле главного значения. Комбинируя выражения (4) и (5) с выражениями (1) и (2), для электромагнитной волны с левой или правой круговой поляризацией,

получим

$$\varphi(\nu) = \frac{2\pi}{\nu}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\theta(\tau)}{\tau^2-\nu^2}\,d\tau, \tag{6}$$

$$\theta(\nu) = -\frac{2\pi}{\nu}\,\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\varphi(\tau)}{\tau^2-\nu^2}\,d\tau, \tag{7}$$

где интегралы опять берутся в смысле главного значения.

На первый взгляд может показаться, что измерения φ и θ дают одинаковую информацию. Сделанное утверждение было бы справедливым, только если бы измерения величин φ и θ можно было провести при всех частотах. Однако в эксперименте этого никогда не удается сделать, так как фактически нам доступна только небольшая часть спектра, скажем, от 200 до 1000 *ммк*. Таким образом, необходимо проводить измерения обеих величин φ и θ.

Для построения теории, устанавливающей корреляцию феноменологических величин φ и θ с молекулярной структурой вещества и межмолекулярными взаимодействиями, совершенно несущественно, какая именно величина (φ или θ) выбрана в качестве объекта исследования. На практике, однако, и здесь возникают важные различия.

В настоящем разделе мы рассмотрим оптическую вращающую способность прозрачных сред только в видимой или ближней ультрафиолетовой областях спектра и тем самым избежим трудностей, обычно встречающихся при попытках построения полной дисперсионной теории поглощающих сред.

2. Распространение света в прозрачных средах

Распространение электромагнитной волны в прозрачном веществе описывается максвелловскими уравнениями. В отсутствие реальных зарядов и токов эти уравнения имеют вид

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}} = 0, \tag{8}$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0, \tag{9}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = 0, \tag{10}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \tag{11}$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P} - \operatorname{div}\mathbf{Q}, \tag{12}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{M}, \tag{13}$$

где $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, $\mathbf{D}$ — электрическая индукция, $\mathbf{H}$ — напряженность магнитного поля, $\mathbf{B}$ — магнитная индукция, $\mathbf{P}$ — поляризация среды, $\mathbf{Q}$ — плотность квадрупольного момента среды, $\mathbf{M}$ — намагничение среды. (Здесь используется гауссова система единиц.) В формулу (12) входит член с плотностью квадрупольного момента среды [15], поскольку он имеет такой же порядок величины, что и намагничение.

Для однородных и изотропных сред часто с достаточной точностью можно считать, что

$$\mathbf{P} - \operatorname{div} \mathbf{Q} = (\varepsilon - 1)\,\mathbf{E}, \tag{14}$$

$$\mathbf{M} = (\mu - 1)\,\mathbf{H}; \tag{15}$$

тогда с использованием формул (14), (15) решение системы уравнений Максвелла сводится к решению волнового уравнения

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\,\mathbf{E} = 0, \tag{16}$$

решения которого описывают электромагнитные волны, распространяющиеся со скоростью $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$; следовательно, показатель преломления среды равен

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{17}$$

Для последующих рассуждений удобно представить систему уравнений Максвелла (8—13) в виде

$$\operatorname{rot} \mathbf{B} - \frac{1}{c}\,\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{c}\,(\dot{\mathbf{P}} - \operatorname{div} \dot{\mathbf{Q}}) + \operatorname{rot} \mathbf{M}, \tag{18}$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{1}{c}\,\dot{\mathbf{B}} = 0 \tag{19}$$

и

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 0, \tag{20}$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \tag{21}$$

причем следует учитывать также формулы (14), (15). Из системы (18—21), (14), (15), разумеется, опять следует то же волновое уравнение (16).

Приведенные максвелловские уравнения не описывают явления вращения плоскости поляризации. Все плоские волны, являющиеся решениями уравнения (16), распространяются с одинаковой скоростью независимо от их состояния поляризации (плоскополяризованные, с левой круговой и правой круговой поляризацией), и, таким образом, согласно выражению (1), не может возникнуть никакого вращения плоскости поляризации этих волн.

Следовательно, нужно видоизменить уравнения (14), (15), чтобы включить в рассмотрение указанный эффект оптической вращающей способности.

Как именно следует изменить максвелловские уравнения, становится ясным, если учесть, что для объяснения явления вращения плоскости поляризации нельзя полностью пренебрегать размерами молекул по сравнению с длиной волны. Чтобы получить различные скорости распространения волн с левой и правой круговой поляризациями, необходимо учитывать, что молекула взаимодействует не только со средним электрическим полем, но также «чувствует» пространственные неоднородности поля в разных точках молекулярного объема [1]. Позже будет показано, что наиболее существенны при этом изменения, связанные только с rot **E**. В частности, можно принять, что

$$\mathbf{P} - \operatorname{div} \mathbf{Q} = (\varepsilon - 1)\,\mathbf{E} + \eta \operatorname{rot} \mathbf{E}. \qquad (22)$$

Прежде чем переходить к выводу следствий уравнения (22), поясним, как такое уравнение может быть получено с помощью рассмотрений в рамках молекулярной теории.

3. Распространение света в среде большого числа отдельных частиц

Рассмотрим теперь слой прозрачного вещества (через который распространяется электромагнитная волна) как совокупность огромного числа заряженных частиц (электронов и ядер), которые сгруппированы в малые электрически нейтральные скопления (атомы и молекулы).

Для многих целей бывает удобным указанные нейтральные агрегатные частицы рассматривать как изолированные друг от друга сферы, в каждой из которых заключено определенное число электронов и ядер; электроны и ядра не могут выходить за пределы указанных сферических областей. Эта модель пригодна для кристаллического или жидкого состояния, образованного из молекул небольших размеров; когда же вещество состоит из макромолекул, такого рода модель, конечно, является недостаточной. Например, для полиэтилена можно считать, что ядра и даже электроны все время пребывают в некоторых областях (сферической формы) с размерами порядка размеров небольших молекул и не выходят за пределы этих областей, по крайней мере за время эксперимента по прохождению света через вещество, но эти сфе-

[1] Физически подтверждается тем фактом, что оптической активностью обладают только несимметричные молекулы, лишенные плоскости и центра симметрии. Следовательно, относительное расположение атомов в молекуле весьма существенно.— *Прим. ред.*

рические области сильно перекрываются друг с другом, и нельзя говорить, что они пространственно достаточно обособленны.

Следует отметить, однако, что чисто эмпирически нет никаких существенных различий в законе преломления для веществ, образованных из малых молекул и из макромолекул. Поэтому по возможности следует стараться избегать использования модели сферических молекул. Налагаемые ограничения не позволяют, таким образом, делать далеко идущие выводы, но в установленных рамках становятся более понятными некоторые существенные моменты теории оптического вращения плоскости поляризации, в отношении которых имеются неясности.

Прежде всего напомним некоторые основные положения из теории распространения света в веществе, предложенной Лоренцом [11]; прекрасное изложение этой теории можно найти в книге Розенфельда [15].

Уравнения Максвелла для заряженных частиц в электромагнитном поле имеют вид

$$\operatorname{rot}\mathbf{b} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{e}} = \frac{1}{c}\rho\mathbf{v}, \tag{23}$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{e} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{b}} = 0, \tag{24}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{e} = \rho, \tag{25}$$

$$\operatorname{div}\mathbf{b} = 0, \tag{26}$$

где $\mathbf{e}$ — напряженность электрического поля, $\mathbf{b}$ — магнитная индукция, ρ — плотность зарядов, $\rho\mathbf{v}$ — плотность тока ($\mathbf{v}$ — средняя скорость заряженных частиц).

Будем описывать частицы квантовомеханически. Пусть ψ — одноэлектронная волновая функция. Тогда для плотностей заряда и тока имеем

$$\rho = -e\psi^*\psi, \tag{27}$$

$$\rho\mathbf{v} = -\frac{1}{2}e\,(\psi^*\mathbf{v}\psi + \psi\mathbf{v}^*\psi^*), \tag{28}$$

где

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\,\mathbf{a}\right)$$

и где, в свою очередь, $\mathbf{p}$ — импульс, $\mathbf{a}$ — векторный потенциал действующего на электрон электромагнитного поля.

Как следствие уравнений (23), (25) получается уравнение непрерывности

$$\operatorname{div}\rho\mathbf{v} + \dot{\rho} = 0. \tag{29}$$

С помощью системы уравнений (23)—(26) можно изучать, как изменяется состояние вещества, на которое падает первичная монохроматическая волна от источников, расположенных вне

этого вещества. Нас должна интересовать только та часть $\rho\mathbf{v}$ или ρ, которая индуцируется падающей первичной волной и осциллирует с частотой волны. Эти вклады в $\rho\mathbf{v}$ или ρ удобно изучать, вводя в рассмотрение особый вспомогательный вектор поляризации $\mathfrak{p}$

$$\rho\mathbf{v} = \dot{\mathfrak{p}}; \quad \rho = -\operatorname{div}\mathfrak{p}, \tag{30}$$

так что уравнение непрерывности (29) автоматически удовлетворяется.

Ответим теперь на вопрос: что же происходит, когда первичная электромагнитная волна с резким фронтом проникает в вещество и распространяется в нем?

Она распространяется внутри вещества со скоростью c, ибо является решением однородной системы уравнений (23)—(26) и потому должна распространяться со скоростью света в вакууме. Рассматриваемая волна на своем пути встречает заряженные частицы; при этом возникают силы, действующие на эти частицы со стороны волны; заряженные частицы начинают осциллировать дополнительно к тому движению, в котором они участвовали в отсутствие падающей волны. Указанные индуцированные осцилляции сами порождают вторичное излучение, которое опять распространяется (во всех направлениях) со скоростью света в вакууме и, в свою очередь, вызывает осцилляции других частиц.

По истечении очень короткого времени (за которое атомы и молекулы еще не успеют существенно изменить свои положения) установится состояние динамического равновесия. Первичная падающая волна будет поддерживать некоторое стационарное состояние, в котором заряженные частицы дополнительно к их собственным движениям осциллируют с частотой волны под действием падающей волны и большого количества вторичных волн, излученных другими частицами.

Со словами «другие частицы» связано важное ограничение. Рассмотрим случай, когда отдельные молекулы не могут обмениваться электронами или ядрами друг с другом и когда их единственным взаимодействием будет взаимодействие через электромагнитное поле. Определение колебаний заряженных частиц внутри молекул распадается при этом на два этапа: 1) нужно найти действующее на частицы молекулы электромагнитное поле, которое складывается из поля первичной волны и полей всех вторичных волн, испускаемых заряженными частицами других молекул (указанную задачу обычно решают с помощью классической теории излучения); 2) нужно найти реакцию молекулы на данное возмущающее электромагнитное поле (эту задачу нужно решать квантовомеханически). В рассмотренном случае «другие частицы» обозначают частицы, принадлежащие другим молекулам.

В случае макромолекулярного вещества все обстоит иначе. Здесь невозможно определить «молекулы» таким образом, чтобы они занимали малые области в пространстве и чтобы между этими областями не происходило обмена заряженными частицами. Такие воображаемые области либо сильно перекрываются друг с другом, либо вообще имеют крайне произвольные границы, которые поэтому могут свободно пересекаться электронами. Следовательно, становится трудным разделить радиационное взаимодействие, описываемое в рамках классической теории излучения, и квантовомеханическое динамическое взаимодействие. Поэтому ниже мы будем иметь в виду лишь вещества, образованные малыми молекулами.

4. Переход от молекулярной теории к феноменологической теории

Описанная картина распространения света через вещество, представляющее собой совокупность молекул, составленных из заряженных частиц, и феноменологическая картина этого явления внешне сильно различаются. В первом случае первичная плоская волна и большое число вторичных сферических волн имеют скорость и длину волны, характерные для распространения волн в вакууме; феноменологически, однако, имеется единственная плоская волна, которая распространяется со скоростью света, меньшей скорости в вакууме, и поэтому имеет бо́льшую, чем в вакууме, длину волны.

Кажущееся противоречие обеих картин устраняется с помощью лоренцовской интерпретации величин, входящих в макроскопические максвелловские уравнения (8)—(13), в качестве некоторых средних от микроскопических величин, фигурирующих в уравнениях (23)—(26).

К сожалению, предложенная Лоренцом процедура оказывается недостаточной в теории оптического вращения плоскости поляризации и ее нужно несколько модифицировать. Лоренц [11] определяет средние значения следующим образом: «Среднее значение φ в точке P, которое мы обозначим $\overline{\varphi}$, дается формулой

$$\overline{\varphi} = \frac{1}{S}\int \varphi \, dS,$$

где S — объем шара; по этому объему производится интегрирование. Элементы объема dS следует брать бесконечно малыми в математическом смысле этого слова, так что даже отдельные электроны при этом оказываются разделенными на многие малые элементы. Объем должен быть взят не слишком большим и не слишком малым. Поскольку нашей задачей является осреднение по всем перегулярностям функции φ, то объем S должен содержать

большое число частиц. С другой стороны, нужно быть осторожным, чтобы не усреднить те пространственные неоднородности, которые наблюдаются экспериментально, и поэтому радиус сферы должен быть достаточно малым, чтобы вещество внутри сферы можно было бы считать пространственно однородным с доступной нашему эксперименту точностью. В рассматриваемых задачах это означает, что радиус должен быть выбран малым по сравнению с длиной волны. К счастью, размеры молекулы столь малы, что даже для света самой короткой длины волны они оказываются все еще много меньше длины волны, и поэтому оба условия могут быть одновременно удовлетворены».

Последняя фраза неверна в отношении молекул, способных вращать плоскость поляризации, как это отметил еще Больцман [1]: «Вращение плоскости поляризации — одно из явлений, в котором длина волны не очень велика по сравнению с размерами сферы молекулярного действия».

Мы последуем предложению Крамерса [10] и будем выбирать элементы объема, по которым ведется усреднение (они должны содержать много молекул и в то же время при усреднении по ним не должны смазываться неоднородности на расстояниях, сравнимых с размерами молекул), следующим образом: «Прежде всего мы должны проводить усреднение... вдоль плоскости постоянной фазы... Эта процедура необходима в особенности в тех случаях, когда линейные размеры молекулы диспергирующей среды сравнимы с длиной волны (явление естественного вращения плоскости поляризации) и когда следует отказаться от обычной процедуры усреднения по малым элементам объема. В случае кристаллов «молекулами» следует считать «области, внутри которых электроны заметно взаимодействуют друг с другом».

5. Усреднение по физическим элементам объема

Элементы объема, по которым следует проводить усреднение, образованы двумя плоскостями постоянной фазы, удаленными друг от друга на некоторое расстояние, меньшее молекулярного диаметра. Другие размеры этих элементов объема, т. е. протяженность их плоскостей постоянной фазы, должны быть малыми, но не в строгом математическом, а лишь в физическом смысле этого слова, так что рассматриваемые очень тонкие элементы объема затрагивают каждый очень большое число молекул; они также будут содержать внутри себя большое число центров отдельных молекул. Определим теперь среднее значение любой величины u формулой

$$U = \frac{1}{S} \int_S u \, d\sigma, \tag{31}$$

где S — объем рассматриваемого элемента объема, являющегося очень тонким слоем, $d\sigma$ — математически бесконечно малый элемент объема внутри рассматриваемого физически малого элемента объема S, по которому ведется интегрирование (рис. 34). Положение физически малого элемента объема S определяется заданным положением его центра (радиус-вектор $\mathbf{r}$); ориентация элемента

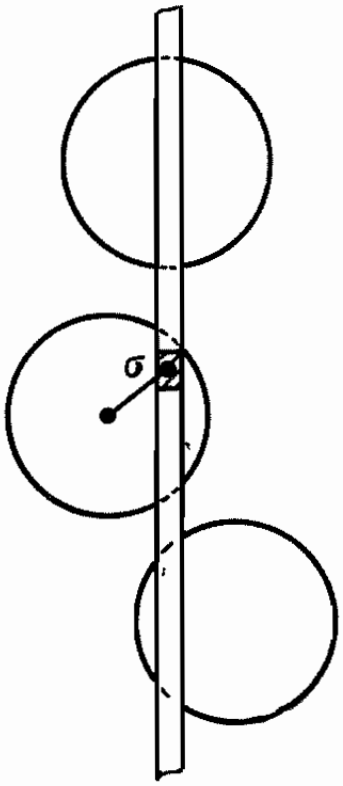


Рис. 34.

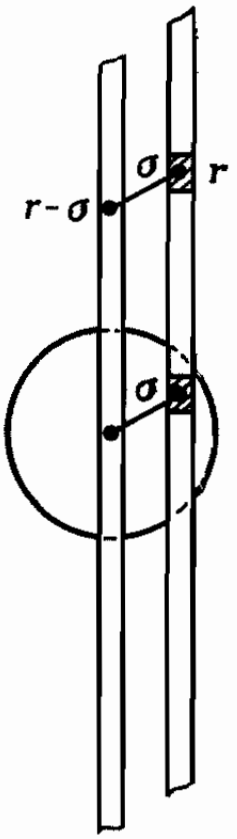


Рис. 35.

S всегда такова, что его обе параллельные плоскости всегда перпендикулярны направлению распространения волны (плоскости постоянной фазы). Среднее значение является, таким образом, функцией $\mathbf{r}$.

Возьмем теперь математически малый элемент объема $d\sigma$ некоторого элемента объема S, положение которого по отношению к центру некоторой молекулы, пересекаемой элементом S, характеризуется радиус-вектором $\boldsymbol{\sigma}$; пусть элемент $d\sigma$ принадлежит элементу S с радиус-вектором $\mathbf{r}$ [который обозначим $S(\mathbf{r})$]. Центр рассматриваемой молекулы находится в другом физическом элементе $S(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})$ (рис. 35).

Возьмем далее все молекулы, центры которых принадлежат $S(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})$, и найдем среднее значение u, осредненное по всем элементам объема $d\sigma$, расположение которых по отношению к центрам рассматриваемых молекул характеризуется одним и тем же вектором $\boldsymbol{\sigma}$. Указанное среднее значение получается суммированием значений u во всех рассматриваемых элементах $d\sigma$ с последующим делением на число соответствующих молекул

$SN(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})$. Обозначим такого рода среднее значение через

$$u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma}). \tag{32}$$

Тогда сумма значений u может быть представлена в виде

$$SN(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})\,u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma}), \tag{33}$$

где N — число центров молекул в единице объема. Первый аргумент функции u характеризует положение центра соответствующей молекулы, второй — положение элемента $d\sigma$ по отношению к этому центру.

Среднее значение U получается суммированием (или интегрированием) выражения (33) по всем положениям элементов $d\sigma$, характеризуемым разными векторами $\boldsymbol{\sigma}$, с последующим делением на S; так что

$$U=\int_v N(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})\,u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\boldsymbol{\sigma}, \tag{34}$$

где теперь интегрирование ведется по молекулярному объему v. В однородной среде $N(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma})=N$ является константой, так что

$$U=N\int_v U(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma=N\bar{u}, \tag{35}$$

где $\bar{u}$ — осредненное значение u для отдельной молекулы. Величина $u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma})$ является функцией $\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma}$ и $\boldsymbol{\sigma}$. В отношении зависимости от $\boldsymbol{\sigma}$ функция u крайне нерегулярна. Скажем, если u — плотность электронов, то эта плотность велика вблизи ядер и очень мала в областях между ядрами. В отношении зависимости от положения молекулярного центра, характеризуемого вектором $\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma}$, зависимость функции u, наоборот, очень плавная. Объясняется это тем, что у нас уже выполнена первая процедура усреднения, и мы перешли от u к $u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma})$, и тем самым флуктуации различных ориентаций и различных окружений уже полностью усреднены. Следовательно, можно воспользоваться разложением Тейлора в ряд по тому $\boldsymbol{\sigma}$, который появляется в аргументе $\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma}$

$$u(\mathbf{r}-\boldsymbol{\sigma};\ \boldsymbol{\sigma})=u(\mathbf{r},\ \boldsymbol{\sigma})-(\boldsymbol{\sigma},\ \boldsymbol{\nabla})\,u(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})+\frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\nabla})^2\,u(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})+\ldots; \tag{36}$$

оператор $\boldsymbol{\nabla}$ действует на $\mathbf{r}$. Подставляя это выражение в уравнение (35), получим

$$U(\mathbf{r})=N\left[\int_v u(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma-\left(\nabla,\ \int_v \boldsymbol{\sigma}u(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma\right)+\ldots\right], \tag{37}$$

или в индексных обозначениях

$$U(\mathbf{r}) = N\left[\int\limits_v u(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma - \nabla_\alpha \int\limits_v \sigma_\alpha u(\mathbf{r},\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma + \ldots\right]. \qquad (38)$$

Уравнения (37), (38) представляют собой разложение величины $U(\mathbf{r})$ по молекулярным моментам (u может быть плотностью заряда, плотностью поляризации, плотностью углового момента и т. д.).

6. Усреднение микроскопических уравнений Максвелла

Соотношения (30) для распространения электромагнитной волны подставим в максвелловские уравнения (23)—(26) для микроскопических величин и получим

$$\operatorname{rot}\mathbf{b} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{e}} = \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{p}}, \qquad (39)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{e} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{b}} = 0, \qquad (40)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{e} = -\operatorname{div}\mathfrak{p}, \qquad (41)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{b} = 0. \qquad (42)$$

Приведенные уравнения легко осреднять, как это отмечает Розенфельд [15], поскольку процедура осреднения перестановочна с дифференцированием по времени и положению. В результате усреднения получим

$$\operatorname{rot}\mathbf{B} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}} = \frac{1}{c}\dot{\mathbf{P}}, \qquad (43)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0, \qquad (44)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = -\operatorname{div}\mathbf{P}, \qquad (45)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{B} = 0. \qquad (46)$$

Уравнение (45) можно также представить в виде

$$\operatorname{div}\mathbf{D} = 0, \qquad (47)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + \mathbf{P}. \qquad (48)$$

Полагая $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$, где ε — диэлектрическая проницаемость, не зависящая от положения точки в пространстве, получим

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = 0, \quad \operatorname{div}\mathbf{P} = 0, \qquad (49)$$

откуда следует, что электромагнитные волны являются поперечными. Исключая $\mathbf{B}$ из уравнений (43), (44), приходим к волно-

вому уравнению

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{E}+\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{E}}=-\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{P}}, \tag{50}$$

которое с использованием выражений (49) принимает вид

$$\Delta\mathbf{E}-\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{E}}=\frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{P}}. \tag{51}$$

Последнее уравнение согласуется со следующим утверждением Крамерса [10]: «Следует учитывать только электрическую поляризацию среды; намагничение, осциллирующее с частотой ν, не нужно рассматривать. Получение правильных результатов, когда в расчеты явно включается намагничение, затруднительно [14]».

Намагничение сразу появляется, если в формулах (43)—(46) электрическую поляризацию $\mathbf{P}$ выразить через молекулярные моменты [уравнения (38)]

$$P_\alpha(\mathbf{r})=N\left[\int_v \mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma-\nabla_\beta\int_v \sigma_\beta\mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma+\ldots\right]; \tag{52}$$

первый интеграл представляет α-компоненту среднего дипольного момента молекулы с центром в точке $\mathbf{r}$, второй интеграл можно преобразовать к виду

$$\nabla_\beta\int_v \sigma_\beta\mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma=-[\alpha\beta\gamma]\,\nabla_\beta[\gamma\lambda\mu]\frac{1}{2}\int_v \sigma_\lambda\mathfrak{p}_\mu(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma+$$
$$+\nabla_\beta\int_v \frac{1}{2}\{\sigma_\alpha\mathfrak{p}_\beta(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})+\sigma_\beta\mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\}\,d\sigma, \tag{53}$$

в котором $[\alpha\beta\gamma]$ — антисимметричный единичный тензор, причем $[\alpha\beta\gamma]=1$, если α, β, γ равны соответственно x, y, z или циклической перестановке этих значений; $[\alpha\beta\gamma]=-1$, если α, β, $\gamma=z$, y, x или циклической перестановке этих значений; $[\alpha\beta\gamma]=0$ во всех остальных случаях. Первый интегральный член в правой части (53) дает антисимметричную часть момента второго порядка, ниже обозначаемого просто как $q^a_{\lambda\mu}$ или q^a_γ; производная этого момента по времени является магнитным моментом, помноженным на скорость света, cm_γ. Второй интегральный член в (53) дает α,β-компоненту квадрупольного момента. Вводя сокращенные обозначения

$$p_\alpha(\mathbf{r})=\int_v \mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma, \tag{54}$$

$$q^a_{\beta\gamma}(\mathbf{r})=[\alpha\beta\gamma]\,q^a_\alpha(\mathbf{r})=\frac{1}{2}[\alpha\beta\gamma]\int_v \sigma_\beta\mathfrak{p}_\gamma(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\,d\sigma;\quad m_\alpha=\frac{1}{c}\dot{q}^a_\alpha, \tag{55}$$

$$q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})=\frac{1}{2}\int_v\{\sigma_\alpha\mathfrak{p}_\beta(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})+\sigma_\beta\mathfrak{p}_\alpha(\mathbf{r};\ \boldsymbol{\sigma})\}\,d\sigma, \tag{56}$$

можно написать

$$\dot{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = N[\dot{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) + c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{m}(\mathbf{r}) - \mathrm{div}\,\dot{\mathbf{q}}(\mathbf{r})] = \dot{\mathbf{P}}^m + c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{M} - \mathrm{div}\,\dot{\mathbf{Q}}, \tag{57}$$

где

$$\mathbf{P}^m = N\mathbf{p} \quad \text{(плотность дипольного момента)} \tag{58}$$

$$\mathbf{Q}^a = N\mathbf{q}^a \quad \text{(плотность антисимметричного момента второго порядка),} \tag{59}$$

$$\mathbf{M} = N\mathbf{m} \quad \text{(плотность магнитного момента)} \tag{59а}$$

$$\mathbf{Q} = N\mathbf{q} \quad \text{(плотность квадрупольного момента);} \tag{60}$$

индекс m означает, что величина относится к молекуле; плотность дипольного момента $\mathbf{P}^m$ следует отличать от поляризации $\mathbf{P}$.

Уравнения Максвелла теперь принимают вид

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{H} - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}}^m = 0, \tag{61}$$

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0, \tag{62}$$

$$\mathrm{div}\,\mathbf{D}^m = 0, \tag{63}$$

$$\mathrm{div}\,\mathbf{B} = 0, \tag{64}$$

$$\mathbf{D}^m = \mathbf{E} + \mathbf{P}^m, \tag{65}$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mathbf{M}, \tag{66}$$

где введено специальное обозначение $\mathbf{D}^m$, чтобы отличить эту величину от величины $\mathbf{D}$, появляющейся в уравнении (48); также нужно писать $\mathbf{H}^m$ вместо $\mathbf{H}$. Как $\mathbf{D}^m$, так и $\mathbf{H}$ являются комбинированными средними. Они составлены из части, которая происходит от усреднения по элементу тонкого плоского слоя в точке $\mathbf{r}$, и части, происходящей от усреднения по тем молекулам, центры которых находятся внутри указанного элемента плоского слоя. Само собой разумеется, если исключить $\mathbf{H}$, $\mathbf{B}$ и $\mathbf{D}^m$, то получится то же волновое уравнение (51)

$$\Delta\mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{E}} = \frac{1}{c^2}(\ddot{\mathbf{P}}^m - \mathrm{div}\,\ddot{\mathbf{Q}}) + \frac{1}{c}\,\mathrm{rot}\,\dot{\mathbf{M}} = \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{P}}; \tag{67}$$

это уравнение можно было бы получить, непосредственно подставляя (57) в (51), не обращаясь при этом к уравнениям Максвелла (61)—(66).

Представление средней поляризации $\mathbf{P}$ в виде суммы плотностей молекулярных моментов $\mathbf{P}^m$, $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{Q}^a$ оказывается полезным и имеет свои преимущества только в случае малых и обладающих хотя бы приблизительно сферической симметрией молекул. В этом случае проблема описания поведения вещества в рамках молекулярной теории, когда на него падает электромагнитная волна,

может быть разбита на две: 1) определение электромагнитного поля, действующего на молекулу со стороны источников, расположенных вне этой молекулы; 2) определение реакции этой молекулы на указанное поле. В случае немалых молекул обе проблемы перекрываются; для молекул, не обладающих сферической симметрией, задача отыскания электромагнитного поля становится крайне трудной.

Совсем нет необходимости и даже не желательно представлять плотность тока второго порядка в виде суммы $\mathbf{M}$ и $\dot{\mathbf{Q}}$; это делалось только для того, чтобы показать, как максвелловские уравнения можно записать в удобном виде (61)—(66).

7. Определение индуцированных молекулярных моментов

Действующее на молекулу электромагнитное поле можно описывать векторами $\mathbf{e}$, $\mathbf{b}$ или векторным потенциалом $\mathbf{a}$ и скалярным потенциалом φ. Поскольку рассматриваемое поле не имеет источников, расположенных внутри молекулы, то его калибровка может быть выбрана таким образом, чтобы $\varphi = 0$ и $\operatorname{div} \mathbf{a} = 0$.

Для описания действия электромагнитного поля на молекулу в терминах квантовой механики воспользуемся векторным потенциалом $\operatorname{div} \mathbf{a} = 0$ и в гамильтониане задачи в операторе кинетической энергии сделаем подстановку

$$\mathbf{v} = \frac{1}{m}\left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{a}\right); \tag{68}$$

получим

$$H = \frac{1}{2}mv^2 + V = \frac{1}{2m}p^2 - \frac{e}{mc}(\mathbf{p}, \mathbf{a}) + \frac{e^2}{2mc^2}a^2 + V, \tag{69}$$

где V — оператор потенциальной энергии.

Затем представим молекулярные моменты в виде функции $\mathbf{a}$, после чего, пользуясь формулами

$$\mathbf{e} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{a}}; \quad \mathbf{b} = \operatorname{rot} \mathbf{a}, \tag{70}$$

можно будет выразить их в виде функции $\mathbf{e}$ и $\mathbf{b}$. Плотность тока $\dot{\mathfrak{p}}$, индуцируемая в молекуле в точке $\boldsymbol{\sigma}$, зависит от значений вектор-потенциала $\mathbf{a}$ в объеме всей молекулы

$$\dot{\mathfrak{p}}(\boldsymbol{\sigma}) = \int_v \boldsymbol{\lambda}(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}')\, \mathbf{a}(\boldsymbol{\sigma}')\, d\sigma', \tag{71}$$

где $\boldsymbol{\sigma}$, $\boldsymbol{\sigma}'$ — радиус-векторы из центра молекулы. Тензор поляризации $\boldsymbol{\lambda}$ зависит от ориентации молекулы, но не зависит от положения ее центра; вектор-потенциал $\mathbf{a}$ зависит не только от ориента-

ции и положения центра рассматриваемой молекулы, но также от относительного положения и ориентаций окружающих молекул. Маскарт [12] и Тервиль [17, 18] показали, что если сначала пренебречь указанной зависимостью от окружающих молекул, то потом довольно легко можно учесть ее, по крайней мере формально. Поэтому мы начнем с того, что будем усреднять $\boldsymbol{\lambda}$ и $\mathbf{a}$ как независимые величины. Усредняя уравнение (71) по всем тем молекулам, центры которых расположены в элементе тонкого слоя в точке $\mathbf{r}$, так, как это было объяснено выше, в результате получим

$$\dot{\mathfrak{p}}(\mathbf{r};\boldsymbol{\sigma}) = \int_v \boldsymbol{\lambda}(\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\sigma}')\,\mathbf{a}(\mathbf{r};\boldsymbol{\sigma}')\,d\sigma', \tag{72}$$

причем ниже будем считать, что символы $\mathfrak{p}$, $\boldsymbol{\lambda}$ и $\mathbf{a}$ означают средние значения (32). Вариации вектор-потенциала $\mathbf{a}$ в точках молекулярного объема достаточно точно представляются первыми членами разложения

$$\mathbf{a}(\mathbf{r};\boldsymbol{\sigma}') = \mathbf{a}(\mathbf{r}) + (\boldsymbol{\sigma}', \boldsymbol{\nabla}'\mathbf{a})(\mathbf{r}), \tag{73}$$

где последний член символизирует операцию $\sigma'_\alpha \{\nabla'_\alpha \mathbf{a}(\mathbf{r},\boldsymbol{\sigma}')\}_{\sigma'\to 0}$, где $\boldsymbol{\nabla}'$ действует на $\boldsymbol{\sigma}'$. С помощью уравнений (72), (73) можно получить формулы для производной P_α по времени [уравнение (52)], выражая P_α через $\mathbf{a}$ и пространственные производные векторного потенциала $\mathbf{a}$. Получим

$$\int_v \dot{\mathfrak{p}}_\alpha(\mathbf{r};\boldsymbol{\sigma})\,d\sigma = \mathscr{A}_{\alpha\beta} a_\beta(\mathbf{r}) + \mathscr{B}_{\alpha\beta\gamma}(\nabla'_\gamma a_\beta)(\mathbf{r}), \tag{74}$$

$$\int_v \sigma_\beta \dot{\mathfrak{p}}_\alpha(\mathbf{r};\boldsymbol{\sigma})\,d\sigma = \mathscr{B}'_{\alpha\beta\gamma}\nabla_\gamma a_\beta(\mathbf{r}), \tag{75}$$

$$\mathscr{A}_{\alpha\beta} = N\int_v d\sigma \int_v d\sigma' \lambda_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\sigma}'), \tag{76}$$

$$\mathscr{B}_{\alpha\beta\gamma} = N\int_v d\sigma \int_v d\sigma' \sigma'_\gamma \lambda_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\sigma}'), \tag{77}$$

$$\mathscr{B}'_{\alpha\beta\gamma} = N\int_v d\sigma\sigma_\gamma \int_v d\sigma' \lambda_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\sigma},\boldsymbol{\sigma}'), \tag{78}$$

$$\dot{P}_\alpha(\mathbf{r}) = \mathscr{A}_{\alpha\beta} a_\beta(\mathbf{r}) + \mathscr{B}_{\alpha\beta\gamma}(\nabla'_\gamma a_\beta)(\mathbf{r}) - \mathscr{B}'_{\alpha\beta\gamma}\nabla_\gamma a_\beta(\mathbf{r}), \tag{79}$$

причем важно делать различие между $(\nabla'_\gamma a_\beta)(\mathbf{r})$ и $\nabla_\gamma a_\beta(\mathbf{r})$: первая величина — пространственная производная вектор-потенциала $\mathbf{a}$ внутри молекулы в точке молекулярного центра при неизменном положении молекулы; вторая величина определяется всегда в точке молекулярного центра и характеризует эффекты небольших сдвигов положения центра молекулы.

Для изотропной среды тензор второго порядка сводится к численному множителю перед единичным тензором:

$$\mathcal{A}_{\alpha\beta} = A\delta_{\alpha\beta}. \tag{80}$$

Аналогично тензор третьего порядка сводится также к численным множителям перед антисимметричным тензором $[\alpha\beta\gamma]$

$$\mathcal{B}_{\alpha\beta\gamma} = \mathcal{B}\,[\alpha\beta\gamma], \tag{81}$$

$$\mathcal{B}'_{\alpha\beta\gamma} = \mathcal{B}'\,[\alpha\beta\gamma]; \tag{82}$$

последние формулы взяты из работы Темпля [16]. Следовательно, в случае изотропной среды выражение (79) преобразуется к виду

$$\dot{P}_\alpha(\mathbf{r}) = \mathcal{A}a_\alpha(\mathbf{r}) + \mathcal{B}\,[\alpha\beta\gamma]\,(\nabla'_\gamma a_\beta)(\mathbf{r}) - \mathcal{B}'\,[\alpha\beta\gamma]\,\nabla_\gamma a_\beta(\mathbf{r}). \tag{83}$$

В этих рассуждениях было принято, что $\mathbf{a}$ — векторный потенциал монохроматической световой волны и что поляризации, вызываемые волной, осциллируют с частотой волны $\nu = \frac{w}{2\pi}$; зависимость всех этих величин от времени представлена множителем $\exp(iwt)$, так что

$$\dot{\mathbf{P}} = iw\mathbf{P}; \quad \mathbf{a} = \frac{1}{iw}\dot{\mathbf{a}} = -\frac{c}{iw}\mathbf{e}. \tag{84}$$

Используя соотношение (84), а также вводя новые обозначения

$$\mathcal{A} = \frac{w^2}{c}A; \quad \mathcal{B} = \frac{w^2}{c}B; \quad \mathcal{B}' = \frac{w^2}{c}B', \tag{85}$$

выражение (83) можно записать в виде

$$\mathbf{P} = A\mathbf{e} + B\,\mathrm{rot}'\,\mathbf{e} - B'\,\mathrm{rot}\,\mathbf{e}, \tag{86}$$

где $\mathbf{e}$ — среднее поле, под действием которого поляризуется молекула; оно также называется *эффективным полем* или *внутренним полем*. Вихрь этого поля $\mathrm{rot}\,\mathbf{e}$ — это единственная существенная комбинация производных поля в случае изотропной среды; она характеризует изменения внутреннего поля, происходящие при незначительных изменениях в расположении молекул. Посредством $\mathrm{rot}'\,\mathbf{e}$ обозначено среднее значение производной поляризующего поля. Она характеризует изменения поля по объему молекулы при неизменном положении молекулы.

Комбинация уравнений (86) и (51) приводит к волновому уравнению

$$\Delta\mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{E}} = \frac{1}{c^2}\ddot{\mathbf{P}} = \frac{1}{c^2}[A\ddot{\mathbf{e}} + B\,\mathrm{rot}'\,\ddot{\mathbf{e}} - B'\,\mathrm{rot}\,\ddot{\mathbf{e}}], \tag{87}$$

что с использованием сокращенных обозначений (84), а также $k = \frac{w}{c}$ можно переписать в виде

$$\Delta\mathbf{E} + k^2\mathbf{E} = -k^2[A\mathbf{e} + B\,\mathrm{rot}'\,\mathbf{e} - B'\,\mathrm{rot}\,\mathbf{e}], \tag{88}$$

где $\mathbf{E}$ — поле, которое входит в уравнения Максвелла для макровеличин; теперь остается выразить $\mathbf{e}$, rot $\mathbf{e}$, rot′ $\mathbf{e}$ в виде функций $\mathbf{E}$ и пространственных производных $\mathbf{E}$.

8. Определение внутреннего поля

Отыскание внутреннего поля, действующего на отдельную молекулу, — очень сложная задача. Трудности связаны с тем, что положения и ориентации соседних молекул не являются независимыми и сильно коррелированы друг с другом, то же относится к состояниям поляризации соседних молекул. На больших расстояниях от выделенной молекулы, порядка нескольких молекулярных диаметров, всякая корреляция пропадает и средняя поляризация перестает зависеть от точного положения выделенной молекулы. Поэтому ее можно считать равной средней поляризации $\mathbf{P}$ в произвольной точке среды.

На основании сказанного задачу расчета внутреннего поля следует решать в два этапа. Прежде всего выбранную молекулу нужно рассматривать как окруженную сферой, вне которой можно пренебречь корреляциями с данной молекулой, а среду, находящуюся вне сферы, считать непрерывной (континуумом). Поляризация указанной среды вместе с налагаемым внешним полем в сумме дают известное выражение для лоренцова поля

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}. \tag{89}$$

Далее нужно учесть поле, обусловленное молекулами, расположенными внутри сферы. Маскант [12] и Тервиль [17, 18] показали, как, в принципе, это можно сделать. Как это установил еще Лоренц [11], указанным полем вообще можно пренебречь, если можно пренебречь корреляцией между молекулами внутри сферы или если центры молекул можно считать располагающимися в узлах кубической решетки. Маскант и Тервиль нашли, что учет корреляционных эффектов делает величины A, B и B', характеризующие поляризацию, очень сложными функциями молекулярных поляризационных постоянных; вместе с тем форма соотношений (86), в которые A, B и B' входят как данные молекулярные структурные постоянные, не меняется. Ввиду сказанного для удобства изложения вообще не будем здесь рассматривать корреляционные эффекты.

Если среда, для которой требуется составить волновое уравнение, не проявляет оптической активности, то величинами B и B' можно пренебречь и задача отыскания внутреннего поля решается легко. Тогда волновое уравнение (88) принимает вид

$$\Delta\mathbf{E} + k^2\mathbf{E} = -k^2\mathbf{P}, \tag{90}$$

где

$$\mathbf{P}-\mathbf{P}^m=A\mathbf{E}^L=A\left(\mathrm{E}+\frac{1}{3}\mathbf{P}^m\right), \tag{91}$$

откуда непосредственно следует, что

$$\mathbf{P}^m=\frac{A}{1-\frac{1}{3}A}\,\mathbf{E}. \tag{92}$$

Таким образом, приходим к волновому уравнению

$$\Delta\mathbf{E}+k^2\mathbf{E}=-\frac{A}{1-\frac{1}{3}A}\,k^2\mathbf{E} \tag{93}$$

или

$$\Delta\mathbf{E}+\frac{1+\frac{2}{3}A}{1-\frac{1}{3}A}\,k^2\mathbf{E}=0. \tag{94}$$

Сравнивая уравнение (94) с (16), (17), видим, что

$$n^2=\frac{1+\frac{2}{3}A}{1-\frac{1}{3}A}\,k^2;\qquad A=3\frac{n^2-1}{n^2+2}. \tag{95}$$

В среде, имеющей оптическую активность, казалось бы, можно использовать такой же метод рассмотрения, обращаясь в этом случае уже к полному выражению (86) для $\mathbf{P}$. Однако по причинам, указанным ниже, такой путь оказывается неправильным.

Прежде всего остановимся на методе Кондона [2]; с помощью этого метода получаются правильные результаты, хотя и совершенно случайно; объяснение этому приводится ниже. Кондон исходит из модифицированных максвелловских уравнений (61)—(66)

$$\operatorname{rot}\mathbf{H}-\frac{1}{c}\dot{\mathbf{E}}=\frac{1}{c}\dot{\mathbf{P}}^m, \tag{96}$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{E}+\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}=\frac{1}{c}\dot{\mathbf{M}}. \tag{97}$$

в которых

$$\mathbf{P}^m=A\mathbf{E}^L-\frac{1}{c}B\dot{\mathbf{H}}, \tag{98}$$

$$\mathbf{M}=-\frac{1}{c}B'\dot{\mathbf{E}}^L; \tag{99}$$

последние соотношения оказываются эквивалентными (86), если воспользоваться тождеством

$$-c\operatorname{rot}\mathbf{e}=\dot{\mathbf{H}}. \tag{100}$$

Поясним, как получается тождество (100). В рамках молекулярной теории полное поле удовлетворяет уравнению (24), которому должно удовлетворять также поле внутри объема молекулы, обусловленное источниками вне этого объема. Равенство $-c\,\mathrm{rot}\,\mathbf{e}$ и $\dot{\mathbf{b}}$ должно сохраняться и при переходе к средним значениям. Правда, среднее значение $\mathbf{b}$ является внутренним магнитным полем. Но в принятых предположениях намагничение, пропорциональное магнитному полю, равно нулю, и поэтому $\mathbf{H} = \mathbf{B}$. Внутреннее магнитное поле заключено по величине между $\mathbf{H}$ и $\mathbf{B}$, и поэтому его можно принять равным $\mathbf{H}$; получаем в точности (100).

Намагничение $\mathbf{M}$, пропорциональное $\mathbf{E}^L$, не нужно рассматривать, поскольку оно приводит к членам, содержащим произведение констант B и B'. Далее будем считать, что

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}^m, \tag{101}$$

откуда

$$\mathbf{P}^m = \frac{A}{1-\frac{1}{3}A}\mathbf{E} + \frac{B}{1-\frac{1}{3}A}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E} \tag{102}$$

и

$$\mathbf{M} = \frac{B'}{1-\frac{1}{3}A}\,ik\mathbf{E}; \tag{103}$$

(члены с произведениями B и B' отбрасываются). Получаемое волновое уравнение имеет вид

$$\Delta\mathbf{E} + k^2\mathbf{E} = \frac{A}{1-\frac{1}{3}A}\,k^2\mathbf{E} + \frac{B-B'}{1-\frac{1}{3}A}\,k^2\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E} \tag{104}$$

или, с использованием (95),

$$\Delta\mathbf{E} + n^2k^2\mathbf{E} = \frac{n^2+2}{3}\,k^2\,(B-B')\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E} = 2\gamma\mathbf{E}. \tag{105}$$

Выведенное уравнение правильно, однако его вывод неудовлетворителен, поскольку в этом выводе используется соотношение (101) вместо правильного соотношения

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P} = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}^m + \frac{1}{3}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{Q}^a. \tag{106}$$

Отмеченная неточность может быть исправлена при использовании статистических уравнений, образующих более серьезную основу всей теории.

Прежде чем переходить к статистическому выводу волнового уравнения, полезно привести в явном виде решение уравнения (105). Рассматривая это решение, можно непосредственно убедить-

ся, что уравнение (105) действительно описывает явление оптического вращения плоскости поляризации:

$$E_x = E\cos(\gamma z + \delta)\cos\tilde{n}kz,$$
$$E_y = E\sin(\gamma z + \delta)\cos\tilde{n}kz, \qquad (107)$$

где $\tilde{n}^2 = n^2 + \gamma^2/k^2$ и δ — несущественный сдвиг фазы. Решение является волной, распространяющейся в z-направлении с электрическим вектором постоянной величины E, вращающимся вокруг направления распространения. Угол вращения на единицу длины [ср. уравнение (1)] равен

$$\varphi = -\gamma = \frac{n^2+2}{3}k^2(B - B'). \qquad (108)$$

9. Статистический вывод волнового уравнения

Волновое уравнение легко вывести, если воспользоваться статистическими уравнениями, на которых основываются максвелловские уравнения.

Рассмотрим сначала молекулу, находящуюся в точке $\mathbf{r}$, в центре сферы, радиус которой мал по сравнению с длиной световой волны, но в то же время достаточно велик, чтобы можно было пренебречь корреляцией между молекулами, находящимися вне рассматриваемой сферы, с данной центральной молекулой. При обсуждении после формулы (89) уже отмечалось, что влияние молекул, находящихся внутри указанной корреляционной сферы, либо исчезает (в модели Лоренца), либо может быть учтено переходом к новым значениям констант A, B и B' (в модели Масканта — Тервиля); поэтому мы не будем рассматривать такие молекулы.

Поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{r}')\,dv'$ элемента объема dv', расположенного вне корреляционной сферы, наводит электрическое поле в точке $\mathbf{r}$; α-компонента этого поля равна

$$F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,P_\beta(\mathbf{r}')\,dv', \qquad (109)$$

где

$$F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\nabla_\alpha\nabla_\beta + k^2\delta_{\alpha\beta})\frac{e^{-ikr}}{4\pi r}; \quad r = |\mathbf{r}' - \mathbf{r}|. \qquad (110)$$

Считая, что внутреннее поле слагается из внешнего поля $\mathbf{E}^e$ и поля, обусловленного средой, расположенной за пределами корреляционной сферы $s(\mathbf{r})$ получаем

$$E^L_\alpha = E^e_\alpha + \int_{s(\mathbf{r})}^{V} F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,P_\beta(\mathbf{r}')\,dv' =$$
$$= E^e_\alpha + \int_{s(\mathbf{r})}^{V} F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\left\{P^m_\beta(\mathbf{r}') + [\beta\gamma\delta]\,\nabla'_\gamma Q^a_\delta(\mathbf{r}')\right\}dv', \qquad (111)$$

где интегрирование ведется по всему объему образца V с исключенной корреляционной сферой $s(\mathbf{r})$. Макроскопическая напряженность E, входящая в уравнения Максвелла, дается формулой

$$E_\alpha = E^e_\alpha + (\nabla_\alpha \nabla_\beta + k^2 \delta_{\alpha\beta}) \int\limits_{s(\mathbf{r})\to 0}^{V} \frac{e^{-ikr}}{4\pi r} P^m_\beta(\mathbf{r}')\, dv' \qquad (112)$$

(ср. гл. 6 в книге [9], где подробно обсуждается различие между статическими полями $\mathbf{E}$ и $\mathbf{E}^L$).

Отличие формулы (111) от (112) связано с тем, что положение исключенной сферы $s(\mathbf{r})$ зависит от положения точки $\mathbf{r}$; разность между выражениями (111), (112) можно представить в виде некоторого поверхностного интеграла по $s(\mathbf{r})$. Этот интеграл состоит из двух частей. Первая часть не зависит от выбора размеров $s(\mathbf{r})$; вторая зависит и стремится к нулю, когда размеры $s(\mathbf{r})$ приближаются к нулю. Поэтому второй частью разностного интеграла можно пренебречь. Учет только первой части ведет к известному результату

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P} = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}^m + \frac{1}{3}\operatorname{rot}\mathbf{Q}^a. \qquad (113)$$

На самом деле, выражение для $\mathbf{E}^L$, использованное Маскантом [12] и Тервилем [17, 18], имеет вид

$$E^L_\alpha = E^e_\alpha + \int\limits_{s(\mathbf{r})}^{V} F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, P^m_\beta(\mathbf{r}')\, dv' + \int\limits_{s(\mathbf{r})}^{V} [\beta\gamma\delta] \{\nabla'_\gamma F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \mathbf{Q}^a_\delta(\mathbf{r}')\, dv', \qquad (114)$$

оно не совпадает с (111). Выражения (114), (111) отражают различные точки зрения, существующие в отношении учета вкладов от элементов объема среды dv' в поле в точке $\mathbf{r}$. Выражение (111) основывается на допущении, что эти вклады обусловлены только поляризациями, имеющимися в элементах объема dv'; выражение (114) основывается на предположении, что важны также и другие молекулярные моменты в элементах объема dv'. Разность (111), (114) представляется поверхностным интегралом

$$\int\limits_{s(\mathbf{r})}^{V} [\beta\gamma\delta]\, \nabla'_\gamma \{F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, Q^a_\delta(\mathbf{r}')\}\, dv' = \int\limits^{S} [\beta\gamma\delta]\, n_\gamma F_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\, \mathbf{Q}^a_\delta(\mathbf{r}')\, dS', \qquad (115)$$

который берется по внешней поверхности образца; при этом интеграл по поверхности корреляционной сферы обращается в нуль. Можно показать, что приведенный интеграл по внешней поверхности образца в точности компенсирует слагаемое $\frac{1}{3}\operatorname{rot}\mathbf{Q}^a$ в фор-

муле (113), так что из уравнения (114) получается в точности выражение Кондона

$$\mathbf{E}^L = \mathbf{E} + \frac{1}{3}\mathbf{P}^m.$$

Физически различие выражений (111) и (114) объясняется разным поведением вещества на границе. Когда рассматриваемый образец имеет резкие границы, на которых плотность центров молекул скачком обращается в нуль, плотности молекулярных моментов $\mathbf{P}^m$ и $\mathbf{Q}^a$ тоже будут иметь резкие границы. Вместе с тем поляризация $\mathbf{P}$ постепенно спадает к нулю, поскольку молекулы могут «выступать» за пределы границы наполовину своего объема или меньше. Когда в (111) или в (114) интегрирование ведется вплоть до границ S, необходимо учитывать поправки на постепенный спад поляризации к нулю; это равносильно расчету поля поверхностного слоя поляризации; результатом такого расчета является в точности уравнение (115).

10. Квантовохимические аспекты

Все квантовохимические аспекты проблемы связаны с информацией, касающейся поляризационного тензора λ, который был введен в уравнение (71). Маскант [12] приводит квантовомеханическое выражение для этого тензора. К сожалению, его выражение не может быть преобразовано к виду, которым обычно пользуются в исследованиях электронной структуры оптически активных молекул.

Краткий вывод традиционных формул содержится в следующем разд. III-2, посвященном приложениям общей теории.

Представляет интерес привести здесь подробные квантовомеханические выражения для B, B' в связи с теоретическими рассуждениями, проводившимися выше.

Воспроизводимые в ряде учебников результаты расчетов Розенфельда [14] имеют вид

$$B = -B' = N\frac{c}{3\pi h}\sum_k \frac{R_{k0}}{\nu_{k0}^2 - \nu^2}, \tag{116}$$

$$R_{k0} = \mathrm{Im}\,\langle 0|\,\boldsymbol{\varepsilon}\,|k\rangle\,\langle k|\,\boldsymbol{\mu}\,|0\rangle, \tag{117}$$

где R_{k0} — *вращательная сила перехода*; Im — мнимая часть произведения матричных элементов $\boldsymbol{\varepsilon}$ (оператора дипольного момента) и $\boldsymbol{\mu}$ (оператора магнитного дипольного момента). Индекс 0 относится к основному состоянию молекулы, остальные состояния нумеруются индексами k. Константы B, B' входят в основные

уравнения (98), (99), которые здесь запишем в виде

$$\mathbf{P}^m = A\mathbf{E}^L + B \operatorname{rot} \mathbf{E}, \tag{118}$$

$$\mathbf{Q}^a = -B'\mathbf{E}^L. \tag{119}$$

Хотя величины B и $-B'$ равны друг другу, физический смысл произведения (117) для них разный. В случае B реакция молекулы на изменения возбуждающего поля определяется матричными элементами $(k \mid \boldsymbol{\mu} \mid 0)$, а вклад молекулы в дипольный момент — элементами $(0 \mid \boldsymbol{\varepsilon} \mid k)$. В случае $-B'$, наоборот, реакция молекулы на поле определяется элементами $(k \mid \boldsymbol{\varepsilon} \mid 0)$, а ее вклад в момент второго порядка — элементами $(0 \mid \boldsymbol{\mu} \mid k)$. Это становится очевидным, если представить выражение (116) в явной форме

$$B = -B' = N \frac{c}{3\pi h} \sum_k \frac{1}{2i} \left\{ \frac{\langle 0 \mid \boldsymbol{\varepsilon} \mid k \rangle \langle k \mid \boldsymbol{\mu} \mid 0 \rangle}{\nu_{k0}^2 - \nu^2} - \frac{\langle 0 \mid \boldsymbol{\mu} \mid k \rangle \langle k \mid \boldsymbol{\varepsilon} \mid 0 \rangle}{\nu_{k0}^2 - \nu^2} \right\}. \tag{120}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Boltzmann L., Pogg. Ann. Phys. Chem., Jubelband, 134 (1874).
2. Condon E. U., Rev. Mod. Phys., **9**, 432 (1937).
3. Deen R., Thesis Leiden (1961).
4. Deen R., Oosterhoff L. J., в печати (1965).
5. Goossens W. J. A., Thesis Leiden (1958).
6. Goossens W. J. A., Oosterhoff L. J., в печати (1965).
7. Hoek H., Thesis Leiden (1939).
8. Hoek H., Physica, 8, 209 (1941).
9. Jeffreys H., Jeffreys B. S., Methods of Mathematical Physics, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1956.
10. Kramers H. A., Die Grundlagen der Quantentheorie. Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung, Akad. Verlag. Leipzig (Engl. Transl. by D. ter Haar., Quantum Mechanics, North-Holland, Amsterdam), 1938.
11. Lorentz H. A., The Theory of Electrons, 2nd ed, 1915; also Dover, New York, 1952.
12. Maaskant W. J. A., Thesis Leiden (1963).
13. Maaskant W. J. A., Oosterhoff L. J., Mol. Phys., 8, 319 (1964).
14. Rosenfeld L., Z. Phys., **52**, 161 (1928).
15. Rosenfeld L., Theory of Electrons, North-Holland, Amsterdam (1951).
16. Temple G., Cartesian Tensors, Wiley, New York, 1960, p. 59.
17. Terwiel R. H., Thesis Leiden (1964).
18. Terwiel R. H., Physica, **30**, 1024, 1038 (1964).
19. Terwiel R. H., Mazur P., Physica, **30**, 626 (1964).

III-2. Две теоремы, применяемые в расчетах оптической активности молекул

А. Московиц

1. Введение

В предыдущем разделе Остерхоф провел критическое обсуждение ряда концепций, лежащих в основе объяснения естественной и индуцированной вращательной способности молекул. В настоящем разделе будут рассмотрены вопросы, которые возникают при приложении указанных концепций к интерпретации экспериментальных данных по оптической активности естественно активных соединений с целью получения из этих данных информации о структуре оптически активных молекул. Точнее, будут доказаны две полезные теоремы и отмечены их возможные применения. Первая из этих теорем (теорема I) устанавливает связь между формой полосы поглощения разрешенного электрического дипольного перехода и формой соответствующей полосы поглощения, связанного с круговым дихроизмом; в сочетании с соотношениями Кронига — Крамерса эта теорема часто позволяет легко строить кривые дисперсии оптического вращения по экспериментальным данным по поглощению. Вторая теорема (теорема II) касается подбора оператора вращательной силы перехода, который бы гарантировал независимость вращательных сил переходов от выбора начала координат при расчетах с неточными волновыми функциями. Ввиду имеющихся в настоящее время трудностей построения точных волновых функций необходимость в такого рода гарантиях совершенно очевидна.

2. Общий обзор [1—3]

Аналогично любому явлению, связанному с взаимодействием электромагнитного излучения с веществом, естественная оптическая активность имеет два аспекта — дисперсионный и абсорбционный. Для обычной (невращательной) дисперсии и поглощения в области оптических частот дисперсионные и абсорбционные свойства среды феноменологически удобно описывать комплексным показателем преломления $N = n - i\varkappa$, где $\varkappa$ определяется по формуле $I = I_0 e^{\frac{-4\pi\varkappa l}{\lambda}}$, в которой I_0 — интенсивность падающего света, λ — длина волны света в вакууме, $\varkappa$ — коэффициент погло-

щения среды, I — интенсивность света после того, как он прошел в среде путь длиной l (*см*). В оптически активных средах (даже когда они макроскопически однородны и изотропны) оба показателя n и $\varkappa$ имеют свои значения для электромагнитных волн с левой и правой поляризацией по кругу, так что, вообще говоря,

$$N_L - N_R = (n_L - n_R) - i(\varkappa_L - \varkappa_R) \neq 0, \qquad (1)$$

где нижние индексы L и R указывают на левую и правую круговую поляризации соответственно. Как известно, из-за наличия мнимых членов в выражении (1) при прохождении плоскополяризованной волны через оптически активную среду не только вращается плоскость поляризации (круговое двулучепреломление), но происходит превращение плоскополяризованной волны в эллиптически поляризованную волну (круговой дихроизм); при отсутствии мнимых членов в (1) наблюдается только вращение плоскости поляризации. В единицах системы СГС угол поворота на единицу длины равен $\varphi = \frac{\pi}{\lambda}(n_L - n_R)$; приращение эллиптичности на единицу длины дается формулой $0 = \frac{\pi}{\lambda}(\varkappa_L - \varkappa_R)$; так что можно составить выражение для величины комплексной вращательной способности

$$\Phi - \varphi - i0 = (\pi/\lambda)(N_L - N_R). \qquad (2)$$

Поскольку молекулы, являющиеся зеркальным изображением друг друга, имеют идентичные энергетические уровни, единственная возможность получить не обращающиеся в нуль разностные поглощение и дисперсию в формуле (1) — за счет разницы вероятностей перехода для волн с левой и правой круговой поляризацией. Будем рассматривать разрешенную электронную полосу как составленную из такого большого числа близколежащих индивидуальных электронных переходов, что оказывается невозможным наблюдение тонкой структуры полосы. Другими словами, считаем такую полосу континуумом, составленным из множества переходов из состояний a энергии E_a (для простоты из основного состояния) в непрерывный спектр состояний b энергии E_b с плотностью состояний $\rho(E_{ba})$ в энергетическом интервале ΔE_{ba}, где $E_{ba} = E_b - E_a$. Предположив, что связанные с полем электромагнитной волны возмущающие члены в гамильтониане слабо зависят от энергетических разностей E_{ba}, можно получить [4, 5]

$$P(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2 \rho(\nu) \,|\, (a \,|\, \mu_e \,|\, b) \,|^2, \qquad (3)$$

где $P(\nu)$ — вероятность обычного разрешенного электрического дипольного перехода в единицу времени в изотропной оптической

среде из состояния a в непрерывный спектр состояний b под действием электромагнитной волны, имеющей частоту $\nu \approx \frac{E_b - E_a}{h} = \nu_{ba}$; A^2 — квадрат амплитуды векторного потенциала; $\rho(\nu)$ — плотность конечных состояний в непрерывном спектре в окрестности частоты $\nu \approx \nu_{ba}$; μ_e — оператор электрического дипольного момента.

Выражение (3) получается в предположении, что молекула является точечной и не имеет никакой протяженности в пространстве. В случае обычной дисперсии и поглощения это допущение совершенно оправдано, ибо протяженность молекулы имеет порядок нескольких ангстрем, а оптическая длина волны — тысяч ангстрем. Однако как в классической, так и квантовомеханической теории естественной оптической активности обязательно необходимо учесть изменения фаз электромагнитной волны при распространении ее через пространство, занимаемое отдельной молекулой. Тогда в приближении следующего порядка получим [6а, б, 7]

$$P_R(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2\rho(\nu)\left[|(a|\mu_e|b)|^2 - 2\,\mathrm{Im}\{(a|\mu_e|b)\cdot(b|\mu_m|a)\}\right], \quad (4)$$

$$P_L(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2\rho(\nu)\left[|(a|\mu_e|b)|^2 + 2\,\mathrm{Im}\{(a|\mu_e|b)\cdot(b|\mu_m|a)\}\right], \quad (5)$$

где μ_m — оператор магнитного дипольного момента (без учета спина); матричные элементы $(b \mid \mu_e \mid a)$ и т. п. берутся между состояниями с разностью энергий $E_b - E_a \approx h\nu$.

Следует отметить, что в рассматриваемом приближении усредненная вероятность перехода $P(\nu) = \frac{1}{2}[P_L(\nu) + P_R(\nu)]$ опять дается прежней формулой (3). Произведение матричных элементов в выражении для $P(\nu)$ называется *дипольной силой* осциллятора для перехода $a \to b$ и обозначается

$$D_{ba} \equiv |(a|\mu_e|b)|^2 = (a|\mu_e|b)\cdot(b|\mu_e|a). \quad (6)$$

(Согласно определению (6), D_{ba} пропорциональна квадрату заряда; в определение D_{ba} по Малликену [8] не входит величина квадрата заряда.) Разность вероятностей перехода $P_L(\nu) - P_R(\nu)$ не равна нулю и пропорциональна величине

$$R_{ba} \equiv \mathrm{Im}\{(a|\mu_e|b)\cdot(b|\mu_m|a)\}, \quad (7)$$

которая называется *вращательной силой* перехода $a \to b$ [1, 9]; вращательные силы перехода полностью определяют явление естественной оптической активности. Выражение (7) нетрудно понять физически: для оптически активных веществ характерно, что они

обладают винтовой структурой, так что средние смещения зарядов, индуцированные электромагнитной волной, не могут происходить вдоль прямых линий; заряды будут стремиться винтообразно вращаться вокруг направления смещения, что приводит к появлению магнитного дипольного момента перехода. Произведение компонент смещения и вращения, появляющееся в выражении для вращательной силы перехода R_{ba}, как раз характеризует спиральность структуры.

3. Доказательство теорем I и II

Доказательство теоремы I [1]. Допустим, что все волновые функции можно записывать в виде произведений электронной и ядерной волновых функций

$$\psi = \psi^e(q, Q)\,\psi^n(Q, J), \tag{8}$$

где $\psi^e(q, Q)$ — электронная волновая функция, зависящая от электронных координат q и колебательных координат Q ядер; $\psi^n(Q, J)$ — ядерная волновая функция, зависящая от Q и вращательных координат J. Используя (8), получим

$$(a\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b) = \int \psi_a^{n*}(Q, J)\,\psi_b^n(Q, J) \int \psi_a^{e*}(q, Q)\,\boldsymbol{\mu}_e \psi_b^e(q, Q)\,dv^e\,dv^n, \tag{9}$$

и поскольку функции ψ^e зависят от Q, то от Q будет зависеть и входящий в формулу (9) матричный элемент

$$\int \psi_a^{e*}(q, Q)\,\boldsymbol{\mu}_e \psi_b^e(q, Q)\,dv^e.$$

Однако в соответствии с принципом Франка — Кондона можно считать, что ψ^e слабо зависит от Q, и если Q не сильно отличается от некоторого среднего значения Q_0 (например, равновесных значений в основном состоянии), можно считать, что

$$|(a\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b)|^2 \approx |(a_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b_0^e)|^2\,|(a^n\,|\,b^n)|^2, \tag{10}$$

где верхние индексы e и n указывают соответственно электронные и ядерные функции, входящие в скалярные произведения; нижний индекс 0 указывает, что электронная функция берется при $Q = Q_0$. Подобным образом

$$\mathrm{Im}\,\{(a\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b)\cdot(b\,|\,\boldsymbol{\mu}_m\,|\,a)\} \approx \mathrm{Im}\,\{(a_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b_0^e)\cdot(b_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_m\,|\,a_0^e)\}\,|(a^n\,|\,b^n)|^2. \tag{11}$$

Поскольку в матричные элементы $|(a_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b_0^e)|^2$ и $\mathrm{Im}\,\{(a_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|\,b_0^e)\times(b_0^e\,|\,\boldsymbol{\mu}_m\,|\,a_0^e)\}$ входят только электронные волновые функции

[1] Подробное доказательство этой теоремы с учетом вращательных степеней свободы и высокоэнергетических полос можно найти в работе [6б]; здесь приводится упрощенное доказательство, чтобы подчеркнуть наиболее существенные моменты вывода.

при $Q = Q_0$, эти матричные элементы одинаковы для всех электронно-колебательных переходов, из которых составлена *разрешенная* электронная полоса. Указанное обстоятельство отметим переходом к новым индексам

$$D_{BA} \equiv |(a_0^e|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|b_0^e)|^2, \tag{12}$$

$$R_{BA} \equiv \mathrm{Im}\,\{(a_0^e|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|b_0^e)\cdot(b_0^e|\,\boldsymbol{\mu}_m\,|a_0^e)\}; \tag{13}$$

в новых обозначениях

$$|(a|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|b)|^2 \approx D_{BA}\,|(a^n|\,b^n)|^2, \tag{14}$$

$$\mathrm{Im}\,\{(a|\,\boldsymbol{\mu}_e\,|b)\cdot(b|\,\boldsymbol{\mu}_m\,|a)\} \approx R_{BA}\,|(a^n|\,b^n)|^2. \tag{15}$$

Подставляя выражения (14), (15) в (3) — (5), получим выражения для вероятностей перехода в единицу времени

$$P_R(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2\rho(\nu)\,[D_{BA} - 2R_{BA}]\,|(a^n|\,b^n)|^2, \tag{16}$$

$$P_L(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2\rho(\nu)\,[D_{BA} + 2R_{BA}]\,|(a^n|\,b^n)|^2, \tag{17}$$

$$P(\nu) = \left(\frac{\pi^2\nu^2}{3c^2\hbar^2}\right) A^2\rho(\nu)\,D_{BA}\,|(a^n|\,b^n)|^2; \tag{18}$$

эти вероятности перехода (16)—(18) пропорциональны соответственно вкладам $k_R(\nu)$, $k_L(\nu)$ и $k(\nu)$ разрешенных переходов в поглощение; усредненный коэффициент поглощения $k(\nu)$ определяется с помощью формулы $I = I_0 e^{-kl}$, и, следовательно, имеет место соотношение

$$k = 4\pi\varkappa/\lambda. \tag{19}$$

Таким образом, для разрешенной электронной полосы в растворе, где фактически имеем дело с непрерывным спектром, получим

$$\frac{P_L(\nu) - P_R(\nu)}{P(\nu)} \approx \frac{k_L(\nu) - k_R(\nu)}{k(\nu)}; \tag{20}$$

из выражений (16) — (19) получаем также

$$\frac{\frac{1}{4}\,[k_L(\nu) - k_R(\nu)]}{k(\nu)} = \frac{R_{BA}}{D_{BA}}, \tag{21}$$

а следовательно, отношение в левой части равенства (21) не зависит от частоты, а является постоянной характеристикой разрешенной электронной полосы в целом. С другой стороны, в силу соотношения (19) и определения угла θ [см. формулу (2)] указанное соотношение в точности совпадает с отношением при частоте ν показателя кругового дихроизма к среднему коэффициенту

поглощения для соответствующего электронного перехода, т. е.

$$\frac{\theta_{BA}(\nu)}{k_{BA}(\nu)} = \frac{R_{BA}}{D_{BA}}, \tag{22}$$

где нижний индекс BA при $\theta(\nu)$ и $k(\nu)$ указывает на принадлежность этих величин данному электронному переходу.

Итак, для всех разрешенных электронных переходов полоса кругового дихроизма и соответствующая ей полоса поглощения имеют одну и ту же форму в том смысле, что их зависимость от длины волны одинакова с точностью до мультипликативной постоянной.

Сформулированное утверждение составляет содержание первой доказываемой теоремы. Прежде чем переходить к приложениям этой теоремы, обратимся теперь к теореме II.

Доказательство теоремы II. В приведенном выше выражении для вращательной силы электронного перехода операторы можно представить в виде сумм одноэлектронных операторов

$$\boldsymbol{\mu}_e = e\sum_i \mathbf{r}_i,$$

$$\boldsymbol{\mu}_m = \frac{e}{2mc}\sum_i [\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i] = \frac{e\hbar}{2mci}\sum_i [\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\nabla}_i],$$

где $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i-го электрона, $\mathbf{p}_i$ — импульс i-го электрона. Расчет вращательных сил оптических переходов, таким образом, сводится к расчету произведений матричных элементов вида

$$(a\,|\,\mathbf{r}\,|\,b)\cdot(b\,|\,\mathbf{r}, \boldsymbol{\nabla}\,|\,a), \tag{23}$$

где все волновые функции и операторы относятся к электронам. Расчеты с использованием формулы (23) связаны, однако, с тем существенным неудобством [10а], что выражение (23) зависит от выбора начала отсчета координат, и только для волновых функций, являющихся точными решениями уравнения Шрёдингера, эта зависимость пропадает. Этому можно дать следующее объяснение.

Сместим все векторы $\mathbf{r}$ на некоторый постоянный вектор $\mathbf{R}$; это соответствует сдвигу начала отсчета координат. Тогда выражение (23) можно записать как

$$(a\,|\,\mathbf{r}+\mathbf{R}\,|\,b)\cdot(b\,|\,[(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \boldsymbol{\nabla}]\,|\,a), \tag{24}$$

а затем преобразовать к виду

$$(a\,|\,\mathbf{r}\,|\,b)\cdot(b\,|\,[\mathbf{r}, \boldsymbol{\nabla}]\,|\,a) + (a\,|\,\mathbf{r}\,|\,b)\cdot[\mathbf{R}, (b\,|\,\boldsymbol{\nabla}\,|\,a)]. \tag{25}$$

Если (23) не зависит от выбора начала отсчета, то второе слагаемое в выражении (25) должно тождественно обратиться в нуль.

Поскольку имеем операторное тождество

$$\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} = \frac{im}{\hbar}(H\mathbf{r} - \mathbf{r}H) \tag{26}$$

и его следствие

$$(a \mid \nabla \mid b) = \frac{m}{\hbar^2}(E_b - E_a)(a \mid \mathbf{r} \mid b), \tag{27}$$

то векторы $(a \mid \nabla \mid b)$ и $(a \mid \mathbf{r} \mid b)$ параллельны, и, таким образом, второе слагаемое в (25), действительно, тождественно обращается в нуль. Вместе с тем справедливость формулы (27) основана на том, что при доказательстве были использованы точные, а не приближенные волновые функции. Для приближенных волновых функций, которые не являются точными собственными функциями гамильтониана, векторы $(a \mid \mathbf{r} \mid b)$ и $(a \mid \nabla \mid b)$, вообще говоря, не будут параллельны друг другу, и, следовательно, второе слагаемое в формуле (25) не равно нулю.

Моффит [10б] указал путь, которым можно обойти это затруднение. Появляющиеся в выражении для вращательной силы перехода матричные элементы $(a \mid \mathbf{r} \mid b)$ электрического дипольного момента, индуцированного полем электромагнитной волны, Моффит предложил выразить с помощью формулы (27) через матричные элементы, в которые входит соответствующая диполю скорость, то есть вместо матричных элементов (23) он предложил рассчитывать матричные элементы

$$(a \mid \nabla \mid b) \cdot (b \mid [\mathbf{r}, \nabla] \mid a); \tag{28}$$

при использовании (28) не возникает никаких трудностей с выбором начала отсчета координат. Действительно, заменим снова $\mathbf{r}$ на $\mathbf{r} + \mathbf{R}$. Тогда вместо выражения (28) получим

$$(a \mid \nabla \mid b) \cdot (b \mid [\mathbf{r}, \nabla] \mid a) + (a \mid \nabla \mid b) \cdot [\mathbf{R}, (b \mid \nabla \mid a)];$$

во второе слагаемое входят параллельные векторы, и поэтому оно тождественно равно нулю. Таким образом мы подошли к формулировке теоремы II:

В расчетах с неточными волновыми функциями независимость вращательных сил переходов от выбора начала координат гарантируется использованием выражения (28) вместо (23).

Следует подчеркнуть, что вопрос об обращении в нуль второго слагаемого в выражении (25) — очень важный практический вопрос, с которым приходится сталкиваться при конкретных расчетах оптической активности. Тот вариант, когда небольшие изменения в волновых функциях ведут к незначительным изменениям результатов, в данном случае отпадает. Напротив, с использованием выражения (23) можно получить совершенно неправильный результат для вращательной силы перехода, даже если поль-

зоваться и очень хорошими (но не точными) волновыми функциями, что как раз и объясняется имеющейся зависимостью от выбора начала координат. Так что вращательные силы переходов нужно всегда рассчитывать с использованием дипольных матричных элементов от скорости, а не от координаты.

4. Приложения теорем I и II

Особенно полезной теорема I оказывается при использовании ее в сочетании с дисперсионными соотношениями Кронига — Крамерса [3, 11, 12]. Как известно, в силу линейности и причинности соотношения Кронига — Крамерса позволяют связать действительную и мнимую части обобщенной комплексной восприимчивости с помощью двух интегральных преобразований, родственных преобразованию Гильберта [13]. Указанные интегральные преобразования в случае оптической активности могут быть использованы для связи действительной и мнимой частей комплексной вращательной способности Ф [3]

$$\varphi(\nu) = (2\nu^2/\pi)\int_0^\infty \frac{\theta(\nu')}{\nu'(\nu'^2-\nu^2)}\,d\nu', \tag{29а}$$

$$\theta(\nu) = (-2\nu^3/\pi)\int_0^\infty \frac{\varphi(\nu')}{\nu'^2(\nu'^2-\nu^2)}\,d\nu'. \tag{29б}$$

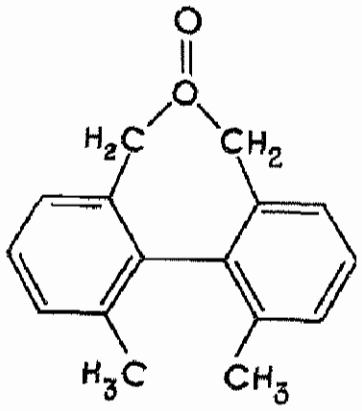
Если допустить, что отдельные электронные переходы ведут к независимым вкладам в полную наблюдаемую активность, то можно воспользоваться выражением (22), подставив его в (29). При этом мы получим возможность выразить удельное вращение на единицу длины $\varphi_{BA}(\nu)$, связанное с переходом $A \longrightarrow B$, в виде

$$\varphi_{BA}(\nu) = (2\nu^2/\pi)(R_{BA}/D_{BA})\int_0^\infty \frac{k_{BA}(\nu')}{\nu'(\nu'^2-\nu^2)}\,d\nu'. \tag{30}$$

Когда $k_{BA}(\nu)$ экспериментально известно, как это часто бывает, а также известно D_{BA}, единственной неизвестной величиной в правой части равенства (30) будет R_{BA}. Если экспериментально или теоретически можно получить информацию о R_{BA}, становится возможным определить $\varphi_{BA}(\nu)$ по формуле (30).

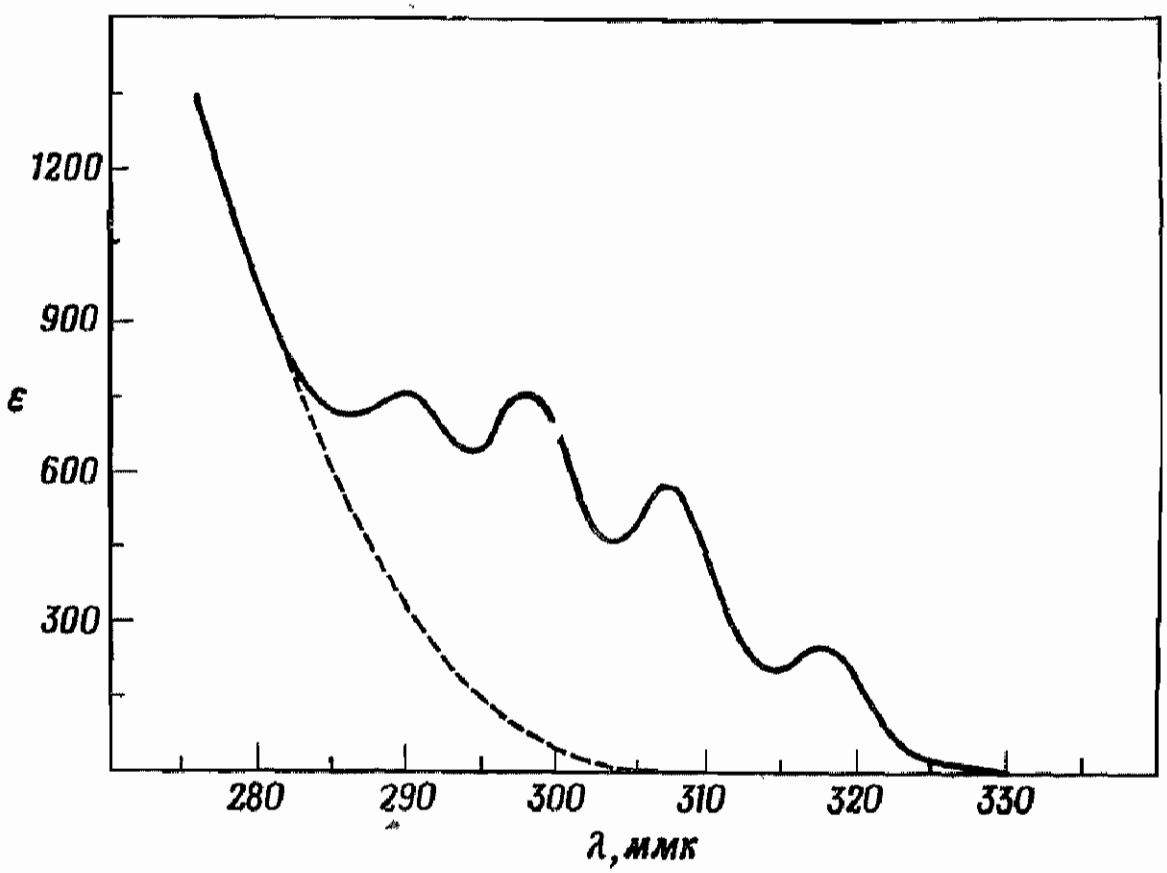
Проиллюстрируем определение $\varphi_{BA}(\nu)$ на примере перехода с длиной волны 300 *ммк* в диметилдибензосубероне (рис. 36); последнее соединение с достоверным определением химической структуры было недавно синтезировано в Принстонском университете [14, 15]. На рис. 37 приведен спектр поглощения диметил-

дибензосуберона; переход в области 300 *ммк* является в основном n — π^*-промотированным переходом, связанным с карбонильной группой. Но из-за соседства бифенильного хромофора к этому



Р и с. 36. Диметилдибензосуберон.

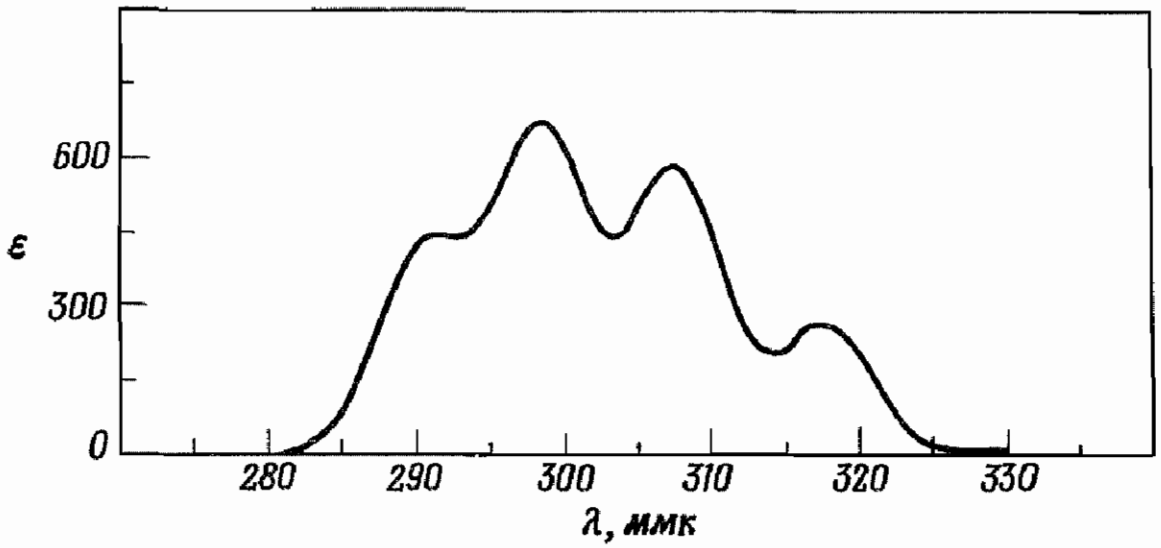
переходу примешивается π — π^*-переход, что делает весь переход разрешенным оптическим переходом. Полоса поглощения перекрывается с концом полосы выше расположенного интенсивного



Р и с. 37. Спектр поглощения диметилдибензосуберона в изооктане [3].

перехода, и нужно вычесть этот конец полосы, чтобы получить истинную форму изолированной длинноволновой полосы. Это вычитание несколько произвольно; на рис. 37 площадь под пунктирной линией была вычтена из площади, ограниченной сплошной линией, так была получена кривая, изображенная на рис. 38.

Определяя площадь под кривой на рис. 38 с весовым множителем, равным длине волны, можно рассчитать электрический дипольный момент перехода. Будем считать далее, что значение магнитного дипольного момента перехода такое же, как для идеализированного перехода длины волны 300 *ммк* для изолированной карбонильной группы, т. е. порядка одного магнетона Бора. Кроме того, по соображениям симметрии следует отметить, что электрический и магнитный дипольные моменты параллельны

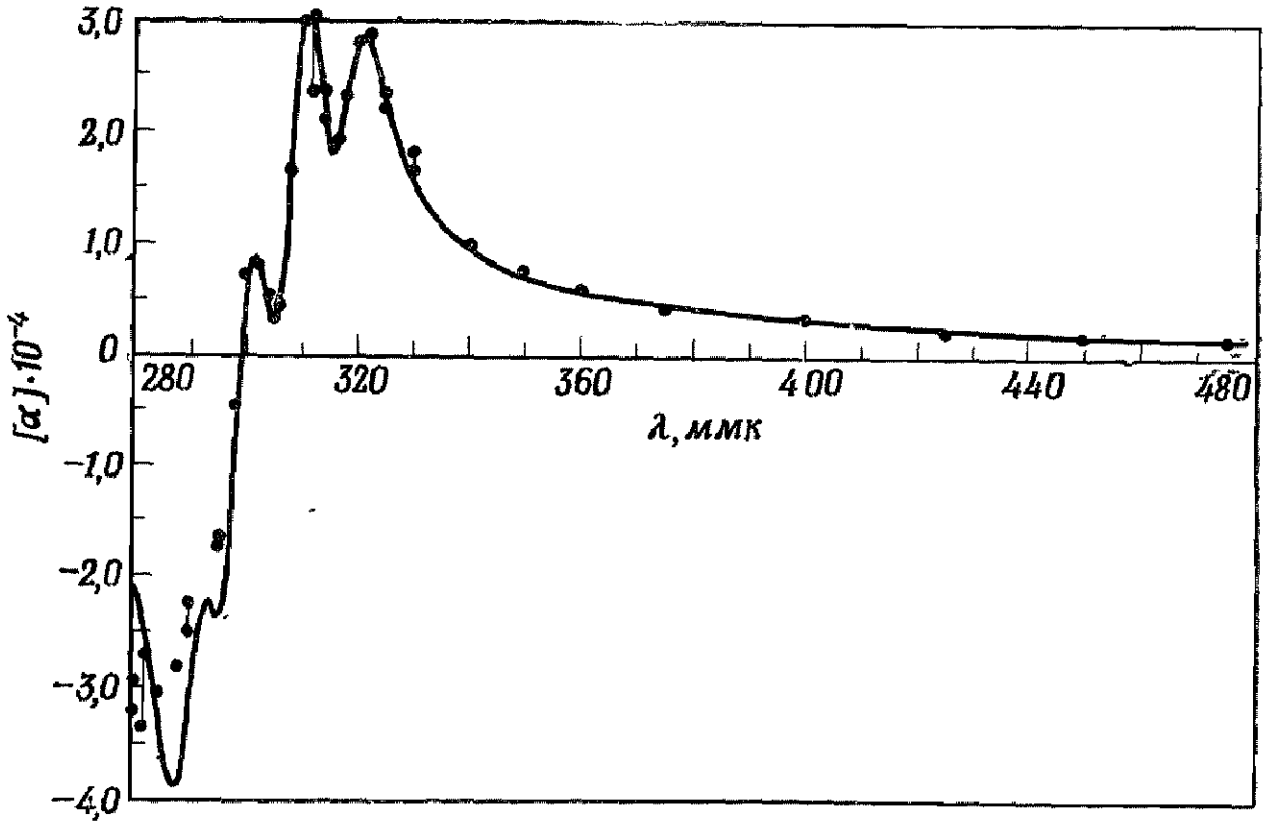


Р и с. 38. Полоса поглощения длинноволнового перехода диметилдибензосуберона в изооктане [3].

друг другу и направлены вдоль связи C = O. Таким образом, нам известны величины соответствующих моментов перехода и их относительные направления, а следовательно, нам известна вращательная сила перехода [16]; так что можно воспользоваться формулой (30) и рассчитать $\varphi_{BA}(\nu)$. Результаты вычислений приведены на рис. 39. Предполагая, что в интересующей нас области длин волн $\varphi_{BA}(\nu)$ доминирует над остальными вкладами в наблюдаемое вращение, можно попытаться сравнивать рассчитанную вращательную дисперсионную кривую с экспериментальными данными, которые также приведены на рис. 39; при этом получается очень хорошее согласие.

Примером приложения обеих теорем I и II могут служить расчеты для винтообразно изогнутой молекулы гексогелицена [17, 18] (см. рис. 40); спектр поглощения для этой молекулы показан на рис. 41. Формы полос, соответствующих трем наименее интенсивным переходам, аппроксимировались суммами гауссовских кривых; соответствующая аппроксимация показана пунктирной линией. Указанная аппроксимация гауссовскими кривыми использовалась для расчета интегралов (30). Предполагалось, что зависимость вкладов всех высокоэнергетических переходов от длины

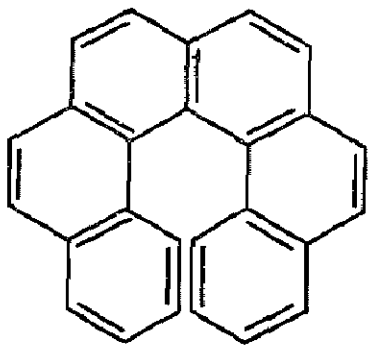
волны имеет форму, предложенную Друде. В расчетах были учтены только 169 возможных одноэлектронных переходов типа $\pi - \pi^*$; вращательные силы этих переходов были рассчитаны



Р и с. 39. Удельное вращение в зависимости от длины волны для диметилдибензосуберона в изооктане.

Сплошная кривая — вычисленная вращательная дисперсия; точки — экспериментальные данные; пары точек на вертикальных линиях — результаты двух разных измерений на одной и той же длине волны [3].

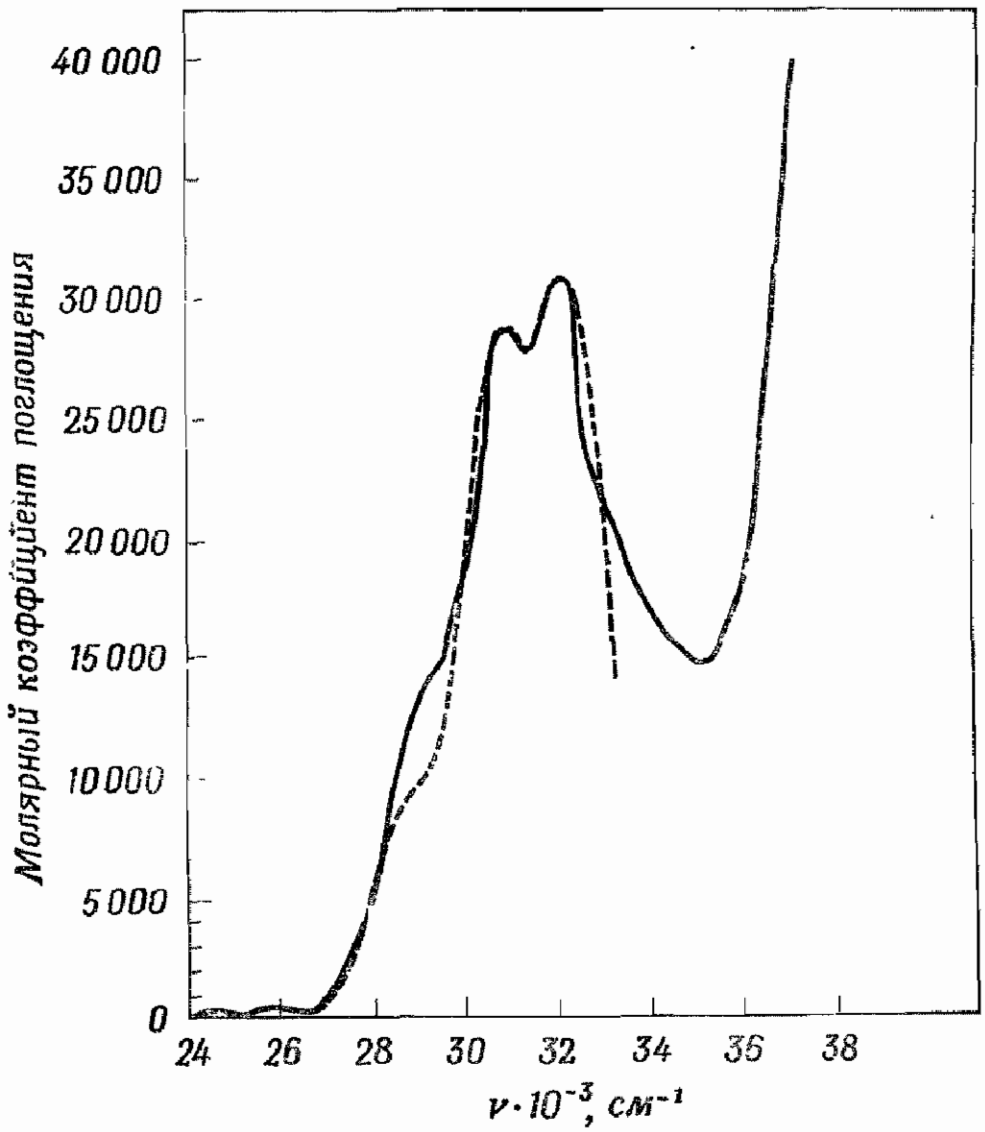
с помощью волновых функций хюккелевского типа, составленных с учетом геометрии молекулы, определяемой экстраполяцией



Р и с. 40. Гексагелицен.

рентгеноструктурных данных для гомологического ряда молекул. Хотя точная конфигурация молекулы и не была экспериментально установлена, сравнение теории с экспериментом можно тем не менее провести. Результаты такого сравнения приводятся на рис. 41; опять получаются хорошие результаты.

Обсуждение сделанных многочисленных допущений и дальнейших подробностей относительно проведенных расчетов вращательных сил переходов для гексогелицена можно найти в [6а]. Отметим здесь только два интересных момента: 1) вращательные силы переходов рассчитывались с использованием матричных элементов от скорости в согласии с теоремой II; 2) в расчетах



Р и с. 41. Спектр поглощения гексагелицена в циклогексане [18].

Сплошная линия — данные эксперимента; пунктирная — сумма гауссовских кривых.

принимались во внимание эффекты близости вырождения, названные Моффитом «конфигурационным взаимодействием первого порядка» [19]. В начале этой конференции отмечалось, что использование конфигурационного взаимодействия первого порядка (учитывающее эффекты близости вырождения) имеет то преимущество, что позволяет учесть особый парный характер орбиталей альтернантных углеводородов [20] и учесть все оптические следствия этой электронной корреляции «нединамического» типа [21]. Если бы мы не учли конфигурационное взаимодействие первого

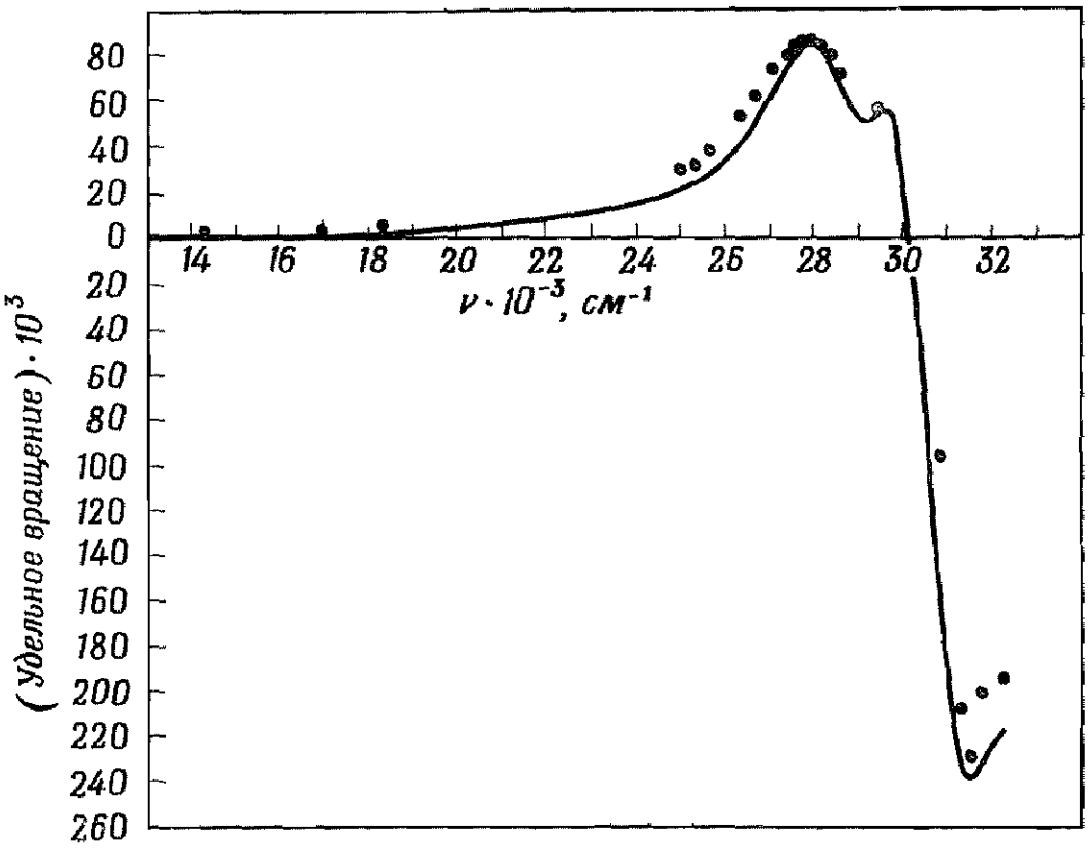


Рис. 42. Вращательная дисперсия гексагелицена в хлороформе по экспериментам Ньюмена и Тцаи [18].
Линия — теоретические значения; точки — данные эксперимента.

порядка, то теоретическая кривая на рис. 42 имела бы малое сходство с поведением экспериментальных точек на тех участках спектра, которые отвечают поглощению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Condon E. U., Rev. Mod. Phys., 9, 432 (1937).
2. Kauzmann W. J., Walter J. E., Eyring H., Chem. Rev., 26, 339 (1940).
3. Moscowitz A., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), Vol. 4, Wiley, New York, 1962, p. 67.
4. Bates D. R., in «Quantum Theory» (D. R. Bates, Ed.), Vol. 1, Academic Press, New York, 1961, Chap. 8.
5. Эйринг Г., Уолтер Дж., Кимбалл Дж., Квантовая химия, ИЛ, М., 1948.
6а. Moscowitz A., Ph. D. Thesis, Harvard University, 1957.
6б. Moffitt W., Moscowitz A., J. Chem. Phys., 30, 648 (1959).
7. Condon E. U., Altar W., Eyring H., J. Chem. Phys., 5, 753 (1937).
8. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 7, 14 (1939).
9. Rosenfeld L., Z. Physik, 52, 161 (1928).
10а. Gorin E., Walter J., Eyring H., J. Chem. Phys., 6, 824 (1938).
10б. Moffitt W., J. Chem. Phys., 25, 467 (1956).
11. Macdonald J. R., Brachman M. K., Rev. Mod. Phys., 28, 393 (1956).

12. Van Vleck J. H., M.I.T. Radiation Laboratory Rept., № 735, May 28, 1945.
13. Титчмарш Е., Введение в теорию интегралов Фурье, ГТТИ, 1950.
14. Mislow K., Glass M. A. W., O 'Brien R. E., Rutkin P., Steinberg D. H., Weiss J., Djerassi C., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1455 (1962).
15. Mislow K., Ann. N.Y. Acad. Sci., **93**, 457 (1962).
16. Moscowitz A., Mislow K., Glass M. A. W., Djerassi C., J. Am. Chem. Soc., **84**, 1945 (1962).
17. Newman M. S., Lednicer D., J. Am. Chem. Soc., **78**, 4765 (1956).
18. Moscowitz A., Tetrahedron, **13**, 48 (1961).
19. Moffitt W., J. Chem. Phys., 22, 320 (1954).
20. McLachlan A. D., Mol. Phys., **2**, 271 (1959).
21. Синаноглу. О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир».

III-3. Дипольные моменты в возбужденных состояниях молекул и влияние внешнего электрического поля на оптическое поглощение молекул в растворе

В. Липтэй

1. Введение

Очевидно, в дальнейшем существенный прогресс в квантово-механическом изучении молекул должен быть связан с открытием новых экспериментальных методов измерения молекулярных характеристик. Очень важной характеристикой молекул являются направления *моментов переходов*; знание их (в случае достаточно симметричных молекул) позволяет идентифицировать соответствующие состояния. Другая интересная характеристика — электрические *дипольные моменты*, по которым можно судить о распределении электрических зарядов в молекуле. По измерениям диэлектрической проницаемости почти всегда возможно определить дипольные моменты в основных состояниях молекул. Напротив, дипольные моменты возбужденных состояний молекул таким образом определить нельзя; для их определения требуются другие экспериментальные методы. В настоящем разделе будет показано, что в большинстве случаев дипольные моменты возбужденных состояний можно найти, если определить влияние наложенного внешнего электрического поля на оптическое поглощение молекул в растворе.

Впервые изучению такого влияния в 1941 г. была посвящена работа Купа, Дуркопа и Мартина [1]. Эти исследователи обратили внимание на то, что для молекул с постоянными дипольными моментами распределение по ориентациям во внешнем электрическом поле должно быть анизотропным; они предсказали, что для растворов таких молекул должно наблюдаться явление дихроизма. Подобный дихроизм действительно наблюдался и был назван электрическим дихроизмом. Однако в то время экспериментальная техника не была еще достаточно разработана и количественные результаты получить не удалось [1].

Исследования Купа, Дуркопа и Мартина были продолжены в 1961 г. с использованием новой экспериментальной техники [2—4]. В работах [5—7] была развита теория рассматриваемого эффекта, которая привела к заключению, что если при возбуждении происходит изменение дипольного момента, то должно наблюдаться не только явление дихроизма, но также изменение волнового числа перехода между двумя состояниями. Оба эффекта нала-

гаются, но во многих случаях их можно разделить, так что из измерений можно получать дипольные моменты возбужденных состояний и направления моментов перехода.

Лабхарт [8] указал на возможное существование еще одного эффекта — влияния электрического поля на сам момент перехода. Этот эффект оказалось возможным объяснить в рамках нового теоретического подхода [9]. Измерения [10], однако, показали, что указанный эффект обычно мал, хотя и не всегда им можно пренебречь [1].

Дипольные моменты возбужденных состояний и направления моментов переходов можно находить также по измерениям влияния внешнего электрического поля на полосы люминесценции для молекул в растворах [3, 16, 17]. Дипольные моменты возбужденных состояний можно определить также по эффектам, связанным с влиянием поля реакции [2] дипольной молекулы на оптические абсорбцию и эмиссию, т. е. по влиянию растворителя на электронные спектры молекул (т. 2, разд. II-5, а также [14, 18а, б, 19]). Кроме того, можно использовать эффект Штарка, если удается разрешить линии вращательной тонкой структуры перехода [20]. Существуют и другие методы нахождения направлений моментов перехода [21, 22] (в частности, см. разд. III-5).

Ниже мы рассмотрим формальное выражение средних вероятностей перехода для молекулы с определенной ориентацией и установим, как эти вероятности зависят от поля. Будет показано, что для расчетов эффекта поля нужно знать поле в месте расположения молекулы, сдвиг волнового числа и зависимость момента перехода от поля. Используя полученные для этих вели-

---

[1] Теория электрического дихроизма была развита также Платтом [11]. Основанная на результатах его прежней работы [12], эта теория привела к заключению, что под действием электрического поля изменяются «веса резонансных структур» для молекул типа мероцианина и что именно эти изменения приводят к появлению больших сдвигов полос поглощения под действием электрического поля [13а — д, 15]. Можно показать [14], что представление об изменении «весов резонансных структур» эквивалентно представлению о поляризации молекулы под действием электрического поля. Поляризационный эффект не может, однако, иметь существенного значения при объяснении сдвига полосы поглощения, происходящего при действии внешнего поля, а также поля реакции [2], связанного с влиянием растворителя на сдвиг полосы поглощения. Для молекул типа мероцианина основной причиной сдвига полосы является наличие большого дипольного момента в основном состоянии и, следовательно, больших изменений этого дипольного момента при возбуждении молекулы (см. [14], а также т. 2, разд. II-5), на эту причину указывалось еще в работе [12]. Таким образом, для молекул такого типа, конечно, будет наблюдаться большой эффект сдвига полосы поглощения под действием внешнего поля, хотя совсем по другим причинам, чем в результате изменения веса резонансных структур.

[2] Имеется в виду поле реакции Онзагера, см. стр. 279.— *Прим. ред.*

чин формулы, мы можем найти среднюю вероятность перехода в растворе со статистически ориентированными молекулами. Наконец, в последнем параграфе в конце настоящего раздела рассматриваются некоторые приложения этих расчетов.

2. Средние вероятности переходов для молекулы с определенной ориентацией

Если электромагнитная волна с волновым числом в интервале $\tilde{\nu}_a$, $\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a$ падает на молекулу, то молекула может поглотить фотон и перейти в возбужденное состояние только в том случае, если

$$hc\tilde{\nu}_a \leqslant E_a - E_g \leqslant hc(\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a), \tag{1}$$

где E_g, E_a — энергии молекулы в основном и возбужденном состояниях соответственно; h — постоянная Планка; c — скорость света. Для падающего плоскополяризованного светового пучка с направлением поляризации, задаваемым вектором $\mathbf{e}$, и с плотностью $\rho(\tilde{\nu}, \mathbf{e})$ средняя вероятность электрического дипольного перехода дается формулой [1]

$$\pi(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = \frac{8\pi^3}{h^2 c} \lim_{\Delta\tilde{\nu}_a \to 0} \frac{1}{\rho\Delta\tilde{\nu}_a} \sum_{g,a} w_g |\tilde{\mathbf{e}}\boldsymbol{\mu}_{ag}|^2 \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a} u_{ag}(\tilde{\nu})\, \rho(\tilde{\nu}, \mathbf{e})\, d\tilde{\nu}, \tag{2}$$

в которой u_{ag} — нормированная функция, описывающая форму полосы рассматриваемого перехода; w_g — вероятность пребывания молекулы в данном основном состоянии g; $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ — момент перехода, равный

$$\boldsymbol{\mu}_{ag} = \langle \psi_a | \mathscr{M} | \psi_g \rangle, \tag{3}$$

где $\mathscr{M}$ — оператор электрического дипольного момента молекулы. Все величины относятся к свободной молекуле (в газообразной фазе). При суммировании (2) по основным (g) и возбужденным (a) состояниям только те члены под знаком суммы отличны от нуля, для которых выполняется условие (1). В молекулах часто оказывается, что имеется два или несколько переходов почти с совпадающими волновыми числами, и поэтому наблюдаются более или менее широкие полосы; в формуле (2) оказываются, таким образом, существенными сразу по нескольку членов.

---

[1] Тильдой сверху обозначается вектор в виде строки, без тильды — вектор в виде столбца. Так, $\tilde{\mathbf{e}}$ — вектор в виде строки, $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ — вектор в виде столбца и соответственно $\tilde{\boldsymbol{\mu}}\boldsymbol{\mu}$ — скалярное произведение, а $\boldsymbol{\mu}\tilde{\boldsymbol{\mu}}$ — тензор второго порядка.

В большинстве случаев удается выбрать такой интервал волновых чисел, в котором все члены суммы в средней вероятности перехода имеют почти одинаковые направления моментов перехода; тогда среднюю вероятность перехода молекулы с данной ориентацией можно выразить через обычный молярный коэффициент поглощения ε (коэффициент экстинкции) для свободной молекулы, и мы имеем

$$\pi(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = B' \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} |\tilde{\mathbf{em}}|^2, \tag{4}$$

где $\mathbf{m}$ — единичный вектор, направленный по моментам перехода; B' — константа

$$B' = \frac{3 \cdot 2{,}303 \cdot 1000}{N_A \cdot h}, \tag{5}$$

(N_A — число Авогадро).

Средняя вероятность перехода зависит от электрического поля в месте расположения молекулы, во-первых, в результате зависимости момента перехода $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ от поля и, во-вторых, вследствие зависимости функции u_{ag} от поля.

Средняя вероятность перехода, рассчитываемая по формуле (2), связана с определенным волновым числом (1). В электрическом поле энергия молекулы зависит от поля из-за взаимодействия постоянного дипольного момента молекулы с полем, а также из-за взаимодействия поляризации молекулы с полем. Когда при возбуждении молекулы происходит изменение ее дипольного момента или ее поляризации, разность энергий основного и возбужденного состояний молекулы обязательно должна зависеть от поля. При фиксированном волновом числе это поведет к тому, что в присутствии поля, вообще говоря, будут возбуждаться другие состояния, чем при отсутствии поля. Следовательно, функция u_{ag} в уравнении (2) становится зависящей от поля; ниже будет получено явное выражение для этой зависимости [1].

Энергию молекулы в основном состоянии при наличии поля обозначим E_g^F, энергию соответствующего франк-кондоновского возбужденного состояния обозначим E_a^{FC}. Изменение волнового числа, связанное с электрическим полем, для перехода между состояниями g и a дается выражением

$$hc\Delta\tilde{\nu}_{ag}^F = E_a^{\mathrm{FC}} - E_g^F - E_a + E_g. \tag{6}$$

Молекула, на которую падает электромагнитная волна, может поглотить фотон, если только выполняется условие

$$hc\tilde{\nu}_a \leqslant E_a^{\mathrm{FC}} - E_g^F = E_a - E_g + hc\Delta\tilde{\nu}_{ag}^F \leqslant hc(\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a); \tag{7}$$

[1] Это становится особенно понятным, если сделать нереалистическое допущение, что ширина перехода равна нулю; тогда u_{ag} пропорционально $\delta(hc\tilde{\nu}_a - E_a + E_g)$.— *Прим. ред.*

последнее условие можно также представить в виде

$$hc\,(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}^F_{ag}) \leqslant E_a - E_g \leqslant hc\,(\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}^F_{ag}). \qquad (8)$$

Сравнение выражений (8) и (1) показывает, что при наложении электрического поля с волновым числом $\tilde{\nu}_a$ оказываются возможными те переходы, которые без поля происходили бы при волновом числе $\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}^F_{ag}$. Считая, что для всех переходов рассматриваемого интервала волновых чисел сдвиги $\Delta\tilde{\nu}^F_{ag}$ одинаковы, т. е. $\Delta\tilde{\nu}^F_{ag} = \Delta\tilde{\nu}_F$, а также что все моменты переходов для соответствующих состояний одинаково зависят от поля, получаем для средней вероятности перехода $\pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e})$ при наличии поля выражение

$$\pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = \frac{|\tilde{\mathbf{e}}\mu^F_{ag}|^2}{|\tilde{\mathbf{e}}\mu_{ag}|^2}\,\pi(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_F, \mathbf{e}) - B'\frac{|\tilde{\mathbf{e}}\mu^F_{ag}|^2}{|\mu_{ag}|^2}\,\frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a - \Delta\tilde{\nu}_F)}{\tilde{\nu}_a}, \qquad (9)$$

для вывода которого была использована формула (4); в знаменателе мы пренебрегли малой величиной $\Delta\tilde{\nu}_F$ по сравнению с $\tilde{\nu}_a$. Если воспользоваться разложением Тэйлора, из выражения (9) получим

$$\pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = B'\frac{|\tilde{\mathbf{e}}\mu^F_{ag}|^2}{|\mu_{ag}|^2}\left\{\frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} - \left[\frac{d}{d\tilde{\nu}}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a}\Delta\tilde{\nu}_F + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2}\left[\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a}(\Delta\tilde{\nu}_F)^2 - \ldots\right\}. \qquad (10)$$

Вероятность перехода $\pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e})$ в электрическом поле выражается через величины μ^F_{ag} и $\Delta\tilde{\nu}_F$; чтобы найти последние величины, нужно знать электрическое поле в месте расположения молекулы.

3. Локальное электрическое поле в месте расположения молекулы, находящейся в растворе[1]

В растворе внешнее электрическое поле действует не только на рассматриваемую растворенную молекулу, но также и на окружающие ее молекулы растворителя. Последние поляризуются полем, и от поляризации молекул растворителя появляется дополнительное электрическое поле в месте расположения молекулы растворенного вещества. Дипольный момент молекулы растворенного вещества слагается из ее постоянного электрического дипольного момента и момента, индуцированного электрическим полем. Полный дипольный момент растворенной молекулы вызывает,

[1] Подробности, касающиеся теории поля реакции, читатель может найти в книге Фрелиха «Теория диэлектриков», ИЛ, 1960.— *Прим. ред.*

кроме описанной, дополнительную поляризацию окружающих молекул растворителя. Эта поляризация ведет к добавочному электрическому полю в месте расположения молекулы растворенного вещества; это добавочное поле называется полем реакции $\mathbf{F}_{Rg}$ (см. Онзагер, [23]).

Таким образом, электрическое поле в месте расположения молекулы растворенного вещества зависит от свойств растворителя. Желая выразить поляризацию растворителя в виде функции его объемных свойств, т. е. в виде функции диэлектрической проницаемости ε_{DK} и показателя преломления n, мы сделаем определенные приближения, которые используются также в теории Онзагера, позволяющей находить постоянные дипольные моменты из измерений диэлектрической постоянной [23, 24]. Указанные приближения состоят в следующем: (1) растворитель рассматривается как однородная изотропная среда; (2) молекула растворенного вещества считается помещенной в полость, «вырезанную» в растворителе; (3) полость считается сферической радиуса a; (4) дипольный момент молекулы аппроксимируется точечным диполем, помещенным в центре сферы.

Полное поле $\mathbf{F}_{sg}$ в месте расположения растворенной молекулы, находящейся в основном состоянии, может быть представлено в виде

$$\mathbf{F}_{sg} = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Rg}, \tag{11}$$

где $\mathbf{F}_h$ — поле, которое было бы в месте расположения растворенной молекулы, если бы молекула не обладала постоянным дипольным моментом и была бы неполяризуемой; $\mathbf{F}_{Rg}$ — поле реакции для растворенной молекулы, находящейся в основном состоянии [23, 24]. Поле $\mathbf{F}_h$ — это просто поле в полости [24]

$$\mathbf{F}_h = f_e \mathbf{F}_a, \tag{12}$$

где $\mathbf{F}_a$ — внешнее электрическое поле, f_e — некоторая функция диэлектрической проницаемости растворителя ε_{DK}, определяемая согласно формуле

$$f_e = \frac{3\varepsilon_{DK}}{2\varepsilon_{DK}+1}. \tag{13}$$

Для поля реакции $\mathbf{F}_{Rg}$ имеем

$$\mathbf{F}_{Rg} = f\boldsymbol{\mu}'_g, \tag{14}$$

где

$$f = \frac{2}{a^3}\,\frac{\varepsilon_{DK}-1}{2\varepsilon_{DK}+1}; \tag{15}$$

$\boldsymbol{\mu}'_g$ — полный электрический дипольный момент растворенной молекулы

$$\boldsymbol{\mu}'_g = \boldsymbol{\mu}_g + \boldsymbol{\alpha}_g \mathbf{F}_{sg}, \tag{16}$$

причем $\boldsymbol{\mu}_g$ — постоянный момент растворенной молекулы в основном состоянии, $\boldsymbol{\alpha}_g$ — тензор поляризуемости молекулы в основном состоянии [1]. Из выражений (16), (14) и (11) можно исключить $\mathbf{F}_{sg}$; при этом

$$\mathbf{F}_{sg} = (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,\mathbf{F}_h + f\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\mu}_g; \qquad (17)$$

в этой формуле первое слагаемое зависит [по уравнению (12)] от внешнего поля $\mathbf{F}_a$; в это слагаемое вместе с тем также входит тензор поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}_g$ растворенной молекулы. При отыскании электрического поля $\mathbf{F}_{sa}^{FC}$ в месте расположения растворенной молекулы, когда эта молекула находится в возбужденном состоянии, мы должны учитывать, что при возбуждении состояние равновесия устанавливается не сразу. В соответствии с принципом Франка — Кондона при возбуждении конфигурация ядер в молекуле не меняется, меняется только электронная конфигурация растворенной молекулы и окружающих ее молекул растворителя. При этом конечное состояние системы, возникающее после возбуждения, называется франк-кондоновским возбужденным состоянием. Поле реакции $\mathbf{F}_{Ra}^{FC}$ растворенной молекулы, находящейся во франк-кондоновском возбужденном состоянии, зависит как от дипольного момента возбужденного состояния, так и от дипольного момента основного состояния. Можно показать, что полное поле для молекулы, находящейся во франк-кондоновском возбужденном состоянии, дается выражением [9, 14, 15]

$$\mathbf{F}_{sa}^{FC} = \mathbf{F}_h + \mathbf{F}_{Ra}^{FC} = [1 + (f - f')\,\boldsymbol{\alpha}_g\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}]\,(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\mathbf{F}_h +$$
$$+ (f - f')\,(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,\boldsymbol{\mu}_g + f'\,(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\,\boldsymbol{\mu}_a, \qquad (18)$$

где $\boldsymbol{\mu}_a$ — постоянный дипольный момент в возбужденном состоянии, $\boldsymbol{\alpha}_a$ — тензор поляризуемости в возбужденном состоянии; далее [2]

$$f' = \frac{2}{a^3}\,\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \qquad (19)$$

где n — показатель преломления растворителя.

4. Сдвиг волнового числа $\Delta\tilde{\nu}_F$

Строго говоря, энергию молекулы растворенного вещества нельзя рассматривать обособленно; нужно рассматривать сразу энергию всей системы, составленной из растворенной молекулы

[1] Считая a эмпирическим параметром (назовем его «радиусом взаимодействия»), убеждаемся, что выражения (15), (16) с хорошей степенью точности остаются справедливыми даже в том случае, когда приближения (3) и (4) невозможны [14, 24].

[2] См. примечание на стр. 278. — *Прим. ред.*

вместе с окружающими ее молекулами растворителя. Употребляя для сокращения слова «энергия растворенной молекулы», мы будем иметь в виду на самом деле энергию указанной системы.

Свободная энергия в расчете на одну растворенную молекулу, находящуюся в основном состоянии, дается формулой

$$E_g^F = E_g + \frac{1}{2}\tilde{\mu}'_g \mathbf{F}_{Rg} - \tilde{\mu}_g \mathbf{F}_{sg} - \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{F}}_{sg}\boldsymbol{\alpha}_g \mathbf{F}_{sg}, \tag{20}$$

в которой второе слагаемое — энергия, необходимая для поляризации среды под действием полного дипольного момента μ'_g; третье слагаемое — уменьшение энергии за счет взаимодействия постоянного дипольного момента растворенной молекулы с локальным электрическим полем в месте расположения этой молекулы; четвертое слагаемое — уменьшение энергии, связанное с поляризуемостью растворенной молекулы (см. т. 2, разд. II-5 и [14]). Остальные рассматриваемые в работе [14] и в т. 2, разд. II-5, члены взаимодействия растворенной молекулы с окружающими ее молекулами растворителя не зависят от внешнего поля и не существенны для нас, так как мы изучаем только зависимость оптического поглощения от поля.

В сочетании с выражениями (14), (16), (17) формула (20) может быть представлена как

$$E_g^F = E_g - \frac{1}{2} f\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g - \boldsymbol{\mu}_g (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \mathbf{F}_h - \\ - \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{F}}_h (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\alpha}_g \mathbf{F}_h. \tag{21}$$

Энергия E_a^{FC} растворенной молекулы, находящейся во франк-кондоновском возбужденном состоянии, как указывалось в предыдущем разделе, определяется в виде довольно сложной формулы [9]. Используя эту формулу, а также выражение (21), получим выражение для изменения волнового числа [см. равенство (6)] при переходе между двумя состояниями

$$hc\Delta\tilde{\nu}_F = -\frac{1}{2} f' (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) - f (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g) \times \\ \times (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g - f\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g) \times \\ \times \left[\frac{1}{2} f (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_g) \boldsymbol{\mu}_g + f' (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g) (\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) \right] + \\ + \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_a) (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h - \\ - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_g) \mathbf{F}_h - \\ - \frac{1}{2}\tilde{\mathbf{F}}_h (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \times \\ \times \{\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g + (f - f') \boldsymbol{\alpha}_g [\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} (1 - f\boldsymbol{\alpha}_a)]\} \mathbf{F}_h; \tag{22}$$

первые три слагаемых в правой части не зависят от внешнего поля и связаны с влиянием растворителя на положение полосы оптического поглощения ([14], а также разд. II-5, т. 2); последние три слагаемых дают сдвиг волнового числа в возбужденном состоянии, зависящем от внешнего поля.

5. Зависимость момента перехода от поля

Обозначим гамильтониан свободной молекулы через H, волновые функции через ψ_m, соответствующие собственные значения через E_m. При наложении однородного электрического поля $\mathbf{F}_e$ гамильтониан H превращается в гамильтониан H^F

$$H^F = H - \tilde{\mathbf{F}}_e \mathscr{M}. \tag{23}$$

В приближении первого порядка теории возмущений [8] для волновой функции невырожденного состояния при наличии поля [1]

$$\psi_m^F = \psi_m - \sum_{t \neq m} \frac{H_{tm}}{E_t - E_m} \psi_t, \tag{24}$$

где

$$H_{st} = -\tilde{\mathbf{F}}_e \boldsymbol{\mu}_{st}. \tag{25}$$

В том же приближении для момента перехода между состояниями g и a при наличии поля [1]

$$\boldsymbol{\mu}_{ag}^F = \langle \psi_a^F | \mathscr{M} | \psi_g^F \rangle = \boldsymbol{\mu}_{ag} - \tilde{\mathbf{F}}_e \left[\sum_{t \neq g} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tg}\boldsymbol{\mu}_{at}}{E_t - E_g} + \sum_{t \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{at}\boldsymbol{\mu}_{tg}}{E_t - E_a} \right]. \tag{26}$$

На самом деле зависимость момента перехода молекулы в растворе от поля намного сложнее, ибо поле в месте расположения молекулы в действительности зависит от того, в основном или возбужденном состоянии находится молекула; см. выражения (17), (18). Однако зависимость оптического поглощения от поля, связанная с зависимостью $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ от поля, обычно мала; и, следовательно, в довольно хорошем приближении можно принять, что

$$\mathbf{F}_e = \mathbf{F}_{sg}, \tag{27}$$

где $\mathbf{F}_{sg}$ — полное локальное электрическое поле в месте расположения молекулы, находящейся в основном состоянии; $\mathbf{F}_{sg}$ определяется формулой (17).

---

[1] Вычисления по теории возмущений с точностью до приближения второго порядка проведены в работе [9]; при этом оказывается, что члены второго порядка малы и ими в большинстве случаев можно пренебречь.

6. Средние вероятности перехода для молекулы в статистическом ансамбле при наличии электрического поля

Подставляя выражения (22), (26) в (10), получим выражение для средней вероятности перехода молекулы, когда фиксирован угол между моментом перехода $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ и направлением вектора поляризации $\mathbf{e}$ падающей световой волны. Однако в растворе молекулы статистически по-разному ориентированы; и чтобы получить формулу для экспериментально наблюдаемой средней вероятности перехода, необходимо производить усреднение по всем возможным ориентациям молекул в статистическом ансамбле.

Согласно формуле (21) во внешнем электрическом поле энергия растворенной молекулы зависит от ее ориентации по отношению к полю; и, следовательно, статистическое распределение ориентаций растворенных молекул во внешнем электрическом поле должно быть, вообще говоря, анизотропным, хотя имеется единственное исключение — в случае, когда растворенная молекула вообще не имеет постоянного дипольного момента и если ее поляризуемость изотропна. Статистическое распределение ориентаций можно получить по статистике Максвелла — Больцмана; согласно этой статистике для усредненной по статистическому ансамблю вероятности перехода Π_χ растворенной молекулы имеем

$$\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a) = \frac{\int \pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) \exp(-\beta E_g^F)\, d\tau}{\int \exp(-\beta E_g^F)\, d\tau}, \tag{28}$$

где E_g^F — энергия растворенной молекулы, находящейся в основном состоянии (21);

$$\beta = \frac{1}{kT}, \tag{29}$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура [1]. Вероятность перехода Π_χ зависит от угла χ между направлением внешнего поля и направлением поляризации $\mathbf{e}$, а также от угла между внешним полем $\mathbf{F}_a$ и направлением распространения падающей электромагнитной волны. Когда последний угол равен

[1] Для твердого состояния должно быть использовано другое распределение по ориентациям. При этом при отыскании средней вероятности перехода нужно опять вести интегрирование типа (28), но в котором экспоненциальную функцию распределения нужно заменить на другую функцию. Обычно считают, что в твердых растворах (приготовляемых в отсутствие поля) распределение все равно остается изотропным даже при наложении внешнего поля. Тогда можно пользоваться рассматриваемыми здесь формулами, если в них просто принять $\beta = 0$ (т. е. как бы считать температуру бесконечно большой; при этом распределение становится изотропным).

90°, то довольно длинные вычисления, данные в приложении в конце раздела, приводят к следующей формуле (сохраняются члены до второго порядка по $\mathbf{F}_h$ и отбрасываются члены высших порядков по $\mathbf{F}_h$):

$$\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a) = \frac{B'\varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)}{3\tilde{\nu}_a}\left[1 + F_a^2\left\{A + \frac{1}{15hc}\left(\frac{d\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a} B + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{1}{30h^2c^2}\left[\left(\frac{d\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)^2_{\tilde{\nu}_a} + \left(\frac{d^2\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2}\right)_{\tilde{\nu}_a}\right] C\right\}\right]. \qquad (30)$$

Средняя вероятность перехода зависит от квадрата напряженности F_a внешнего поля; для B' имеем формулу (5); ε^* — молярный коэффициент поглощения для вещества *в растворе*. Далее

$$A = \frac{1}{3}D + \frac{1}{30}(3\cos^2\chi - 1)E, \qquad (31)$$

$$B = 5F + (3\cos^2\chi - 1)G, \qquad (32)$$

$$C = 5H + (3\cos^2\chi - 1)I, \qquad (33)$$

$$D = f_e^2\beta\tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\boldsymbol{\mu}, \qquad (34)$$

$$E = f_e^2\{\beta^2[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3\beta(\alpha_m - \bar{\alpha}) - \beta(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\boldsymbol{\mu}\}, \qquad (35)$$

$$F = f_e^2\left[\beta(\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu}) + \frac{3}{2}\Delta\bar{\alpha} + \tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\Delta\boldsymbol{\mu}\right], \qquad (36)$$

$$G = f_e^2\left\{\beta[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu})] + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2}(\Delta\alpha_m - \Delta\bar{\alpha}) - \frac{1}{2}(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\Delta\boldsymbol{\mu}\right\}, \qquad (37)$$

$$H = f_e^2(\Delta\mu)^2, \qquad (38)$$

$$I = f_e^2[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta\mu)^2], \qquad (39)$$

где χ — угол между направлением поляризации $\mathbf{e}$ падающей световой волны и направлением внешнего поля $\mathbf{F}_a$; f_e дается формулой (13); β дается формулой (29); $\mathbf{m}^*$ — здесь единичный вектор в направлении момента перехода для молекулы *в растворе* [ср. формулу (56)]; величины $\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$, $\Delta\boldsymbol{\mu}$ и $\Delta\boldsymbol{\alpha}$ — соответственно приближенные дипольный момент и поляризуемость растворенной молекулы, находящейся в основном состоянии, и изменения

этих величин при возбуждении; точные соотношения имеют вид

$$\boldsymbol{\mu} = (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\mu}_g, \tag{40}$$

$$\boldsymbol{\alpha} = (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,\boldsymbol{\alpha}_g, \tag{41}$$

$$\Delta\boldsymbol{\mu} = (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_g)\,[\boldsymbol{\mu}_a - (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_a)\,\boldsymbol{\mu}_g], \tag{42}$$

$$\Delta\boldsymbol{\alpha} = (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \times$$
$$\times\,\{\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g + (f - f')\,\boldsymbol{\alpha}_g\,[\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha}_a)]\}, \tag{43}$$

где $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$ и $\boldsymbol{\alpha}_a$ — постоянные дипольные моменты и тензоры поляризуемостей для молекулы, находящейся в основном и возбужденном состояниях соответственно; появляющиеся в формулах (40)—(43) множители зависят от поляризуемостей растворенной молекулы, а также от диэлектрической пропицаемости и показателя преломления растворителя, как это видно из формул (15), (19) для f, f'. Приведенные соотношения (40)—(43) между экспериментально наблюдаемыми величинами $\boldsymbol{\mu}$, $\Delta\boldsymbol{\mu}$, $\boldsymbol{\alpha}$ и $\Delta\boldsymbol{\alpha}$ и молекулярными константами $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_g$ и $\boldsymbol{\alpha}_a$ совершенно аналогичны соотношениям, имеющимся в теории Онзагера для выражения μ_g через диэлектрическую проницаемость раствора [23, 24]. В этих соотношениях — для концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости оптического поглощения от поля — необходимо при точном определении молекулярных величин μ_g, а также $\boldsymbol{\mu}_g$ и $\boldsymbol{\mu}_a$ уметь оценивать величину множителей, которые входят в эти величины. Произведения $f\alpha$ и $f'\alpha$ в неполярных растворителях имеют порядок 0,05 — 0,2; в полярных растворителях $f\alpha$ может иметь значения порядка 0,5. Таким образом, даже для неполярных растворителей, вообще говоря, нельзя пренебрегать множителями, входящими в выражения (40)—(43). При определении f, f' нужно, однако, знать радиус взаимодействия a; последний определяется очень приближенно [14, 23, 24]. В этом состоит главная причина малой эффективности соотношений для точного определения молекулярных величин, имеющихся в обоих методах. Вместе с тем, по крайней мере для неполярных растворителей, значения $f\alpha$ и $f'\alpha$ достаточно малы по сравнению с единицей, так что речь идет об эффекте самое большее порядка нескольких процентов [1].

[1] Ранее [3—7, 16, 17] не учитывалось поле реакции, действующее на молекулу в растворе, и поэтому использовалась лоренцовская аппроксимация $F_e = F_a\,(\varepsilon_{DK} + 2)/3$ для связи внешнего поля F_a с эффективным полем F_e в месте расположения молекулы. Для неполярных растворителей такого рода аппроксимация дает для поля F_e значения на 10—20% больше значений поля в полости F_h [см. формулы (12), (13)]. Далее все члены, связанные с $f\alpha$, $f'\alpha$, в формулах (40) — (43) отбрасывались [3—7, 16, 17]. Оба приближения имеют одинаковый порядок величины, но разные знаки, так

Поясним теперь еще раз обозначения, использованные в формулах (34)—(39). Величина $\bar{\alpha}$ приближенно характеризует среднюю поляризуемость; более точно

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} \operatorname{Sp} \boldsymbol{\alpha}; \tag{44}$$

α_m — поляризуемость в направлении момента перехода $\mathbf{m}^*$

$$\alpha_m = \tilde{\mathbf{m}}^* \boldsymbol{\alpha} \mathbf{m}^*. \tag{45}$$

Величина $\Delta\bar{\alpha}$ и $\Delta\alpha_m$ — изменения $\bar{\alpha}$ и α_m при возбуждении; векторы $\mathbf{R}^{(1)}$ и $\mathbf{R}^{(2)}$ характеризуют зависимость момента перехода $\boldsymbol{\mu}_{ag}^F$ от поля, см. формулы (26), (27); для них имеем

$$\mathbf{R}^{(1)} = \frac{2(1-f\alpha_g)^{-1}}{|\boldsymbol{\mu}_{ag}+\mathbf{A}_{ag}|^2} \operatorname{Re}\left\{\left(\sum_{t\neq g}\frac{\boldsymbol{\mu}_{tg}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}}{E_t-E_g}+\sum_{t\neq a}\frac{\boldsymbol{\mu}_{at}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}}{E_t-E_a}\right)(\boldsymbol{\mu}_{ag}+\mathbf{A}_{ag})\right\}, \tag{46}$$

$$\mathbf{R}^{(2)} = \frac{2(1-f\alpha_g)^{-1}}{|\boldsymbol{\mu}_{ag}+\mathbf{A}_{ag}|^2} \operatorname{Re}\left\{\sum_{t\neq g}\frac{[\boldsymbol{\mu}_{at}(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag}+\tilde{\mathbf{A}}_{ag})+(\boldsymbol{\mu}_{ag}+\mathbf{A}_{ag})\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}]\boldsymbol{\mu}_{tg}}{E_t-E_g}+\right.$$

$$\left.+\sum_{t\neq a}\frac{[\boldsymbol{\mu}_{tg}(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag}+\tilde{\boldsymbol{\Lambda}}_{ag})+(\boldsymbol{\mu}_{ag}+\boldsymbol{\Lambda}_{ag})\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}]\boldsymbol{\mu}_{at}}{E_t-E_a}\right\}. \tag{47}$$

Здесь $\boldsymbol{\mu}_{ag}+\boldsymbol{\Lambda}_{ag}$ представляет собой момент перехода $g \to a$ для молекулы, помещенной в растворителе, но при отсутствии внешнего электрического поля, причем

$$\boldsymbol{\Lambda}_{ag} = f\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g(1-f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\left[\sum_{t\neq g}\frac{\boldsymbol{\mu}_{tg}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{at}}{E_t-E_g}+\sum_{t\neq a}\frac{\boldsymbol{\mu}_{at}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{tg}}{E_t-E_a}\right], \tag{48}$$

так что $\boldsymbol{\Lambda}_{ag}$ характеризует приращение момента перехода при учете поля реакции, действующего на растворенную молекулу.

7. Приложения

Формула (30) описывает все явления, связанные с поглощением света молекулами растворенного вещества в присутствии внешнего электрического поля, если только сделанные при ее выводе допу-

что окончательные значения μ_g, μ_a остаются практически неизменными при использовании теории, излагаемой в этом разделе. Причина указанного обстоятельства совершенно аналогична той, по которой для неполярных растворителей дипольные моменты растворенных молекул, определенные согласно теории Дебая по диэлектрическим проницаемостям растворов, оказываются практически правильными.

щения можно считать справедливыми. Эти допущения состоят в следующем: 1) в рассматриваемом интервале волновых чисел моменты всех соответствующих переходов направлены одинаково; 2) все моменты переходов одинаково зависят от наложенного поля; 3) для соответствующих основных и возбужденных состояний дипольные моменты и поляризуемости одинаковы. Обычно всегда бывает возможно подобрать такие интервалы волновых чисел, для которых все три допущения выполняются с хорошей точностью. Особый случай наложения нескольких полос поглощения рассмотрен в работе [9].

Влияние внешнего электрического поля на полосы поглощения молекул в растворах всегда мало; поэтому непосредственное определение молярного коэффициента поглощения в присутствии поля и без него невозможно провести с очень большой точностью. На установке Лабхарта [2] удается измерить величину

$$\frac{I_\chi - I_{\chi,\ F=0}}{I_{\chi,\ F=0}},$$

где I_χ, $I_{\chi,\ F=0}$ — интенсивности света, проходящего через раствор в присутствии поля и без него соответственно. Введем в рассмотрение другую величину [9]

$$L'_\chi = -\frac{1}{2{,}303 \cdot D' \cdot F_a^2} \frac{I_\chi - I_{\chi,\ F=0}}{I_{\chi,\ F=0}}, \tag{49}$$

где D' — поглощение раствора, помещенного между электродами в отсутствие внешнего поля. Величину внешнего поля F_a можно всегда найти из разности потенциалов на электродах, разделив ее на известное расстояние между ними. Таким образом L'_χ является чисто эмпирической величиной, определяемой без каких-либо теоретических допущений. Согласно формуле (30) имеем

$$L'_\chi = A + \frac{1}{15hc}\left(\frac{d \ln (\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a} B + \frac{1}{30h^2c^2}\left[\left(\frac{d \ln (\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)^2_{\tilde{\nu}_a} + \left(\frac{d^2 \ln (\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2}\right)_{\tilde{\nu}_a}\right] C. \tag{50}$$

Первая и вторая производные $(\varepsilon^*/\tilde{\nu})$ зависят от волнового числа $\tilde{\nu}_a$, и эту зависимость можно найти, зная форму кривой поглощения. Таким образом, зная зависимость L'_χ от волнового числа, можно найти такие величины A, B и C, которые лучше всего согласовывались бы с формулой (50). Обычно, однако, последнее

Таблица 45

Дипольные моменты и направления моментов перехода, определенные по измерению влияния внешнего электрического поля на полосы поглощения для молекул в растворах [25]

Соединения	Растворитель [а]	$\nu_a \cdot 10^{-3}$, см$^{-1}$ [б]	Угол [в]	μ_g, D [г]	μ_g, D [д]	μ_a, D [е]	μ_a, D [ж]	μ_a, D [з]	Литература
n-Нитроанилин	Б	29	~0	6,3		14			4
n-Нитродиметиланилин	Б	26	~0	6,9		15			4,28
	Г	44	~90	6,9		11,8			28
n-Нитрозодиметиланилин	Б	25	~0	6,9		11,5; 13,5			4, 28
	Г	36	~90	6,5		13,4			28
n-Диметиламино-ω-нитростирол	Б	24	~0	7,7		17,8	18		4
n-Диметиламино-ω-цианстирол	Б	28	~0	7,7		18	17,8		4, 17
n-Амино-*n'*-нитробифенил	Б	27	~0	6,0		23	22,2	18	4, 17, 18
n-Диметиламино-*n'*-нитробифенил	Б	25	~0	6,6		24	23,1		4, 17
n-Амино-*n'*-нитростильбен	Б	24	~0	6,5		22	23,4		4, 17
n-Диметиламино-*n'*-нитростильбен	Б	23	~0	7,1		26,5	25,2	32; 25	4, 6, 7,17—19
n-Диметиламино-*n'*-цианстильбен	Д	25	~0	7,1		20	21,2	29	4, 16—18
2-Амино-7-нитрофлуорен	Б	26	малый	5,8		23	19,2	25; 24	4, 17—19
n-Диметиламинобензонитрил	Д	35	~0	6,6			11,1	23	17, 18

Продолжение табл. 45

Соединения	Растворитель [а]	$\nu_a \cdot 10^{-3}$, [б] $см^{-1}$	Угол [в]	μ_g, [г] D	μ_g, [д] D	μ_a, [е] D	μ_a, [ж] D	μ_a, [з] D	Литература
Нитробензол	Г	35	~90	4,2		9			28
Нитрозобензол	Г	31	~90	3,1		12			28
Бензальдегид	Г	36	~90	2,75		7,1			28
	Г	42	~40	2,75		6,3			28
n-Диметиламинобензальдегид	Г	33	~0	5,6		13,3			28
3,5-Динитроанилин	Д	25,8	90	6,2	5,9	11,9			10
	Д	30	0						10
3,5-Диамино-1-нитробензол	Д	25	90	6,0	5,4	12,4			10
	Д	29,8	0	6,0	5,5	16,7			10
3,6-Динитрокарбазол	Д	28	90		6,7	14,0			10
Карбазол	Д	29,5	0	2,2	1,9	3,1			10
	Д	34	90	2,2	1,7	3,5			10
Флуорепон	Д, Ц	31	55	3,4	—	4,1			10

[а] Б — бензол; Г — гексан; Д — 1,4-диоксан; Ц — циклогексан.
[б] Приводится значение волнового числа в рассматриваемом интервале,
[в] Угол между дипольным моментом основного состояния и моментом перехода.
[г] Дипольные моменты основных состояний по измерениям диэлектрической проницаемости растворов.
[д] Дипольные моменты основных состояний по измерениям влияния поля на полосы оптического поглощения.
[е] Дипольные моменты возбужденных состояний по измерениям влияния поля на полосы оптического поглощения.
[ж] Дипольные моменты возбужденных состояний по измерениям влияния поля на полосы флуоресценции.
[з] Дипольные моменты возбужденных состояний по измерениям влияния растворителя на полосы оптического поглощения и флуоресценции.

слагаемое в выражении (50) мало по сравнению с первыми двумя и с экспериментальными ошибками при определении L'_χ, так что оказывается возможным определить по формуле (50) только A и B.

Значения величин A, B (а также C, если эту величину все же оказывается возможным определить) в зависимости от угла χ позволяют найти величины D, ..., I из выражений (31)—(33).

В большинстве случаев величину μ, являющуюся (с точностью до множителя порядка единицы) дипольным моментом молекулы в основном состоянии, оказывается возможным определить по измерениям диэлектрической проницаемости растворов. Кроме того, независимо можно определить или оценить поляризуемость молекулы в основном состоянии и предположить, что поляризуемость в основном состоянии примерно равна поляризуемости в возбужденном состоянии. Зная μ, по формуле (34) для D можно найти $R_\mu^{(1)}$ — компоненту вектора $\mathbf{R}^{(1)}$ в направлении μ. В большинстве случаев эта величина оказывается довольно малой. Можно думать поэтому, что и величина $\mathbf{R}^{(2)}$ тоже мала. Так что члены, связанные с $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$ в формулах (35)—(39), можно отбросить. Обращаясь к такого рода аппроксимациям, которые часто, однако, оказываются незначительными, по известному E можно определить направление момента перехода по отношению к дипольному моменту в основном состоянии. Кроме того, во многих случаях по величинам F, ..., I можно определить изменение дипольного момента $\Delta\mu$ при возбуждении.

Для молекул, обладающих соответствующей симметрией, например C_{2v}, все величины, которые определяют зависимость оптической полосы поглощения от поля, можно оценить по экспериментальным данным [9]; однако для этого необходимы измерения L'_χ, проведенные с достаточной точностью.

В табл. 45 собраны результаты для молекул, для которых было изучено влияние внешнего электрического поля на полосу поглощения [1]. Большинство выбранных соединений имеет большой

[1] Изучение электрохромизма метильного красного и фенольного голубого в твердом растворе с полистиролом было проведено Пауэрсом и др. [26, 27]. В этих экспериментах направление распространения падающего пучка света было параллельным внешнему полю $\mathbf{F}_a$. В этом случае вектор $\mathbf{e}$ перпендикулярен вектору $\mathbf{F}_a$, а при проведении интегрирования в выражении (57) нужно использовать следующую формулу [вместо формулы (61)]:

$$\int l'_i l'_j l_k l_l \, d\tau = \frac{1}{30}(4\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}).$$

Подставляя значение этого интеграла в формулу (57), приходим к выражению для вероятности перехода $\Pi_{||}(\widetilde{\nu}_a)$; последняя, конечно, не зависит от состояния поляризации падающего света. Для молярного коэффициента

постоянный дипольный момент в основном состоянии и интенсивную полосу поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра; химические вещества именно такого типа были выбраны потому, что для них влияние электрического поля на полосу поглощения велико, и поэтому экспериментально с ними легче иметь дело. Правда, недавние эксперименты сделали возможным изучение молекул с дипольными моментами порядка 2 дебаев в основном состоянии, и вероятно даже, что окажется возможным проводить измерения для молекул с еще меньшими дипольными моментами. Когда это станет возможным, предлагаемый здесь метод окажется весьма полезным при определении дипольных моментов состояний и моментов перехода. Кроме того, этот метод можно использовать для нахождения поляризуемостей в возбужденных состояниях [8, 9, 28], а также зависимостей моментов переходов от поля. Очень важно, что с помощью предлагаемого метода оказывается возможным получение данных для возбужденных состояний, поскольку до сих пор число методов, которые позволяют получать такого рода информацию, весьма ограничено. Получаемые с помощью предлагаемого здесь метода данные о возбужденных состояниях дают основу для лучшего понимания

поглощения имеем

$$\varepsilon_F^*(\tilde{\nu}_a) = \varepsilon^*(\tilde{\nu}_a) + \varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)\frac{F_h^2}{10}\left\{\frac{1}{3}\beta^2[\mu^2 - 3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})^2] + \right.$$

$$+\beta(\bar{\alpha} - \alpha_m) + \beta(4\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\boldsymbol{\mu} +$$

$$+\frac{1}{hc}\left(\frac{d\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a}\{2\beta[2(\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu})] +$$

$$+6\Delta\bar{\alpha} - \Delta\alpha_m + (4\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - \tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\Delta\boldsymbol{\mu}\} +$$

$$+\frac{1}{h^2c^2}\left[\left(\frac{d\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)^2_{\tilde{\nu}_a} + \right.$$

$$\left.\left.+\left(\frac{d^2\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2}\right)_{\tilde{\nu}_a}\right][2(\Delta\mu)^2 - (\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu})^2]\right\}.$$

Это выражение нужно использовать при обработке результатов рассматриваемых экспериментов. В случае твердых растворов, в которых молекулы распределены по ориентациям изотропно, все члены, содержащие β, нужно положить равными нулю (см. предыдущее примечание на стр. 285). Поэтому эффект поля определяется величинами $2(\Delta\mu)^2 - (\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu})^2$ и $6\Delta\bar{\alpha} - \Delta\alpha_m + (4\mathbf{R}^{(1)} - \mathbf{R}^{(2)})\Delta\boldsymbol{\mu}$. Полностью раздельное определение этих величин возможно, если, кроме экспериментальных данных по твердым растворам, имеются также экспериментальные данные по жидким растворам и если измерения проводятся с плоскополяризованным светом, направление распространения которого перпендикулярно внешнему полю, причем определяется зависимость от угла λ [9].

этих состояний, а также для дальнейших детальных количественных проверок результатов соответствующих теоретических рассмотрений, в частности полуэмпирических и полутеоретических квантовомеханических расчетов.

Большинство изученных соединений, приведенных в табл. 45, имеют плоские ароматические молекулы с группой симметрии C_{2v}; в таких случаях можно ожидать, что моменты переходов располагаются в плоскости молекулы параллельно или перпендикулярно ее дипольному моменту. Эксперимент показывает, что для интенсивного длинноволнового перехода в 3,5-динитроанилине и в 3,5-диамино-1-нитробензоле момент перехода перпендикулярен дипольному моменту, а для следующего перехода момент перехода параллелен дипольному моменту. Оба соответствующих возбужденных состояния имеют большие дипольные моменты, так что оба перехода можно идентифицировать как внутримолекулярные переходы с переносом заряда, как и большинство других изученных переходов.

Бросающееся в глаза исключение было найдено для флуоренона. Эта молекула имеет переход $n \rightarrow \pi^*$ в интервале волновых чисел 26 000 $см^{-1}$ и переход $\pi \rightarrow \pi^*$, начинающийся при 31 000 $см^{-1}$. Эксперименты показывают, что для колебательной полосы 31 000 $см^{-1}$ момент перехода не является ни параллельным, ни перпендикулярным дипольному моменту и что имеется угол около 55° между этими моментами [10].

В табл. 45 приводятся значения дипольных моментов возбужденных состояний, которые были определены по измерению влияния электрического поля на флуоресценцию молекул в растворе [3, 16, 17], а также по измерению влияния растворителя на поглощение и флуоресценцию [14, 18, 19] (см. также т. 2, разд. II-5). Экспериментальные данные по обоим электрооптическим методам в пределах экспериментальной ошибки 5% приводят к одинаковым результатам. Исключение составляет 2-амино-7-нитрофлуорен; объяснением тому, может быть, является недостаточная параллельность дипольных моментов и моментов перехода, тогда как в вычислениях принималось, что эти направления параллельны. Различие дипольных моментов, найденных по влиянию растворителя на поглощение и флуоресценцию, больше; однако нужно учитывать также и бóльшую ошибку последнего метода ([14] и т. 2, разд. II-5); следовательно, данные все же можно сравнивать. Это сравнение, а также сравнение дипольных моментов в основных состояниях, найденных по измерениям диэлектрической проницаемости, с найденными по измерениям влияния поля на полосы поглощения показывает, что четыре совершенно различных метода приводят к одинаковым результатам; конечно, это замечательная проверка надежности всех этих методов.

8. Приложение. Расчет средних вероятностей перехода $\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a)$

В сочетании с сокращенными обозначениями (42), (43), (48), а также с обозначениями

$$(\mathbf{BC})_{ag} = (1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \left[\sum_{t \neq g} \frac{\boldsymbol{\mu}_{tg}\boldsymbol{\mu}_{at}}{E_t - E_g} + \sum_{t \neq a} \frac{\boldsymbol{\mu}_{at}\boldsymbol{\mu}_{tg}}{E_t - E_a} \right] \tag{51}$$

и

$$\mathbf{A}'_{ag} = \frac{\mathbf{A}_{ag}}{|\mu_{ag}|}, \quad (\mathbf{BC}')_{ag} = \frac{(\mathbf{BC})_{ag}}{|\mu_{ag}|} \tag{52}$$

подстановка выражений (22) и (26), (27) в исходную формулу (10) приводит к следующему выражению средней вероятности перехода для молекулы с фиксированным направлением:

$$\begin{aligned}
\pi_F(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = B' \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} \sum_{i,j} l'_i l'_j \Big[& [m_i + (A'_{ag})_i][m_j + (A'_{ga})_j] \times \\
& \times \left\{ 1 - \frac{1}{hc} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} \right]_{\tilde{\nu}_a} M + \frac{1}{2h^2c^2} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} \right]_{\tilde{\nu}_a} M^2 \right\} + \\
& + 2\,\mathrm{Re}\{[m_i + (A'_{ag})_j]\,\tilde{\mathbf{F}}_h\,(\mathbf{B}C'_j)_{ga}\} \left\{ 1 - \frac{1}{hc} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} \right]_{\tilde{\nu}_a} M + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2h^2c^2} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} \right]_{\tilde{\nu}_a} M^2 \right\} + [m_i + (A'_{ag})_i][m_j + (A'_{ga})_j] \times \\
& \times \left\{ \frac{1}{hc} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} \right]_{\tilde{\nu}_a} \left(\tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\mu} + \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\alpha} \mathbf{F}_h \right) - \right. \\
& \left. - \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} \cdot [2M\tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\mu} + M\tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\alpha}\mathbf{F}_h - (\tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\mu})^2] \right\} + \\
& + 2\,\mathrm{Re}\{[m_i + (A'_{ag})_i]\,\tilde{\mathbf{F}}_h\,(\mathbf{B}C'_j)_{ga}\} \cdot \left[\frac{1}{hc} \left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}} \right]_{\tilde{\nu}_a} \tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\mu} - \right. \\
& \left. - \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon} \frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2} \right)_{\tilde{\nu}_a} 2M\tilde{\mathbf{F}}_h \Delta\boldsymbol{\mu} \right] \Big] .
\end{aligned} \tag{53}$$

Здесь M — краткое обозначение для первых трех слагаемых в правой части формулы (22); m_i — i-я компонента вектора $\mathbf{m}$ в координатной системе, жестко связанной с рассматриваемой молекулой, и т. д.; l'_i — косинус угла между направлением поляризации падающей электромагнитной волны $\mathbf{e}$ и осью i системы координат, жестко связанной с молекулой; Re $\{\ldots\}$ означает реальную часть величины $\{\ldots\}$.

В отсутствие внешнего поля вероятность перехода π^* будет равна

$$\pi^*(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}) = B' \frac{\varepsilon(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} U |\tilde{\mathbf{e}}(\mathbf{m} + \mathbf{A}'_{ag})|^2 = B' \frac{\varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a} \cdot |\tilde{\mathbf{e}}\mathbf{m}^*|^2, \quad (54)$$

где

$$U = \left\{1 - \frac{1}{hc}\left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon}\frac{d}{d\tilde{\nu}}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a} M + \frac{1}{2h^2c^2}\left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon}\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a} M^2\right\}, \quad (55)$$

$$\mathbf{m}^* = \frac{\mathbf{m} + \mathbf{A}'_{ag}}{|\mathbf{m} + \mathbf{A}'_{ag}|}, \quad \varepsilon^*(\tilde{\nu}_a) = U |\mathbf{m} + \mathbf{A}'_{ag}|^2 \varepsilon(\tilde{\nu}_a), \quad (56)$$

где, в свою очередь, ε^* — молярный коэффициент поглощения, $\mathbf{m}^*$ — направление момента перехода молекулы в растворе. Множители U и $|\mathbf{m} + \mathbf{A}'_{ag}|^2$ описывают приращение молярного коэффициента поглощения (при данном волновом числе) из-за наличия локального поля реакции для молекулы растворенного вещества.

Подстановка выражений (53) и (21) с использованием сокращенных обозначений (40), (41) в формулу (28) приводит к следующему выражению для средней вероятности перехода Π_χ молекулы в растворе со статистически распределенными ориентациями:

$$\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a) = \frac{B'\varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)}{\tilde{\nu}_a}\left\{\sum_{i,j} m_i^* m_j^* \int l'_i l'_j \, d\tau + F_h^2 \sum_{i,j,k,l} \int l'_i l'_j l_k l_l \, d\tau \times \right.$$

$$\times \left[\frac{1}{2}\beta^2 m_i^* m_j^* \mu_k \mu_l + \frac{1}{2}\beta m_i^* m_j^* \alpha_{kl} + 2\beta \operatorname{Re}\{m_i^* (B_k C_j^*)_{ga} \mu_l\} + \right.$$

$$+ \frac{1}{hc}\left[\frac{\tilde{\nu}}{U_\varepsilon}\frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right]_{\tilde{\nu}_a}\left[\beta m_i^* m_j^* \mu_k \Delta\mu_l + \frac{1}{2} m_i^* m_j^* \Delta\alpha_{kl} + \right.$$

$$\left. + 2\operatorname{Re}\{m_i^* (B_k C_j^*)_{ga} \Delta\mu_l\}\right] + \frac{1}{2h^2c^2}\left[\frac{\tilde{\nu}}{U\varepsilon}\frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2}\right]_{\tilde{\nu}_a}\left[m_i^* m_j^* \Delta\mu_k \Delta\mu_l - \right.$$

$$\left.\left. - 2\beta M m_i^* m_j^* \mu_k \Delta\mu_l - M m_i^* m_j^* \Delta\alpha_{kl} - 4M \operatorname{Re}\{m_i^* (B_k C_j^*) \Delta\mu_l\}\right]\right\} \times$$

$$\left. \times \left\{1 + \frac{1}{2} F_h^2 \sum_{i,j} [\beta^2 \mu_i \mu_j + \beta \alpha_{ij}] \int l_i l_j \, d\tau\right\}^{-1}, \quad (57)$$

где

$$(\mathbf{BC}^*)_{ga} = \frac{(\mathbf{BC})_{ga}}{|\boldsymbol{\mu}_{ga} + \mathbf{A}_{ga}|}. \quad (58)$$

Здесь l_i — косинус угла между направлением внешнего поля $\mathbf{F}_a$ и осью i системы координат, связанной с молекулой; α_{kl} — элемент kl тензора α и т. д. ($i, j, k, l = 1, 2, 3$); интегрирование ведется по всевозможным ориентациям молекулы.

В случае когда направление распространения падающей волны перпендикулярно внешнему полю $\mathbf{F}_a$, мы имеем

$$\Pi_\chi = \Pi_{\chi=0} \cos^2 \chi + \Pi_{\chi=90^\circ} \sin^2 \chi, \tag{59}$$

где χ — угол между внешним полем $\mathbf{F}_a$ и направлением поляризации падающей волны $\mathbf{e}$. Комбинация выражения (59) с формулами для интегралов, приведенных в приложении [1] в работе [16], дает

$$\int l_i l_j \, d\tau = \int l_i' l_j' \, d\tau = \frac{1}{3} \delta_{ij}, \tag{60}$$

$$\int l_i' l_j' l_k l_l \, d\tau = \frac{1}{90} (3\cos^2 \chi - 1)\,(3\delta_{ik}\delta_{jl} + 3\delta_{jk}\delta_{il} - 2\delta_{ij}\delta_{kl}) + \frac{1}{9}\delta_{ij}\delta_{kl}. \tag{61}$$

Подставляя формулы (60), (61) в (57), будем иметь

$$\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a) = \frac{B'\varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)}{3\tilde{\nu}_a} + F_l^2 \frac{B'\varepsilon^*(\tilde{\nu}_a)}{3\tilde{\nu}_a} \left\{ \frac{1}{3}\beta \tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\boldsymbol{\mu} + \right.$$

$$+ \frac{1}{30}(3\cos^2\chi - 1)\cdot\{\beta^2[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})^2 - \mu^2] + 3\beta(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\alpha}\mathbf{m}^* - \bar{\alpha}) -$$

$$- \beta(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\boldsymbol{\mu}\} + \frac{1}{15hc}\left[\frac{\tilde{\nu}}{U\varepsilon}\frac{d(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right]_{\tilde{\nu}_a}\left[5\beta(\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu}) + \right.$$

$$+ \frac{15}{2}\Delta\bar{\alpha} + 5\tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\Delta\boldsymbol{\mu} + (3\cos^2\chi - 1)\left\{\beta[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu})] + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2}(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\alpha}\mathbf{m}^* - \Delta\bar{\alpha}) - \frac{1}{2}(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\Delta\boldsymbol{\mu}\right\}\Big] +$$

$$+ \frac{1}{h^2c^2}\left[\frac{\tilde{\nu}}{U\varepsilon}\frac{d^2(\varepsilon/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}^2}\right]_{\tilde{\nu}_a}\left[\frac{1}{6}(\Delta\mu^2) - \frac{1}{3}\beta M(\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu}) - \frac{1}{2}M\Delta\bar{\alpha} - \right.$$

$$- \frac{1}{3}M\tilde{\mathbf{R}}^{(1)}\Delta\boldsymbol{\mu} + \frac{1}{30}(3\cos^2\chi - 1)\cdot\{3(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu})^2 - (\Delta\mu)^2 -$$

$$- 2\beta M[3(\tilde{\mathbf{m}}^*\boldsymbol{\mu})(\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\mu}) - (\tilde{\boldsymbol{\mu}}\Delta\boldsymbol{\mu})] - 3M[\tilde{\mathbf{m}}^*\Delta\boldsymbol{\alpha}\mathbf{m}^* - \Delta\bar{\alpha}] +$$

$$\left.\left. + M(2\tilde{\mathbf{R}}^{(1)} - 3\tilde{\mathbf{R}}^{(2)})\Delta\boldsymbol{\mu}\}\right]\right\},$$

где $\mathbf{R}^{(1)}$, $\mathbf{R}^{(2)}$ даются формулами (46), (47) соответственно; $\bar{\alpha}$ дается формулой (44).

В рассматриваемой аппроксимации (в разложении оставляются члены до членов со второй производной от $\varepsilon/\tilde{\nu}$ включительно) имеем

$$\left[\frac{\tilde{\nu}}{U\varepsilon}\frac{d}{d\tilde{\nu}}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a} = \left(\frac{d\ln(\varepsilon^*/\tilde{\nu})}{d\tilde{\nu}}\right)_{\tilde{\nu}_a} + \frac{M}{hc}\left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon^*}\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{\varepsilon^*}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a}, \tag{63}$$

[1] В приложении в работе [16] величины l_i, l_i' определяются иначе, чем здесь.

откуда

$$\left[\frac{\tilde{\nu}}{U\varepsilon}\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{\varepsilon}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a}=\left[\frac{\tilde{\nu}}{\varepsilon^*}\frac{d^2}{d\tilde{\nu}^2}\left(\frac{\varepsilon^*}{\tilde{\nu}}\right)\right]_{\tilde{\nu}_a}; \qquad (64)$$

подставляя уравнения (63), (64) в (62), непосредственно получаем выражения (30), (12) и (31)—(39).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuhn W., Dührkop H., Martin H., Z. Physik. Chem., B45, 121 (1940).
2. Labhart H., Chimia (Aarau), 15, 20 (1961).
3. Czekalla J., Chimia (Aarau), 15, 26 (1961).
4. Czekalla J., Wick G., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 65, 727 (1961).
5. Liptay W., Diplomarbeit, Würzburg, 1957.
6. Liptay W., Czekalla J., Z. Naturforsch., 15a, 1072 (1960).
7. Liptay W., Czekalla J., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 65, 721 (1961).
8. Labhart H., Helv. Chem. Acta, 44, 447 (1961).
9. Liptay W., Z. Naturforsch., 20a, 272 (1965).
10. Liptay W., Eberlein W., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., в печати.
11. Platt J. R., J. Chem. Phys., 34, 862 (1961).
12. Platt J. R., J. Chem. Phys., 25, 80 (1956).
12. Platt J. R., J. Chem. Phys., 25, 80 (1956).
13а. Brooker L. G. S., Keyes G. H., Heseltine D. W., J. Am Chem. Soc., 73, 5350 (1951).
13б. Brooker L. G. S., Chimia (Aarau), 15, 87 (1961).
13в. Dimroth K., Angew. Chem., A60, 70 (1948).
13г. Dimroth K., Angew. Chem., 72, 783 (1960).
13д. Dimroth K., Chimia (Aarau), 15, 80 (1961).
14. Liptay W., Z. Naturforsch., 20a, 272 (1965).
15. Dimroth K., Reichardt C., Schweig A., Ann. Chem., 669, 95 (1963).
16. Liptay W., Z. Naturforsch., 18a, 705 (1963).
17. Czekalla J., Liptay W., Meyer K. O., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 465 (1963).
18а. Lippert E., Z. Naturforsch., 10a, 541 (1955).
18б. Lippert E., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 61, 962 (1957).
19. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., 17a, 621 (1962).
20. Freeman D. E., Klemperer W., J. Chem. Phys., 40, 604 (1964).
21. Dörr F., Held H., Amgew. Chem., 72, 287 (1960).
22. Albrecht A. C., J. Mol. Spectr., 6, 84 (1961).
23. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
24. Böttcher C. J. F., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952.
25. Labhart H., Wagnière G., Helv. Chim. Acta, 46, 1314 (1963).
26. Kumamoto J., Powers J. C., Heller W. R., J. Chem. Phys., 36, 2893 (1962).
27. Powers J. C., Heller W. R., Kumamoto J., Donath W. E., J. Am. Chem. Soc., 86, 1004 (1964).
28. Labhart H., Helv. Chim. Acta, 44, 457 (1961).

III-4. Энергии синглет-триплетных переходов

С. П. Мак-Глин, Ф. Дж. Смит

1. Введение

С 1888 г. известно [1], что многие органические соединения в твердых или вязких растворах сильно фосфоресцируют и обнаруживают послесвечение, будучи до этого облученными ультрафиолетовым светом. Это послесвечение (если оно вообще наблюдается) всегда происходит при более низких частотах, чем флуоресценция, и время послесвечения имеет порядок от 10^{-3} до 50 *сек.* В 1933 г. Яблонский [2а] предложил схему молекулярных энергетических уровней, показанную на рис. 43. Согласно его схеме, поглощенный свет переводит молекулу из ее основного состояния G в возбужденное состояние E, причем молекула очень быстро растрачивает некоторую долю своей энергии и переходит в ниже расположенное состояние P. Переход $P \rightarrow G$ предполагается запрещенным; он обусловливает фосфоресцентное излучение, имеющее соответственно довольно большое время послесвечения и энергию, меньшую, чем флуоресценция, которая происходит при переходе $E \rightarrow G$. В 1944 г. Льюис и Каша [3а] идентифицировали состояния E, G на диаграмме Яблонского как синглетные состояния, а состояние P — как триплетное состояние. В настоящее время такая идентификация состояний является общепризнанной и бесспорной.

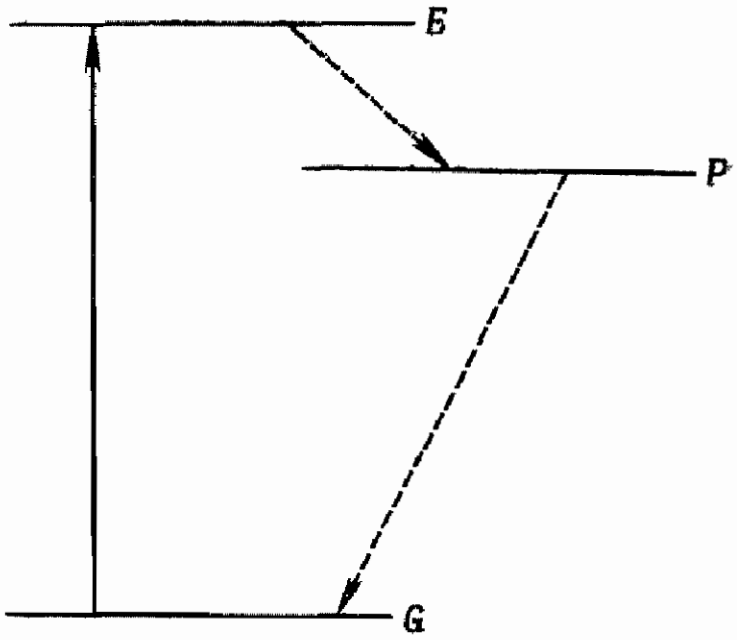


Рис. 43. Диаграмма Яблонского для самых низкоэнергетических состояний любой органической молекулы.

В данном разделе представлен обзор имеющихся сведений об энергии самых нижних триплетных состояний. Вопрос о высоких триплетных состояниях не будет здесь разбираться, так как экспериментальные факты о них разрознены и к тому же имеющаяся информация интерпретируется неоднозначно.

2. Обзор теоретических и экспериментальных данных

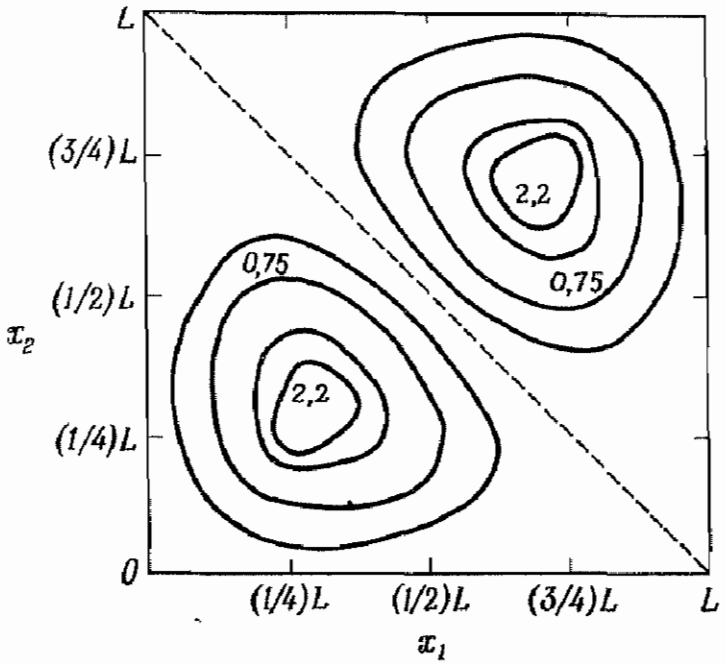
Разность энергий соответствующих синглетных и триплетных состояний с одинаковой орбитальной конфигурацией можно рассчитать по формуле

$$E_S - E_T = 2K,$$

где K — обменный интеграл

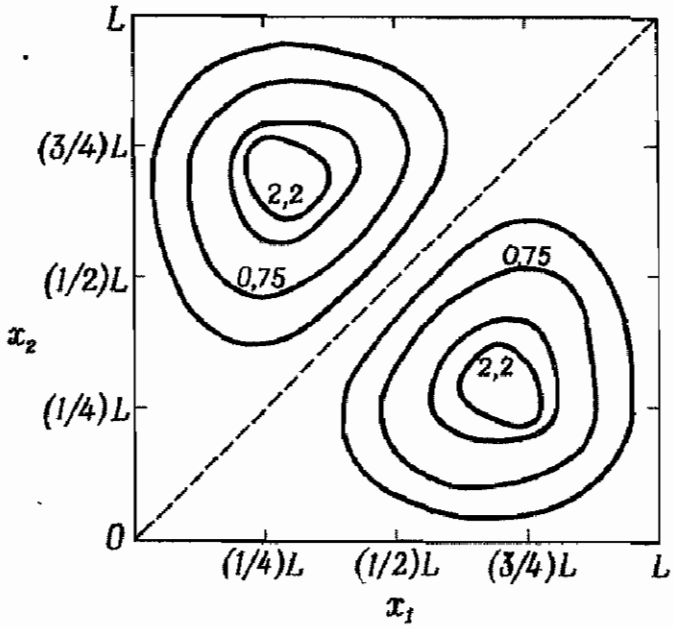
$$K_{nk} = \int\int \psi_n^*(1)\,\psi_k^*(2)\,\frac{e^2}{|r_{12}|}\,\psi_n(2)\,\psi_k(1)\,d\tau_1\,d\tau_2,$$

связанный с орбитальным возбуждением $\psi_n \to \psi_k$; n, k — номера соответствующих электронов. Отметим, что



Р и с. 44. Контурная диаграмма относительного распределения заряда двух электронов с координатами x_1, x_2 в линейном ящике размера L. Пространственная волновая функция симметрична (синглетное состояние).

Видно, что частицы стремятся быть на возможно более близких расстояниях друг от друга.



Р и с. 45. Контурная диаграмма относительного распределения заряда двух электронов с координатами x_1, x_2 в линейном ящике размера L. Пространственная волновая функция антисимметрична (триплетное состояние).

Видно, что частицы стремятся быть на возможно более далеких расстояниях друг от друга.

а) интеграл K_{nk}, являющийся собственной электростатической энергией отталкивания некоторого распределения электронного заряда, должен быть положительным, и поэтому

$$E_S - E_T > 0;$$

б) интеграл K_{nk} для электронов, которые могут передвигаться в бóльшей части пространства, уменьшается, ибо при этом среднее расстояние $|r_{12}|$ увеличивается и энергия $\frac{e^2}{|r_{12}|}$ уменьшается;

другими словами, при возбуждении соответственных орбиталей в различных молекулах следует ожидать уменьшения разности $E_S - E_T$ с увеличением размеров молекулы;

в) интеграл K_{nk} представляет собой электростатическую энергию отталкивания распределений заряда $\psi_n^*(1)\psi_k(1)d\tau_1$ и $\psi_k^*(2)\psi_n(2)d\tau_2$, и если орбитали ψ_n, ψ_k пространственно достаточно разделены, как, например, это имеет место в случае перехода с переносом заряда, перекрывание этих орбиталей будет малым, а, следовательно, интеграл K_{nk} будет тоже мал;

г) на разность энергий между синглетными и триплетными состояниями, по крайней мере в принятых приближениях, не оказывает никакого влияния спин-спиновое или спин-орбитальное взаимодействие. Это следует непосредственно из вида кулоновского взаимодействия, а также из того, что пространственные части волновых функций синглетного и триплетного состояний имеют противоположные четности (синглетная — четная, триплетная — нечетная). Влияние характера четности на распределения заряда иллюстрируется на рис. 44, 45 для двух электронов, заключенных в одномерный «ящик» с линейным размером L.

Перейдем теперь к изложению имеющихся в литературе экспериментальных данных о величинах разностей энергий синглет-триплетных переходов.

Ионы типа гелия

Рассмотрим $1s2p$-конфигурацию гелия. Синглет-триплетное расщепление дается интегралом $2K_{1s,\,2p}$; оно равно удвоенной энергии кулоновского отталкивания двух распределений зарядов $\psi_{1s}^*(1)\psi_{2p}(1)d\tau_1$ и $\psi_{1s}(2)\psi_{2p}^*(2)d\tau_2$. В соответствии со сказанным

Таблица 46

Синглет-триплетное расщепление для ионов, подобных гелию

Атом (или ион)	Конфигурация	Синглет-триплетное расщепление, *эв*		Атом (или ион)	Конфигурация	Синглет-триплетное расщепление, *эв*	
		(теор.)	(эксп.)			(теор.)	(эксп.)
He	$1s\,2p$	1,84	0,25	C^{4+}	$1s\,2p$	5,55	3,46
Ne	$1s\,2p$	2,38	0,79	N^{5+}	$1s\,2p$	6,47	4,22
Li^+	$1s\,2p$	2,76	0,92	O^{6+}	$1s\,2p$	7,38	5,25
Be^{2+}	$1s\,2p$	3,71	1,76	F^{7+}	$1s\,2p$	8,31	6,14
B^{3+}	$1s\,2p$	4,61	2,60				

выше можно утверждать, что чем больше перекрытие $1s$- и $2p$-орбиталей, тем больше K и тем больше разности $E_S - E_T$. Это подтверждается данными табл. 46 для $1s\,2p$-конфигурации ионов, подобных гелию; чем больше эффективный заряд ядра, тем ближе

оба электрона к ядру и, следовательно, тем ближе они друг к другу, чем больше синглет-триплетное расщепление.

Из табл. 46 видно, что у гелия синглет-триплетное расщепление для конфигурации $1s2s$ почти в 3 раза больше, чем для конфигурации $1s2p$. Максимумы плотности обменного заряда $4\pi r^2 \psi^*_{1s}\psi_{2s}$ лежат при $r = 0{,}22$ и $0{,}84$ Å; плотность заряда $4\pi r^2 \psi^*_{1s}\psi_{2p}$ имеет единственный максимум при $r = 1{,}58$ Å. Среднее значений 0,22 и 0,84 равно 0,53, что почти в точности равно $\frac{1}{3}$ от 1,58. Таким образом, плотность обменного заряда в конфигурации $1s2p$, грубо говоря, в 3 раза более диффузна, чем в конфигурации $1s2s$. Поэтому неудивительно, что также и интеграл $K_{1s,\,2p}$ в 3 раза больше интеграла $K_{1s,\,2s}$.

Полиацены

В свете сказанного выше понятно, почему энергия синглет-триплетных расщеплений для полиаценов уменьшается при увеличении размеров полиацена (т. е. когда в выбранной модели «ящика»

Таблица 47

Синглет-триплетное расщепление для линейных полиаценов

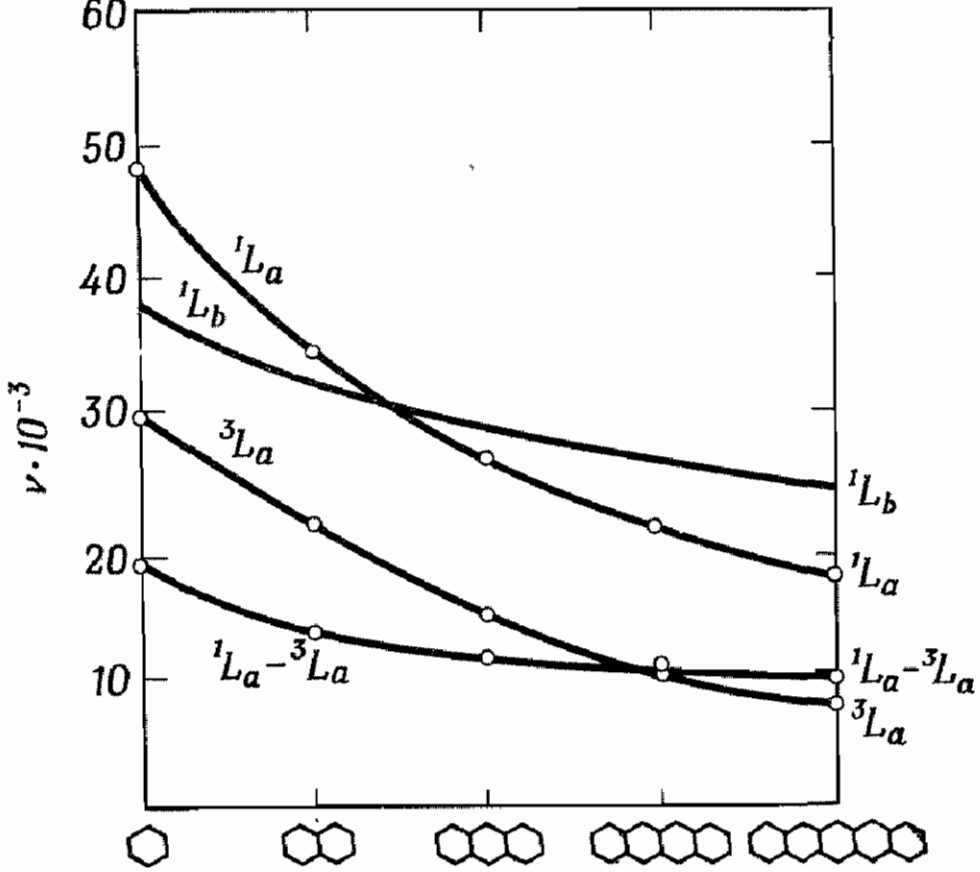
Соединение	^1L_a, см$^{-1}$ [9]	^3L_a, см$^{-1}$	$^1L_a - {}^3L_a$, см$^{-1}$
Бензол	48 050	29 400 [9]	18 650
Нафталин	34 600	21 300 [9]	13 300
Антрацен	26 400	14 820 [9]	11 580
Нафтацен	21 100	10 250 [10]	10 850
Пентацен	17 100	7 690 [11]	9 410

увеличиваются размеры L ящика, описывающего молекулу полиацена). В табл. 47 и на рис. 46 для линейных молекул полиаценов, а также в табл. 48 и на рис. 47 для ангулярных полиаценов видно,

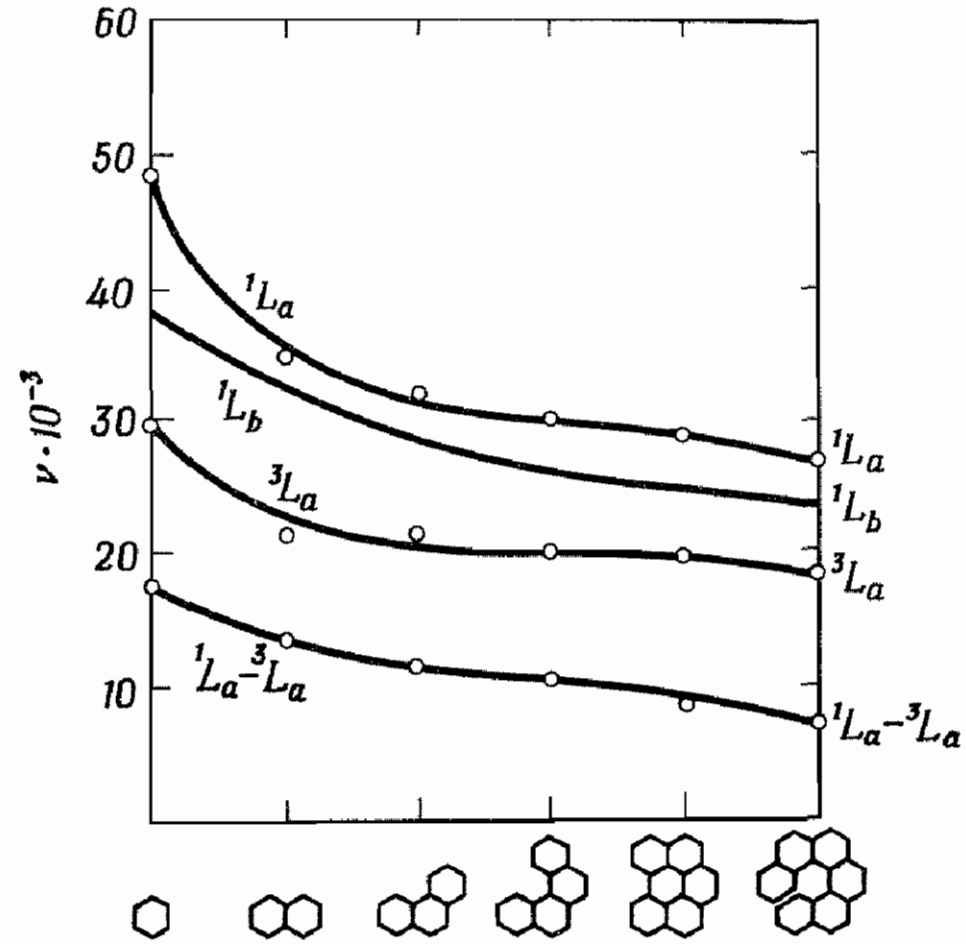
Таблица 48

Синглет-триплетное расщепление для циклополиаценов

Соединение	^1L_a, см$^{-1}$	^3L_a, см$^{-1}$	$^1L_a - {}^3L_a$, см$^{-1}$
Бензол	48 050 [9]	29 400 [9]	18 650
Нафталин	34 600 [9]	21 300 [9]	13 300
Фенантрен	33 000 [9]	21 730 [12]	11 270
3,4-Бензфенантрен	30 300 [9]	20 000 [13]	10 300
3,4; 5,6-Дибензфенантрен	29 000 [13]	19 700 [13]	9 300
Гексагелицен	27 000 [14]	18 900 [14]	8 100

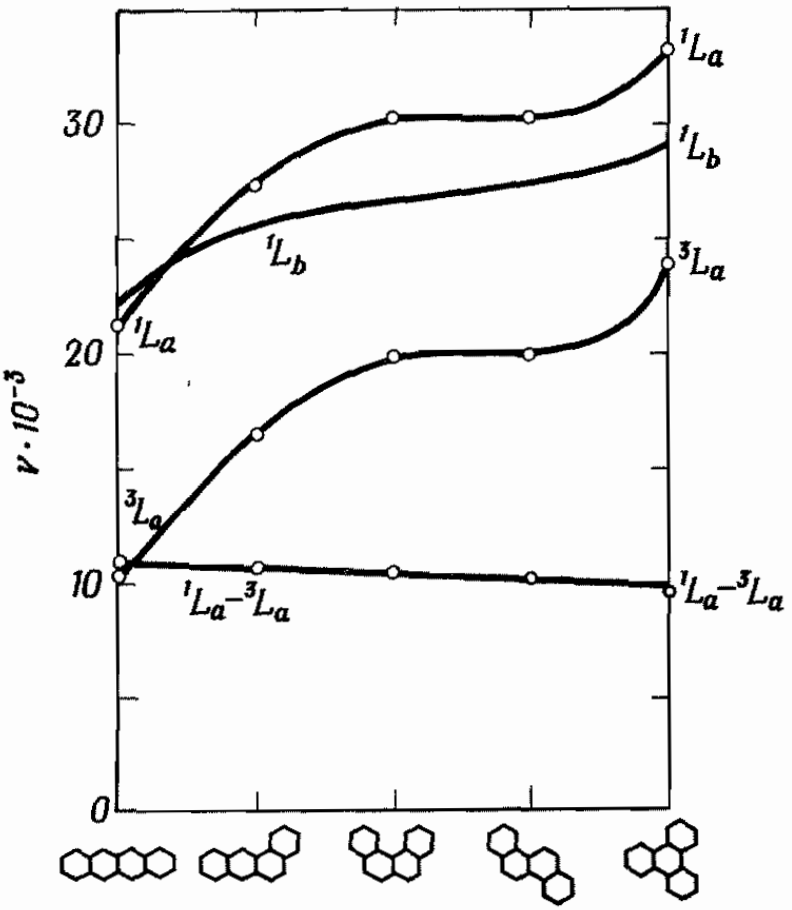


Р и с. 46. Низкоэнергетические уровни для линейных полиаценов. Видно стремление энергии расщепления $^1L_a - ^3L_a$ к некоторой предельной величине.



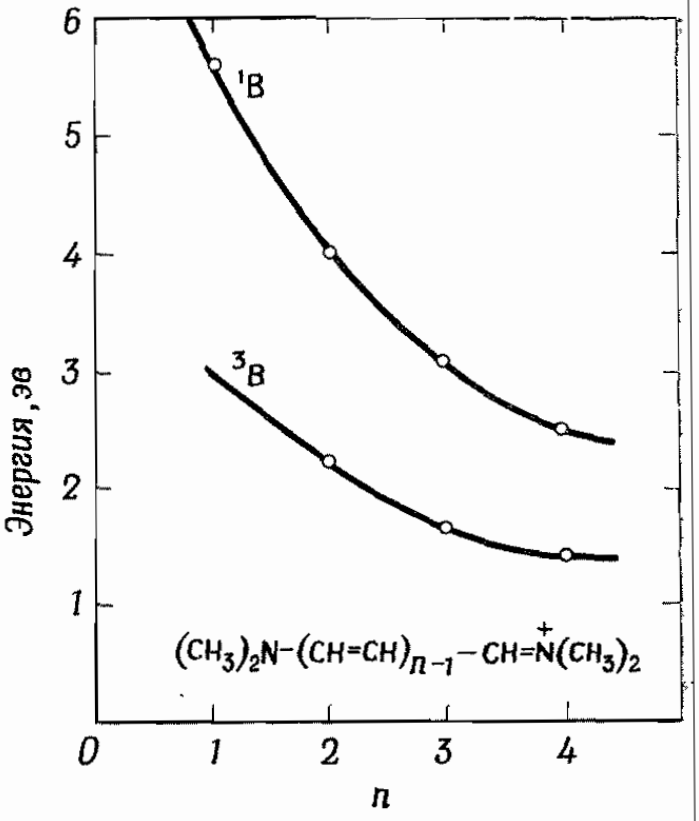
Р и с. 47. Низкоэнергетические уровни для ангулярных полиаценов. Видно стремление энергии расщепления $^1L_a - ^3L_a$ к некоторой предельной величине.

как энергия синглет-триплетных переходов удивительно плавно уменьшается при увеличении размеров молекулы. В табл. 49 и на рис. 48 для сравнения с этими результатами приведены данные по синглет-триплетным расщеплениям для ароматических



Р и с. 48. Низкоэнергетические уровни для тетраценов.

Видно стремление энергии расщепления $^1L_a - ^3L_a$ к некоторой предельной, несмотря на отсутствие плавного хода кривых ^1L_a.



Р и с. 49. Низкоэнергетические уровни для некоторых полиметиновых красителей.

Видно стремление энергии расщепления $^1B - ^3B$ к предельному значению.

молекул примерно постоянных размеров (тетрацены). При этом наблюдается приблизительное постоянство синглет-триплетных расщеплений (ср. табл. 47 и 48).

Таблица 49

Синглет-триплетное расщепление для некоторых тетрациклических углеводородов

Соединение	^1L_a, [9] $см^{-1}$	^3L_a, $см^{-1}$	$^1L_a - ^3L_a$, $см^{-1}$
Нафтацен	21 100	10 250 [9]	10 850
1,2-Бензантрацен	27 300	16 500 [15]	10 800
3,4-Бензфенантрен	30 300	20 000 [15]	10 300
Хризен	30 200	20 000 [15]	10 200
Трифенилен	33 200	23 800 [15]	9 400

Рассматриваемое синглет-триплетное расщепление является разностью энергий термов $^1L_a - {}^3L_a$, где, как это видно из рис. 46, ^1L_a не обязательно является энергией самого низкого синглетного терма, как, например, для бензола и нафталина. Разности энергий самых низких синглетных и триплетных термов нафталина здесь не следует рассматривать, ибо для них различны орбитальные волновые функции для соответствующих синглетного и триплетного термов. Это важно иметь в виду также при определении значений констант диссоциации pK_a для молекул, подобных β-нафтолу. Прежде чем объяснять экспериментальный материал по разностям синглет-триплетных энергий возбужденных состояний, всегда нужно убедиться, действительно ли для обеих соответствующих систем одинаков характер орбитального возбуждения, поскольку только в этом случае будут верны приведенные теоретические оценки.

Синглет-триплетные энергии для некоторых полифенилов приведены в табл. 50; на рис. 49 приводятся данные для некоторых

Таблица 50

Синглет-триплетное расщепление полифенилов

Соединение	^1L_a, $см^{-1}$	^3L_a, $см^{-1}$	$^1L_a - {}^3L_a$, $см^{-1}$
Бензол [16]	48 050	29 400	18 650
Бифенил [16]	40 000	22 850	17 120
п-Терфенил [16]	36 230	20 570	15 660
м-Терфенил [17]	40 300	—	—
п-Кватерфенил [17]	31 500	—	—

полиметиновых красителей, имеющих общую структурную формулу

$$(CH_3)_2=N-(CH=CH)_{n-1}-CH=\overset{+}{N}=(CH_3)_2,\ ClO_4^-.$$

Из рис. 49 видно, как с увеличением размеров молекул падает синглет-триплетное расщепление.

Для *средних* разностей энергий $^1L_a - {}^3L_a$, согласно экспериментальным данным, имеем

бензольные углеводороды	$\sim 18\,600$ $см^{-1}$,
нафталиновые углеводороды	$\sim 13\,300$ $см^{-1}$,
трициклические углеводороды	$\sim 11\,400$ $см^{-1}$,
тетрациклические углеводороды	$\sim 10\,300$ $см^{-1}$,
пентациклические углеводороды	$\sim 10\,700$ $см^{-1}$,
гексациклические углеводороды	~ 9990 $см^{-1}$.

При переходе от тетрациклических к пентациклическим углеводородам имеется аномалия, которая, возможно, объясняется экспериментальными ошибками в определении энергий ^1L_a, ^3L_a.

Молекулы с карбонильными группами

Переход с возбуждением самой низкоэнергетической МО для малых органических молекул, содержащих карбонильную группу, относится к типу, обозначаемому Каша [2б] $\pi^* \leftarrow n$. Например, в формальдегиде возбуждение $\pi^* \leftarrow n$ связано с удалением несвязывающего электрона атомной орбитали кислорода O, лежащей в плоскости молекулы с последующим помещением его на разрыхляющую π^*-орбиталь связи C — O, антисимметричную по

Таблица 51

Синглет-триплетное расщепление при $\pi^* \leftarrow n_0$-переходе ($S - T$) для соединений с карбонильными группами [a]

Соединение	S_1, $см^{-1}$	T_1, $см^{-1}$	$S_1 - T_1$, $см^{-1}$	Литература
Формальдегид H_2CO	28 196	25 200	2996	18—20
d_2-Формальдегид D_2CO	28 309	25 321	2988	18—20
Акролеин $CH_2=CH-CHO$	25 861	24 247	1614	21
Глиоксаль OHCCHO	21 977	19 544	2433	22
Диацетил $CH_3-C(=O)-C(=O)-CH_3$	22 873	20 421	2452	3а, 23, 24
Бензофенон $C_6H_5-C(=O)-C(=O)-C_6H_5$	26 580	24 400 23 800	2180 2780	6, 25
Бензальдегид C_6H_5-CHO	26 914	25 200	1714	26, 27
Тиофосген Cl_2CS	~ 17 500	~ 15 000	~ 2500	28

[a] Все энергии переходов для указанных соединений, за исключением тиофосгена, являются переходами O — O. В тиофосгене вместо карбонильной группы имеется CS-группа.

отношению к плоскости молекулы. Переход $\pi^* \leftarrow n$ в карбонильной группе носит характер перехода с переносом заряда. Так, в формальдегиде молекулярная орбиталь π^* имеет вид [3б]

$$\pi^* = 0{,}8\pi_C - 0{,}6\pi_O,$$

где индексы C, O обозначают углерод и кислород соответственно; молекулярная орбиталь n является просто атомной орбиталью n_O. Следовательно, при возбуждении заряд $[(1)^2 - (0,6)^2]\,e = 0,64e$ переносится из области, занимаемой атомом кислорода, в область, занимаемую углеродом (e — заряд электрона). В результате орбитали n_O и π^* оказываются почти не перекрывающимися; и, следовательно, синглет-триплетное расщепление, связанное с переходом $\pi^* \leftarrow n_O$, оказывается незначительным. В приближении нулевого перекрывания атомных орбиталей для химически несвязанных атомов получим

$$K_{\pi^*,\,n_O} \cong (0,6)^2\, K_{\pi^*_O,\,n_O} \cong 0,36 \cdot 0,903 \text{ эв};$$

так как энергия синглет-триплетного расщепления равна $2K_{\pi^*,\,n_O}$, то получаем для нее $2K_{\pi^*,\,n_O} \sim 6\,000$ $см^{-1}$; экспериментальное значение синглет-триплетного расщепления $\sim 3\,000$ $см^{-1}$.

Экспериментальные данные для ряда молекул, содержащих карбонильные группы, приведены в табл. 51. Из табл. 51 видно, что переход $\pi^* \leftarrow n$ в акролеине, связанный с наибольшим переносом заряда, имеет самую малую энергию синглет-триплетного расщепления.

Азароматические соединения

Переходы $\pi^* \leftarrow n$ данных молекул обсуждались Каша [4], Гудманом [5] и Сидманом [6]. Возбуждение в случае пиридина связано с удалением несвязывающего электрона с sp^2- (или почти sp^2-) гибридной атомной орбитали азота, лежащей в плоскости молекулы, с последующим помещением его на π^*-орбиталь бензольного кольца.

Для азота атомный обменный интеграл $K_{2s,\,2p_z} \geqslant 3$ эв, а обменный интеграл $K_{2p_x,\,2p_z} \leqslant 1$ эв. Таким образом, $K_{2s,\,2p_z} \geqslant 4K_{2p_x,\,2p_z}$, и, следовательно, синглет-триплетное расщепление в значительной мере определяется величиной $K_{2s,\,2p_z}$. Поэтому по величине расщепления можно судить о гибридном характере орбиталей неподеленной пары электронов атома N. В приближении нулевого дифференциального перекрывания коэффициент, с которым $2p_z$-атомная орбиталь азота входит в выражение для π^*-молекулярной орбитали, тесно связан с значением $K_{\pi^*,\,n_N}$. Гудман [5] предположил (чтобы получить согласие с экспериментальными значениями синглет-триплетных энергий), что величина s-характера несвязывающей n-орбитали очень мала ($\sim 10\%$). Он допустил далее, что процент s-характера остается одним и тем же во всем азиновом ряду, и попытался установить корреляцию между данными теории и эксперимента, объясняя все изменения при переходе от одного соединения к другому только

разной величиной коэффициентов при $2p_z$-орбитали азота в молекулярной орбитали π^*. Другими словами, Гудман [5] придерживается мнения, что именно переходом заряда от азота к бензольному кольцу в основном характеризуется величина синглет-триплетной энергии, связанной с переходом $\pi^* \leftarrow n$ в азинах; возможно, что попытка такого рода окажется весьма полезной.

Таким образом, для самых низкоэнергетических переходов $\pi^* \leftarrow n_N$ в азоароматических соединениях синглет-триплетное расщепление примерно в два раза больше, чем для самых низкоэнергетических переходов $\pi^* \leftarrow n_O$ для молекул, содержащих карбонильные группы (ср. табл. 51 и 52). Эта разница энергий объяс-

Таблица 52

Синглет-триплетные переходы $S(\pi^* \leftarrow n_N) - T(\pi^* \leftarrow n_N)$ для азоароматических соединений

Соединение	$S(\pi^* \leftarrow n_N)$	$T(\pi^* \leftarrow n_N)$	Расщепление
Пиридин	34 430 [5]	$>$ 29 577 [а]	$<$ 4800 [5]
			4600 [в]
Пиразин	30 610 [5]	26 560 [5]	4050
	30 610 [5]	26 530 [5]	4080
	30 870 [30]	25 950 [30]	4920
		26 820 [31]	
Пиримидин	30 930 [5]	28 300 [5]	2630 [5]
	31 030 [30]	28 935 [30]	2095 [30]
		28 250 [б]	
Пиридазин	26 790 [5]	23 500 [5]	3300 [5]
	26 598 [30]	24 824 [30]	1774
симм-Триазин	31 574 [5]	26 000 [5]	5574
		26 400 [5]	5174
симм-Тетразин	17 880 [5]	—	—

[а] Низший по энергии переход $T_1 \leftarrow S_0$ интерпретируется на самом деле как переход $\pi^* \leftarrow \pi$ [29]. $T \leftarrow S_0$-переход типа $\pi^* \leftarrow n$ должен, следовательно, соответствовать более высоким энергиям.

[б] Оценка по спектру в работе [32].

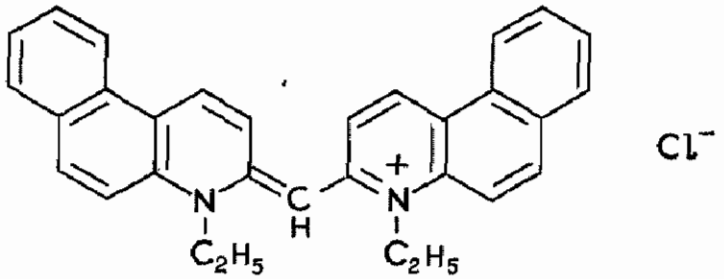
[в] Значения рассчитаны полуэмпирическим путем по данным работы [5].

няется тем, что для переходов $\pi^* \leftarrow n_N$ в азоароматических соединениях меньше перенос заряда; это, конечно, обусловлено меньшей электроотрицательностью атома азота по сравнению с кислородом (азот в этом отношении ближе к углероду, чем к кислороду). Возможно, частично указанная разница объясняется бóльшим *s*-характером орбитали n_N, чем n_O.

Молекулы других типов

В полиметинах $(CH_3)_2N-(CH=CH)_{n-1}-CH=\overset{+}{N}(CH_3)_2$ самым низкоэнергетическим переходом является переход $\pi^* \leftarrow \pi$. Наблюдаемое синглет-триплетное расщепление имеет значения, большие 10 000 $см^{-1}$ при $n = 1, 2, 3$, и убывает с увеличением n (см. рис. 49).

В цианиновых красителях, имеющих довольно большие молекулы (рис. 50), самым низкоэнергетическим переходом является



Р и с. 50. Молекула цианиновых красителей.

переход $\pi^* \leftarrow \pi$; величина синглет-триплетного расщепления [1] небольшая, всего 2150 $см^{-1}$.

Следует отметить, что имеются молекулы, для которых предполагаемое возбужденное синглетное состояние лежит ниже соответствующего триплетного состояния с той же самой конфигурацией. Например, так обстоит дело в случае 9,10-диазафенантрена, *симм*-тетразина и β-каротина, для которых имеются указания в пользу обращенных синглет-триплетных переходов.

Триплетные состояния для комплексов с переносом заряда обнаружены не были. Расчеты, подобные проведенным в работе [8], например, показывают для симметричного антрацен-тринитробензола, что триплетное состояние с переносом заряда должно лежать выше соответствующего синглетного состояния.

3. Заключение

Привлекая здесь важные экспериментальные данные, авторы настоящего раздела прежде всего хотели показать, что имеется значительная информация об энергии триплетных состояний, а также что существует возможность довольно хорошо угадывать энергии триплетных состояний, если известны энергии триплетных состояний для родственных соединений. Энергии синглет-триплетных расщеплений для рядов молекул, содержащих одинаковое число бензольных колец, сохраняют удивительное постоянство внутри каждого ряда (см., например, рис. 46—48 и ср. рис. 48

[1] Оценка проведена на основании спектров, имеющихся в работе [7].

с рис. 46, 47). Постоянное значение энергии расщепления в каждом ряду определяется единственным параметром K. Так что, вероятно, на основе имеющейся информации о синглет-триплетных энергиях, которые *экспериментально* внутри выбранного ряда оказываются *не зависящими от формы молекулы, а только от ее размеров*, окажется возможным построение полуэмпирической теории спектров молекул полиаценов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiedemann E., Ann. Phys., **34**, 446 (1888).
2а. Jablonski A., Nature, **131**, 839 (1933); Z. Physik, **94**, 38 (1935).
2б. Kasha M., Discus. Faraday Soc., No. 9, 14 (1950).
3а. Lewis G. N., Kasha M., J. Am. Chem. Soc., **66**, 2100 (1944); **67**, 994 (1945).
3б. Sidman J. W., J. Chem. Phys., **27**, 429 (1957).
4. Kasha M., Light and Life (W.D. McElroy and B. Glass, Eds.), Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 1961, p. 31.
5. Goodman L., J. Mol. Spectr., 6, 109 (1961).
6. Sidman J., Chem. Rev., **58**, 689 (1958).
7. Kasha M., Radiation Res., Suppl., **2**, 243 (1960).
8. McGlynn S. P., Boggus J. D., J. Am. Chem. Soc., **80**, 5096 (1958).
9. Klevens H. B., Platt J. R., J. Chem. Phys., **17**, 470 (1949).
10. McGlynn S. P., Azumi T., Kasha M., J. Chem. Phys., **40**, 507 (1964).
11. Bowen E. J., Advances in Photochemistry (W.A. Noyes, Jr., G.S. Hammond and J.N. Pitts Jr., Eds.), Wiley, New York, 1963, p. 23.
12. Azumi T., McGlynn S. P., J. Chem. Phys., **37**, 2413 (1962).
13. Clar E., Stewart D. G., J. Am. Chem. Soc., **74**, 6236 (1952).
14. Rhodes W., El-Sayed M. F. A., J. Mol. Spectr, 9, 42 (1962).
15. McClure D. S., J. Chem. Phys., **17**, 905 (1949).
16. Clar E., Zander M., Chem. Ber., **89**, 749 (1952).
17. Layton E. M., Jr., J. Mol. Spectr., 5, 181 (1960).
18. Brand J. C. D., J. Chem. Soc., **1956**, 858.
19. Cohen A. D., Reid C., J. Chem. Phys., **24**, 85 (1956).
20. Robinson G. W., Can. J. Phys., **34**, 699 (1956).
21. Brand J. C. D., Williamson D. J., Discus. Faraday Soc., № **35** (1963).
22. Brand J. C. D., Trans. Faraday Soc., **50**, 431 (1954).
23. Forster L. S., J. Chem. Phys., **26**, 1761 (1957).
24. Sidman J. W., McClure D. S., J. Am. Chem. Soc., **77**, 6461, 6471 (1955).
25. McClure D. S., Hanst P. L., J. Chem. Phys., **23**, 1772 (1955).
26. Imanishi S., Semba K., Ito M., Anno T., Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 150 (1952).
27. Robinson G. W., J. Chem. Phys., **22**, 1384 (1954).
28. Burnelle L., J. Chem. Phys., **24**, 620 (1956).
29. Evans D. F., J. Chem. Soc., **1957**, 3385
30. El-Sayed M., J. Chem. Phys., **36**, 573 (1962).
1. Innes K. K., Giddings L. E., Jr., Trans. Faraday Soc., № **35**, 192 (1963).
32. Krishna V. G., Goodman L., J. Chem. Phys., **36**, 2217 (1962).

III-5. Моменты переходов и анизотропия флуоресценции и фосфоресценции

В. Липтэй

1. Введение

Анизотропия флуоресцентного излучения может быть использована для определения угла между моментом перехода, связанным с поглощением света при возбуждении молекулы, и моментом перехода наблюдаемого флуоресцентного излучения [1]; недавние обзоры этого экспериментального метода составлены Дёром и Хельдом [2] и Альбрехтом [3]. Для молекул с подходящей симметрией знание относительных направлений моментов перехода помогает идентифицировать соответствующие возбужденные состояния; это в свою очередь позволяет обеспечить экспериментальную проверку квантовомеханических расчетов электронных состояний молекул.

Как теоретически показали Вейсман и Липкин [4], синглет-триплетные переходы, связанные с фосфоресценцией молекул, являются электрическими дипольными переходами, и поэтому фосфоресцентное излучение молекул в твердых растворах должно быть анизотропным; оно позволяет, хотя бы в благоприятных случаях, определять направления моментов переходов [3]. В недавних экспериментах была обнаружена анизотропия фосфоресцентного излучения; эта анизотропия была использована для определения направлений моментов переходов [5—15].

Для наблюдения анизотропии излучения необходимо рассматриваемую молекулу, находящуюся в твердом растворе других молекул, возбудить в синглетное возбужденное состояние.

Для флуоресценции состояние, из которого происходит эмиссия, также является синглетным, как и основное. В благоприятных случаях можно подобрать такой интервал волновых чисел возбуждаемого света, для которого все участвующие переходы будут иметь одинаковое направление моментов $^{a}\mathbf{m}$. Аналогично возможно найти такой интервал волновых чисел флуоресцентного излучения, когда все участвующие переходы опять будут иметь одинаково направленные моменты $^{e}\mathbf{m}$, которые могут отличаться от $^{a}\mathbf{m}$. При сделанных допущениях, зная анизотропию флуорес-

центного излучения, легко найти угол между направлениями моментов перехода $^{a}\mathbf{m}$ и $^{e}\mathbf{m}$ по формуле Перрэна [1] [16].

Очень часто бывает, что при синглет-синглетных переходах колебательные состояния не принадлежат к полностью симметричному представлению соответствующей точечной группы, и переходы между разными колебательными состояниями при неизменном электронном состоянии могут характеризоваться моментами переходов, направленными по-разному. В таком случае близкое расположение друг к другу колебательных состояний может сделать невозможным выбор интервалов волновых чисел, о котором говорилось выше. Кроме того, может случиться, что два или более электронных состояния близко расположены; в этом случае наблюдаемое поглощение и флуоресценция характеризуется суперпозицией различных полос, соответствующих переходам с различными направлениями моментов. В этих случаях понятие угла между $^{a}\mathbf{m}$ и $^{e}\mathbf{m}$ теряет смысл. Однако, даже когда определение такого угла невозможно, при наличии высокой симметрии у молекулы моменты переходов могут принимать лишь небольшое число направлений; и опять по анизотропии флуоресцентного излучения оказывается возможным определять относительные интенсивности переходов с разными направлениями моментов перехода. Это помогает классифицировать рассматриваемые электронные и колебательные состояния по типам симметрии.

Для фосфоресценции состояние, из которого происходит эмиссия, является триплетным состоянием. Для большинства молекул, особенно органических, разности энергий между отдельными состояниями триплета очень малы. Таким образом, отдельные переходы с участием отдельных состояний триплета обычно не могут быть разрешены, т. е. всякая колебательная полоса в спектре фосфоресценции на самом деле является наложением двух или трех полос с разными направлениями моментов переходов. По анизотропии фосфоресцентного излучения можно определить относительные интенсивности переходов с разными направлениями моментов, а следовательно, можно экспериментально установить, к какому неприводимому представлению соответствующей точечной группы принадлежат электронные волновые функции состояний триплета. Такая информация о триплетных волновых функци-

---

[1] Формула Левшина — Перрэна имеет вид

$$P = \frac{3\cos^2\psi - 1}{\cos^2\psi + 3},$$

где P — степень поляризации излучения, ψ — угол между поглощающим и излучающим осцилляторами, т. е. угол между моментами $^{a}\mathbf{m}$ и $^{e}\mathbf{m}$. Подробнее см. В о л ь к е н ш т е й н М. В., «Молекулярная оптика», ГИТТЛ, 1951, стр. 732.— *Прим. ред.*

ях очень важна при сравнении теоретически рассчитанных значений энергии с экспериментальными.

Знание направлений моментов разрешенных переходов, а также величины соответствующих вероятностей переходов составляет экспериментальную основу для теоретических расчетов вероятностей синглет-триплетных переходов; в результате, возможно, удастся показать, какова примесь состояний синглетного характера в триплетном состоянии и состояний триплетного характера в основном синглетном состоянии.

В этом разделе мы остановимся на некоторых соотношениях для величины анизотропии излучения в случае, когда накладывается несколько переходов с разными направлениями моментов. Будет показано, что понятие *степени анизотропии*, введенного Яблонским [17], оказывается более удобной как при теоретических, так и при экспериментальных исследованиях, чем часто используемое понятие *степени поляризации*. Будет также показано, что для определенного класса молекул существует линейное соотношение между степенью анизотропии флуоресцентного и фосфоресцентного излучений. Приводимые здесь результаты могут быть использованы при определении относительных интенсивностей переходов с разными направлениями моментов.

2. Степень анизотропии излучения

При достаточно низких температурах молекулы в твердых растворах почти все находятся в самом низком колебательном состоянии основного электронного состояния. Распределение растворенных молекул по ориентациям обычно изотропно. Средняя вероятность электрического дипольного перехода молекулы фиксированной ориентации, поглощающей кванты плоскополяризованной волны с волновым число $\tilde{\nu}_a$, равна

$$\pi_a(\tilde{\nu}_a, \mathbf{e}_a) = \frac{8\pi^2}{h^2 c} \lim_{\Delta\tilde{\nu}_a \to 0} \frac{1}{\rho \Delta\tilde{\nu}_a} \sum_{as} |\tilde{\mathbf{e}}_a \boldsymbol{\mu}_{g0,as}|^2 \times$$

$$\times \int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_a + \Delta\tilde{\nu}_a} u_{g0,as}(\tilde{\nu})\, \rho(\tilde{\nu}, \mathbf{e}_a)\, d\tilde{\nu}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{e}_a$ — единичный вектор поляризации волны; $\rho(\tilde{\nu}, \mathbf{e}_a)$ — плотность излучения; h — постоянная Планка; c — скорость света; $u_{g0,\,as}$ — нормированная функция, характеризующая форму полосы поглощения при переходе из состояния $g0$ в состояние as; $\boldsymbol{\mu}_{g0,\,as}$ — соответствующий момент перехода (первая буква относится к электронному состоянию, вторая — к колебательному состоянию).

Обычно моменты переходов $\mu_{g0,\,as}$ в сумме по as в формуле (1) либо все имеют одно и то же направление, либо могут принимать только очень небольшое число различных направлений. Пусть ${}^{a1}\mathbf{m}$, ${}^{a2}\mathbf{m}$, . . ., ${}^{aK}\mathbf{m}$, . . . — единичные векторы этих нескольких направлений. Соберем вместе члены суммы (1) с одинаково направленными моментами, получим

$$\pi_a(\tilde{\nu}_a,\ \mathbf{e}_a) = \frac{8\pi^3}{h^2 c}\sum_K{}' |\,\tilde{\mathbf{e}}_a^{\,aK}\mathbf{m}\,|^2 \lim_{\Delta\tilde{\nu}_a\to 0}\frac{1}{\rho\Delta\tilde{\nu}_a}\times$$

$$\times\left[\sum_{as}|\,\mu_{g0,\,as}\,|^2\int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_a+\Delta\tilde{\nu}_a} u_{g0,\,as}\rho\,d\tilde{\nu}\right]_K, \qquad (2)$$

где суммирование по as (в квадратных скобках) ведется только для состояний с определенным направлением момента перехода ${}^{aK}\mathbf{m}$.

Из возбужденного состояния as молекула может перейти в другое возбужденное состояние $e0$ с некоторой вероятностью $k_{as,\,e0}$. Пусть состояние $e0$ таково, что с него может начаться процесс испускания фотона, т. е. это исходное состояние процесса флуоресценции или фосфоресценции для рассматриваемой растворенной молекулы.

При достаточно низких температурах состояние $e0$ является наинизшим колебательным состоянием первого возбужденного синглетного или триплетного электронного состояния. Имеется, однако, ряд исключений, когда может происходить флуоресценция со второго синглетного возбужденного состояния. В твердых растворах при низких температурах ориентация молекулы за время процесса поглощения и испускания излучения не меняется. Следовательно, для молекулы с данной ориентацией под действием падающего излучения с волновым числом $\tilde{\nu}_a$ средняя вероятность π_e образования состояния $e0$ определяется выражением

$$\pi_e(\tilde{\nu}_a,\ \mathbf{e}_a) = C_1(\tilde{\nu}_a)\sum_K{}' r_{eK}(\tilde{\nu}_a)\,|\,\tilde{\mathbf{e}}_a{}^{aK}\mathbf{m}\,|^2, \qquad (3)$$

где

$$C_1(\tilde{\nu}_a) = \frac{8\pi^3}{h^2 c}\lim_{\Delta\tilde{\nu}_a\to 0}\frac{1}{\rho\Delta\tilde{\nu}_a}\sum_{as}k_{as,\,e0}\,|\,\mu_{g0,\,as}\,|^2\int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_a+\Delta\tilde{\nu}_a} u_{g0,\,as}\rho\,d\tilde{\nu}, \qquad (4)$$

$$r_{eK}(\tilde{\nu}_a) = \frac{8\pi^3}{h^2 c C_1}\lim_{\Delta\tilde{\nu}_a\to 0}\frac{1}{\rho\Delta\tilde{\nu}_a}\left[\sum_{as}k_{as,\,e0}\,|\,\mu_{g0,\,as}\,|^2\times\right.$$

$$\left.\times\int_{\tilde{\nu}_a}^{\tilde{\nu}_a+\Delta\tilde{\nu}_a} u_{g0,\,as}\rho\,d\tilde{\nu}\right]; \qquad (5)$$

C_1, r_{eK} зависят только от волнового числа $\tilde{\nu}_a$ возбуждающего излучения и не зависят от ориентации молекулы по отношению к вектору поляризации $\mathbf{e}_a$ падающего излучения; r_{eK} — относительная вероятность возбуждения растворенной молекулы в состоянии $e0$ при переходе с определенным направлением момента ${}^{aK}\mathbf{m}$.

Для молекулы в состоянии $e0$ вероятность спонтанного электрического дипольного перехода с испусканием фотона, имеющего волновое число $\tilde{\nu}_e$ и направление поляризации $\mathbf{e}_e$, дается формулой

$$\varphi_e(\tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_e) = \frac{8\pi^3}{h} k_e \lim_{\Delta\tilde{\nu}_e \to 0} \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_e} \sum_{gr} |\tilde{\mathbf{e}}_e \boldsymbol{\mu}_{e0,gr}|^2 \cdot \int_{\tilde{\nu}_e}^{\tilde{\nu}_e+\Delta\tilde{\nu}_e} v_{e0,gr} \tilde{\nu}^3 \, d\tilde{\nu}, \qquad (6)$$

где $v_{e0,gr}$ — нормированная функция, характеризующая форму полосы излучения для перехода из состояния $e0$ в состояние gr; k_e — доля переходов, в которых фотон испускается, по отношению ко всем переходам в основное электронное состояние (излучательные и безызлучательные переходы). Опять все моменты переходов могут быть направлены только в нескольких определенных направлениях, единичные векторы которых обозначим ${}^{e1}\mathbf{m}$, ${}^{e2}\mathbf{m}$, . . ., . . ., ${}^{eL}\mathbf{m}$, ... Собирая вместе члены с одинаково направленными моментами переходов, получим

$$\varphi_e(\tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_e) = C_2(\tilde{\nu}_e) \sum_L S_{eL}(\tilde{\nu}_e) |\tilde{\mathbf{e}}_e \, {}^{eL}\mathbf{m}|^2, \qquad (7)$$

где

$$C_2(\tilde{\nu}_e) = \frac{8\pi^3}{h} k_e \lim_{\Delta\tilde{\nu}_e \to 0} \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_e} \sum_{gr} |\mu_{e0,gr}|^2 \int_{\tilde{\nu}_e}^{\tilde{\nu}_e+\Delta\tilde{\nu}_e} v_{e0,gr} \tilde{\nu}^3 \, d\tilde{\nu}, \qquad (8)$$

$$s_{eL}(\tilde{\nu}_e) = \frac{8\pi^3}{hC_2} k_e \lim_{\Delta\tilde{\nu}_e \to 0} \frac{1}{\Delta\tilde{\nu}_e} \left[\sum_{gr} |\mu_{e0,gr}|^2 \int_{\tilde{\nu}_e}^{\tilde{\nu}_e+\Delta\tilde{\nu}_e} v_{e0,gr} \tilde{\nu}^3 \, d\tilde{\nu} \right]_L; \qquad (9)$$

суммирование в квадратных скобках затрагивает только члены с определенным направлением ${}^{eL}\mathbf{m}$; C_2, s_{eL} зависят только от выбранного волнового числа $\tilde{\nu}_e$ излучения и не зависят от ориентации молекулы; s_{eL} — относительная вероятность того, что излучение с волновым числом $\tilde{\nu}_e$ обусловлено переходом с определенно направленным моментом ${}^{eL}\mathbf{m}$.

Допустим, что молекула с некоторой фиксированной ориентацией сначала поглотит фотон с волновым числом $\tilde{\nu}_a$ и поляризацией $\mathbf{e}_a$, перейдет в состояние $e0$ и затем испустит фотон с волновым

числом $\tilde{\nu}_e$ и поляризацией $\mathbf{e}_e$. Вероятность того, что это произойдет в результате спонтанного перехода в основное электронное состояние, равна

$$\varkappa(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, e_a, e_e) = \pi_e \varphi_e, \tag{10}$$

или с использованием формул (3), (7)

$$\varkappa(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a, \mathbf{e}_e) = C_1(\tilde{\nu}_a)\, C_2(\tilde{\nu}_e) \sum_{K,\,L} r_{eK}(\tilde{\nu}_a)\, s_{eL}(\tilde{\nu}_e) \left|\tilde{\mathbf{e}}_a{}^{aK}\mathbf{m}\right|^2 \left|\tilde{\mathbf{e}}_e{}^{eL}\mathbf{m}\right|^2, \tag{11}$$

где $\varkappa$ — вероятность указанного процесса для молекулы с определенной ориентацией. Желая получить усредненную по ориентациям молекул вероятность процесса, необходимо учесть, что в твердом растворе молекулы имеют изотропно распределенные ориентации. В случае когда направление поляризации $\mathbf{e}_a$ падающего излучения параллельно выбранному направлению поляризации $\mathbf{e}_e$ испускаемого излучения, после усреднения по ориентациям получим

$$\mathrm{K}(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \parallel \mathbf{e}_e) = \frac{C_1 C_2}{15} \sum_{K,\,L} r_{eK}(\tilde{\nu}_a) s_{eL}(\tilde{\nu}_e) \left[1 + 2\,(^{aK}\tilde{\mathbf{m}}\,{}^{eL}\mathbf{m})^2\right]; \tag{12}$$

в случае, когда направления $\mathbf{e}_a$ и $\mathbf{e}_e$ перпендикулярны, получим

$$\mathrm{K}(\tilde{\nu}_a\tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \perp \mathbf{e}_e) = \frac{C_1 C_2}{15} \sum_{K,\,L} r_{eK}(\tilde{\nu}_a)\, s_{eL}(\tilde{\nu}_e) \left[2 - (^{aK}\tilde{\mathbf{m}}\,{}^{eL}\mathbf{m})^2\right]. \tag{13}$$

Интенсивность I испускаемого излучения (число фотонов в единицу времени) под определенным углом в пространстве с некоторым взятым направлением поляризации пропорциональна соответственно величинам $\mathrm{K}(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \parallel \mathbf{e}_e)$ и $\mathrm{K}(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \perp \mathbf{e}_e)$. Степень анизотропии испускаемого излучения [1] определяется выражением [17]

$$R_e(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e) = \frac{I(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \parallel \mathbf{e}_e) - I(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \perp \mathbf{e}_e)}{I(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \parallel \mathbf{e}_e) + 2I(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e, \mathbf{e}_a \perp \mathbf{e}_e)}; \tag{14}$$

откуда, подставляя выражения (12) и (13), получим

$$R_e(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_e) = \frac{1}{5}\left[3 \sum_{KL} r_{eK}(\tilde{\nu}_a)\, s_{eL}(\tilde{\nu}_e)\, (^{aK}\tilde{\mathbf{m}}\,{}^{eL}\mathbf{m})^2 - 1\right]. \tag{15}$$

Формула (15) ясно показывает преимущество понятия степени анизотропии R_e перед понятием степени поляризации P_e. Величи-

[1] Между степенью анизотропии R_e и степенью поляризации P_e существует следующее соотношение:

$$R_e = \frac{2P_e}{3 - P_e}.$$

на R_e является линейной функцией величин r_{eK} и s_{eL}, непосредственно характеризующих вероятности поглощения и испускания с определенно направленными моментами перехода ${}^{aK}\mathbf{m}$ и ${}^{eL}\mathbf{m}$; величина R_e линейно зависит от квадрата скалярного произведения $({}^{aK}\tilde{\mathbf{m}}{}^{eK}\mathbf{m})$. Напротив, степень поляризации P_e является довольно сложной функцией этих величин.

Величина $s_{eL}(\tilde{\nu}_e)$ характеризует относительную интенсивность испускаемого излучения с волновым числом $\tilde{\nu}_e$ при переходах с определенным направлением момента перехода ${}^{eL}\mathbf{m}$. Эти относительные интенсивности в благоприятных условиях можно определять по анизотропии испускаемого излучения, как будет показано ниже.

3. Приложения степени анизотропии

Выражение (15) можно упростить в том случае, когда для переходов, участвующих в поглощении, имеется единственное направление момента ${}^{a}\mathbf{m}$ и для переходов, участвующих в излучении, тоже имеется единственное направление момента ${}^{e}\mathbf{m}$; при этом получается известная формула Перрэна [16]

$$R_e = \frac{1}{5}[3({}^{a}\tilde{\mathbf{m}},\ {}^{e}\mathbf{m})^2 - 1]. \tag{16}$$

При параллельных моментах поглощения и излучения $R_e = 0{,}4$; при перпендикулярных моментах $R_e = -0{,}2$; при остальных взаимных ориентациях моментов R_e имеет промежуточные между указанными значения. Формула (16) позволяет определить угол между ${}^{a}\mathbf{m}$ и ${}^{e}\mathbf{m}$.

Моменты переходов для молекулы с точечной симметрией C_{2v}, D_2 и D_{2h}, вообще говоря, направлены по осям симметрии x, y, z, так что

$$R_e(\tilde{\nu}_a,\ \tilde{\nu}_e) = \frac{1}{5}[3(r_{ex}s_{ex} + r_{ey}s_{ey} + r_{ez}s_{ez}) - 1]. \tag{17}$$

Для плоских сопряженных молекул моменты синглет-синглетных переходов $\pi - \pi^*$ лежат в плоскости молекулы (плоскость yz); для синглет-триплетных переходов $\pi - \pi^*$ моменты также могут быть перпендикулярны плоскости молекулы (т. е. направлены по оси x). Если такая молекула обладает еще симметрией C_{2v} или D_{2h}, то степень анизотропии флуоресцентного излучения для нее дается формулой

$$R_f(\tilde{\nu}_a,\ \tilde{\nu}_f) = \frac{1}{5}[3(r_{fy}s_{fy} + r_{fz}s_{fz}) - 1], \tag{18}$$

где

$$r_{fy} + r_{fz} = 1; \quad s_{fy} + s_{fz} = 1. \tag{19}$$

Аналогично для степени анизотропии фосфоресцентного излучения (если возбуждение представляет собой синглет-синглетный переход $\pi - \pi^*$) имеем формулу

$$R_p(\tilde{\nu}_a, \tilde{\nu}_p) = \frac{1}{5}[3(r_{py}s_{py} + r_{pz}s_{pz}) - 1], \tag{20}$$

где

$$r_{py} + r_{pz} = 1; \quad s_{px} + s_{py} + s_{pz} = 1. \tag{21}$$

Формулы (18), (21) относятся к таким интервалам волновых чисел, для которых флуоресценция и фосфоресценция не перекрываются. Согласно выражениям (18) и (21), величины R_f и R_p являются функциями волнового числа $\tilde{\nu}_a$ возбуждающего света и волнового числа $\tilde{\nu}_e$ излучаемого света; экспериментально при определении R_f и R_p удобно фиксировать $\tilde{\nu}_a$ и определять эти величины в виде функции $\tilde{\nu}_e$ [т. е. в виде $R_f(\tilde{\nu}_f)$ и $R_p(\tilde{\nu}_p)$] или, наоборот, фиксировать $\tilde{\nu}_e$ и определять эти величины в виде функции $\tilde{\nu}_a$ [т. е. в виде $R_f(\tilde{\nu}_a)$ и $R_p(\tilde{\nu}_a)$]. При этом обычно не удается работать с полосами поглощения и испускания малой ширины, так что в эксперименте определяются некоторые усредненные по волновым числам величины $\bar{R}_f$ и $\bar{R}_p$.

Значения $R_f(\tilde{\nu}_a)$ могут быть использованы для определения r_{fy}, r_{fz} как функции $\tilde{\nu}_a$; значения $R_f(\tilde{\nu}_f)$ можно использовать для определения s_{fy}, s_{fz} как функции $\tilde{\nu}_f$. Необходимо, однако, дополнительно знать значение одной из этих величин, хотя бы для одного волнового числа, чтобы иметь возможность их определять. Очень часто наблюдается переход (дающий по большей части интенсивную полосу поглощения), для которого значения r_{fy} или r_{fz} в хорошем приближении равны единице, например полоса поглощения ^1L_a во многих ароматических углеводородах. Найдя величину $R_f(\tilde{\nu}_f)$ для возбуждения при данном волновом числе, можно сразу получить s_{fy} или s_{fz}; зная $R_f(\tilde{\nu}_a)$ при определенном волновом числе испускаемого излучения, однозначно определяемого величиной $\tilde{\nu}_a$, можно найти r_{fy} и r_{fz}.

Аналогичным способом могут быть найдены величины r_{py}, r_{pz}, s_{px}, s_{py} и s_{pz} по измеренным значениям $R_p(\tilde{\nu}_a)$ и $R_p(\tilde{\nu}_p)$. Только в данном случае нужно дополнительно знать значение двух из этих величин, каждую хотя бы при одном волновом числе.

Остановимся на случае, когда одновременно наблюдаются флуоресценция и фосфоресценция и известны R_f и R_p; при этом возникает очень удобный метод определения величин s_{px}, s_{py} и s_{pz}, который состоит в следующем. Обычно соотношение

$$r_{fy} = r_{py} = r_y \tag{22}$$

Таблица 53

Относительные интенсивности флуоресцентного и фосфоресцентного излучений с моментами переходов, параллельными осям симметрии [1]

Молекула	Флуоресценция		Фосфоресценция		
	$\bar{s}_{fy}$	$\bar{s}_{fz}$	$\bar{s}_{px}$	$\bar{s}_{py}$	$\bar{s}_{pz}$
Нафталин	0,38	0,62	0,66±0,05	0,22±0,07	0,11±0,08
2,3-Дихлорнафталин	0,63±0,05	0,37±0,05	0,37±0,04	0,43±0,10	0,21±0,10
2,3-Дибромнафталин	—	—	0,35	0,42	0,23
2-Хлор-3-бромнафталин	—	—	0,37	0,52	0,11
2-Хлор-3-иодпафталин	—	—	0,28	0,59	0,13
1,8-Дихлорпафталин	0,59±0,07	0,41±0,07	0,29±0,06	0,2±0,4	0,5±0,4
1,8-Дибромнафталин	—	—	0,23	0,22	0,55
1-Хлор-8-бромпафталин	—	—	0,25	0,22	0,53
2-Хлорнафталин	0,30	0,70	0,27±0,15	0,58±0,2	0,15±0,2

[1] Ось x перпендикулярна плоскости молекулы; ось y направлена вдоль самой длинной оси молекулы; ось z — вдоль средней оси.

оказывается справедливым, и, следовательно, должно существовать линейное соотношение между $R_f(\tilde{\nu}_a)$ и $R_p(\tilde{\nu}_a)$ при фиксированном волновом числе испускаемого излучения, задаваемого волновым числом возбуждения

$$R_f(\tilde{\nu}_a) = AR_p(\tilde{\nu}_a) + B, \tag{23}$$

$$A = \frac{s_{fy} - s_{fz}}{s_{py} - s_{pz}}, \quad B = \frac{1 - 3s_{pz}}{5} \frac{s_{fy} - s_{fz}}{s_{py} - s_{pz}} + \frac{3s_{fz} - 1}{5}. \tag{24}$$

Здесь A, B — экспериментально определяемые величины. Их значения позволяют найти относительные интенсивности фосфоресценции при данном волновом числе, связанные с переходами, направления моментов которых параллельны осям x, y, z

$$s_{px} = \frac{A - 1 + 10B}{3A}, \tag{25}$$

$$s_{py} = \frac{A - 1 + 10B}{3A} + \frac{s_{fy}}{A}, \tag{26}$$

$$s_{pz} = \frac{A - 1 + 10B}{3A} + \frac{s_{fz}}{A}. \tag{27}$$

Относительная интенсивность перехода с направлением, перпендикулярным плоскости молекулы, сразу может быть найдена по формуле (25). Относительные интенсивности в двух остальных направлениях можно найти, если дополнительно известно значение s_{fy} при данном волновом числе фосфоресценции. Обычно это значение определяется по измерениям R_f способом, указанным выше.

В табл. 53 приводятся данные по относительным интенсивностям флуоресценции и фосфоресценции для нафталина и его галогенопроизводных [14]; приводимые значения являются средними по всей полосе испускаемого излучения. Для нафталина [14] величины s_{px}, s_{py} и s_{pz}, кроме того, известны в виде функций волнового числа фосфоресценции. Наиболее важным результатом проведенных измерений является определение s_{px}, s_{py}, s_{pz} для волновых чисел полосы фосфоресцентного перехода 0 — 0: имеем $s_{px} \approx 0{,}75$; $s_{py} \approx 0{,}2$; $s_{pz} \approx 0{,}0$.

4. Обсуждение

Молекулярная волновая функция в пренебрежении спиновыми взаимодействиями в нулевом приближении может быть аппроксимирована произведением

$$\Psi^0(x, \xi) = \psi(x)\,\chi(\xi),$$

где $\psi(x)$ — пространственная функция; $\chi(\xi)$ — спиновая функция; x — пространственные координаты; ξ — спиновые координа-

ты. Спиновая функция $^1\chi$ синглета принадлежит полностью симметричному представлению соответствующей точечной группы, а спиновые функции $^3\chi_x$, $^3\chi_y$, $^3\chi_z$ триплета принадлежат представлению группы вращений R_x, R_y, R_z [18, 19]. Волновая функция $^1\Psi_0$ синглетного основного состояния и три волновых функции $^3\Psi_{1x}$, $^3\Psi_{1y}$, $^3\Psi_{1z}$ первого возбужденного триплетного состояния можно найти методом теории возмущений по спиновому взаимодействию $\mathscr{H}'$; в первом порядке для момента синглет-триплетного перехода $\mu_{ST\zeta}$ между состояниями $^1\Psi_0$, $^3\Psi_{1\zeta}$ имеем

$$\mu_{ST\zeta} = (^3\Psi_{1\zeta} | \mathscr{M} | ^1\Psi_0) = \\ = \sum_k \frac{(^1\Psi_0^0 | \mathscr{H}' | ^3\Psi_{k\zeta}^0)}{^1E_0 - ^3E_k} (^3\psi_1 | \mathscr{M} | ^3\psi_k) + \\ + \sum_l \frac{(^1\Psi_l^0 | \mathscr{H}' | \Psi_{1\zeta}^0)}{^3E_1 - ^1E_l} (^1\psi_l | \mathscr{M} | ^1\psi_0), \qquad (28)$$

где $\zeta = x, y, z$; $\mathscr{M}$ — оператор дипольного момента; $^1\Psi_0^0$, $^1\Psi_l^0$, $^3\Psi_{1\zeta}^0$, $^3\Psi_{k\zeta}^0$ — нулевые функции синглетов (0 и l) и триплетов (1 и k); $^1E_0$, ^1E_l, $^3E_1$, ^3E_k — соответствующие нулевые энергии; $^1\psi_0$, $^1\psi_l$, $^3\psi_1$, $^3\psi_k$ — соответствующие пространственные волновые функции. Первая сумма в уравнении (28) связана с примешиванием функций триплетных состояний к волновой функции основного синглетного состояния; вторая сумма — с примешиванием синглетных волновых функций основного состояния к волновой функции триплетного состояния.

При отсутствии вырождения пространственных функций моменты переходов $\mu_{ST\zeta}$ (где $\zeta = x, y, z$) отличны от нуля только для одного определенного представления T_η трансляций, для которого [14]

$$T_\eta = {}^1R_0 \times {}^3R_1 \times R_\zeta, \qquad (29)$$

где $\zeta, \eta = x, y, z$; $^1R_0$, $^3R_1$, R_ζ — представления пространственных функций $^1\psi_0$, $^3\psi_1$ и спиновых функций χ_ζ соответственно.

Таким образом, в согласии с формулой (29) направление момента перехода для каждого возможного синглет-триплетного перехода ($\zeta = x, y, z$) определяется симметрией пространственных функций синглетного и триплетного состояний.

Для примера рассмотрим молекулу нафталина, симметрия которой относится к группе D_{2h}. Пространственная функция $^1\psi_0$ основного состояния принадлежит представлению A_g; спиновые функции $^3\chi_x$, $^3\chi_y$, $^3\chi_z$ триплетного состояния — соответственно представлениям B_{3g}, B_{2g}, B_{1g}; трансляции T_x, T_y, T_z — соответственно представлениям B_{3u}, B_{2u}, B_{1u}. Для перехода 0 — 0 фосфоресцентной полосы величина s_{pz} мало отличается от нуля, так что отличными от нуля будут только переходы с направления-

ми моментов по осям x и y. Таким образом, согласно выражению (29), для ${}^3R_1$ должны выполняться сразу два соотношения

$$B_{3u} = A_g \times {}^3R_1 \times \begin{cases} B_{3g} \\ B_{2g}, \\ B_{1g} \end{cases} \quad B_{2u} = A_g \times {}^3R_1 \times \begin{cases} B_{3g} \\ B_{2g}, \\ B_{1g} \end{cases}$$

и, следовательно, ${}^3R_1$ равно B_{1u} или A_u. Считая, как обычно, что триплетное состояние является состоянием (π, π^*), убеждаемся, что ${}^3R_1 \neq A_u$. Поэтому пространственная волновая функция триплета должна принадлежать неприводимому представлению B_{1u}, что и было недавно экспериментально найдено методом ЭПР [20].

Из значений s_{px}, s_{py} следует далее, что примерно $^3/_4$ интенсивности связано с переходом, момент которого перпендикулярен плоскости молекулы, т. е. с переходом, имеющим момент μ_{STy} (y — индекс для обозначения неприводимого представления триплетной спиновой волновой функции, а не направление момента перехода). Этот момент возникает в результате примешивания синглетных функций, принадлежащих B_{3u}, к первой триплетной функции или в результате примешивания триплетных функций, пространственные части которых принадлежат представлению B_{2g}, к функции основного состояния. Указанные смешанные состояния не могут быть состояниями (π, π^*), как это показал Гудман [21]. Момент перехода μ_{STx} из состояния ${}^3\Psi_{1x}$ в состояние ${}^1\Psi_0$ с направлением момента перехода вдоль оси y можно объяснить примешиванием триплетных функций, пространственные части которых принадлежат представлению B_{3g}, к синглетной функции основного состояния, а также примешиванием с синглетных функций, принадлежащих представлению B_{2u} к триплетным функциям. В таком случае указанные смешанные состояния могут быть состояниями типа (π, π^*).

Переход из состояния ${}^3\Psi_{1z}$ в состояние ${}^1\Psi_0$ оказывается запрещенным; наблюдаемый переход малой интенсивности с моментом перехода, параллельным оси z, возможно, объясняется колебательным взаимодействием с колебательными уровнями, принадлежащими представлениям b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}.

Для 2,3-дигалогенопроизводных сильно возрастают переходы с направлением момента по оси y, а для 1,8—дигалогенопроизводных — переходы с направлением момента вдоль оси z.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weigert F., Verh. Dtsch. Phys. Ges., (3) **1**, 100 (1920).
2. Dörr F., Held H., Angew. Chem., **72**, 287 (1960).
3. Albrecht A. C., J. Mol. Spectr., **6**, 84 (1961).
4. Weissman S. J., Lipkin D., J. Am. Chem. Soc., **64**, 1916 (1942).
5. Williams R., J. Chem. Phys., **30**, 233 (1959).

6а. Krishna V. G., Goodman L., Nature, **191**, 4790 (1961).
6б. Krishna V. G., Goodman L., J. Chem. Phys., **36**, 2217 (1962).
7а. Dörr F., Gropper H., Angew. Chem., **74**, 354 (1962).
7б. Dörr F., Gropper H., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 46, 193, 202 (1963).
8. Schütt H.-U., Zimmermann H., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **67**, 54 (1963).
9. Olds D. W., J. Chem. Phys., **35**, 2248 (1961).
10. Pilipovich V. A., Opt. Spectr., **10**, 104 (1961).
11. Azumi T., McGlynn S. P., J. Chem. Phys., **37**, 2413 (1962).
12. Dörr F., Z. Naturforsch., **18a**, 1025 (1963).
13. Krischna V. G., J. Mol. Spectr., **13**, 296 (1964).
14. Czekalla J., Liptay W., Döllefeld E., Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68, 80 (1964).
15. Hochstrasser R. M., Lower S. K., J. Chem. Phys., **40**, 1041 (1964).
16. Perrin F., Ann. Phys., **12**, 169 (1929).
17. Jablonski A., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math., Astron. Phys., 8, 259 (1960).
18. Weissman S. J., J. Chem. Phys., **18**, 232 (1950).
19. McClure D. S., J. Chem. Phys., **19**, 670 (1951).
20. Hutchinson C. A., Mangum B. W., J. Chem. Phys., **34**, 908 (1961).
21. Krishna V. G., Goodman L., J. Chem. Phys., **37**, 912 (1962).

Дополнение

Вариационные оценки энергий сверху и снизу

А. М. Бродский, В. В. Толмачев

Поскольку уравнение Шрёдингера в большинстве интересующих нас случаев не может быть решено точно, немалое значение приобретают различные приближенные методы его решения, и в частности различные *вариационные* методы, основывающиеся на имеющихся *точных оценках сверху и снизу* для точных собственных значений гамильтониана.

Вариационными методами решаются как задачи на расчет собственных энергий и волновых функций низших состояний, прежде всего основного состояния, так и задачи на вычисление фаз рассеяния, вероятностей перехода и т. д.

Вместе с тем, следует признать, что прямые вариационные методы оказались пригодными и полезными только при решении самых простейших квантовомеханических задач, таких, как атом гелия He, молекула водорода H_2, молекулярный ион H_2^+ и т. п.

В настоящем обзоре мы попытались собрать наиболее важные известные до сих пор точные оценки сверху и снизу для собственных энергий, прежде всего для энергии основного состояния, и изложить простые доказательства этих оценок.

В последние годы все большее число исследователей обращается к такого рода оценкам [1, 2].

Вариационный принцип Релея — Ритца [3]

Согласно этому наиболее известному вариационному неравенству, для энергии нижнего основного состояния имеем

$$E_0 \leqslant \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)}, \tag{1}$$

где Ψ — произвольная функция, так называемая *пробная функция*; она может быть какой угодно. Для энергии первого воз-

бужденного состояния можпо написать подобное неравенство

$$E_1 \leqslant \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)}, \tag{2}$$

где, однако, Ψ — функция, обязательно ортогональная к точной волновой функции (или функциям в случае вырождения) основного состояния

$$(\Psi_0 \mid \Psi) = 0, \tag{2а}$$

Ψ_0 — собственная функция (функции) основного состояния гамильтониана H. Для энергий E_2, E_3, ... второго, третьего и т. д. возбужденных состояний можно написать аналогичные неравенства.

Доказательство неравенств (1), (2) весьма просто. Докажем, например, первое из них. Нам надо доказать, что

$$(\Psi \mid H - E_0 \mid \Psi) \geqslant 0. \tag{3}$$

Представим пробную функцию Ψ в виде разложения по собственным функциям гамильтониана H; будем иметь

$$\Psi = \sum_{n=0}^{+\infty} c_n \Psi_n, \tag{4}$$

где

$$H\Psi_n = E_n \Psi_n. \tag{4а}$$

Подставляя выражение (4) в (3), доказываемое неравенство легко представить в виде

$$\sum_n |c_n|^2 (E_n - E_0) \geqslant 0; \tag{3а}$$

последнее неравенство очевидно, так как, по самому определению нулевой энергии, $E_n - E_0 \geqslant 0$. Из неравенства (3а) следует и неравенство (2), (2а); в этом случае $c_0 = (\Psi_0 \mid \Psi) = 0$, и будет выполняться неравенство, получаемое из (3а) заменой E_0 на E_1.

Вариационный принцип Хиллераса [4]

Ограничимся рассмотрением только основного состояния и попытаемся как бы разложить неравенство Релея — Ритца (3) в ряд теории возмущений. Тогда, рассуждая совершенно формально и разлагая неравенство (3) в ряд теории возмущений, мы придем, в частности, к следующему неравенству для точной энергии второго порядка

$$E_0^{(2)} \leqslant \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid V \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$
$$- E_0^{(1)} \left[\frac{(\Psi_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} \right], \tag{5}$$

где $E_0^{(0)}$ — точная энергия пулевого приближения, $\Psi_0^{(0)}$ — точная функция нулевого приближения

$$H_0\Psi_0^{(0)} = E_0^{(0)}\Psi_0^{(0)};$$

в функцию $\Psi_0^{(0)}$ переходит полная функция осповного состояния Ψ_0 (с точностью до мультипликативной постоянной). В неравенстве (5) пробной варьируемой функцией является функция $\Psi_0^{(1)}$; неравенство (5) называется неравенством Хиллераса. Аналогичным образом получается неравенство

$$E_0^{(1)} \leqslant \frac{(\Psi_0^{(2)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(2)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(2)} \mid V \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid V \mid \Psi_0^{(2)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$
$$- E_0^{(2)} \left[\frac{(\Psi_0^{(2)} \mid \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(2)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} \right], \qquad (6)$$

где $\Psi_0^{(0)}$, $E_0^{(0)}$, $\Psi_0^{(1)}$, $E_0^{(2)}$ — известные из теории возмущений величины, $\Psi_0^{(2)}$ — пробная варьируемая функция, $E_0^{(1)}$ — энергия четвертого порядка. Кроме того, можно легко получить неравенства, подобные неравенствам (5), (6), более высокого порядка, которые, однако, менее интересны.

Прежде чем переходить к доказательству неравенства (5), пояснпм, как формально оно получается из неравепства (3). Действительно, имеем

$$(\Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)} + \ldots \mid H_0 - E_0^{(0)} - E_0^{(1)} - E_0^{(2)} - \ldots +$$
$$+ V \mid \Psi_0^{(0)} + \Psi_0^{(1)} + \Psi_0^{(2)} + \ldots) =$$
$$= (\Psi_0^{(0)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) - E_0^{(1)} (\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) + (\Psi_0^{(0)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)}) +$$
$$+ (\Psi_0^{(1)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) + (\Psi_0^{(0)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)}) -$$
$$- E_0^{(2)} (\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) - E_0^{(1)} (\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)}) - E_0^{(1)} (\Psi_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(0)}) +$$
$$+ (\Psi_0^{(0)} \mid V \mid \Psi_0^{(1)}) + (\Psi_0^{(1)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)}) + (\Psi_0^{(1)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)}) +$$
$$+ (\Psi_0^{(0)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(2)}) + (\Psi_0^{(2)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) + \ldots;$$

члены второго порядка выписанной формулы как раз в точности соответствуют неравенству (5).

Приступим теперь к доказательству неравенства (5). В правую часть этого неравенства вместо $\Psi_0^{(1)}$ подставим

$$\Psi_0^{(1)} + \delta\Psi_0^{(1)},$$

где $\Psi_0^{(1)}$ удовлетворяет уравнению первого приближения

$$(H_0 - E_0^{(0)})\,\Psi_0^{(1)} + (V - E_0^{(1)})\,\Psi_0^{(0)} = 0.$$

После небольших преобразований получим

$$(\Psi_0^{(1)} + \delta\Psi_0^{(1)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)} + \delta\Psi_0^{(1)}) +$$
$$+ (\Psi_0^{(1)} + \delta\Psi_0^{(1)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)}) + (\Psi_0^{(0)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)} + \delta\Psi_0^{(1)}) -$$

$$-E_0^{(1)}\left[(\Psi_0^{(1)}+\delta\Psi_0^{(1)}\mid\Psi_0^{(0)})+(\Psi_0^{(0)}\mid\Psi_0^{(1)}+\delta\Psi_0^{(1)})\right]=$$
$$=E_0^{(2)}+(\delta\Psi_0^{(1)}\mid H_0-E_0^{(0)}\mid\delta\Psi_0^{(1)})\geqslant E_0^{(2)}.$$

Неравенство

$$(\delta\Psi_0^{(1)}\mid H_0-E_0^{(0)}\mid\delta\Psi_0^{(1)})\geqslant 0$$

очевидно; оно является фактически неравенством Релея — Ритца для нулевого гамильтониана.

Вариационный принцип Темпля [5] и неравенство Вайнштейна [6] [1]

Темпль получил замечательное неравенство для энергии основного состояния

$$E_0\geqslant\frac{E_1(\Psi\mid H\mid\Psi)-(\Psi\mid H^2\mid\Psi)}{E_1(\Psi\mid\Psi)-(\Psi\mid H\mid\Psi)}\,, \tag{7}$$

где E_1 — точная энергия первого возбужденного состояния, Ψ — пробная функция.

Кроуфорд и Стивенсон [7] дали очень простой вывод неравенства (7), исходя из очевидного неравенства

$$(\Psi\mid(H-E)^2\mid\Psi)=\sum_n|c_n|^2(\Psi_n\mid(H-E)^2\mid\Psi_n)=$$
$$=\sum_n|c_n|^2(E_n-E)^2\geqslant(\Psi\mid\Psi)(E_0-E)^2, \tag{8}$$

в котором $E=\frac{1}{2}(E_0+E_1)$. Раскрывая уравнение (8), получаем

$$(\Psi\mid H^2\mid\Psi)-(E_0+E_1)(\Psi\mid H\mid\Psi)+\frac{1}{4}(E_0+E_1)^2(\Psi\mid\Psi)\geqslant$$
$$\geqslant(\Psi\mid\Psi)\frac{1}{4}(E_0-E_1)^2, \tag{8a}$$
$$(\Psi\mid H^2\mid\Psi)-(E_0+E_1)(\Psi\mid H\mid\Psi)+E_1E_0(\Psi\mid\Psi)\geqslant 0,$$

откуда следует (7).

Более грубым неравенством, чем неравенство Темпля, является неравенство Вайнштейна, которое имеет место только в том случае, когда пробная функция Ψ достаточно близка к истинной функции Ψ_0; говоря более точно, оно заведомо справедливо лишь при условии

$$\frac{(\Psi\mid H\mid\Psi)}{(\Psi\mid\Psi)}<\frac{1}{2}(E_0+E_1). \tag{9}$$

---

[1] При написании данного раздела использована статья Вильсона [8].

Возьмем в неравенстве (8) в качестве E значение $\frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)}$; тогда в силу выражения (9) нетрудно убедиться в справедливости неравенства (8). Как следствие неравенства (8) получаем

$$(\Psi \mid H^2 \mid \Psi) - \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)^2}{(\Psi \mid \Psi)} \geqslant \frac{1}{(\Psi \mid \Psi)} [E_0 (\Psi \mid \Psi) - (\Psi \mid H \mid \Psi)]^2,$$

или

$$E_0^2 (\Psi \mid \Psi) - 2E_0 (\Psi \mid H \mid \Psi) + 2 \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)^2}{(\Psi \mid \Psi)} - (\Psi \mid H^2 \mid \Psi) \leqslant 0. \quad (10)$$

Следовательно, значение E_0 заключено между корнями приведенного квадратичного трехчлена, и поэтому

$$\frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)} - \sqrt{\frac{(\Psi \mid H^2 \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)} - \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)^2}{(\Psi \mid \Psi)^2}} \leqslant E_0 \leqslant \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)} + \sqrt{\frac{(\Psi \mid H^2 \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)} - \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)^2}{(\Psi \mid \Psi)^2}}, \quad (10а)$$

причем неравенство справа очевидно (оно остается справедливым даже, если откинуть положительное слагаемое с квадратным корнем). Неравенство (10а) называется неравенством Вайнштейна.

Вводя удобные сокращенные обозначения для средней энергии и дисперсии энергии волновой функции

$$\overline{E} = \frac{(\Psi \mid H \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)},$$

$$(\Delta E)^2 = \frac{(\Psi \mid (H - \overline{E})^2 \mid \Psi)}{(\Psi \mid \Psi)},$$

неравенства Темпля и Вайнштейна можно представить в более удобном виде

$$E_0 \geqslant \overline{E} - \frac{(\Delta E)^2}{E_1 - \overline{E}}, \quad (7а)$$

$$\overline{E} - \Delta E \leqslant E_0 \leqslant \overline{E} + \Delta E; \quad (10б)$$

причем последнее неравенство обязательно справедливо лишь при условии

$$\overline{E} < \frac{1}{2} (E_0 + E_1). \quad (9а)$$

Вариационный принцип Прагера и Гиршфельдера [9]

Как было показано выше, вариационный принцип Хиллераса выводится из вариационного принципа Релея — Ритца формальным разложением неравенства Релея — Ритца в ряд по теории возмущений. Разлагая подобным образом неравенство Темпля по теории возмущений, мы приходим к вариационному принципу

Прагера и Гиршфельдера, которые, правда, предложили несколько улучшенное неравенство.

Неравенство Темпля можно записать в следующем виде:

$$\left(\Psi \mid (H-E_1)(H-E_0) \mid \Psi\right) \geqslant 0,$$

или

$$\left((H-E_1)\Psi \mid (H-E_0)\Psi\right) \geqslant 0.$$

Разлагая выражение, стоящее в левой части этого неравенства, в ряд теории возмущений и выписывая только члены второго порядка малости, формально приходим к неравенству

$$\left((H_0-E_1^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_1^{(1)})\Psi_0^{(0)} \mid (H_0-E_0^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(0)}\right)+$$

$$+(E_0^{(0)}-E_1^{(0)})\left(\Psi_0^{(0)} \mid (V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(1)}\right)-E_0^{(2)}(E_0^{(0)}-E_1^{(0)})(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)}) \geqslant 0.$$

Отсюда получим

$$E_0^{(2)} \geqslant \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid V-E_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$

$$-\frac{\left((H_0-E_1^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_1^{(1)})\Psi_0^{(0)} \mid (H_0-E_0^{(0)})\Psi_0^{(0)}+(V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(0)}\right)}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})}, \quad (11)$$

где $\Psi_0^{(1)}$ — пробная варьируемая функция.

Справедливость неравенства (11) необходимо еще установить, так как указанные формальные выкладки носят лишь характер «наводящих» рассуждений и не имеют доказательной силы. Подставим вместо $\Psi_0^{(1}$ выражение $\Psi_0^{(1)}+\delta\Psi_0^{(1)}$, где $\Psi_0^{(1)}$ удовлетворяет уравнению

$$(H_0-E_0^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(0)}=0.$$

Получим

$$E_0^{(2)} \geqslant E_0^{(2)}+\frac{(\Psi_0^{(0)} \mid (V-E_0^{(1)})\delta\Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$

$$-\frac{\left((H_0-E_0^{(0)})\delta\Psi_0^{(1)}-(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})\Psi_0^{(1)} \mid (H_0-E_0^{(0)})\delta\Psi_0^{(1)}\right)}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} =$$

$$=E_0^{(2)}-\frac{\left((H_0-E_0^{(0)})\delta\Psi_0^{(1)} \mid (H_0-E_0^{(0)})\delta\Psi_0^{(1)}\right)}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})};$$

последнее неравенство очевидно и не требует дальнейших пояснений.

Выведенное неравенство (11) нетрудно представить в более удобном и симметричном виде [9а]

$$E_0^{(2)} \geqslant \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid H_0-E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})}+\frac{(\Psi_0^{(1)} \mid V-E_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})}+\frac{(\Psi_0^{(0)} \mid V-E_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$

$$-\frac{\left((H_0-E_0^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(0)} \mid (H_0-E_0^{(0)})\Psi_0^{(1)}+(V-E_0^{(1)})\Psi_0^{(0)}\right)}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})}, \quad (11а)$$

где в отличие от (11) в последнем слагаемом в левую составляющую скалярного произведения входят теперь $E_0^{(0)}$, $E_0^{(1)}$ вместо $E_1^{(0)}$, $E_1^{(1)}$, как в формуле (11); кроме того, первые три слагаемых в точности совпадают с выражением, стоящим в правой части хиллерасовского вариационного принципа (11).

Неравенство Прагера и Гиршфельдера является несколько более сильным неравенством, чем (11) и (11а); оно выглядит следующим образом:

$$E_0^{(2)} \geqslant -\frac{(\Psi_0^{(0)} | (V-E_0^{(1)})^2 | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} + \frac{A^2}{B}, \tag{12}$$

где

$$2A = \frac{(\Psi_0^{(1)} | V-E_0^{(1)} | \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} + \frac{(\Psi_0^{(0)} | V-E_0^{(1)} | \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} -$$

$$- \frac{(\Psi_0^{(1)} | (H_0-E_0^{(0)})(V-E_0^{(1)}) | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} - \frac{(\Psi_0^{(0)} | (V-E_0^{(1)})(H_0-E_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})},$$

$$B = \frac{(\Psi_0^{(1)} | (H_0-E_0^{(0)})^2 | \Psi_0^{(1)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} - \frac{(\Psi_0^{(1)} | H_0-E_0^{(0)} | \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})}, \tag{12а}$$

где $\Psi_0^{(1)}$ — варьируемая пробная функция; $\Psi_0^{(0)}$ — точная волновая функция нижнего состояния нулевого гамильтониана H_0; $E_0^{(0)}$ — нулевая энергия основного состояния гамильтониана H_0; $E_0^{(1)}$ — точная поправка первого порядка к энергии основного состояния, $E_0^{(2)}$ — поправка второго порядка к энергии основного состояния.

Отметим, что величина B в выражении (12а) является положительной. Действительно, подставляя вместо $\Psi_0^{(1)}$ в выражение для этой величины разложение по собственным функциям нулевого гамильтониана, будем иметь

$$(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)}) B = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{(E_n^{(0)}-E_0^{(0)})^2}{E_1^{(0)}-E_0^{(0)}} - \sum_{n=0}^{+\infty}{}' (E_n^{(0)}-E_0^{(0)}) \geqslant 0.$$

Отбрасывая в (12) положительное слагаемое $\frac{A^2}{B}$ и ослабляя неравенство Прагера — Гиршфельдера, получим

$$E_0^{(2)} \geqslant -\frac{(\Psi_0^{(0)} | (V-E_0^{(1)})^2 | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})}; \tag{13}$$

последнее неравенство можно еще более ослабить, если заметить, что

$$-\frac{(\Psi_0^{(0)} | (V-E_0^{(1)})^2 | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} = -\frac{(\Psi_0^{(0)} | V^2 | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})} + \frac{(E_0^{(1)})^2}{E_1^{(0)}-E_0^{(0)}}.$$

Получим очевидное неравенство

$$E_0^{(2)} \geqslant -\frac{(\Psi_0^{(0)} | V^2 | \Psi_0^{(0)})}{(E_1^{(0)}-E_0^{(0)})(\Psi_0^{(0)} | \Psi_0^{(0)})}, \tag{14}$$

которое сразу следует из точной формулы для энергии второго порядка

$$E_0^{(2)} = -\sum_{k=1}^{+\infty} \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid V \mid \Psi_k^{(0)})\,(\Psi_k^{(0)} \mid V \mid \Psi_0^{(0)})}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}},$$

если воспользоваться для знаменателя этой формулы очевидным неравенством $E_k^{(0)} - E_0^{(0)} \geqslant E_1^{(0)} - E_0^{(0)}$. (На существование неравенства (14) обратил внимание еще Унсольд [10].)

Неравенство (12) можно получить из неравенства (11а) следующим образом. Подставим в (11а) вместо варьируемой функции $\Psi_0^{(1)}$ функцию $c\Psi_0^{(1)}$, где c — константа, $\Psi_0^{(1)}$ — новая варьируемая функция. Получим

$$E_0^{(2)} \geqslant c^2 \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid H_0 - E_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} +$$

$$+ c \frac{(\Psi_0^{(1)} \mid V - E_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(0)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} + c \frac{(\Psi_0^{(0)} \mid V - E_0^{(1)} \mid \Psi_0^{(1)})}{(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})} -$$

$$- \frac{\left(c\,(H_0 - E_0^{(0)})\,\Psi_0^{(1)} + (V - E_0^{(1)})\,\Psi_0^{(0)} \mid c\,(H_0 - E_0^{(0)})\,\Psi_0^{(1)} + (V - E_0^{(1)})\,\Psi_0^{(0)}\right)}{(E_1^{(0)} - E_0^{(0)})\,(\Psi_0^{(0)} \mid \Psi_0^{(0)})}.$$

Оптимизируя правую часть последнего неравенства по c, придем к некоторому неравенству, в точности совпадающему с неравенством Прагера — Гиршфельдера (12).

Вариационные оценки снизу для положительно определенных потенциалов взаимодействия

В случае положительно определенного оператора взаимодействия V, каковым в частности является оператор межэлектронного кулоновского взаимодействия, удается получить ряд важных неравенств, оценивающих снизу энергию основного состояния.

При этом очень важной оказывается особая методика «промежуточного гамильтониана» [11]. Суть последней заключается в том, что для гамильтонианов H_0 и H строится некоторый промежуточный гамильтониан $\overline{H}$

$$H_0 \leqslant \overline{H} \leqslant H, \tag{15}$$

для соответствующих собственных значений которого имеют место неравенства

$$E_n^{(0)} \leqslant \overline{E}_n \leqslant E_n; \tag{15а}$$

при этом собственные числа нумеруются в порядке возрастания их энергии с учетом каждого собственного числа при появлении вырождения по нескольку раз соответственно кратности вырожде-

ния. Подбирая промежуточный гамильтониан $\overline{H}$ таким образом, чтобы его собственные числа можно было легко определить, мы можем получить оценку снизу для собственных энергий интересующего нас не решаемого точно полного гамильтониана H.

Два эрмитовых оператора A и B, по определению, считаются удовлетворяющими неравенству $A < B$, если для любой пробной функции φ имеет место неравенство $(\varphi \mid A \mid \varphi) < (\varphi \mid B \mid \varphi)$.

Если $A < B$ и если A_k, B_k — занумерованные в порядке возрастания их значений собственные числа операторов A, B соответственно, причем u_k, v_k — соответственные нормированные собственные функции этих операторов, то имеет место неравенство

$$A_k < B_k. \tag{16}$$

Действительно, ограничиваясь для простоты доказательством в случае двухрядных матриц A, B, имеем для нижнего собственного значения матрицы A

$$A_1 = (u_1 \mid A \mid u_1) \leqslant (v_1 \mid A \mid v_1) < (v_1 \mid B \mid v_1) = B_1.$$

Для второго собственного значения получим

$$A_2 = (u_2 \mid A \mid u_2) \leqslant (c_1 v_1 + c_2 v_2 \mid A \mid c_1 v_1 + c_2 v_2) <$$
$$< (c_1 v_1 + c_2 v_2 \mid B \mid c_1 v_1 + c_2 v_2) = |c_1|^2 B_1 + |c_2|^2 B_2 \leqslant B_2,$$

ибо, по предположению, собственные числа матриц A, B занумерованы так, что $A_1 \leqslant A_2$, $B_1 \leqslant B_2$. Разумеется, ввиду того что собственная функция u_2 нормирована, имеем

$$(u_2 \mid u_2) = (c_1 v_1 + c_2 v_2 \mid c_1 v_1 + c_2 v_2) = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$$

Неравенство Безли — Гея — Вильсона

Прежде всего остановимся на неравенстве, различные формы которого были предложены Безли [12], Геем [13] и Вильсоном [8].

Получим указанное неравенство методикой промежуточного гамильтониана (15) — (15а). Введем в рассмотрение промежуточный гамильтониан $\overline{H} = H_0 + \overline{V}$, где

$$\overline{V}\chi \equiv \frac{(\varphi \mid V \mid \chi)}{(\varphi \mid V \mid \varphi)} V\varphi; \tag{17}$$

φ — некоторая заданная пробная функция, χ — произвольная волновая функция.

Из известного неравенства Шварца $|(a \mid b)|^2 \leqslant (a \mid a)(b \mid b)$, примененного к функциям $a = V^{1/2}\varphi$, $b = V^{1/2}\chi$, следует, что

$$\frac{|(\varphi \mid V \mid \chi)|^2}{(\varphi \mid V \mid \varphi)} \leqslant \chi \mid V \mid \chi)$$

и поэтому для произвольной функции χ имеем неравенство

$$(\chi \mid \overline{V} \mid \chi) \leqslant \frac{(\varphi \mid V \mid \chi)}{(\varphi \mid V \mid \varphi)} (\chi \mid V \mid \varphi), \tag{18}$$

и следовательно, $\overline{V} \leqslant V$, так что гамильтониан $\overline{H} = H_0 + \overline{V}$ действительно является промежуточным между H_0 и H.

«Промежуточное» уравнение Шрёдингера с оператором $\overline{H} = H_0 + \overline{V}$ может быть легко решено; нетрудно составить точное трансцендентное уравнение для отыскания его собственных энергий. Имеем

$$(H_0 + \overline{V})\,\chi = \overline{E}\chi, \quad (H_0 - \overline{E})\,\chi = -\overline{V}\chi$$

и, следовательно,

$$\chi = -\frac{1}{H_0 - \overline{E}}\,\overline{V}\chi.$$

Отсюда, действуя на правую и левую части этого равенства оператором $\overline{V}$ и составляя скалярное произведение с φ, получаем условие для определения собственной энергии $\overline{E}$

$$\left(\varphi \mid \overline{V} + \overline{V}\,\frac{1}{H_0 - \overline{E}}\,\overline{V} \mid \chi\right) = 0. \tag{19}$$

Из уравнения (19) следует исключить функцию χ — собственную функцию промежуточного гамильтониана $\overline{H}$. Это легко сделать, если обратиться к формуле (17). Поскольку $\overline{V}\varphi = V\varphi$, то

$$\left(\varphi \mid V + V\,\frac{1}{H_0 - \overline{E}}\,V \mid \varphi\right) = 0; \tag{20}$$

последнее равенство является *трансцендентным уравнением*, которое позволяет сразу отыскивать собственные энергии $\overline{E}_n$ гамильтониана $\overline{H}$. Если собственные значения гамильтонианов H_0, $\overline{H}$ и H правильно занумерованы (в порядке возрастания их собственных значений), то имеют место неравенства (16)

$$E_n^{(0)} \leqslant \overline{E}_n \leqslant E_n. \tag{21}$$

К сожалению, однако, пока не найдены и не изучены все состояния гамильтониана, неясно, как приписать номер отдельному имеющемуся в распоряжении найденному по уравнению (20) собственному значению $\overline{H}$. Поэтому, найдя некоторое решение $\overline{E} = \mathscr{E}$ трансцендентного уравнения (20), мы не можем сказать, для какого именно соответствующего собственного значения полного гамильтониана оно является оценкой снизу, так как не знаем «истинного номера» этого $\mathscr{E}$. Самое большее, что можно сказать, — это то, что $\mathscr{E}$ является оценкой снизу для некоторого собственного значения гамильтониана.

Однако, если известно, что $\mathscr{E}$ удовлетворяет неравенству

$$\mathscr{E} < E_1^{(0)}, \tag{22}$$

то мы можем сказать, что $\mathscr{E}$ является оценкой именно для энергии основного состояния полного гамильтониана [13]. Действительно, если бы $\mathscr{E}$ было соответствующей оценкой снизу, например, для полной собственной энергии $E_n (n \geqslant 1)$, то мы должны были бы иметь

$$\mathscr{E} \geqslant E_n^{(0)} \geqslant E_1^{(0)},$$

что противоречило бы неравенству (22). Следовательно, $\mathscr{E}$ не может быть оценкой снизу ни для какого E_n при $n \geqslant 1$; следовательно, $\mathscr{E}$ является оценкой снизу для E_0.

Таким образом, оценка снизу $\mathscr{E}$ для энергии основного состояния E_0 полного гамильтониана H может быть получена, если мы найдем такое $\mathscr{E}$, которое:

1) удовлетворяет трансцендентному уравнению (20);

2) удовлетворяет неравенству (21).

Гей [13] предложил сделать замену пробной функции φ и выразить ее через новую пробную функцию ξ согласно формуле

$$\varphi = V^{-1} (H_0 - \mathscr{E}) \xi. \tag{23}$$

Тогда трансцендентное уравнение (20) можно записать в виде

$$(\xi \mid f(\mathscr{E}) \mid \xi) = 0, \tag{24}$$

где

$$f(\mathscr{E}) = (H_0 - \mathscr{E}) + (H_0 - \mathscr{E}) V^{-1} (H - \mathscr{E}). \tag{24а}$$

Неравенство Гея. Энергия основного состояния E_0 полного гамильтониана $H = H_0 + V$, где V — положительно определенный оператор, удовлетворяет неравенству $\mathscr{E} \leqslant E_0$, где $\mathscr{E}$ — корень трансцендентного уравнения (24), удовлетворяющий неравенству $\mathscr{E} < E_1^{(0)}$; при этом ξ — произвольная пробная функция.

Неравенство Гея можно представить в более удобном виде, считая, что ξ — линейная комбинация конечной системы известных базисных функций $\mu_1, \ldots, \mu_n$

$$\xi = \sum_{n=1}^{N} c_n u_n,$$

и подбирая коэффициенты c_n таким образом, чтобы соответствующее $\mathscr{E}(c_1, \ldots, c_N)$ сделать максимальным. Тогда для отыскания максимального $\mathscr{E}$ получаем уравнение

$$\det \left| (\mu_m \mid f(\mathscr{E}) \mid \mu_n) \right| = 0, \tag{25}$$

которое заменяет уравнение (24).

Сделаем еще одну замену исходной пробной функции φ; примем, что

$$\varphi = V^{-1}\zeta. \tag{26}$$

Тогда трансцендентное уравнение (20) можно записать в виде

$$(\zeta \mid g(\mathscr{E}) \mid \zeta) = 0, \tag{27}$$

где

$$g(\mathscr{E}) = V^{-1} + (H_0 - \mathscr{E})^{-1}; \tag{27a}$$

так мы приходим к неравенству Безли [12].

Неравенство Безли. Энергия основного состояния E_0 полного гамильтониана $H = H_0 + V$, где V — положительно определенный оператор, удовлетворяет неравенству $\mathscr{E} \leqslant E_0$, где $\mathscr{E}$ — корень трансцендентного уравнения (27), который удовлетворяет неравенству $\mathscr{E} < E_1^{(0)}$. При этом ζ — совершенно произвольная пробная функция.

Неравенство Безли можно представить в другом виде, если подобно тому, как это делалось для неравенства Гея, представить ζ в виде линейной комбинации некоторых известных базисных функций, причем в качестве таковых удобнее всего взять первые собственные функции нулевого гамильтониана [чтобы можно было просто рассчитать действие оператора $(H_0 - \mathscr{E})^{-1}$]

$$\zeta = \sum_{i=1}^{N} c_i \Phi_i^{(0)}. \tag{28}$$

Соответственно вместо уравнения (25) получим

$$\det \left| (V^{-1})_{mn} + (E_n - \mathscr{E})^{-1} \delta_{mn} \right| = 0. \tag{29}$$

Вильсон привел еще одну форму рассматриваемого неравенства: он обратил внимание, что

$$\begin{aligned} f(\mathscr{E}) &= (H_0 - \mathscr{E}) - (H_0 - \mathscr{E}) V^{-1} (H_0 - \mathscr{E}) = \\ &= (H - V - \mathscr{E}) + (H - V - \mathscr{E}) V^{-1} (H - V - \mathscr{E}) = \\ &= -(H - \mathscr{E}) + (H - \mathscr{E}) V^{-1} (H - \mathscr{E}). \end{aligned} \tag{30}$$

Тогда вместо уравнения (24) имеем

$$(\xi \mid f(\mathscr{E}) \mid \xi) = 0, \tag{31}$$

где

$$f(\mathscr{E}) = -(H - \mathscr{E}) + (H - \mathscr{E}) V^{-1} (H - \mathscr{E}). \tag{31a}$$

Неравенство Вильсона. Энергия основного состояния E_0 полного гамильтониана $H = H_0 + V$, где V — положительно определенный оператор, удовлетворяет неравенству $\mathscr{E} \leqslant E_0$, в котором $\mathscr{E}$ — корень трансцендентного уравнения (31), удовлет-

воряющий неравенству $\mathscr{E} \leqslant E_1^{(0)}$. При этом ξ — совершенно произвольная пробная функция.

Обратим внимание на то, что в неравенстве Безли — Гея — Вильсона можно варьировать не только пробную функцию, но также и само разбиение полного гамильтониана H на две части $H_0 + V$, лишь бы при этом оператор V оставался положительно определенным и выполнялось неравенство $\mathscr{E} < E_1^{(0)}$.

Покажем теперь, что рассматриваемое неравенство Безли — Гея — Вильсона сильнее, чем неравенство Темпля; последнее можно получить из первого.

В качестве гамильтониана V возьмем просто константу A; тогда $V = A$, $H_0 = H - V = H - A$ и, в частности, $E_1^{(0)} = E_1 - A$, где E_1 — энергия первого возбужденного состояния полного гамильтониана H. Константу A нельзя выбрать совершенно произвольно; нужно потребовать, чтобы выполнялось неравенство $\mathscr{E} \leqslant E_1^{(0)}$, т. е.

$$\mathscr{E} \leqslant E_1 - A,$$

следовательно,

$$A \leqslant E_1 - \mathscr{E},$$

так что можно принять $A = E_1 - \mathscr{E}$. При таком выборе гамильтониана взаимодействия имеем

$$f(\mathscr{E}) = -(H - \mathscr{E}) + (H - \mathscr{E}) \frac{1}{E_1 - \mathscr{E}} (H - \mathscr{E}),$$

и уравнение (31) принимает вид

$$-\bar{E} + \mathscr{E} + \frac{1}{E_1 - \mathscr{E}} (\bar{E}^2 - 2\mathscr{E}\bar{E} + \mathscr{E}^2) = 0.$$

Решив это уравнение, получаем

$$\mathscr{E} = \bar{E} - \frac{(\Delta E)^2}{E_1 - \bar{E}},$$

т. е. мы приходим к неравенству Темпля, что и требовалось.

Теорема Хиллераса и Ундгейма [14] и Мак-Дональда [15]

Рассмотрим гамильтониан H и возьмем произвольный набор конечного числа ортонормированных функций $\Phi_1, \Phi_2, \ldots, \Phi_N$ и связанную с этим набором конечную квадратную $(N \times N)$-матрицу с матричными элементами

$$H_{kl} = (\Phi_k \mid H \mid \Phi_l).$$

Диагонализуем эту матрицу и определим ее собственные значения $\bar{E}_1, \ldots, \bar{E}_N$ и собственные функции $\bar{\Phi}_1, \ldots, \bar{\Phi}_N$. Теорема

утверждает, что первые N собственных значений истинного гамильтониана $E_1, \ldots, E_N$ удовлетворяют неравенствам

$$E_1 < \bar{E}_1, \ldots, E_n < \bar{E}_n.$$

При доказательстве теоремы ограничимся рассмотрением только случая $N = 2$; обобщение приводимых здесь рассуждений на общий случай $N > 2$ не представляет затруднений.

Прежде всего, согласно обычному квантовомеханическому вариационному принципу,

$$E_1 = (\Psi_1 | H | \Psi_1) \leqslant (\Phi_1 | H | \Phi_1) = \bar{E}_1.$$

Возьмем далее вспомогательную функцию $\Phi = c_1\bar{\Phi}_1 + c_2\bar{\Phi}_2$, где c_1, c_2 — некоторые константы; выберем константы c_1, c_2 таким образом, чтобы функция Φ была ортогональна Ψ_1, для чего потребуем, чтобы

$$(\Psi_1 | \Phi) = c_1 (\Psi_1 | \Phi_1) + c_2 (\Psi_1 | \bar{\Phi}_2) = 0;$$

кроме того, потребуем, чтобы функция Φ была нормированной

$$(\Phi | \Phi) = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1.$$

Так как Φ ортогональна Ψ_1, то квантовомеханический вариационный принцип дает

$$E_2 \leqslant (\Phi | H | \Phi) = (c_1\bar{\Phi}_1 + c_2\bar{\Phi}_2 | H | c_1\bar{\Phi}_1 + c_2\bar{\Phi}_2) =$$
$$= (c_1\bar{\Phi}_1 + c_2\bar{\Phi}_2 | \bar{E}_1 c_1\bar{\Phi}_1 + \bar{E}_2 c_2\bar{\Phi}_2) =$$
$$= |c_1|^2\bar{E}_1 + |c_2|^2\bar{E}_2 \leqslant |c_1|^2\bar{E}_2 + |c_2|^2\bar{E}_2 = \bar{E}_2,$$

что и требовалось доказать.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ребане Т. К., Оптика и спектр., **23**, вып. 7 (1967); **22**, вып. 5 (1967); **22**, 506 (1967); **21**, 118 (1967); Физика тв. тела, 8, 1373 (1967); Вестник ЛГУ, **4**, вып. 1, 28 (1967).
2. Löwdin P. O., J. Math. Phys., **3**, 969 (1962); J. Math. Phys., **6**, 1341 (1965); Phys. Rev., **139**, A357 (1965); J. Chem. Phys., **43**, n. 10 (part 2), S175 (1965).
3. Ritz W., Reine J., Angew. Math., **135**, 1 (1869).
4. Hylleraas E. A., Z. Phys. , **65**, 209 (1930).
5. Temple G., Proc. Roy. Soc., **A119**, 276 (1928); Kato T., J. Phys. Soc. Japan, **4**, 415 (1949); Math. Ann., **126**, 253 (1953).
6. Weinstein D. H., Proc. Math. Acad. Sci U.S., **20**, 529 (1934).
7. Stevenson A. F., Crawford M. F., Phys. Rev., **54**, 375 (1938).
8. Wilson E. B., J. Chem. Phys., **43**, n. 10 (part II), S172 (1965).
9. Prager S., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., **39**, 3289 (1963).

9a. Hirschfelder J. O., Brown W. B., Epstein S. T., in «Adv. in Quant. Chem.», ed. P.-O. Löwdin, vol. I (1964).
10. Unsöld A., Z. Physik, **43**, 563 (1927).
11. Weinstein A., Mém. Sci Math;, № 88 (1937); Aronszajn N., Proc. Symp. Spectral Theory of Differential Problems, 1951; Proc. Oklahoma Symposium on Spectral Theory and Differential, Problems 1959.
12. Bazley N. W., Phys. Rev., **120**, 144 (1960); J. Math. Mech., **10**, 289 (1961); Bazley N. W., Fox D. W., J. Res. Natl. Bur. Std (O.S.), **65B**, 105 (1961); Phys. Rev., **124**, 483 (1962); J. Math. Phys., **3**, 469 (1962); Arch. Ratl. Mech. Anal., **10**, 352 (1962); J. Math. Phys., **4**, 1147 (1963); Rev. Mod. Phys., **35**, 712 (1963); см. также Hersch J., Pacific J. Math., **13**, 1229 (1963); Arch. Ratl. Mech. Anal., **12**, 361 (1963); J. Math. Phys., **43**, 15 (1964).
13. Gay J. G., Phys. Rev., **135**, A1220 (1964).
14. Hylleraas E. A., Undheim B., Z. Physik, **65**, 759 (1930).
15. Mac Donald J. K. L., Phys. Rev., **43**, 830 (1933).

Содержание

Предисловие редакторов русского издания 5
Из предисловия редактора английского издания 9

Часть I

Насыщенные соединения

I-1. Современное состояние теории электронной структуры молекул (*Р. Г. Парр*) 13
1. Общие замечания 13
2. Одно- и двухэлектронные системы 14
3. Предварительные замечания для многоэлектронных систем 17
4. Задачи для многоэлектронных систем 19
5. Применение теории 21
6. Заключение 23

I-2. Химическое приложение теории молекулярных орбиталей. Галогениды инертных газов (*Дж. Джортнер, С. А. Райс*) 24
1. Введение 24
2. Модель электронных корреляций 25
3. Модель молекулярных орбиталей 27
4. Модель валентных связей 34
5. Интерпретация физических свойств 37
6. Возбужденные электронные состояния 43
7. Обсуждение теоретических моделей 54
Литература 56

I-3. Теория молекулярных σ-орбиталей и реакционная способность (*К. Фукуи*) 59
1. Введение 59
2. Молекулярные σ-орбитали 59
3. Теория химической реакционной способности 69
4. Делокализация электронов в переходном состоянии . . . 73
5. Простая интерпретация реакционной способности насыщенных соединений 80
6. Заключение 90
Литература 91

I-4. Локализованные ССП-орбитали в атомах и молекулах (*К. Рюденберг*) 94
1. Введение 94
2. Различные возможности в выборе хартри-фоковских орбиталей 95
3. Конкретный выбор хартри-фоковских орбиталей 97
4. Канонические ССП-орбитали 98
5. Внешне локализованные ССП-орбитали 99
6. Внутренне локализованные ССП-орбитали 99
7. Выбор функции разделения $f(r_{12})$ 101
8. Построение локализованных орбиталей из произвольной системы ССП-орбиталей 102
9. Локализованные орбитали и симметрия молекул . . . 103
10. Локализованные орбитали при отсутствии симметрии . 105
11. Локализованные молекулярные орбитали в системах с делокализованными электронами 108
Литература 109

I-5. Интегральная теорема Гельмана — Фейнмана. Барьеры для внутреннего вращения и изоэлектронные процессы (*Р. Г. Парр*) . 110
1. Интегральная теорема Гельмана — Фейнмана 110
2. Барьеры для внутреннего вращения 111
3. Изоэлектронные процессы 113
Литература 114

Часть II

π-Электронные системы

II-1. Общий обзор методов и проблем теории π-электронов (*Р. Г. Парр*) 115
1. π-Электронное приближение 115
2. π-Электронные методы 117
3. Нерешенные вопросы теории π-электронов 119
Литература 120

II-2. Трехмерные и одномерные молекулярные орбитали свободных электронов (*Р. Д. Хюммель, К. Рюденберг*) 121
1. Введение 121
2. Общее решение 122
3. Определение собственных значений как функций Δ . . . 124
4. Одномерная модель 127
5. Сравнение энергий 127
6. Сравнение волновых функций 128
7. Заключение 130
Литература 130

II-3. Теория самосогласованного поля для открытых оболочек и применение ее к π-электронным системам (*Р. Лефевр*) 131
1. Введение 131
2. Уравнения в методе ССП для систем с замкнутыми оболочками. Теорема Бриллюэна 132
3. Условия самосогласования для систем с одной открытой оболочкой, находящихся в дублетных состояниях. . . . 134
4. Условия самосогласования для систем, находящихся в триплетных состояниях с двумя открытыми оболочками. . . 137
5. Энергия низших триплетных возбужденных состояний для некоторых четных альтернантных углеводородов, вычисленные с различной степенью самосогласования 139
Литература 141

II-4. Перенос заряда и ион-радикалы (*Л. Остерхоф*) 142
1. Введение 142
2. Основные формулы 144
3. Слабосвязанные и полуионные комплексы: бензол — иод и триметиламин — иод 146
4. Ионные соединения: иодид натрия 150
5. Химические представления о переносе заряда 153
6. Ион-радикалы 156
7. Фотоионизация 158
Литература 160

II-5. Некоторые свойства π-ионов и триплетных состояний (*А. Т. Амос*)
1. Введение 162
2. Ограниченный метод Хартри — Фока 162
3. Неограниченный метод Хартри — Фока 163
4. Энергии и плотности заряда 165
5. Трансформационные свойства орбиталей 166
6. Спиновые свойства функции $\Psi_{\text{ХФ}}^{\text{неогр}}$ 169
7. Расщепление триплетных состояний в нулевом поле . . . 172
8. Заключение 174
Литература 174

II-6. Критическое обсуждение π-электронных теорий 176
II-6А. Пределы применимости методов типа методов Хюккеля и Парпзера — Парра (*Я. Коутецкий*) 176
Литература 188

II-6Б. Базисные орбитали и приближение нулевого дифференциального перекрывания (*И. Фишер-Ялъмарс*) 189
1. Введение 189
2. Разложение по малому параметру 191
3. Преобразование оператора Фока 194

4. Другая формулировка исходных допущений приближения НДП 196
Литература 198

II-6В. Электронное распределение в гетероциклических молекулах (*Р. Додель*) 198
1. Важность понятия π-электронных зарядов 198
2. Приближения Паризера — Парра и Хюккеля (Полинга — Уэланда) 199
3. Приближение Паризера — Парра 200
4. Влияние перехода к базису ОАО на распределение зарядов π-электронов на атомах 200
5. Сравнение методов Паризера — Парра — Попла и Хюккеля 202
Литература 205

II-Г. Полуэмпирические параметры в теории молекулярных орбиталей (*И. Фишер-Яльмарс*) 206
1. Введение 206
2. Одноцентровые интегралы 206
3. Двухцентровые интегралы 213
Литература 217

II-6Д. Расчет состояний молекулы бензола с учетом конфигурационного взаимодействия (*Я. Коутецкий*) 217
Литература 221

II-6Е. π-Электронное приближение и параметры для интегралов кулоновского отталкивания (*О. Синаноглу, М. К. Орлов*) . . . 222
1. π-Электронное приближение 222
2. Параметры, связанные с интегралами кулоновского отталкивания 227
Литература 235

Часть III

Молекулы и излучение

III-1. Взаимодействие света с веществом и теория оптической вращающей способности (*Л. Дж. Остерхоф*) 236
1. Введение 236
2. Распространение света в прозрачных средах 238
3. Распространение света в среде большого числа отдельных частиц 240
4. Переход от молекулярной теории к феноменологической теории 243
5. Усреднение по физическим элементам объема 244

6. Усреднение микроскопических уравнений Максвелла 247
7. Определение индуцированных молекулярных моментов . 250
8. Определение внутреннего поля 253
9. Статистический вывод волнового уравнения 256
10. Квантовохимические аспекты 258
Литература 259

III-2. Две теоремы, применяемые в расчетах оптической активности молекул (*А. Московиц*) 260
1. Введение 260
2. Общий обзор [1—3] 260
3. Доказательство теорем I и II 263
4. Приложения теорем I и II 267
Литература 272

III-3. Дипольные моменты в возбужденных состояниях молекул и влияние внешнего электрического поля на оптическое поглощение молекул в растворе (*В. Липтэй*) 274
1. Введение 274
2. Средние вероятности переходов для молекулы с определенной ориентацией 276
3. Локальное электрическое поле в месте расположения молекулы, находящейся в растворе 278
4. Сдвиг волнового числа $\Delta\tilde{\nu}_F$ 280
5. Зависимость момента перехода от поля 282
6. Средние вероятности перехода для молекулы в статистическом ансамбле при наличии электрического поля . . . 283
7. Приложения 286
8. Приложение. Расчет средних вероятностей перехода $\Pi_\chi(\tilde{\nu}_a)$ 293
Литература 296

III-4. Энергии синглет-триплетных переходов (*С. П. Мак-Глин, Ф. Дж. Смит*) 297
1. Введение 297
2. Обзор теоретических и экспериментальных данных . . 298
3. Заключение 307
Литература 308

III-5. Моменты переходов и анизотропия флуоресценции и фосфоресценции (*В. Липтэй*) 309
1. Введение 309
2. Степень анизотропии излучения 311
3. Приложения степени анизотропии 315
4. Обсуждение 318
Литература 320

Дополнение

Вариационные оценки энергий сверху и снизу (*А. М. Бродский, В. В. Толмачев*) 322
Вариационный принцип Релея — Ритца 322
Вариационный принцип Хиллераса 323
Вариационный принцип Темпля и неравенство Вайнштейна 325
Вариационный принцип Прагера и Гиршфельдера 326
Вариационные оценки снизу для положительно определенных потенциалов взаимодействия 329
Неравенство Безли — Гея — Вильсона 330
Теорема Хиллераса и Ундгейма и Мак-Дональда 334
Литература 335

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
ТОМ 1

Редактор *И. С. Беленькая*
Художник *А. В. Шипов*
Художественный редактор
Н. А. Фильчагина
Технический редактор *Ф. Х. Третьякова*
и *М. П. Грибова*

Сдано в производство 20/X 1967 г.
Подписано к печати 1/IV 1968 г.
Бумага кн. журн. 60 × 90 1/16 =
= 10,75 бум. л. 21,50 усл. печ. л.
Уч.-изд. л. 19,72. Изд. № 3/4180
Цена 1 р. 54 к. Зак. 1286

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9

MODERN QUANTUM CHEMISTRY

Istanbul Lectures

Edited by

OKTAY SINANOĞLU

Sterling Chemistry Laboratory
Yale University
New Haven, Connecticut

1965

ACADEMIC PRESS NEW YORK and LONDON

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

ТОМ 2

Перевод с английского

канд. физ.-мат. наук **В. В. ТОЛМАЧЕВА**
и канд. хим. наук **Э. Д. ГЕРМАНА**

Под редакцией

доктора хим. наук **А. М. БРОДСКОГО**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» МОСКВА 1968

УДК 530.145

Достаточно популярный и в то же время строгий обзор современного состояния квантовой химии. Настоятельная потребность в такого рода издании возникла в связи с возросшими потребностями практических приложений и с развитием общей теории многочастичных квантовых систем.

Книга написана на основе лекций, прочитанных видными специалистами в этой области. Кроме того, в ней приведено большое количество оригинальных результатов, публикуемых впервые, так что книга имеет отчасти монографический характер. Изложены последние достижения в теории молекулярных орбиталей, теории π-электронных систем, электронной корреляции в молекулах и т. д.

Книга предназначена для физикохимиков — научных работников, аспирантов и студентов, интересующихся вопросами современной квантовой химии.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-4

Введение

Эффекты электронной корреляции

О. Синаноглу

В первом томе этой книги была изложена теория локализованных и делокализованных молекулярных орбиталей для σ- и π-электронов в системах с заполненными и незаполненными оболочками. При этом некоторые корреляционные эффекты неявно уже учитывались при оправдании тех или иных приближений в теории.

Второй том посвящается специально теории корреляционных эффектов, причем главное внимание уделяется тем случаям, когда простая теория МО оказывается несостоятельной.

Соответственно трем типам молекулярных систем (с заполненными и незаполненными оболочками из хартри-фоковских молекулярных орбиталей и систем с локализованными орбиталями) имеется три типа теорий корреляционных эффектов. Теория корреляционных эффектов для систем с заполненными оболочками из хартри-фоковских молекулярных орбиталей и для систем с локализованными орбиталями недавно подробно обсуждалась [1]. В этом томе в разд. I-7 изложен вариант этой теории с молекулярными орбиталями в применении к системам с незаполненными оболочками.

Влияние электронной корреляции на орбитали заполненных оболочек обычно мало. Проведенные в рамках теории МО расчеты распределения зарядов и дипольных моментов для σ-систем (т. 1, ч. I) и π-систем (т. 1, ч. II) оказываются для замкнутых оболочек вполне удовлетворительными, если только нет больших эффектов «почти вырождения». Иначе обстоит дело для систем с незаполненными оболочками. Здесь, напротив, обязательно нужно учитывать как влияние электронной корреляции на молекулярные орбитали, так и особые эффекты «средней поляризации» орбиталей $\hat{f}^p$. Последние эффекты могут существенно изменить распределение зарядов по сравнению с тем, к которому приводит расчет просто по хартри-фоковским орбиталям; они могут также

повлиять, например, на дипольные моменты возбужденных состояний.

Если под влиянием электронной корреляции уровни изменяются мало, то применяют обычную теорию возмущений. Вырожденную теорию возмущений (в которой с самого начала производится снятие вырождения и исключение эффектов «почти вырождения») нужно использовать, если уровни пересекаются и меняются местами. До некоторой степени проблема аналогична той, которая возникает в теории систем бесконечно большого числа взаимодействующих частиц, когда адиабатическая теория возмущений в основном состоянии оказывается несостоятельной (см. разд. III-5 настоящего тома). При этом, как известно, надо использовать температурную теорию возмущений (которая при $T \to 0$ сводится к теории возмущений для основного состояния).

В атомных системах эффекты корреляции внешнего электрона с сильно связанными внутренними электронами включают в понятие «поляризация остова». Такого рода корреляция имеет небольшую величину; например, корреляция $1s^2 - 2s$ в Be^+ составляет $-0{,}131$ *эв*. Корреляции типа «поляризации остова» проявляются также при рассмотрении ридберговских состояний молекул и взаимодействия электрона с растворителем. В последнем случае указанные корреляционные эффекты типа «поляризации остова», конечно, маскируются более сильными корреляционными эффектами орбитального типа, учитываемыми, например, введением псевдопотенциала (см. разд. II-2 и II-3 настоящего тома). Когда главные квантовые числа соответствующих электронов совпадают, межорбитальные корреляционные эффекты становятся сильнее. Например, корреляционная энергия $\varepsilon(2s - 2p)$ между $2s$- и $2p$-электронами примерно равна $-0{,}5$ *эв* (см. разд. I-2 настоящего тома); в связи с этим заметную величину должны иметь также корреляционные эффекты между σ- и π-электронами в π-электронных системах (см. т. 1 разд. II-6E).

Проблема взаимодействия свободного электрона с жидкостями проливает свет на многие важные эффекты взаимодействия молекул с растворителем. Кроме того, она непосредственно связана с вопросами химии растворов металлов в аммиаке, жидких металлов и радиационной химии (см. разд. II-1, II-3, II-5, а также разд. III-4 и III-5 этого тома).

Корреляции типа «поляризации остова» можно представить себе как результат некоторого вандерваальсова притяжения между неперекрывающимися распределениями зарядов [2, 3]. Выражение для сил притяжения между различными связями в молекуле или выражение для межмолекулярных сил между двумя изолированными газовыми молекулами можно получить, преобразуя выражение для корреляционной энергии от системы молекулярных

орбиталей к системе локализованных орбиталей [1, 3]. Основанное на этом рассмотрение кривых потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия эффективно в большом интервале расстояний (см. разд. III-2 настоящего тома). Само понятие кривой или поверхности потенциальной энергии, однако, существенно связано с тем, насколько хорошо можно, следуя борн-оппенгеймеровскому приближению, разделить ядерные и электронные координаты в данной задаче (см. разд. III-1).

В статистической механике простых жидкостей обычно с самого начала предполагается, что межмолекулярный потенциал аддитивно слагается из потенциалов парного взаимодействия. В приложениях статистической механики каждый такой парный потенциал принимается обычно равным потенциалу парного взаимодействия в газовой фазе. Однако в действительности для жидкостей и твердых тел необходимо принимать во внимание существенные отклонения от аддитивности, даже если учитывать только вандерваальсовы силы. Некоторые примеры таких многоатомных неаддитивных сил, действующих между атомами с заполненными оболочками, рассмотрены в разд. III-2 и III-3 этого тома. С крайним случаем неаддитивности межмолекулярных взаимодействий мы сталкиваемся в металлах. В разд. III-4 и III-5 изложены основные сведения об этих взаимодействиях с точки зрения теории молекулярных орбиталей и корреляционной теории в приложении к металлам и сплавам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», М., 1964; Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., **15**, 251 (1964).
2. Pitzer K. S., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), vol. II, Wiley (Interscience), New York, 1959, pp. 59—83.
3. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).

Часть I

Атомы и молекулы

I-1. Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$ для многоэлектронных атомов

З. Горак

1. Введение

На современном этапе развития квантовой химии и теории твердого тела расчеты, основанные непосредственно на уравнении Шрёдингера, оказываются весьма не удовлетворительными, так как получаемая в этих расчетах точность часто совершенно не окупает затрат нашего труда. Очевидно, необходимо искать более экономичные исходные формулировки проблемы, которые, в частности, позволили бы действительно эффективно использовать современные электронные вычислительные машины.

В приложении к многоэлектронным атомам имеется такого рода формулировка в теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$ (см. раздел «Теория возмущений»). Эта теория в последнее время использовалась многочисленными исследователями при изучении разных изоэлектронных рядов [1—17].

Ниже приведен обзор последних достижений в развитии указанной теории, и в частности рассмотрено ее отношение к методу Хартри — Фока (см. разд. 3 и 4 на стр. 11—20). Как это часто случалось ранее, теоретические соображения, предложенные первоначально для свободных атомов, были затем с успехом применены к молекулам. Поэтому мы рассмотрим с точки зрения теории, оперирующей с разложением по $1/Z$, результаты некоторых недавних расчетов молекулярного иона водорода H_2^+, проведенных в одноцентровом приближении (см. разд. 5, стр. 21—23).

2. Теория возмущений

Основную идею теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$, крайне легко объяснить. Применим к решению уравнения Шрёдингера

$$h\psi = e\psi \qquad (1)$$

обычную теорию возмущений, предложенную Релеем и Шрёдингером (см. § 8, § 9 из гл. 2 в книге [18]); в уравнении (1) гамильтониан h (в атомных единицах [1]) имеет вид

$$h = h_0 + v, \qquad h_0 = \sum_{i=1}^{N} h_0(i),$$
$$h_0(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - (Z/r_i), \qquad v = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \tag{2}$$

причем член, который учитывает электронное отталкивание, рассматривается как возмущение. Весьма поучительно дать другую формулировку данной задачи. Для этого используем новые координаты $R_i = r_i Z$, $R_{ij} = r_{ij} Z$. Тогда получим

$$H_0(i) = \frac{h_0(i)}{Z^2} = -\frac{1}{2}\nabla_i'^2 - \frac{1}{R_i}, \qquad H_0 = \sum_{i=1}^{N} H_0(i) = \frac{h_0}{Z^2},$$
$$\frac{v}{Z^2} = \frac{V}{Z} = \frac{1}{Z}\sum_{i<j}\frac{1}{R_{ij}}, \tag{3}$$
$$H = \frac{h}{Z^2} = H_0 + \frac{1}{Z}V, \qquad H\Psi = E\Psi, \qquad E = \frac{e}{Z^2},$$

откуда сразу видно, что в этой теории возмущений малым параметром является $1/Z$, а в роли системы без взаимодействия выступает многоэлектронный водородоподобный атом. Следовательно,

$$E = \frac{e}{Z^2} = E_0 + \frac{1}{Z}E_1 + \frac{1}{Z^2}E_2 + \ldots,$$
$$\Psi = \Psi_0 + \frac{1}{Z}\Psi_1 + \ldots, \tag{4}$$

причем ψ и Ψ обязательно должны быть связаны соотношением $\psi = C\Psi$. Принимая следующую нормировку для функций ψ и Ψ:

$$\int \Psi\Psi^* \, dT_1 \, dT_2 \ldots dT_N = 1 = \int \psi\psi^* \, d\tau_1 \, d\tau_2 \ldots d\tau_N, \qquad (dT = Z^3 \, d\tau),$$

получим

$$C = Z^{3N/2}, \qquad \psi = Z^{3N/2}\Psi. \tag{5}$$

Для нулевой энергии E_0 найдем выражение

$$E_0([n]) = -\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{2(n^i)^2} = \sum_{i=1}^{N} E_0(n^i), \qquad E_0(n) = -\frac{1}{2n^2}, \tag{6}$$

[1] Атомная единица энергии равна 27,210 *эв*; атомная единица длины равна 0,5291 Å.

где $[n]$ сокращенно обозначает совокупность главных квантовых чисел n, т. е. $[n] \equiv [n^1, n^2, \ldots, n^N]$.

Успех теории, оперирующей с разложением по степеням $1/Z$, в основном обязан тому обстоятельству, что уже первые три члена разложения (4) для энергии E с хорошей точностью дают величины ионизационных потенциалов, а также энергетических разностей, наблюдаемых в оптических [3, 13] и в рентгеновских спектрах [5] (см. разд. 4 на стр. 13). По этой причине в большей части опубликованных работ в основном только и рассматриваются поправки E_1 и E_2. Мы поступим так же и ограничимся ниже обсуждением только этих поправок. Разумеется, интересны расчеты и других атомных характеристик (см. § 5 в работе [16]); в рамках теории, оперирующей с разложением по $1/Z$, для них получаются обнадеживающие результаты (например, в расчетах сверхтонкой структуры).

3. Понятие «комплекса»

Функция Ψ_0, являющаяся решением нулевой задачи

$$H_0\Psi_0 = E_0\Psi_0, \tag{7}$$

должна обладать максимумом свойств точного решения. Поэтому, в частности, в качестве Ψ_0 надо брать собственные функции операторов $\hat{S}^2$, $\hat{L}^2$, $\hat{S}_z$, $\hat{L}_z$ и оператора четности $\hat{p}$. Все эти операторы коммутируют с H (см. § 1 из гл. 7 и § 11 из гл. 6 в книге [18]). Следовательно, функция Ψ_0 должна характеризоваться соответствующими точными квантовыми числами SLM_SM_Lp. Обычно, однако, этих квантовых чисел недостаточно для полной характеристики Ψ_0, нужно задавать также другие, приближенные квантовые числа $[nl] \equiv [n^1l^1, n^2l^2, \ldots, n^Nl^N]$, характеризующие определенную конфигурацию. Когда таких квантовых чисел с указанием конфигурации все еще не хватает, нужно задавать еще одно дополнительное квантовое число γ, которое указывает схему связи. Таким образом, имеем [1]

$$\Psi_0 \equiv \Psi_0([nl]\,\gamma pSL). \tag{8}$$

Приведем пример. Функция Ψ_0 может задаваться символом $1s2s\,(^1S)\,3s\,^2S$ или символом $1s\,2s\,(^3S)\,3s\,^2S$, где число γ — это промежуточный терм (^1S) или (^3S).

Функции (8) в общем случае являются линейными комбинациями слэтеровских детерминантов; причем эти детерминанты состав-

[1] Поскольку здесь и в дальнейшем для нас не обязательно явно указывать квантовые числа M_S, M_L, мы будем их лишь подразумевать. Действительно, всегда имеются точные соотношения $[\mathbf{L}, H_0] = 0$, $[\mathbf{S}, H_0] = 0$ и такие же соотношения для полного гамильтониана H; см. формулы (8) и (11) из § 3 гл. 3 в книге [18].

ляются из водородных спин-орбиталей $U_i\,(nlm_sm_l)$. Именно эти орбитали указываются в символе конфигурации $[nl]$. Орбитали U_i удовлетворяют уравнению

$$H_0\,(i)\,U_i\,(nlm_sm_l) = -\frac{1}{2n^2}\,U_i\,(nlm_sm_l) = E_0\,(n)\,U_i\,(nlm_sm_l). \qquad (9)$$

Способ, которым можно построить правильные линейные комбинации, описан в гл. 8 в [18] или в [19].

Вообще имеется несколько функций Ψ_0 (8), соответствующих одной и той же энергии E_0 (6). Например, две функции $\Psi_0\,(1s^22s^2\,{}^1S)$ и $\Psi_0\,(1s^22p^2\,{}^1S)$ характеризуются одной и той же энергией $E_0 = -\frac{2}{2\times 1^2} - \frac{2}{2\times 2^2}$; как говорят, имеет место вырождение. В случае вырождения теория возмущений требует, чтобы правильные функции Ψ_0 являлись собственными векторами матрицы $\langle [nl]\,\gamma pSL \mid V \mid [nl']\,\gamma' pSL\rangle$, которая связывает между собой разные функции Ψ_0 (8), соответствующие одной и той же энергии E_0 (6). Таким образом, получаем новые функции

$$\Psi_0 \equiv \Psi_0\,([n]\,\Gamma pSL). \qquad (10)$$

Для соответствующих собственных значений рассматриваемой матрицы получим

$$\langle [n]\,\Gamma pSL \mid V \mid [n]\,\Gamma' pSL\rangle = \delta_{\Gamma\Gamma'} E_1\,([n]\,\Gamma pSL).$$

Далее можно написать, что

$$\Psi_0\,([n]\,\Gamma pSL) = \sum_{[l]\,\gamma} \Psi_0\,([nl]\,\gamma pSL)\,\langle [nl]\,\gamma \mid [n]\,\Gamma\rangle, \qquad (11)$$

где

$$\sum_{\Gamma} \langle [nl]\,\gamma \mid [n]\,\Gamma\rangle\,\langle [n]\,\Gamma \mid [nl']\,\gamma'\rangle = \delta_{\gamma\gamma'}\delta_{[l]\,[l']},$$

$$\langle [nl]\,\gamma \mid [n]\,\Gamma\rangle = \langle [n]\,\Gamma \mid [nl]\,\gamma\rangle^*. \qquad (11a)$$

Совокупность состояний $\Psi_0\,([nl]\,\gamma pSL)$ с одной и той же энергией $E_0\,([n])$ Лейзер [3] предложил называть «комплексом», и, следовательно, комплекс может быть охарактеризован символом $[n]pSL$ (где $p = \exp\left(\sum_{i=1}^{N} l^i\right)$, см. § 11 гл. 6 в книге [18]) или, более точно, символом $1^{q_1}\,2^{q_2}\ldots n^{q_n}\,SL$ (где q_n — целые числа, меньшие или равные $2n^2$); в случае нечетной четности нужно вводить еще индекс 0. Например, комплекс $1^2\,2\;{}^2P^0 \equiv 1s^2\,2p\;{}^2P$ или комплекс $3^2\,{}^1S = 3s^2\,{}^1S,\ 3p^2\,{}^1S,\ 3d^2\,{}^1S$.

Собственные числа $E_1\,([n]\Gamma pSL)$ и коэффициенты $\langle [nl]\gamma \mid [n]\Gamma\rangle$ теперь протабулированы почти для всех комплексов, встречающихся в оптических спектрах атомов с $1s$-, $2s$- и $2p$-электронами

[3, 15] [1], а также с $3s$-, $3p$- и $3d$-электронами [15]. С помощью таких табличных данных удается хорошо объяснить наблюдаемые энергетические разности в рядах изоэлектронных систем [3] (при условии, что должным образом принимаются во внимание релятивистские поправки [10]). Для предсказания абсолютных значений энергий, однако, необходимо знать еще также значения E_2 (4); поправка E_2 рассматривается в следующем разделе.

Что касается комплексов, получаемых при использовании орбиталей в приближении Хартри — Фока [20, 21], то в этом приближении зависимость хартри-фоковских энергий от Z выбирается такой, что пропадает линейная зависимость корреляционной энергии [2] от Z. Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$, построенная на основе хартри-фоковских орбиталей, позволяет просто учитывать конфигурационное взаимодействие. По-видимому, метод, который учитывает конфигурационное взаимодействие только внутри комплексов [16], правильно называть расширенным методом Хартри — Фока, что подтверждается также дальнейшими рассуждениями.

4. Анализ E_2

Формулы (4) теории возмущений для поправок E_2 и Ψ_1 (в случае, когда $[n]$ ведет только к одной конфигурации) имеют вид:

$$E_2([n]\,\Gamma pSL) = E_2' + E_2'' \equiv \sum_{[m]}{}' \frac{\sum_{\Delta} |\langle [n]\,\Gamma pSL \mid V \mid [m]\,\Delta pSL\rangle|^2}{E_0([n]) - E_0([m])},$$

$$\Psi_1([n]\,\Gamma pSL) = \Psi_1' + \Psi_1'' = \tag{12}$$

$$= \sum_{[m]}{}' \frac{\sum_{\Delta} \psi_0([m]\,\Delta pSL)\,\langle [m]\,\Delta pSL \mid V \mid [n]\,\Gamma pSL\rangle}{E_0([n]) - E_0([m])},$$

где матричные элементы берутся между соответствующими нулевыми функциями $\Psi_0([n]\Gamma pSL)$ (10). Внешние суммирования Σ' включают также интегрирования по состояниям непрерывного спектра; штрихи при знаке суммы указывают, что при суммировании опускаются все те члены, для которых $E_0([m]) = E_0([n])$. Внутренние суммирования Σ распространяются на все те значения Δ, для которых соответствующие матричные элементы V не равны нулю. Согласно известным правилам Слэтера — Кондона

---

[1] Соответствующие таблицы имеются и для атомных рентгеновских уровней [5].

[2] Корреляционная энергия определяется как разность между точной нерелятивистской энергией и хартри-фоковской энергией системы.

(§ 7 гл. 6 из книги [18]), конфигурации $[n]$ и $[m]$ могут различаться квантовыми числами только одного или двух электронов. Соответственно этим двум возможностям введены обозначения для вкладов E_2', E_2'' и Ψ_1', Ψ_1''; число штрихов указывает число несовпадающих главных квантовых чисел в конфигурациях $[n]$ и $[m]$ в формуле (12).

Точные значения E_2 для двухэлектронных атомов ($N = 2$) могут быть найдены вариационно-итерационным методом [2, 12, 8]. Для атомов с числом электронов больше двух ($N > 2$) предпочтительнее, однако, непосредственно использовать формулы (12) [16].

При расчетах по формулам (12) нужно только выразить матричные элементы V через водородные радиальные интегралы R^K (n^1l^1, n^2l^2, n^3l^3, n^4l^4); см. формулу (8) в § 8 гл. 6 книги [18].

Численная оценка поправки E_2' по полученным таким образом формулам {см. формулы (3.5) — (3.9) в работе [16]} проста; она основывается на использовании точных аналитических выражений для интегралов R^K (см. приложение B в работе [16]). Во вкладе E_2' легко выделить ту часть, которая соответствует приближению Хартри — Фока [1].

По найденным значениям E_2' и по точным значениям E_2, полученным для двухэлектронных атомов [8], можно определить полное значение E_2 (см. ниже).

Таблица 1

Значения индекса суммирования $[m]\Delta pSL$ в формулах (12) для ряда атомных состояний

№ п/п	Переход	$1s^2\ {}^1S$	$1s2s\ {}^1S$	$1s2s\ {}^3S$	$1s^22s\ {}^2S$
1	$1s \longrightarrow ns$	$1sns\ {}^1S$	$ns2s\ {}^1S$	$ns2s\ {}^3S$	$1sns\ ({}^1S)\ 2s\ {}^2S$
2		—	—	—	$1sns\ ({}^3S)\ 2s\ {}^2S$
3	$2s \longrightarrow ns$	—	$1sns\ {}^1S$	$1sns\ {}^3S$	$1s^2ns\ {}^2S$
4	$1s^2 \longrightarrow nln'l$	$nln'l\ {}^1S$	—	—	$nln'l\ ({}^1S)\ 2s\ {}^2S$
5	$n \geqslant 2,\ n' \geqslant 2$	—	—	—	$nln'l\ ({}^3S)\ 2s\ {}^2S$
6	$1s2s \longrightarrow nln'l$	—	$nln'l\ {}^1S$	$nln'l\ {}^3S$	$nln'l\ ({}^1S)\ 1s\ {}^2S$
7	$n \geqslant 2,\ n' \geqslant 2$	—	—	—	$nln'l\ ({}^3S)\ 1s\ {}^2S$

Поясним, как это делается в простых случаях состояний $1s^2\ {}^1S$, $1s2s\ {}^{1,3}S$, $1s^22s\ {}^2S$. Возникающие различные типы слагаемых в формуле (12) приведены в табл. 1. Из табл. 1 видно, что

[1] В работе [16] эта часть E_2' обозначена E_2^{HF}; см. формулы (3.6a) — (3.6f) в [16]. Часть E_2', которая соответствует расширенному приближению Хартри — Фока {см. формулу (3,6a^x) в [16]; см. также разд. 3 на стр. 13} в работе [16] обозначена E_2^{EHF}.

вклады в E_2' являются вкладами от случаев 1, 2 и 3, а также частично от случаев 6 и 7 при $l = 1$, $n' = 2$, $n \geqslant 2$. Вклады от остальных случаев в табл. 1 относятся к поправке E_2''.

Вообще говоря, здесь нужно было бы привести выражения для разных волновых функций Ψ_0 ($|m|\ \Delta p\ SL$), соответствующих различным типам членов, указанным в табл. 1. Однако этого мы не будем делать, а установим важное свойство суммы

$$\sum_{\Delta} |\langle [n]\ \Gamma pSL \,|\, V \,|\, [m]\ \Delta pSL\rangle|^2,$$

входящей в формулу (12) для энергии, а именно покажем, что она инвариантна при линейных преобразованиях базисных состояний, т. е.

$$\sum_{\Delta} |\langle [n]\ \Gamma pSL \,|\, V \,|\, [m]\ \Delta pSL\rangle|^2 =$$

$$= \sum_{\delta\,[l']} |\langle [n]\ \Gamma pSL \,|\, V \,|\, [ml']\ \delta pSL\rangle|^2. \qquad (13)$$

Указанное свойство инвариантности существенно упрощает расчеты, ибо мы получаем иногда возможность избежать применения истинных нулевых функций Ψ_0 ($[n]\ \Gamma p\ SL$), которые к тому же не всегда просто получить. При доказательстве инвариантности (13) будем исходить из формул (11) и (11а). Используя сокращенные обозначения $\alpha = 1, 2 \ldots, g$ и $a = 1, 2 \ldots, g$, получим

$$\psi(\alpha) = \sum f(a)\,\langle a \,|\, \alpha\rangle, \qquad \sum \langle a \,|\, \alpha\rangle\,\langle \alpha \,|\, b\rangle = \delta_{ab}, \qquad \langle a \,|\, \alpha\rangle \equiv \langle \alpha \,|\, a\rangle^*;$$

$$\sum_{\beta} |\langle \alpha \,|\, V \,|\, \beta\rangle|^2 = \sum_{\beta} \langle \alpha \,|\, V \,|\, \beta\rangle\,\langle \beta \,|\, V \,|\, \alpha\rangle =$$

$$= \sum_{\beta} \sum_{b} \sum_{b'} \langle \alpha \,|\, V \,|\, b\rangle\,\langle b \,|\, \beta\rangle\,\langle b' \,|\, \beta\rangle^*\,\langle b' \,|\, V \,|\, \alpha\rangle =$$

$$= \sum_{bb'} \langle \alpha \,|\, V \,|\, b\rangle \Big(\sum_{\beta} \langle b \,|\, \beta\rangle\,\langle \beta \,|\, b'\rangle\Big)\,\langle b' \,|\, V \,|\, \alpha\rangle =$$

$$= \sum_{b} \sum_{b'} \langle \alpha \,|\, V \,|\, b\rangle\,\delta_{bb'}\,\langle b' \,|\, V \,|\, \alpha\rangle =$$

$$= \sum_{b} |\langle \alpha \,|\, V \,|\, b\rangle|^2,$$

что и требовалось доказать [1].

Используя теперь свойства волновых функций, непосредственно приступим к обсуждению формулы (12).

---

[1] Несколько более общее использование свойства инвариантности (13) описано в гл. III работы [16]; свойство инвариантности также можно установить для суммы в выражении (12) для волновой функции.

Поправка E_2'

Прежде всего весьма поучительно подробно рассмотреть пример состояния $1s^22s\ ^2S$. Часть полного значения E_2', которую мы обозначаем $E_2^{\text{ХФ}}$ {см. формулу (3.6d) в работе [16]}, имеет вид

$$E_2^{\text{ХФ}} = \frac{|\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1s\,2s^2\ ^2S\rangle|^2}{E_0(1)-E_0(2)} + \sum_{n\geqslant 3} \frac{|\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1sns\ (^1S)\,2s\ ^2S\rangle|^2}{E_0(1)-E_0(n)} + \sum_{n\geqslant 3} \frac{|\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1s^2ns\ ^2S\rangle|^2}{E_0(2)-E_0(n)}. \tag{14}$$

Оставшаяся часть $\Delta E_2' = E_2' - E_2^{\text{ХФ}}$ дается выражением [1]

$$\Delta E_2' = \sum_{n\geqslant 3} \frac{|\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1sns\ (^3S)\,2s\ ^2S\rangle|^2}{E_0(1)-E_0(n)} + \sum_{n\geqslant 2} \frac{1}{E_0(1)-E_0(n)} \times \{|\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 2pnp\ (^1S)\,1s\ ^2S\rangle|^2 + |\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 2pnp\ (^3S)\,1s\ ^2S\rangle|^2\}. \tag{15}$$

Входящие в выражения (14), (15) волновые функции $\Psi_0([nl]\,\gamma pSL)$ (8) могут быть составлены по схеме векторного сложения (§ 6 гл. 3 в книге [18]):

$$\begin{aligned}
&\Psi_0(1s^22s\ ^2S) = (1^+1^-2^+),\\
&\Psi_0(1s2s^2\ ^2S) = (1^+2^+2^-),\\
&\Psi_0\{1sns\ (^1S)\,2s\ ^2S\} = (1/\sqrt{2})\{(1^+n^-2^+) - (1^-n^+2^+)\},\\
&\Psi_0(1s^2ns\ ^2S) = (1^+1^-n^+),\\
&\Psi_0\{1sns\ (^3S)\,2s\ ^2S\} = -(1/\sqrt{6})(1^+n^-2^+) - (1/\sqrt{6})(1^-n^+2^+) + \sqrt{2/3}\,(1^+n^+2^-).
\end{aligned} \tag{16}$$

Здесь $U(nlm_sm_l) = (n0 \pm {}^1/_2\ 0) = (n^\pm)$ — водородные спин-орбитали; скобки означают нормированные слэтеровские детерминанты, составляемые из этих спин-орбиталей. Матричные элементы V, входящие в выражение [14], можно составить (с точностью до знака) по правилам, сформулированным в § 7 и § 8 гл. 6 из книги [18]. Получим

$$\begin{aligned}
\langle 1s^22s\ ^3S \mid V \mid 1s2s^2\ ^2S\rangle &= R^\circ(1s1s2s1s) + R^\circ(1s2s2s2s),\\
\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1sns\ (^1S)\,2s\ ^2S\rangle &= (1/\sqrt{2})\{2R^\circ(1s1sns1s) + 2R^\circ(1s2sns2s) - R^\circ(1s2s2sns)\},\\
\langle 1s^22s\ ^2S \mid V \mid 1s^2ns\ ^2S\rangle &= 2R^\circ(2s1sns1s) - R^\circ(2s1s1sns).
\end{aligned} \tag{17}$$

[1] См. формулу (3,9d) в работе [16].

Подставляя выражения (17) в формулу (14), непосредственно приходим к формуле, по которой и проводился численный расчет (см. приложение В в работе [16]).

В результате такого расчета было получено значение $E_2^{\text{ХФ}}$ $(1s^2 2s\ ^2S) = -0{,}35454897$ (см. табл. 1 в работе [16]), находящееся в прекрасном согласии с значением $-0{,}354554903$, полученным Линдербергом [6]. Линдерберг использовал метод решения уравнений Хартри — Фока разложением по $1/Z$.

Отмеченное совпадение не случайно [14]; оно обнаруживается для многих других атомных состояний (см. табл. 1 в работе [16]). Действительно, хартри-фоковские спин-орбитали, входящие в выражение для однодетерминантной функции

$$\psi_{\text{ХФ}}\,(1s^2\,2s\ ^2S) = (1^+1^-2^+)_{\text{ХФ}}, \tag{18}$$

а именно орбитали $(n^\pm)_{\text{ХФ}}$, можно разложить в ряды по $1/Z$

$$(n^\pm)_{\text{ХФ}} = Z^{3/2}\,[(n^\pm) + (1/Z)\,\textstyle\sum'_m c_{nm}\,(m^\pm)]$$

и получить в качестве коэффициентов при $Z^{1/2}$ этих разложений следующее выражение:

$$\Sigma'_n c_{1n}\,[(n^+1^-2^+) + (1^+n^-2^+)] + \Sigma'_n c_{2n}\,(1^+1^-n^+).$$

Так как $(n^+1^-2^+) = -(1^-n^+2^+)$, то с точностью до нормировки получаются как раз функции (16), которые использовались выше при расчете $E_2^{\text{ХФ}}$ по формуле (14). Поэтому хартри-фоковский детерминант, так же как и формула (14) теории возмущений, приводит к правильному значению E'_2.

Подобное соответствие можно установить между первой суммой в выражении (15) для $\Delta E'_2$ и выражением, составляемым в неограниченном методе Хартри — Фока {см. книгу [17] и формулу (3.10) в статье [16]}. Однако для второй суммы в выражении (15) для $\Delta E'_2$, по-видимому, соответствующей «хартри-фоковской интерпретации» не существует.

Поправка E''_2

Рассмотрение, подобное приведенному выше для E'_2, можно провести по отношению к поправке E''_2, составляющей основную часть корреляционной энергии. Ряд важных обстоятельств, которые упрощают ее расчеты, были обсуждены в работе [16] [см. формулы (2.15) — (2.21) в этой работе] с использованием метода Рака́. Здесь мы проведем, однако, более элементарное рассмотрение поправки E''_2.

Рассмотрим сначала двойные переходы $1s^2 \longrightarrow nsn's$ (случаи 4 и 5 в табл. 1), возможные для состояний $1s^2\ ^1S$ и $1s^2 2s\ ^2S$. Для

состояния $1s^2 2s\,{}^2S$ волновые функции, соответствующие случаям 4 и 5 в табл. 1, можно составить по аналогии с формулами (16); получим

$$\Psi_0\{msns\,(^1S)\,2s\,{}^2S\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\{(m^+n^-2^+) - (m^-n^+2^+)\}.$$

Соответствующие матричные элементы имеют вид

$$\langle 1s^2 2s\,{}^2S \,|\, V \,|\, msns\,(^1S)\,2s\,{}^2S\rangle = \sqrt{2}R^\circ(1s1smsns) = \langle 1s^2\,{}^1S \,|\, V \,|\, msns\,{}^1S\rangle,$$

$$\langle 1s^2 2s\ {}^2S \,|\, V \,|\, msns\,(^3S)\,2s\,{}^2S\rangle = 0,$$

где

$$\Psi_0(1s^2\,{}^1S) = (1^+1^-) \text{ и } \Psi_0(msns\,{}^1S) = \left(1/\sqrt{2}\right)\{(m^+m^-) - (m^-n^+)\}.$$

Как видно, в приведенных формулах нигде не сказывается присутствие $2s$-электрона. Знаменатели в выражении (12) для переходов $1s^2 \longrightarrow nsms$ равны $2E_0(1) - E_0(n) - E_0(m)$; на них также не отражается присутствие $2s$-электрона. Таким образом, имеется две соответственные серии переходов $1s^2 \longrightarrow nsms$ для $E_2''(1s^2 2s\,{}^2S)$ и $E_2''(1s^2\,{}^1S)$. Единственное различие возникает для переходов $1s^2 \longrightarrow 2s^2$, $1s^2 \longrightarrow 2sns$ $(n \geqslant 3)$, которые для состояния $1s^2 2s\,{}^2S$ вообще запрещены в соответствии с принципом Паули:

$$\langle 1s^2 2s\ {}^2S \,|\, V \,|\, 2s^2 ns\,{}^2S\rangle = R^\circ(1s1sns2s) = \frac{1}{\sqrt{2}}\langle 1s^2\,{}^1S \,|\, V \,|\, ns2s\,{}^1S\rangle.$$

Следовательно, для $1s^2 2s\,{}^2S$ вклад в E_2'' от переходов $1s^2 \longrightarrow nln'l$ будет равен [1]

$$E_2''(1s^2\,{}^2S) - \frac{|\langle 1s^2\,{}^1S \,|\, V \,|\, 2s^2\,{}^1S\rangle|^2}{2E_0(1) - 2E_0(2)} - \frac{1}{2}\sum_{n\geqslant 3}\frac{|\langle 1s^2\,{}^1S \,|\, V \,|\, ns2s\,{}^1S\rangle|^2}{2E_0(1) - E_0(n) - E_0(2)} =$$

$$= E_2''(1s^2\,{}^1S) - \varepsilon. \qquad (19)$$

В приведенном рассуждении не учитывались вклады от переходов $1s^2 \longrightarrow nln'l$ для $l > 0$; их можно учесть, если в силу свойства инвариантности (13) свести к вкладам с различными M_L.

Подобным образом определяется вклад в E_2'' от членов $1s2s \longrightarrow nln'l$ при $n \geqslant 3$, $n' \geqslant 3$ для состояния $1s^2 2s\,{}^2S$. Этот вклад равен

$$E_2''(1s2s\,{}^3S) + \frac{1}{2}[E_2''(1s2s\,{}^1S) + E_2''(1s2s\,{}^3S)]. \qquad (20)$$

---

[1] См. формулу (4.1) в работе [16].

Складывая выражения (19) и (20), получаем {см. формулы (4.8) в работе [16]} [1]

$$E_2(1s^2 2s\,^2S) - E_2(1s^2\,^1S) = E_2'(1s^2 2s\,^2S) - E_2'(1s^2\,^1S) - \varepsilon + \\ + \frac{3}{2}[E_2(1s2s\,^3S) - E_2'(1s2s\,^3S)] + \\ + \frac{1}{2}[E_2(1s2s\,^1S) - E_2'(1s2s\,^1S)], \qquad (21)$$

где численные значения величин равны

$$E_2'(1s^2 2s\,^2S) = -0{,}35948776; \qquad E_2'=(1s^2\,^1S) = -0{,}11100316;$$
$$\varepsilon = -0{,}0024674405; \qquad E_2'=(1s2s\,^3S) = -0{,}045293758;$$
$$E_2'(1s2s\,^1S) = -0{,}1062449.$$

Эти значения определены методом, изложенным выше на стр. 16. Кроме того,

$$E_2(1s2s\,^3S) = -0{,}047330, \qquad E_2(1s2s\,^1S) = -0{,}112990$$

(см. [8]). Окончательно имеем [2]

$$E_2(1s^2 2s\,^2S) - E(1s^2\,^1S) \equiv -0{,}252420. \qquad (22)$$

Полученный результат можно сравнить с экспериментом. Лейзер и Бахкол [10] предложили экстраполяционную релятивистскую формулу для определения ионизационного потенциала {см. формулу (5.29) в статье [10]}; эта формула имеет вид [3]

$$e(1s^2 2s\,^2S) - e(1s^2\,^1S) = a_2 Z^2 - a_1 Z + a_0 + \frac{a_{-1}}{Z} + a_4\alpha^2 Z^4 - a_3\alpha^2 Z^3, \qquad (23)$$

где для величин a_1, a_2, a_3 и a_4 имеются точные значения. По методу наименьших квадратов формула (23) подгонялась под экспериментальные данные для соответствующего ряда изоэлектронных систем, и определялись неизвестные величины a_0, a_{-1}. В результате было получено $a_0 = -0{,}251$, что очень хорошо согласуется

---

[1] Фактически приведенное соотношение было независимо найдено Синаноглу [22] с использованием парной электронной функции {см. формулу (49) в статье [22]}. Приводимая здесь форма соотношения, по-видимому, более удобна для численных расчетов. Мы не будем останавливаться на доказательстве эквивалентности обеих форм соотношения.

[2] Ошибка в вводимых в машину данных. Эта ошибка привела к ошибочным значениям $E_2'(1s2s\,^1S)$ и $E_2'(1s2s\,^3S)$, помещенным в табл. 1 в работе [16]. Правильные числа $-E_2'(1s2s\,^1S) = 0{,}10720736$ (вместо 0,10629479) и $-E_2'(1s2s\,^3S) = 0{,}04685518$ (вместо 0,045293758). Следовательно, $E_2(1s^2 2s\,^2S) = -E_2(1s^2\,^1S) = -0{,}249622$ [вместо $-0{,}252420$ в формуле (22)]. Автор благодарен Далгарно за то, что тот указал на эти ошибки.

[3] Здесь α — постоянная тонкой структуры $\left(\frac{1}{\alpha} = 137{,}3\right)$.

с равенством (22). Величины a_4 и a_3 в формуле (23) чисто релятивистского происхождения; для достаточно малых Z можно добиться успеха только с трехчленной формулой [для которой a_0 определяется равенством (22)]. Имеем

$$e(1s^2 2s\,^2S) - e(1s^2\,^1S) = (Z^2/8) - 0{,}39780Z + 0{,}25242. \qquad (24)$$

Неточность этой формулы (для тех Z, когда по данным работы [10] релятивистские поправки меньше $< 0{,}01$) проиллюстрирована в табл. 2.

Таблица 2

Ошибка формулы (24)

Z	3	4	5	6	7
Ошибка	−0,014	−0,008	−0,005	−0,004	−0,004

Можно еще сравнить E_2' и E_2 для двухэлектронных атомов. Учитывая корреляционную природу E_2'', в случае слабой корреляции (когда два электрона находятся далеко друг от друга) разумно ожидать, что E_2' будет хорошим приближением для E_2. Именно так и обстоит дело в действительности (см. табл. 3). Согласно

Таблица 3

Поправки E_2, $E_2^{\text{ХФ}}$ и E_2' для двухэлектронных атомов

	$1s^2\,^1S$	$1s2s\,^1S$	$1s2s\,^3S$	$1s2p\,^1P$	$1s2p\,^3P$
$-E_2$ [а]	0,158	0,112	0,047	0,1499	0,071
$-E_2'$ [б]	0,111	0,106	0,045	0,150	0,0698
$-E_2^{\text{ХФ}}$ [б]	0,111	0,1036	0,045	0,146	0,0679

[а] Найт и Шер [28] приводит более точные значения E_2, а именно $E_2(1s2s\,^1S) = -0{,}1145$, $E_2(1s2s\,^3S) = -0{,}0474$. $E_2(1s2p\,^1P) = -0{,}1570$ и $E_2(1s2p\,^3P) = -0{,}0730$. Значения, приведенные в таблице, взяты из работ [2, 8, 12].

[б] Все значения взяты из табл. 1 в работе [16].

данным табл. 3, E_2' составляет основную часть E_2, и поэтому в тех случаях, когда E_2'' трудно вычислить, можно ограничиться только E_2'. Далее из табл. 3 видно, что E_2' лежит ближе к точным значениям, чем $E_2^{\text{ХФ}}$; это еще раз подтверждает важность понятия «комплекса», использованного при проведении расчетов E_2'.

5. Применение теории возмущений к молекулам

Отметим возможности применения излагаемой теории возмущений к расчетам молекул в одноцентровом приближении. При этом необходимо иметь полную систему функций [вместо водородных функций (9)], которые бы соответствующим образом вели себя в предельных случаях объединенного ядра и бесконечно разведенных ядер. Потребуем также, чтобы эта система функций определялась в результате решения некоторого одноэлектронного уравнения Шрёдингера с таким гамильтонианом $h_0(i)$, для которого гамильтониан системы $h_0 = \sum_{i=1}^{N} h_0(i)$ представлял бы собой существенную часть полного гамильтониана молекулы

$$h = -\sum_{i=1}^{N}{}' \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{\nu}{}' \sum_{i=1}^{N}{}' \frac{q_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i<j}{}' \frac{1}{r_{ij}}, \qquad (25)$$

$$r_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \rho_\alpha| = \sqrt{r_i^2 + \rho_\alpha^2 - 2r_i\rho_\alpha \cos\omega_{i\alpha}}.$$

Эффективность рассматриваемого подхода [23] подтверждается изложенными ниже результатами.

Разложим члены $1/r_{i\alpha}$ в выражении (25) в ряды по полиномам Лежандра {см. формулу (3) в § 8 гл. 6 книги [18]}

$$\frac{1}{r_{i\alpha}} = \sum_{K=0}^{\infty}{}' f_K(r_i\rho_\alpha) P_K(\cos\omega_{i\alpha}), \qquad (26)$$

где

$$f_K(r, \rho) = \begin{cases} \dfrac{r^K}{\rho^{K+1}} & r \leqslant \rho \\ \dfrac{\rho^K}{r^{K+1}} & r \geqslant \rho \end{cases}. \qquad (27)$$

Поскольку $P_0(X) = 1$ для всех X, первые члены в разложениях (26) сферически симметричны; эти члены составляют «центральное поле молекулы».

Мы приходим, таким образом, к следующему разбиению полного гамильтониана (25) по аналогии с формулой (2):

$$h = h_0 + v + v_1, \quad h_0 = \sum_{i=1}^{N}{}' h_0(i), \quad h_0(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{\nu}{}' q_\alpha f_0(r_i\rho_\alpha),$$

$$v = \sum_{Kj}{}' \frac{1}{r_{ij}}, \qquad v_1 = -\sum_{\alpha=1}^{\nu}{}' \sum_{i=1}^{N}{}' \sum_{K\geqslant 1} q_\alpha f_K(\rho_\alpha, r_i) P_K(\cos\omega_{i\alpha}). \qquad (28)$$

Можно показать [23], что соответствующая нулевая одноэлектронная задача

$$h_0(i)\,u_i(klm_sm_l) = \varepsilon(kl)\,u_i(klm_sm_l) \tag{29}$$

решается точно, причем $u_i(klm_sm_l)$ вообще являются линейными комбинациями функции M и W Уиттекера {см. формулу (1.6) в книге [24]} с нецелыми квантовыми числами k (разумеется, после умножения их на сферические гармоники и спиновые функции с соответствующими lm_lm_s, как в атомной задаче в разд. 2 на стр. 9).

При применении теории возмущений из разд. 2 (стр. 9) в первых двух порядках нужно ввести в нее следующие изменения:

1) учесть, что радиальные функции отличны от водородных;

2) кроме возмущающих членов электростатического отталкивания v, теперь учесть дополнительные возмущающие члены одноэлектронного типа v_1 (вклад этих членов в энергию второго порядка можно оценить по методу, изложенному в § 5 статьи [16]);

3) многоэлектронные нулевые волновые функции правильной симметрии должны теперь преобразовываться как базисные функции неприводимых представлений точечной группы молекулы; методы получения правильных нулевых функций очень хорошо развиты в теории поля лигандов [25].

Итак, основной задачей является решение одноэлектронного уравнения (29). На примере H_2^+ покажем, как это делается. Начало системы координат поместим в точке между ядрами, где нет никакого реального заряда. Тогда $h_0 = -{}^1/_2\,\nabla^2 - qf_0(\rho, r)$, где $q = 2$ для H_2^+. Ограничимся рассмотрением основного состояния $1s\sigma$. При $r \leqslant \rho$ решением является сферическая волна, регулярная в начале (задача о свободном движении в сферических координатах, см. § 33 в книге [27]). Во внешней области решение представляется функцией Уиттекера $W_{k,\,1/2}$, которая соответствующим образом ведет себя на бесконечности (см. разд. 4.1.3 в книге [24]). В точке $r = \rho$ нужно потребовать непрерывность волновой функции и ее первой производной. Используя эти условия, а также асимптотическое выражение для функции $W_{k,\,1/2}$ (см. разд. 4.1.4 в книге [24]), можно получить следующее нормированное решение (без спиновой функции):

$$\psi_N(1s\sigma) = 0{,}282095\,\frac{R_N}{r}; \qquad k = 1{,}40131; \qquad \varepsilon = -\frac{2}{k^2} = -1{,}0185011;$$

$$R_N = A\sin(1{,}4010702r); \qquad A = 0{,}80011 \quad \text{для} \quad r \leqslant 1 = \rho;$$

$$R_N = Be^{-(2/k)r}\,r^k\,b(r); \qquad B = 4{,}13160 \quad \text{для} \quad r \geqslant 1 = \rho;$$

$$b(r) = 1 - \frac{0{,}197010}{r} - \frac{0{,}008291}{r^2} + \frac{0{,}000927}{r^3} - \frac{0{,}000337}{r^4} - \frac{0{,}000221}{r^5} - \frac{0{,}000107}{r^6}. \tag{30}$$

Таблица 4

Точная сферическая волновая функция $1s\sigma$ для H_2^+ (при равновесном расстоянии ρ 1)

r	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
ψ_N по формуле (30)	0,3121	0,2997	0,2803	0,2540	0,2224	0,1878	0,1547
Одночленное приближение Коэна и Коулсона [26]	0,312	0,300	0,281	0,254	0,223	0,188	0,155

r	1,6	1,8	2,0	3,0	4,0	5,0	
ψ_N по формуле (30)	0,1253	0,1003	0,0797	0,0234	0,0064	0,0017	
Одночленное приближение Коэна и Коулсона [26]	0,125	0,100	0,080	0,023	0,0066	0,002	

В табл. 4 проводится сравнение функции ψ_N с функцией, полученной в приближении Коэна и Коулсона с учетом одного члена [26]. Как видно из табл. 4, согласие аналитической формулы с результатами численных расчетов [26] очень хорошее.

6. Заключение

В заключение отметим еще раз самые важные моменты, характерные для излагаемой схемы теории возмущений. В разд. 4 стр. 13 было показано, как разные E_2 строятся из небольшого числа интегралов слэтеровского типа, которые можно раз навсегда вычислить. Это представляется очень удобным при проведении вычислений и эту идею *mutatis mutandis* можно использовать также и для молекул с учетом соображений, развитых в разд. 5 (стр. 21).

ЛИТЕРАТУРА [1]

1. Hylleraas E. A., Z. Physik, **65**, 209 (1930).
2. Hylleraas E. A., Midtdal J., Phys. Rev., **103**, 829 (1956).
3. Layzer D., Ann. Phys., (N.Y.) 8, 27 (1956); Monthly Notices Roy. Soc., **114**, 692 (1954).

[1] Список литературы неполон, в частности, в отношении ссылок по разложению уравнений метода Хартри — Фока по степеням Z.

4. Scherr Ch. W., J. Chem. Phys., **317**, 33 (1960).
5. Horák Z., Proc. Phys. Soc., **77**, 980 (1961).
6. Linderberg J., Phys. Rev., **121**, 816 (1961).
7. Linderberg J., J. Mol. Spectroscopy, **9**, 95 (1962).
8. Sharma C. S., Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., **80**, 81 (1962).
9. Sommerville W. B., Stewart A. L., Proc.. Phys. Soc., **80**, 97 (1962).
10. Layzer D., Bahcall J., Ann. Phys. (N.Y.), **17**, 177 (1962)
11. Sharma C. S., Proc. Phys. Soc. (London), **80**, 839 (1962).
12. Perrin R., Stewart A. L., Proc. Phys. Soc. (London), **81**, 28 (1963).
13. Crossley R. J., Coulson C. A., Proc. Phys. Soc., **81**, 211 (1963).
14. Layzer D., Phys. Rev., **132**, 735 (1963).
15. Godfredsen E. A., Thesis, Harvard University (1963).
16. Layzer D., Horák Z., Lewis M. N., Thompson D. P., Ann. Phys. (N.Y.), **29**, 101 (1964).
17. Froese Ch., A Z-Dependent Comparison of the Unrestricted and Conventional Hartree — Fock Approximation; The Effect of Configuration Interaction on the Transition Integral, Preprints, Harvard Coll. Observatory, Cambridge, 1964.
18. Кондон Е., Шортли Г., Теория атомных спектров, ИЛ, М., 1949.
19. Slater J. C., Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. 1 and 2, Chapt. 20—22, McGraw-Hill, New York, 1960; имеется перевод второго тома: Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М. 1960.
20. Hartree D. R., Hartree W., Swirles B., Phil. Trans. Roy. Soc., **238**, 229 (1939).
21. Watson R. E., Ann. Phys. (N.Y), **13**, 250 (1961); Хартри Д., Расчеты атомных структур, ИЛ, М., 1960.
22. Sinanoğlu O., Phys. Rev., **122**, 493 (1961).
23. Dvořáček Z., Horák Z., J. Chem. Phys., **43**, 874 (1965).
24. Slater L. J., Confluent Hypergeometric Functions, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1960.
25. Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд. «Мир», М., 1964.
26. Cohen M., Coulson C. A., Proc. Cambridge Phil. Soc., **57**, 102, (1961), Table 3.
27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Квантовая механика, ОГИЗ, М., 1948.
28. Knight R. E., Scherr Ch. W., Rev. Mod. Phys., **35**, 431 (1963).

I-2. Изменение внутренних остовов элементов второго и третьего периодов и зависимость корреляционной энергии от Z

В. Мак-Кой и О. Синаноглу

1. Введение

Во введении к этому тому настоящей книги уже обсуждались различные проявления электронных корреляционных эффектов. В данном разделе мы рассмотрим изменения корреляционной энергии в зависимости от атомного номера Z и числа электронов N для элементов второго и третьего периодов. Как оказывается, имеют место сильные изменения энергий внутренних остовов атомов в зависимости от состояния возбуждения или ионизации внешних электронов. Таким образом, нельзя считать остов неизменным и пренебрегать его изучением [1]. Эти изменения обязательно нужно учитывать при рассмотрении электронных спектров молекул и их энергий диссоциации.

Основные состояния атомов элементов второго и третьего периодов либо просто являются состояниями с заполненными оболочками, либо представляются одноdетерминантными функциями с максимальным спином. Такого рода состояния можно изучать с помощью многоэлектронной теории типа развитой для случая заполненных оболочек [2]. Эта теория детально изложена в работе [1], и мы будем считать, что она известна читателю. Краткое ее резюме, предпосланное в качестве введения к теории, развиваемой для случая незаполненных оболочек, можно найти в разд. I-7 этого тома. Рассмотрение возбужденных состояний атомов требует как раз такой новой теории с учетом незаполненных оболочек. Однако здесь возбужденные состояния рассматриваться не будут.

Когда трехэлектронными, четырехэлектронными и т. д., а также и одноэлектронными корреляционными эффектами можно пренебречь [1, 2], корреляционная энергия для любого одноdетерминантного состояния равна

$$E_{\text{корр}} \cong \sum_{i>j}^{N} \varepsilon_{ij}, \tag{1}$$

---

[1] Здесь мы рассматриваем только корреляционную часть энергии внутренних остовов.

[2] При применении теории к одноdетерминантным состояниям в случае незаполненных оболочек, например к состояниям $1s^2 2s$ или $1s^2 2s^2 2p$, необходимо ввести небольшие изменения в теорию [4,8].

где суммирование производится по всем парам занятых хартри-фоковских (рутановского типа) спин-орбиталей ij. Основные корреляционные эффекты в волновой функции связаны с двухэлектронными корреляционными функциями $\hat{u}_{ij}$. Каждая такая функция $\hat{u}_{ij}$ определяется с помощью своего собственного вариационного принципа, в котором минимизируется соответствующая корреляционная энергия ε_{ij}. Минимизируемое выражение для энергии ε_{ij} составляется с учетом влияния хартри-фоковского потенциала на рассматриваемую пару электронов, т. е. с учетом эффектов «погружения». Кроме того, надо учесть еще эффекты «исключения» и поставить условие ортогональности функции $\hat{u}_{ij}$ ко всем занятым хартри-фоковским орбиталям k

$$\langle \hat{u}_{ij}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j),\ k(\mathbf{x}_i)\rangle_{\mathbf{x}_i} = 0 \qquad (2)$$

при $k = 1, 2, 3, \ldots, N$. Указанный эффект «исключения» [3, 1] запрещает возбужденным состояниям пары электронов, возникающим при корреляционном взаимодействии этих электронов, занимать уже занятые орбитали. Физическое окружение рассматриваемой пары электронов (или спин-орбиталей) проявляет себя посредством обоих эффектов («погружения» и «исключения»); это окружение определяет всевозможные изменения энергии пары электронов ε_{ij} при рассмотрении этой пары в разных атомах и молекулах.

2. Элементы второго периода

Для корреляционной энергии основного состояния атома с конфигурацией $1s^2\ 2s^2\ 2p^n$ имеем

$$E_{\text{корр}} \cong \varepsilon(1s^2) + \varepsilon(1s^2 \longrightarrow 2s^2) + \varepsilon(2s^2) + \varepsilon(1s^2 2s^2 \longrightarrow 2p^n) + \varepsilon(2p^n). \qquad (3)$$

Здесь, например, $\varepsilon(1s^2\ 2s^2 - 2p^n)$ обозначает корреляционную энергию всех n $2p$-электронов с электронами остова $1s^2\ 2s^2$; $\varepsilon(2p^n)$ — корреляционную энергию только $2p$-электронов и т. д.

Расчет корреляционных энергий $E_{\text{корр}}$ для конфигураций $1s^2 2s$ и $1s^2 2s^2$ был проведен в работе [4]. Энергия $\varepsilon(1s^2)$ оказалась «динамического» типа [соответствующее для нее разложение в методе взаимодействия конфигураций сходится медленно и, следовательно, эффекты окружения сказываются мало на $\varepsilon(1s^2)$]. Энергия $\varepsilon(1s^2)$ меняется всего на $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ *эв* при переходе от Be^{+2} к $1s^2$-остову Be, так что внутренний $1s^2$-остов обладает свойством неизменяемости.

Означает ли это, однако, что также и более широкий внутренний остов $1s^2 2s^2$ будет оставаться неизменным при переходе, скажем, от B^+ к B или от Ne^{+6} к Ne? Конечно, ответ на этот вопрос

должен быть отрицательным. Энергия $\varepsilon(2s^2)$ не является «динамической». (Моффит [5] называет ее «конфигурационным взаимодействием первого порядка».) Причиной тому является сильное смешивание типа $2s^2 - 2p^2$ из-за наличия «почти вырождения» [6, 7]. «Нединамическая» пара, в противоположность «динамическим» парам, очень чувствительна ко всему, в особенности к эффектам «исключения», связанным с занятыми хартри-фоковскими орбиталями.

Недавно [8] был проведен расчет изменений корреляционной энергии при переходе от ионов с конфигурацией $1s^22s^2$ к нейтральным атомам с конфигурациями $1s^22s^22p^n$ по мере прибавления $2p$-электронов.

Для изоэлектронного ряда $1s^22s^2$ Be, для которого известно, что $\varepsilon(2s^2)$ возрастает линейно от Z, эту энергию $\varepsilon(2s^2)$ можно вычислить с помощью следующей функции:

$$\hat{u}(2s^2) = c_1 [B(2p_{+1}\alpha 2p_{-1}\beta) - B(2p_{+1}\beta 2p_{-1}\alpha) - B(2p_0\alpha 2p_0\beta)]. \quad (4)$$

Эта функция $\hat{u}(2s^2)$, рассматриваемая, например, для B^+, должна быть ортогонализована к функции $2p_0\alpha$, чтобы из нее получилась функция $\hat{u}(2s^2)$ для нейтрального атома B [9] [см. формулу (2)]. В силу наложенного требования ортогональности вида (2) член с $2p_0^2$ в выражении (4) обращается в нуль, и в результате энергия $\varepsilon(2s^2)$ при переходе от иона B^+ к нейтральному B уменьшается по абсолютной величине от $-1{,}4$ до $-0{,}8$ *эв* [8].

Для нейтральных атомов второго периода с бо́льшим числом $2p$-электронов величины $\hat{u}(2s^2)$ и $\varepsilon(2s^2)$ уменьшаются еще заметнее, и для N (^4S), O (^3P), F и Ne мы имеем $\varepsilon(2s^2) \simeq 0$. Таким образом, энергия внутреннего остова $1s^22s^2$ очень чувствительна к окружению. Когда атом, подобный N, ионизируется, энергия его остова существенно уменьшается.

Вообще говоря, можно двояко провести расчет атомных энергий ε_{ij}: 1) точно рассчитать каждую энергию ε_{ij}, не прибегая к эмпирическим методам, или проще 2) провести точный расчет только «нединамических» энергий ε_{ij} атомов и ионов и, исключив эти рассчитанные энергии из значений «экспериментальных» энергий E, определить «динамические» энергии ε_{ij}. Поскольку последние не изменяются при переходе от атома к атому, их можно легко найти, сравнивая энергии ряда атомов [3, 1, 4, 8]. Под «экспериментальными» энергиями мы здесь понимаем величины $E_{\text{эксп}} - E_{\text{ХФ}} - E_{\text{релят}}$; они известны для многих атомов и ионов [10а, б; 11].

Следует обратить внимание на интересный случайный эффект, проявляющийся для нейтральных атомов элементов второго периода ($Z = N$, $Z \leqslant 10$). В ряду Be, . . ., N (^4S) (т. е. с увеличением

числа $2p\alpha$-электронов) полная корреляционная энергия $E_{\text{корр}}(Z, N)$ по абсолютной величине мало отличается от $E(1s^2 2s^2; Z)$ иона, так что корреляционная энергия $\varepsilon(1s^2 2s^2 — 2p)$ мала и ион с точки зрения корреляционной энергии практически не изменяется. По абсолютной величине $|E_{\text{корр}}|$ начинает уменьшаться (на 1,7—1,8 *эв*) только тогда, когда p-электроны образуют пары (для O, F, Ne). По-видимому, при переходе от Be к N при каждом добавлении $2p\alpha$-электрона уменьшение величины $|\varepsilon(2s^2)|$ приблизительно компенсируется добавлением лишней корреляционной энергии $\varepsilon(1s^2 2s^2 — 2p)$. Используя рассчитанные значения энергии $\varepsilon(2s^2)$ и вычитая их из $E_{\text{корр}}$, получаем $\varepsilon(1s^2 2s^2 — 2p) \approx \approx -0{,}9$ *эв* и $\varepsilon(2p_z^2) \approx -1{,}0$ *эв* [8]. При учете «неполных внутренних» корреляций (таких, как $2s\,2p — 2p'\,3d$), появляющихся в случае незаполненных оболочек (см. разд. I-7), величина $\varepsilon(2s — 2p)$ уже не оказывается такой постоянной, какой она должна была бы быть для настоящей «динамической» пары. Она изменяется с изменением N и Z. Более точные значения $\varepsilon(1s^2 2s^2 — 2p)$ и $\varepsilon(2p^2)$ можно получить путем применения многоэлектронной теории для незаполненных оболочек, позволяющей рассматривать большее число состояний.

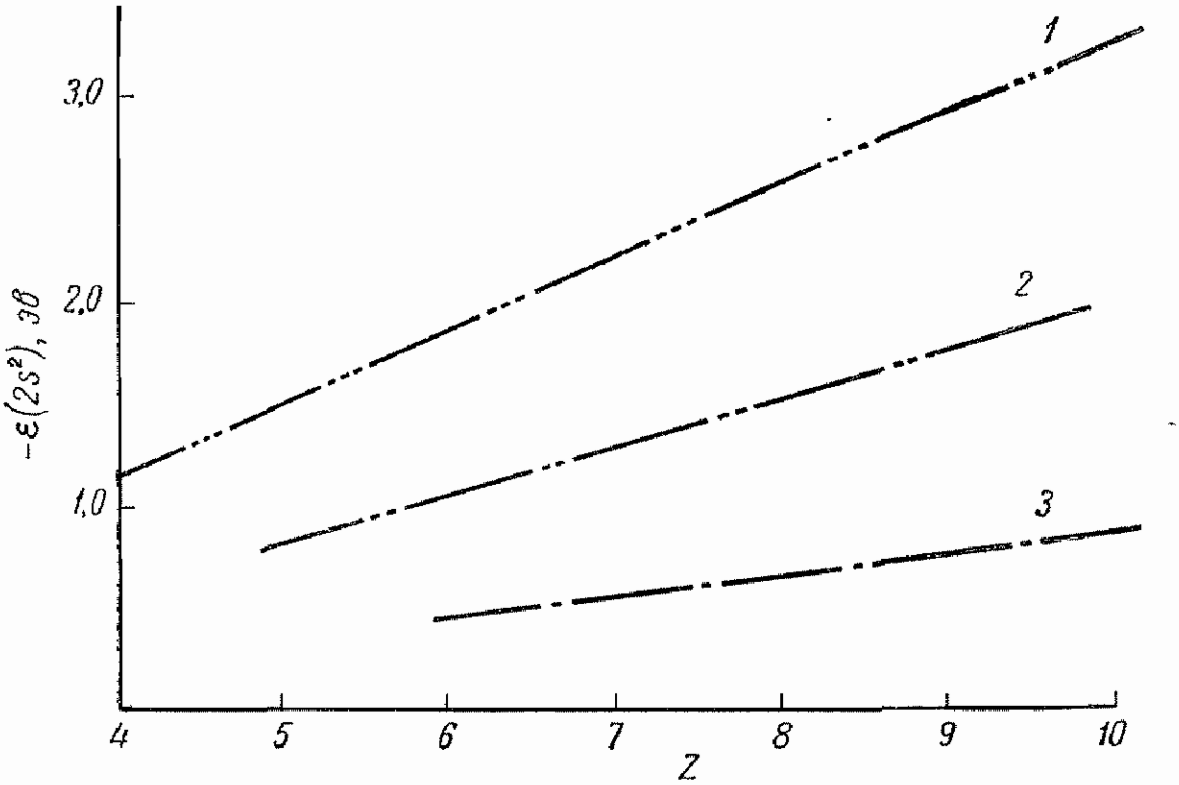
Ход изменения полной энергии $E_{\text{корр}}(Z, N)$ при $Z = N \leqslant 10$ не позволяет сделать заключения о больших изменениях в величине энергии остова $\varepsilon(1s^2 2s^2)$, предсказываемых теоретически, но рассмотрение $E_{\text{корр}}(Z, N)$ при фиксированном $N \leqslant 10$ и Z, изменяющемся, скажем, до 20, выявляет такого рода изменения $\varepsilon(1s^2 2s^2)$. Чтобы пояснить это, а также подтвердить результаты нашей более ранней работы [8], рассмотрим подробнее зависимость корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для атомов с конфигурациями $1s^2 2s^2 2p^n$.

3. Поведение полной корреляционной энергии атомов $1s^2 2s^2 2p^n$ в зависимости от Z

На рис. 1 приведены полученные ранее [8] значения «нединамической» корреляции $\varepsilon(2s^2; Z)$ для изоэлектронных рядов Be, B и C: отчетливо видно уменьшение энергии при переходе от одного ряда к другому вследствие проявления эффектов «исключения». Для изоэлектронных рядов N, O, F и Ne $\varepsilon(2s^2) \approx 0$ («динамическая» часть корреляции остается малой [8]).

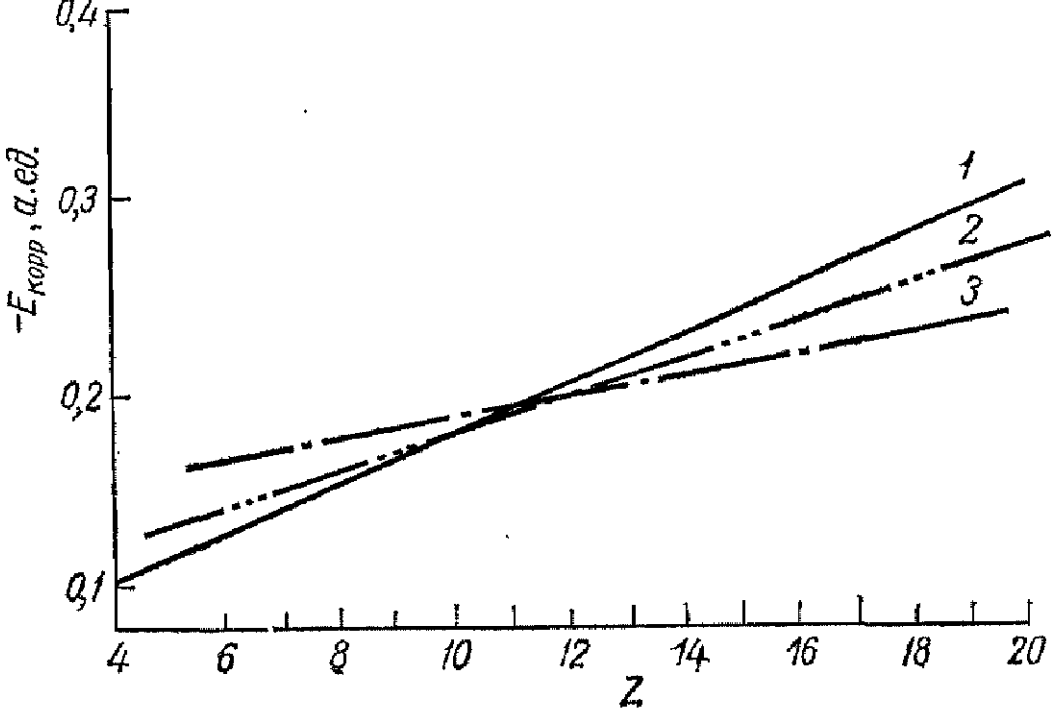
На рис. 2 и 3 иллюстрируется изменение полной «экспериментальной» корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z в интервале $Z = 4 — 20$ для ионов типа Be, B, C, . . ., Ne, т. е. имеющих ту же электронную конфигурацию, что и перечисленные элементы [10]. Из рис. 2 и 3 видно, например, что значение $\varepsilon(1s^2 2s^2)$ для B или C должно сильно отличаться от значения для

соответствующих ионов, подобных Be, т. е. для B^+ и C^{2+}. Действительно, чтобы это проверить, достаточно сравнить зависимости $E_{корр}$ от Z для ионов, подобных Be и B. [Сравнение изоэлектронного ряда Be с изоэлектронными рядами остальных атомов также свидетельствует об этом (рис. 2 и 3).] Корреляционная энергия иона, подобного B, больше, чем у иона, подобного Be, на корреляционную энергию одной пары электронов, а именно на корреляционную энергию ε ($1s^22s^2$ — $2p$), обусловленную взаимодействием $2p$-электрона с остовом $1s^22s^2$. Если бы корреляционная энергия остова $1s^22s^2$ атома B оказалась бы равной корреляционной энергии



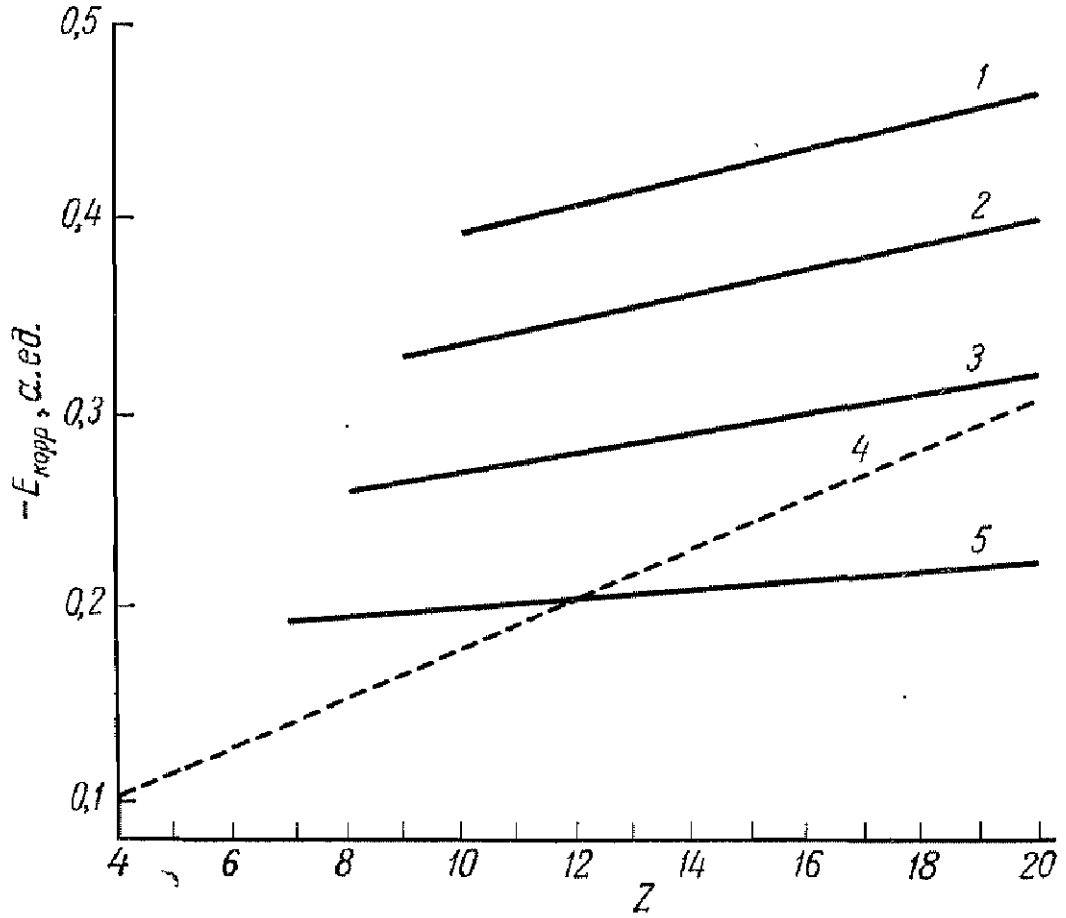
Р и с. 1. Рассчитанные значения корреляционной энергии $\varepsilon(2s^2)$ для изоэлектронных рядов Be, B и C (производится учет смешивания $2s^2$ — $2p^2$) [8]. Наблюдается существенная зависимость от Z для приведенных изоэлектронных рядов.
1 — ионы типа Be; *2* — ионы типа B; *3* — ионы типа C.

остова $1s^22s^2$ атома Be, то прямая для $E_{корр}$ в функции от Z для ионов, подобных B, обязательно должна была бы лежать выше прямой для ионов, подобных Be; другими словами, должно было бы выполняться неравенство $|E_{корр}(B)| > |E_{корр}(B^+)|$. Однако, как можно видеть из рис. 2, этого не происходит. Уже при $Z = 12$ энергия иона, подобного B, становится меньше, чем у иона, подобного Be. Следовательно, остов $1s^22s^2$ в ионе, подобном B, должен иметь меньшую корреляционную энергию, чем остов $1s^22s^2$ в ионе, подобном Be; таким образом, остов $1s^22s^2$ нельзя считать неизменным.



Р и с. 2. Экспериментальные значения полной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Be, B и C (основное состояние) [10].

1 — ионы типа Be; *2* — ионы типа B; *3* — ионы типа C.



Р и с. 3. Значения полной экспериментальной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Be, N, O, F и Ne (основное состояние) [10].

1 — ионы типа Ne; *2* — ионы типа F; *3* — ионы типа O; *4* — ионы типа Be; *5* — ионы типа N.

Приводимые прямые согласуются, следовательно, с предположением об изменяемости остова $1s^2 2s^2$. Кроме этого, результаты, полученные в работе [8], качественно объясняют также имеющуюся разницу в наклонах прямых $E_{\text{корр}}$ в функции от Z. Действительно, зависимость полной корреляционной энергии от Z определяется зависимостью парных энергий ε_{ij} от Z. «Динамические» ε_{ij} совершенно нечувствительны к изменениям Z; «нединамические» ε_{ij} увеличиваются с ростом Z (см. рис. 1). Единственная «нединамическая» пара, которую имеют ионы, подобные Be, B и C — пара $\varepsilon\,(2s^2)$; это вообще единственная «нединамическая» пара для атомов и ионов второго периода. Поэтому зависимость полной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для изоэлектронных рядов Be, B и C должна быть сильнее, чем для рядов атомов N, O, F и Ne, для которых бóльшая часть всех пар имеет «динамическую» природу. В согласии с рис. 1 мы имеем

$$\left[\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta Z}(2s^2)\right]_{\text{Be}} > \left[\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta Z}(2s^2)\right]_{\text{B}} > \left[\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta Z}(2s^2)\right]_{\text{C}}. \qquad (5)$$

Итак, можно ожидать, что: 1) $E_{\text{корр}}$ для ионов, подобных Be, должна иметь наибольшую зависимость от Z; 2) зависимость от Z должна уменьшаться для ионов, подобных B и C соответственно; 3) $E_{\text{корр}}$ для ионов, подобных N, практически вовсе не должна зависеть от Z; 4) зависимость от Z для ионов, подобных O, F и Ne, должна быть малой. Как видно из рис. 2 и 3, именно таким образом и ведут себя истинные зависимости $E_{\text{корр}}$ от Z. Наклоны уменьшаются при переходе от ряда B к ряду C; наименьший наклон для ряда N. Наклоны остаются малыми для изоэлектронных рядов O, F и Ne, хотя происходит некоторое увеличение корреляционной энергии с ростом Z. Такое увеличение, возможно, связано с имеющейся очень слабой зависимостью «динамических» пар (которых становится все больше и больше) от Z. Было бы весьма интересно изучить этот вопрос аналитически, рассчитывая малую зависимость от Z для различных ε_{ij} [1].

4. Элементы третьего периода. Изоэлектронные ряды Mg, Al и Si

Рассмотрим теперь корреляционную энергию, и в особенности эффекты изменения остова для атомов и ионов третьего периода (изоэлектронные ряды Mg, Al и Si). Получаемые при этом результаты совершенно аналогичны результатам для атомов второго периода.

Так же как $\varepsilon\,(2s^2)$, корреляционную энергию $\varepsilon\,(3s^2)$ можно вычислить неэмпирическим путем, используя «нединамические» парные функции (учитывая смешивание $3s^2 - 3p^2$). Получаемое

таким образом значение энергии $\varepsilon(3s^2)$ уменьшается от $-0{,}84$ *эв* для Mg примерно до нуля для атомов от P до Ar, так что внутренний остов $1s^22s^22p^63s^2$ ни в коей мере нельзя считать неизменным. Ниже мы покажем, что также и смешивание $3s^2 - 3d^2$ оказывается важным для атомов и ионов третьего периода.

Экспериментальная зависимость полной корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z для ионов третьего периода также указывает на то, что остов $1s^22s^22p^63s^2$ изменяется при переходе от ионов, подобных Mg, к ионам, подобным Al и Si. Объясняется это влиянием эффектов «исключения» $3p$-электронов на корреляцию $\varepsilon(3s^2)$. Характерный ход изменения $\varepsilon(3s^2)$ — уменьшение при переходе от ионов, подобных Mg, к ионам, подобным Si, а также ослабление зависимости $\varepsilon(3s^2)$ от Z при переходе от изоэлектронного ряда Mg к рядам Al и Si — может опять качественно объяснить различия зависимостей полных корреляционных энергий $E_{\text{корр}}$ от Z для трех рассматриваемых изоэлектронных рядов.

«Нединамическая» $3s^2$-корреляция

Используем волновую функцию, учитывающую эффекты «почти вырождения» $3s^2 - 3p^2$, для того чтобы, во-первых, рассчитать «нединамические» корреляционные энергии $\varepsilon(3s^2)$ для атомов и ионов третьего периода и, во-вторых, проверить, изменяются ли $\varepsilon(3s^2)$ для изоэлектронных рядов Mg, Al и Si подобно тому, как изменяются $\varepsilon(2s^2)$ для соответствующих изоэлектронных рядов второго периода.

Таблица 5

Значения корреляционной энергии $\varepsilon(3s^2)$ для ионов изоэлектронных рядов Mg, Al и Si (^3P). «Нединамическая» (связанная с эффектами «почти вырождения») корреляция от примешивания состояний $3p^2$

Число электронов N	Заряд ядра Z						
	12	13	14	15	16	17	18
12 [a]	$-0{,}832$	$-1{,}031$	$-1{,}170$	$-1{,}259$	$-1{,}365$	$-1{,}488$	$-1{,}589$
13	—	$-0{,}479$	$-0{,}612$	$-0{,}764$	$-0{,}857$	$-0{,}960$	$-1{,}047$
14	—	—	$-0{,}286$	$-0{,}354$	$-0{,}405$	$-0{,}441$	$-0{,}498$

[a] Функции $3p$ — хартри-фоковские для состояний $1s^22s^22p^63p^n$ [8].

Используемое выражение для парных функций и учет эффектов «исключения» аналогичны приведенным в работе [8], за исключением того, что вместо $2p$-орбитали здесь нужно подставить

$3p$-орбиталь (виртуальная орбиталь в функции u_{ij}, учитываемая в силу эффектов «почти вырождения» $3s^2$ — $3p^2$). В табл. 5 приведены значения корреляционной энергии $\varepsilon\,(3s^2)$ для ионов изоэлектронных рядов Mg, Al и Si; поведение $\varepsilon\,(3s^2)$ для рядов Mg, Al и Si аналогично поведению $\varepsilon\,(2s^2)$ для соответствующих рядов Be, B и C: $\varepsilon\,(3s^2)$ уменьшается до нулевого значения при переходе от ионов Mg к ионам Si. Энергия $\varepsilon\,(3s^2)$ «нединамической» корреляции $3s^2$ практически равна нулю для P, S, Cl и Ar, так как $\hat{u}$ (недин.) ≈ 0. Следовательно, остов $1s^22s^22p^63s^2$ не может считаться неизменным и просто переходящим от атома к атому, точно так же, как остов $1s^22s^2$ для атомов второго периода. Из табл. 5 видно, что корреляционные энергии $\varepsilon\,(3s^2)$ несколько меньше энергий $\varepsilon\,(2s^2)$ для атомов второго периода. Для подтверждения этого требуются более точные расчеты с парными функциями, содержащими зависимость от r_{12} и т. д.; к сожалению, таких расчетов пока никто не проводил.

Зависимость полной энергии $E_{\text{корр}}$ от Z

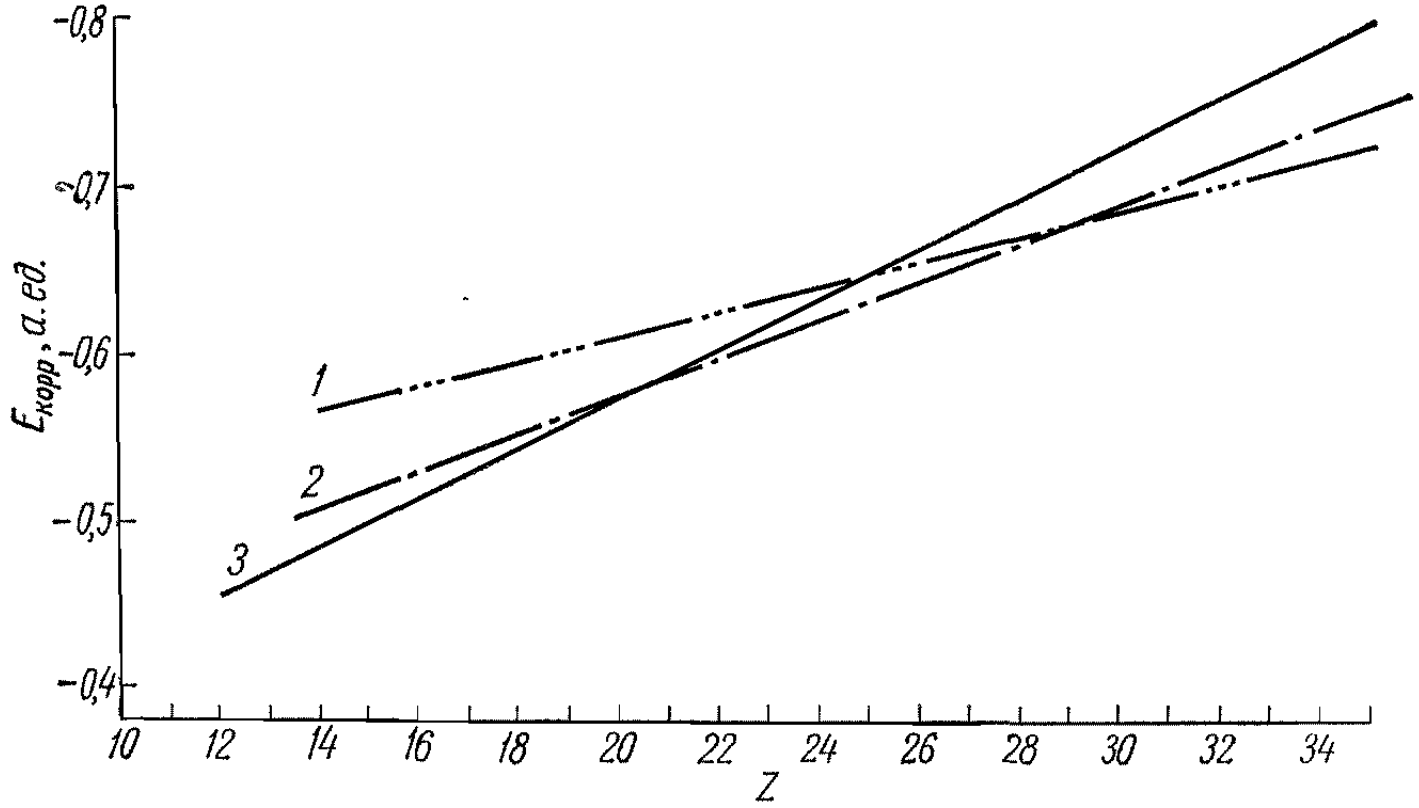
На рис. 4 приведены графики полной «экспериментальной» корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ для ионов с электронной конфигурацией типа Mg, Al и Si. Эти графики построены с помощью метода наименьших квадратов по данным работы [11]. Графики согласуются с результатами рассмотренных выше расчетов; они подтверждают, что остов $1s^22s^22p^63s^2$ изменяем и не переходит просто от атома к атому (в силу влияния эффектов «исключения» $3p$-электронов на корреляцию $3s^2$). Последнее можно видеть, сравнивая графики $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z для изоэлектронных рядов Mg и Al; кроме того, к этому заключению ведет вообще сравнение любых двух графиков на рис. 4. Энергия иона типа Al больше, чем у иона типа Mg, на корреляционную энергию одной пары, а именно, на энергию $\varepsilon\,(1s^22s^23p^63s^2$ — $3p)$ корреляции $3p$-электрона с остовом $1s^22s^22p^63s^2$. Если бы внутренний остов $1s^22s^22p^63s^2$ переходил от ионов Mg к ионам Al неизменным, то график $E_{\text{корр}}$ в зависимости от Z для ионов Al должен был бы лежать всегда выше соответствующего графика для Mg (при условии, что ни одна из энергий ε не уменьшается с ростом Z). Как видно из рис. 4, в действительности это не так. Следовательно, внутренний остов $1s^22s^22p^63s^2$ не будет оставаться неизменным при переходе от Mg к Al. Объясняется это влиянием «исключения» $3p$-электронов на корреляцию $3s^2$; вместе с тем влияние «исключения» $3p$-электрона на корреляцию $2p^2$ очень мало.

Пара $3s^2$ — единственная «нединамическая» пара в рассмотренных трех изоэлектронных рядах. Вместе с тем сильная зависимость $\varepsilon\,(3s^2)$ от Z, имеющая место для ионов типа Mg, все больше

сглаживается и вообще пропадает для ионов типа Al и Si соответственно (см. табл. 1). Следовательно, прямые зависимостей $E_{\text{корр}}$ от Z, приведенные на рис. 4, должны иметь следующие наклоны:

$$\left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z}\right]_{\text{Mg}} > \left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z}\right]_{\text{Al}} > \left[\frac{\Delta E_{\text{корр}}}{\Delta Z}\right]_{\text{Si}}$$

Это, действительно, и наблюдается на рис. 4.



Р и с. 4. Значения полной экспериментальной корреляционной энергии (в атомных единицах) для изоэлектронных рядов Mg, Al и Si (основное состояние) [11].

1 — ионы типа Si; *2* — ионы типа Al; *3* — ионы типа Mg.

Влияние примешивания $3d^2$-состояний на энергию $\varepsilon\,(3s^2)$ для ионов типа Mg

Чтобы увидеть, насколько важно учитывать парные возбуждения виртуальных $3d$-орбиталей для атомов третьего периода [1], включим в парную функцию $\hat{u}\,(3s^2)$ для ионов, подобных Mg, члены, учитывающие указанные возбужденные состояния $3d^2$. Тогда будем иметь

$$\begin{aligned}\hat{u}\,(3s^2) = {} & \frac{c_1}{\sqrt{3}}\left[B\,(3p_{+1}\alpha 3p_{-1}\beta) - B\,(3p_{+1}\beta 3p_{-1}\alpha) - B\,(3p_0\alpha 3p_0\beta)\right] + \\ & = \frac{c_2}{\sqrt{5}}\left[B\,(3d_{+2}\alpha 3d_{-2}\beta) - B\,(3d_{+2}\beta 3d_{-2}\alpha) - B\,(3d_{+1}\alpha 3d_{-1}\beta) + \right. \\ & \left. + B\,(3d_{+1}\beta 3d_{-1}\alpha) + B\,(3d_0\alpha 3d_0\beta)\right], \qquad (6)\end{aligned}$$

[1] Возбуждения в $3d$-орбитали совершенно неважны для корреляции $2s^2$ атомов второго периода (см., например, [6]).

где в качестве $3d$-функции используется слэтеровская орбиталь с радиальной частью, сосредоточенной в области, где $3s$-орбиталь имеет свое максимальное значение [1].

Вариационная энергия определяется выражением

$$\varepsilon(3s^2) = Ac_1 + Bc_2 + Dc_1^2 + Ec_2^2 + Fc_1c_2, \qquad (7)$$

где A, B, C и т. д. — различные матричные элементы [8].

В табл. 6 приведены значения $\varepsilon(3s^2)$, полученные согласно формулам (6), (7). Сравнение вторых столбцов табл. 6 и 5 показывает, что «нединамическую» корреляцию $3s^2 - 3p^2$ для $\varepsilon(2s^2)$ несомненно важнее учитывать, чем корреляцию $3s^2 - 3d^2$. Двухэлектронные возбуждения $3d$-орбиталей оказываются, таким образом, несущественными.

Таблица 6

Энергия $\varepsilon(3s^2)$ для ионов типа Mg (в электронвольтах). Парные функции берутся с учетом «$3p^2$»- и «$3d^2$»-компонент

Ион	Недиагональным матричным элементом пренебрегают [а]			Недиагональный матричный элемент учитывают		
	$c_1^{б}$	$c_2^{в}$	$\varepsilon(3s^2)$	$c_1^{б}$	$c_2^{в}$	$\varepsilon(3s^2)$
Mg	0,317	−0,083	−0,970	0,304	−0,034	−0,852
Al^{+}	0,278	−0,070	−1,171	0,269	−0,031	−1,055
Si^{2+}	0,254	−0,058	−1,297	0,247	−0,029	−1,197
P^{3+}	0,231	−0,050	−1,388	0,225	−0,027	−1,295
S^{4+}	0,219	−0,050	−1,514	0,213	−0,025	−1,409
Cl^{5+}	0,211	−0,042	−1,627	0,206	−0,024	−1,522
Ar^{6+}	0,204	−0,040	−1,736	0,200	−0,023	−1,682

[а] См. выражение (7) в тексте.
[б] Коэффициент перед $3p^2$-компонентой в $\tilde{\tilde{u}}(3s^2)$ [см. формулы (6)].
[в] Коэффициент перед $3d^2$-компонентой в $\hat{u}(3s^2)$ [см. формулу (6)].

Слагаемое Fc_1c_2 в выражении (7) представляет собой недиагональный матричный элемент между «$3p^2$»- и «$3d^2$»-компонентами функции $\hat{u}(3s^2)$. Из рассмотрения первого столбца табл. 6 видно, что если бы мы пренебрегли указанным матричным элементом, то это повело бы к переоценке вкладов от двойных возбуждений $3d$-орбиталей; т. е. коэффициент c_2 оказался бы в два раза бóльше (см. табл. 6). Снятие вырождения $3s^2 - 3p^2$ делает проявление

[1] Берется хартри-фоковская орбиталь для терма ^1S конфигурации $1s^22s^22p^63p^2$.

этих двух электронных возбужденных $3d$-орбиталей менее существенным (см. табл. 6).

Подведем итоги. Внутренние остовы $1s^22s^22p^63s^2$ ионов, подобных Al, Si, . . ., Ar, отличаются от соответствующего остова $1s^22s^22p^63s^2$ ионов, подобных Mg. Корреляция $3s^2$ является корреляцией «нединамического» типа, и она почти полностью пропадает из-за эффектов «исключения», когда $3p$-электроны добавляются к остову ионов, подобных Mg. Другими словами, энергия $-\varepsilon\,(3s^2)$ уменьшается от 0,83 *эв* для Mg до 0,29 *эв* для Si. Двухэлектронные возбуждения и виртуальные $3d$-орбитали можно не учитывать в парной корреляционной функции $\hat{u}\,(3s^2)$. Поведение $\varepsilon\,(3s^2)$ для атомов третьего периода совершенно подобно поведению $\varepsilon\,(2s^2)$ для атомов второго периода.

Можно ожидать заметную корреляцию $3s - 3p$ для Al и Mg, при которой $\varepsilon\,(1s^22s^22p^63s^2 - 3p) \approx -1$ *эв* для Al и $\varepsilon\,(1s^22s^22p^6 - 3s^2) \approx -0{,}3$ *эв* для Mg.

Корреляционную энергию самих $3p$-электронов и их корреляционную энергию с электронами остова $1s^22s^22p^23s^2$ можно определить так же, как это было сделано для $2p$-электронов для атомов второго периода, однако при этом получатся менее точные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinanoğlu O., Adv. Chem. Phys., **6**, 315 (1964).
2. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Rev. Phys. Chem., **15**, 251 (1964).
3. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).
4. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2677 (1964).
5. Moffitt W., J. Chem. Phys., **22**, 320 (1954).
6. Linderberg J., Shull H., J. Mol. Spectr., **5**, 1 (1960).
7. Watson R. E., Phys. Rev., **119**, 170 (1960).
8. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 1689 (1964).
9. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **47**, 1217 (1961).

10а. Clementi E., J. Chem. Phys., **38**, 2248 (1963).

10б. Allen L. C., Clementi E., Gladney H. M., Rev. Mod. Phys., **34**, 465 (1963).

11. Clementi E., J. Chem. Phys., **39**, 175 (1963).

I-3. Многоэлектронная теория возмущений и межмолекулярные взаимодействия

Дж. И. Машер

1. Многоэлектронная теория возмущений

Теория возмущений является важнейшим орудием теоретиков при изучении различных молекулярных взаимодействий; поэтому представляется целесообразным обсудить ее формальную сторону, что и делается в настоящем разделе. Лично автор предпочитает метод теории возмущений по сравнению с другими методами: обычным вариационным методом, методом групповых разложений и т. д.

В этом разделе показано, как использовать дифференциальные уравнения для раскрытия формул теории возмущений; после этого изложены два варианта теории возмущений для многочастичных систем (один из них хорошо известен). Хотя последующее изложение опирается только на стационарную теорию возмущений, распространить все рассмотрения на случай временно́й теории возмущений не представляет труда.

Нам предстоит решить уравнение

$$(\mathscr{H} - E)\,\psi = 0,$$

где $\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \mathscr{H}_1$ и $\mathscr{H}_1$ — достаточно малое возмущение. Обычным образом разлагая в ряды ψ и E, приходим к ряду уравнений

$$(\mathscr{H}_0 - E_0)\,\psi_0 = 0,$$

$$(\mathscr{H}_0 - E_0)\,\psi_1 = (E_1 - \mathscr{H}_1)\,\psi_0,$$

$$(\mathscr{H}_0 - E_0)\,\psi_2 = (E_1 - \mathscr{H}_1)\,\psi_1 + E_2\psi_0$$

и т. д.

Обычный подход при решении приведенных уравнений для ψ_1, ψ_2 . . . состоит в том, что решения представляют в виде рядов по функциям нулевого гамильтониана

$$\psi_1 = \sum c_k \psi_0^k \qquad \text{и т. д.}$$

Этим способом ψ и E можно определить в виде некоторых бесконечных сумм, которые в общем случае очень трудно рассчитать. Иногда, правда, возникает возможность оценить величину таких сумм, не прибегая к сложению их членов. Тогда говорят, что имеется определенное «правило сумм», и всю задачу можно решить

по «технике правил сумм». Другой подход при решении уравнений для ψ_1, ψ_2 ,. . . состоит в непосредственном решении получающихся неоднородных дифференциальных уравнений в частных производных. При этом надо иметь в виду, что:

1) иногда указанные уравнения можно решить точно, просто отгадывая их решения или используя какие-либо преобразования для их отыскания;

2) указанные уравнения иногда удается решить точно численно с помощью прямых вариационных методов (как любое уравнение, для которого можно составить соответствующий вариационный функционал), если, конечно, пользоваться полной системой пробных функций;

3) уравнения можно решить приближенно либо также путем отгадывания характера решения, либо пользуясь некоторыми «инженерными» методами.

Примером уравнения первого порядка, которое может быть решено точно, является задача взаимодействия атома водорода в основном состоянии $1s$ с внешним однородным электрическим полем. Если принять, что

$$\psi_1 \equiv f\psi_0, \qquad \mathscr{H}_1 = -e\varepsilon z,$$

то уравнение для f будет иметь вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi_0\nabla^2 + 2\nabla\psi_0\cdot\nabla) f = e\varepsilon z\psi_0,$$

так как

$$\mathscr{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V.$$

Решение полученного дифференциального уравнения в частных производных для f (f — функция, а не оператор) дается формулой

$$f = -\frac{e\varepsilon m a_0^2}{\hbar^2}\left(z + \frac{rz}{2a_0}\right).$$

Отсюда сразу можно рассчитать поляризуемость атома H, которая по определению связана с энергией второго порядка следующей формулой:

$$E_2 = -\frac{1}{2}\alpha\varepsilon^2 = \langle 0 \mid \mathscr{H}_1 f \mid 0\rangle = -\frac{9}{4}a_0^3\varepsilon^2.$$

Получаем в точности то же значение для этой энергии, которое можно найти с помощью техники правил сумм, ибо когда возможно точное решение, тогда оказывается возможным найти и соответствующее правило сумм. Однако в данном случае использование разложения по бесконечной системе нулевых функций или же

изобретение какого-то правила сумм излишне, поскольку задача уже точно решена [1].

Примером уравнения, которое может быть решено приближенно, может служить уравнение первого приближения для лондоновского взаимодействия двух атомов H. Имеем

$$[\mathscr{H}_0(1)+\mathscr{H}_0(2)-E_0(1)-E_0(2)]\,\psi_1(1,\,2)=-\mathscr{H}_1\psi_0(1)\,\psi_0(2)=$$
$$=\frac{e^2}{R^3}(2z_1z_2-x_1x_2-y_1y_2)\,\psi_0(1)\,\psi_0(2).$$

Хорошее приближенное решение можно найти, если принять

$$\psi_1(1,\,2)\approx g(1,\,2)\,\psi_0(1)\,\psi_0(2),$$

где

$$g(1,\,2)=\frac{\alpha(1,\,2)+\beta(1,\,2)}{4}$$

и α, β являются решениями уравнений

$$[\mathscr{H}_0(1)-E_0(1)]\,\alpha(1,\,2)\,\psi_0(1)\,\psi_0(2)=-\mathscr{H}_1\psi_0(1)\,\psi_0(2),$$
$$[\mathscr{H}_0(2)-E_0(2)]\,\beta(1,\,2)\,\psi_0(1)\,\psi_0(2)=-\mathscr{H}_1\psi_0(1)\,\psi_0(2).$$

Одноэлектронные уравнения для α и β можно решить точно, ибо $\mathscr{H}_0(i)-E_0(i)$ действует на координаты только одного i-го электрона; при этом уравнение оказывается точно таким, которое мы рассматривали выше при расчете поляризуемости атома H. Приближение можно улучшить, взяв его в качестве основы некоторого итерационного метода [1]. Другой классический итерационный метод решения указанной задачи, в котором также используется вариационная процедура, предложили Слэтер и Кирквуд [2]. Трудно себе представить, каким было бы современное состояние квантовой химии в этом вопросе, если бы Слэтер и Кирквуд не занялись отысканием приближенного решения уравнений в частных производных, а вместо этого обратились бы к вариационному принципу. Эти авторы, изучая поляризуемость атома H, остановились на наиболее удачном, как потом оказалось, виде приближенной волновой функции $\psi_1=c\mathscr{H}_1\psi_0=dz\psi_0$, которая очень близка к точной функции $\psi=f\psi_0$, приведенной выше. Если бы Слэтер и Кирквуд искали в качестве возмущенной функции атома H волновую функцию с учетом сверхтонких вза-

[1] Лично автор не интересуется точными решениями, которые нельзя представить в простом виде, в частности поэтому он не интересуется численными точными решениями, получаемыми вариационными методами. Кроме того, во-первых, до тех пор, пока нет уверенности, что в вариационных расчетах действительно использовалась полная система простых функций, никогда нельзя сказать, правилен ли ответ; слишком грубая оценка, конечно, неинтересна; во-вторых, если только не используется действительно точная функция ψ_0, вариационный метод может дать только оценку сверху.

имодействий, когда

$$\mathscr{H}_1 \propto \frac{\delta(r)}{r^2},$$

то выбор $c\mathscr{H}_1\psi_0$ в качестве приближенной функции ничего бы не дал. Лишь взяв в качестве приближенной функцию

$$\left(ar + \frac{b}{r} + c \ln r\right) \psi_0,$$

можно было бы получить в итоге вполне точный результат.

Теперь перейдем к выводу уравнения Синаноглу для парной корреляции в многоэлектронной системе [3].

Пусть ψ_0 будет детерминантом, состоящим из одноэлектронных орбиталей α, β, γ и т. д., т. е.

$$\psi_0 = \|\alpha(1)\beta(2)\gamma(3)\ldots\|;$$

ψ_0 — собственная функция многоэлектронного гамильтониана $\mathscr{H}_0$. Представим возмущение в виде суммы парных членов

$$\mathscr{H}_1 = \sum_{i<j} g_{ij}$$

и для простоты предположим, что

$$\langle O | g_{ij} | O \rangle = 0,$$

или в подробной записи

$$\langle \mu(i)\nu(j) | g_{ij} | \mu(i)\nu(j)\rangle = \langle \mu(i)\nu(j) | g_{ij} | \mu(j)\nu(i)\rangle = 0$$

для всех μ и ν. Хотя и просто, но все же утомительно проводить рассмотрение без указанных ограничений; мы освободимся от них только в самом конце рассмотрения, потребовав, чтобы окончательно полученное уравнение удовлетворяло граничному условию, которое получается умножением левой части этого уравнения на ψ_0^* и интегрированием.

Рассмотрим теперь уравнение в частных производных, возникающее в первом порядке теории возмущений, и разложим в ряд правую часть этого уравнения. Получим

$$\begin{aligned}
(\mathscr{H}_0 - E_0)\psi_1 &= -\sum_{i<j} g_{ij} \|\alpha(1)\beta(2)\gamma(3)\ldots\| = \\
&= -g_{12}\|\alpha(1)\beta(2)\ldots\| - g_{13}\|\alpha(1)\beta(2)\ldots\| - \ldots = \\
&= -g_{12}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\|\gamma(3)\delta(4)\ldots\| + \\
&+ g_{12}[\alpha(1)\gamma(2) - \alpha(2)\gamma(1)]\|\beta(3)\delta(4)\ldots\| - \ldots + \ldots \\
&\ldots = -\sum_{\mu<\nu}\sum_{i<j} g_{ij}[\mu(i)\nu(j) - \mu(j)\nu(i)]\|\mu, \nu, i, j\|.
\end{aligned}$$

Путем разложения неоднородного члена правой части уравнения в ряд мы разбили эту правую часть на несколько членов, каждый из которых удовлетворяет правильным граничным условиям. Решая ряд соответствующих неоднородных уравнений, содержащих в своей правой части отдельные члены, на которые была разбита правая часть исходного уравнения, и складывая решения, мы получим решение исходного уравнения. Решение однородного уравнения должно быть отброшено. Получим

$$\psi_1 \equiv \sum F_{ij}^{\mu\nu},$$

где

$$(\mathscr{H}_0 - E_0) F_{ij}^{\mu\nu} = -g_{ij} [\mu(i)\nu(j) - \mu(j)\nu(i)] \| \mu,\ \nu,\ i,\ j \|.$$

Последнее уравнение является основным уравнением для парной корреляции. Запишем $F_{ij}^{\mu\nu}$ в виде

$$F_{ij}^{\mu\nu} \equiv f_{ij}^{\mu\nu} [\mu(i)\nu(j) - \mu(j)\nu(i)] \| \mu,\ \nu,\ i,\ j \|$$

и проверим, можно ли найти такое решение, для которого $f_{ij}^{\mu\nu}$ зависит только от i, j. Тогда мы придем к уравнению с разделенными коррелирующими парами. Возьмем, как обычно,

$$\mathscr{H}_0 - E_0 = \sum h(k) - \sum \varepsilon_\mu,$$

где $h(k)$ — оператор для k-го электрона, ε_μ — энергия i-й орбитали. Уравнение для парной корреляции сводится к следующему:

$$[h(i) + h(j) - \varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu] f_{ij}^{\mu\nu} [\mu(i)\nu(j) - \mu(j)\nu(i)] = \\ = -g_{ij} [\mu(i)\nu(j) - \mu(j)\nu(i)],$$

где детерминанты сократились в правой и левой частях уравнения; полученное уравнение хорошо известно. Если воспользоваться допущением о g_{ij}, о котором говорилось выше, полученное уравнение можно записать в более простом виде [1]:

$$[h(i) + h(j) - \varepsilon_\mu - \varepsilon_\nu] f_{ij}^{\mu\nu} \mu(i)\nu(j) = -g_{ij}\mu(i)\nu(j).$$

Это последнее уравнение в точности совпадает по виду с лондоновским уравнением для энергии взаимодействия атомов.

Попытки отыскать решение уравнения в аналитическом виде в настоящее время терпят неудачу даже в случае таких простых орбиталей, как в атоме He; остается решать указанное уравнение с помощью вариационных методов, хотя, возможно, стоило бы попытаться найти его приближенное решение способом, описанным выше в связи с расчетом лондоновской энергии. Если g_{12} удается разложить в достаточно быстро сходящийся ряд Неймана или Лежандра, то осуществить такую программу просто. Мы всегда можем, конечно, кроме всего прочего, воспользоваться электронной вычислительной машиной для решения этого уравнения.

Просуммируем теперь $F_{ij}^{\mu\nu}$ по электронам и получим

$$Q^{\mu\nu} \equiv \sum_{i<j} F_{ij}^{\mu\nu} = \| \alpha(1)\beta(2) \ldots f_{mn}^{\mu\nu}\mu(m) \ldots \nu(n) \ldots \|,$$

где $Q^{\mu\nu}$ — антисимметричная функция, описывающая корреляцию между μ-й и ν-й орбиталями. Функция ψ_1 представляется в виде суммы

$$\psi_1 \equiv \sum_{\mu<\nu} Q^{\mu\nu};$$

поправочная волновая функция является суммой орбитальных корреляций.

Энергия в точности равняется сумме орбитальных парных корреляционных энергий, электроны размещаются по соответствующим орбиталям

$$E_2 = \sum_{\mu<\nu} \langle O | \mathscr{H}_1 | Q^{\mu\nu} \rangle.$$

Рассмотрим теперь вкратце, как в рамках теории возмущений описываются тройные корреляционные функции.

Уравнение в частных производных, описывающее корреляцию между орбиталями α, β и γ (для электронов 1, 2, 3, а также для любых других трех электронов), получается из уравнения второго порядка теории возмущений

$$(\mathscr{H}_0 - E_0)\psi_2 = -\mathscr{H}_1\psi_1,$$

которое ведет к следующей системе уравнений

$$(h_0 - \varepsilon_0) f_{123}^{\alpha\beta\gamma}\alpha(1)\beta(2)\gamma(3) = -[(g_{12}f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23}f_{12}^{\alpha\beta}) +$$
$$+ (g_{12}f_{13}^{\alpha\gamma} + g_{13}f_{12}^{\alpha\beta}) + (g_{13}f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23}f_{13}^{\alpha\gamma})]\alpha(1)\beta(2)\gamma(3),$$

где

$$\sum h(k) - \sum \varepsilon_\mu,$$

где в свою очередь суммирование ведется по всем соответствующим орбиталям и электронам, в данном случае это суммирование по электронам 1, 2, 3 и орбиталям α, β, γ.

Рассмотрим теперь какую-либо пару орбиталей. Опять для простоты примем, что граничные условия уже удовлетворены и что поэтому члены $E_1\psi_1$ и $E_2\psi_0$ отсутствуют в правой части исходного уравнения. Как было показано выше, f удовлетворяет уравнениям

$$(h_0 - \varepsilon_0) f_{12}^{\alpha\beta}\alpha(1)\beta(2) = -g_{12}\alpha(1)\beta(2),$$

$$(h_0 - \varepsilon_0) f_{23}^{\beta\gamma}\beta(2)\gamma(3) = -g_{23}\beta(2)\gamma(3)$$

и т. д. Покажем теперь, что $f_{123}^{\alpha\beta\gamma}$ можно выразить в виде суммы произведений парных корреляционных функций с тремя истинными тройными корреляционными функциями.

Рассмотрим более подробно неоднородные члены

$$(g_{12}f_{23}^{\beta\gamma} + g_{23}f_{12}^{\alpha\beta})\,\varphi,$$

где

$$\varphi \equiv \alpha(1)\,\beta(2)\,\gamma(3),$$

и обозначим f_{1223} ту часть $f_{123}^{\alpha\beta\gamma}$, которая соответствует неоднородным членам (индексы $\alpha\beta\gamma$ опускаем). Тогда

$$f_{123}^{\alpha\beta\gamma} \equiv f_{1223} + f_{1123} + f_{1233}.$$

Так что можно утверждать, что функция f_{1223} представима в виде

$$f_{1223} = f_{12}^{\alpha\beta} f_{23}^{\beta\gamma} + f'_{1223},$$

где f'_{1223} — истинная тройная корреляционная функция, которая является решением уравнения

$$(h_0 - \varepsilon_0)\, f'_{1223}\varphi = (m/\hbar^2)\,\varphi\nabla_2 f_{12}^{\alpha\beta}\cdot\nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma} \qquad (1)$$

(если только $\mathscr{H}_0$ не содержит нелокального потенциала).

Получается настоящая тройная корреляционная функция, ибо неоднородные члены имеют вид трехэлектронного члена, умноженного на φ; поэтому и сама величина f'_{1223} также должна зависеть от трех электронов нетривиальным образом. Последнее можно проиллюстрировать, если оператором $h_0 - \varepsilon_0$ подействовать на $f_{1223}\varphi$. Тогда получим

$$\begin{aligned}
&-(\hbar^2/2m)\,[f_{12}^{\alpha\beta}\,(\varphi\nabla_2^2 + 2\nabla_2\varphi\cdot\nabla_2 + \varphi\nabla_3^2 + 2\nabla_3\varphi\cdot\nabla_3)\,f_{23}^{\beta\gamma} + \\
&+ f_{23}^{\beta\gamma}\,(\varphi\nabla_1^2 + 2\nabla_1\varphi\cdot\nabla_1 + \varphi\nabla_2^2 + 2\nabla_2\varphi\cdot\nabla_2)\,f_{12}^{\alpha\beta} + \\
&+ 2\varphi\nabla_2 f_{21}^{\alpha\beta}\cdot\nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma}] + (h_0 - \varepsilon_0)\,(f'_{1223}\varphi)
\end{aligned}$$

$\left[\text{напомним, что } h(k) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_k^2 + V(x_k)\right]$. Используя уравнения для $f_{ij}^{\mu\nu}$, отсюда будем иметь

$$(f_{12}^{\alpha\beta}g_{23} + f_{23}^{\beta\gamma}g_{12})\,\varphi - (\hbar^2/m)\,\varphi\nabla_2 f_{12}^{\alpha\beta}\cdot\nabla_2 f_{23}^{\beta\gamma} + (h_0 - \varepsilon_0)\,(f'_{1223}\varphi),$$

откуда сразу следует выше приведенное уравнение для f'_{1223}. В случае, когда $\mathscr{H}_0$ является хартри-фоковским оператором, включающим в себя нелокальный обменный потенциал $A(i)$, легко установить, что уравнение для f'_{1223} следует исправить, добавляя в правой части члены

$$-A(2)\,(f_{12}^{\alpha\beta}f_{23}^{\beta\gamma}\varphi) + f_{12}^{\alpha\beta}A(2)\,(f_{23}^{\beta\gamma}\varphi) + f_{23}^{\beta\gamma}A(2)\,(f_{12}^{\alpha\beta}\varphi) - f_{12}^{\alpha\beta}f_{23}^{\beta\gamma}A(2)\,\varphi.$$

Эффект нелокального потенциала в уравнениях теории возмущений рассмотрен в неопубликованной работе Эпштейна и автора этого раздела.

Итак, приходим к следующему выводу. Как парные корреляционные функции, так и тройные корреляционные функции естественным образом возникают при изучении уравнений теории возмущений. Так что по данным, полученным Синаноглу и сотр. о парных корреляционных функциях, можно сразу определить часть тройных корреляционных энергий (задача сводится только к оценке соответствующих интегралов). Такого нельзя сделать для тройных корреляций в обычно встречающемся случае, когда f определяют по методу ограниченного учета взаимодействия конфигураций. Аналогично обстоит дело и в том случае, когда используются групповые разложения.

2. Молекулярные взаимодействия

Молекулы (или их части) могут взаимодействовать с другими молекулами (или их частями), а также с внешними полями. Многие взаимодействия такого рода можно изучать с помощью обычной простой теории возмущений для одного взаимодействия (например, взаимодействия с внешним электрическим полем) или же с помощью комбинированной теории возмущений для нескольких взаимодействий, например, когда есть влияние лондоновского взаимодействия на взаимодействие с внешним электрическим полем; из-за этого в поляризуемости появляются члены, пропорциональные $1/R^6$ (см. разд. II-5, в этом томе и разд. III-3 и III-5 в первом томе).

Все взаимодействия между молекулами (или их частями) можно разделить на два класса [1]. К первому классу (о нем только и пойдет здесь речь) относятся взаимодействия между удаленными молекулами, когда можно пренебречь обменной энергией при взаимодействии возмущающих друг друга систем. Следовательно, для взаимодействий первого класса можно брать нулевую функцию ψ_0, а также поправки не в антисимметризованном виде; часть электронов можно поместить на молекулу 1, а оставшуюся часть — на молекулу 2. Два следующих приближения оказываются особенно полезными при изучении взаимодействий рассматриваемого класса:

1. Меж(или внутри-)молекулярные взаимодействия оказывается возможным разложить по обратным степеням меж(или внутри-)молекулярного расстояния R, в точности как для лондоновского взаимодействия. Сходимость такого рода разложений никогда не доказывалась; вероятно, они и вовсе не сходятся. Вместе с тем полученные разложения для энергии, по-видимому, сходятся асимптотически по крайней мере в области тех значений

[1] Об этой классификации, а также обменной энергии см. в работе [11].

параметров, где эти взаимодействия рассматриваются, т. е. где можно пренебречь обменной энергией.

2. Когда по крайней мере одна из реагирующих молекул (или ее часть) имеет электрический момент, то взаимодействие этой молекулы с другой можно рассматривать как взаимодействие через электрическое поле, связанное с этими молекулами. Это электрическое поле, вызываемое электрическим моментом одной молекулы, однородно по объему второй молекулы (или части ее). Взаимодействие с этим однородным полем следует рассматривать квантовомеханически (или классически, если это возможно). Влияние указанных взаимодействий на такие наблюдаемые величины, как, например, дипольный момент молекулы, нужно рассчитывать методами комбинированной теории возмущений.

Взаимодействия второго класса имеют внутримолекулярную природу; при этом необходимо учитывать полную антисимметризацию. В этом случае нужно пользоваться методами теории возмущений, описанными в разд. 1 (стр. 37).

Читатель знаком, конечно, с лондоновской теорией взаимодействия двух (или трех) атомов. Менее известным, по-видимому, является вопрос об учете лондоновского взаимодействия при рассмотрении экспериментальных значений параметров, характеризующих взаимодействия молекулы с внешними полями [4, 5]. Так, например, в разреженном газе можно измерить для отдельной молекулы магнитную восприимчивость, электрическую поляризуемость, магнитное экранирование ядер и т. д., но экспериментальные данные не дают непосредственно атомных характеристик, хотя и рассматривается разреженный газ. Напротив, приходится иметь дело с некоторыми усредненными характеристиками, включающими учет влияния соседней молекулы и ее столкновений с другими молекулами. В идеальном случае сильно разреженного инертного газа, находящегося в магнитном поле H, полная энергия системы может быть представлена в виде

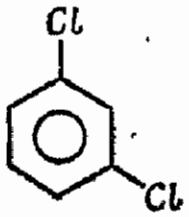
$$E = -\frac{1}{2}(1+c)\,\chi H^2 + \text{члены более высокого порядка},$$

где c — некоторое усредненное значение $1/R^6$; оно описывает влияние лондоновских взаимодействий. Величина χ — истинная атомная магнитная восприимчивость; $(1+c)\,\chi$ —«кажущаяся» восприимчивость.

Влияние электрического поля на экспериментально наблюдаемые величины можно продемонстрировать, рассматривая эффекты внутримолекулярного электрического поля, которым одна связь C — Cl действует на другую связь C — Cl в молекуле дихлорбензола.

В 20-е годы было предложено следующее объяснение наблюдаемым экспериментальным данным; это объяснение появилось одно-

временно с появлением квантовой механики (правда, независимо от нее). Экспериментально было обнаружено, что, например, в *м*-дихлорбензоле



в предположении идеальной геометрии этой молекулы дипольный момент связи C — Cl (лучше взять величину $\mu = \mu_{C-Cl} - \mu_{C-H}$) оказывается меньшим, чем в хлорбензоле. Обозначим $\Delta\varepsilon_\mu$ электрическое поле, которое возникает вследствие различия дипольных моментов при замене атома H атомом Cl в *мета*-положении. Энергия взаимодействия связи C — Cl с внешним полем $\boldsymbol{\varepsilon}$ равна

$$E = -\boldsymbol{\mu}\cdot[1 + (\partial\mu/\partial\varepsilon)\,\Delta\varepsilon_\mu]\,\boldsymbol{\varepsilon} + \text{члены более высокого порядка.}$$

Напряженность внутримолекулярного электрического поля $\Delta\varepsilon_\mu$ имеет порядок 10^8 *в/см*; она намного выше, чем у лабораторных электрических полей ε, которые имеют порядок 10^5 *в/см*. Следовательно, можно допустить, что μ не изменяется при изменении ε.

Согласно классическим представлениям,

$$\frac{\partial\mu}{\partial\varepsilon} \equiv \alpha,$$

где α называется поляризуемостью связи. Для наблюдаемого дипольного момента *м*-дихлорбензола получаем

$$\mu_{\text{набл}} = \mu\,(1 + \alpha\Delta\varepsilon_\mu).$$

С учетом сделанных допущений соответствие изложенной теории с экспериментом нужно считать хорошим [6]. Дипольный момент не является единственной характеристикой, которую можно рассматривать описанным способом, обращаясь к рассмотрению производных по внешнему полю от наблюдаемых величин. В частности, так оказывается возможным определить производные по электрическому полю от квадрупольных констант [7, 8]. Найденная таким образом производная $\frac{\partial(e^2qQ)}{\partial\varepsilon}$ хорошо согласуется в случае дихлорбензола с данными, полученными для дихлорбензола во внешнем электрическом поле [9].

Такого рода производные по электрическому полю можно определить для всех экспериментально наблюдаемых величин. К сожалению, однако, за исключением случая атома H, не существует никаких теоретических расчетов этих величин. Правда, очень грубые расчеты были проведены Бломбергеном и др. [9]

для констант ЭКР и автором этого раздела [10] для протонных химических сдвигов. Однако вряд ли эти вычисления могут дать больше, чем простая физическая интуиция. Поэтому нужно быть очень осторожным, если делать на основе указанных вычислений заключения о *s*- или *p*-характере поляризации связей и пр. Подобные заключения были сделаны в рамках теории Таунса — Дэйли для самих констант ЭКР, но оказалось, что теория количественно не согласуется с экспериментом. Видимо, единственно, что возможно таким путем изучить, это модельный случай атома дейтерия D ($e^2qQ = 0$) в присутствии второго атома дейтерия D; между двумя атомами имеется лондоновское взаимодействие. Возможно, от этого случая удастся перейти к более сложному случаю двух взаимодействующих молекул дейтерия D_2 и D_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musher J. I., J. Chem. Phys., **41**, 2674 (1964).
2. Slater J. C., Kirkwood J. G., Phys. Rev., **37**, 682 (1931).
3. Sinanoğlu O., Proc. Roy. Soc. (London), **A260**, 379 (1961).
4. Jansen L., Mazur P., Physica, **21**, 193 (1955).
5. Mazur P., Jansen L., Physica, **21**, 208 (1955).
6. Van Vleck J. H., The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford Univ. Press, London, 1932.
7. Musher J. I., J. Chem. Phys., **37**, 2372 (1962).
8. Shimizu H., Shimizu M., J. Chem. Phys., **40**, 2068 (1964).
9. Bloembergen N., et al., J. Chem. Phys., **35**, 1131 (1961).
10. Musher J. I., J. Chem. Phys., **37**, 34 (1962).
11. Musher J. I., J. Chem. Phys., **42**, 2633 (1965).

I-4. Сепарабельность в многоэлектронных системах

Г. Примас

1. Введение

Настоящий раздел посвящен проблемам пространственной локализации в точной квантовомеханической многоэлектронной теории; мы рассмотрим здесь групповые разложения (cluster expansions) волновой функции и матрицы плотности и различные модели независимых частиц, а также отношение этих моделей к групповым разложениям. Мы не будем останавливаться на приложениях излагаемой теории к конкретным проблемам и уделим основное внимание общим вопросам.

Весь материал в этом разделе излагается с единой точки зрения вопроса о сепарабельности. Можно попытаться сформулировать общие критерии сепарабельности для любой теории независимо от каких бы то ни было приближений. Этот критерий заключается в следующем. *Если система состоит из двух невзаимодействующих подсистем, то это должно явно проявляться на каждом этапе любой теории для такой системы.* В рамках квантовой механики, хотя и не тривиально, но все же возможно удовлетворить сформулированному критерию сепарабельности. Оказывается, имеется тесная связь между критерием сепарабельности и связными групповыми (linked cluster) [1а-г, 2а, б] и кумулятивными разложениями [3а-д], а также формулировкой квантовой механики в рамках представлений алгебры Ли [4а-и].

2. Критерий сепарабельности, сепарабельные величины и групповые функции

Любую квантовомеханическую проблему можно переформулировать таким образом, что если полная система распадается на невзаимодействующие подсистемы, то все величины, появляющиеся в этой новой формулировке, являются аддитивными величинами.

Приведенное утверждение легко доказать в формулировке квантовой механики, основанной на алгебре Ли. Любую квантовомеханическую задачу всегда можно сформулировать в рамках алгебры Ли, использующей понятия гамильтониана и других операторов, и, применив экспоненциальную формулу Хаусдорфа.

можно построить систему, которая точно удовлетворяет сформулированному условию.

В качестве примера рассмотрим систему, составленную из N электронов и описываемую гамильтонианом $\mathbf{H}$

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{K}(i) + \sum_{i<j}^{N} \sum_{1} \mathbf{V}(ij). \tag{1}$$

Разобьем теперь произвольным образом полную систему на две подсистемы с числами электронов A и B $(A+B=N)$; эти подсистемы описываютс следующими гамильтонианами

$$\mathbf{H}_A = \sum_{i=1}^{A} \mathbf{K}(i) + \sum_{i<j}^{A} \sum_{1} \mathbf{V}(ij), \tag{2}$$

$$\mathbf{H}_B = \sum_{i=A+1}^{N} \mathbf{K}(i) + \sum_{i<j}^{N} \sum_{A+1} \mathbf{V}(ij). \tag{3}$$

Полный гамильтониан, таким образом, представляется в виде

$$\mathbf{H}'(\varepsilon) = \mathbf{H}_A + \mathbf{H}_B + \varepsilon \mathbf{V}_{AB} \qquad (\varepsilon = 1), \tag{4}$$

где

$$\mathbf{V}_{AB} = \sum_{i=1}^{A} \sum_{j=A+1}^{N} \mathbf{V}(ij). \tag{5}$$

Пусть теперь $X(\varepsilon)$ — любая величина (функция или оператор), которая появляется в формулировке квантовомеханической задачи, использующей гамильтониан $\mathbf{H}(\varepsilon)$; пусть X_A и X_B — соответствующие величины для подсистем A и B при описании их гамильтонианами $\mathbf{H}_A$ и $\mathbf{H}_B$. Если для любого разбиения полной системы на подсистемы A и B выполняется условие

$$\lim_{\varepsilon \to 0} X(\varepsilon) = X_A + X_B, \tag{6}$$

то величину X будем называть *аддитивной сепарабельной величиной*. Примерами аддитивных сепарабельных величин являются гамильтониан и полная энергия. Между сепарабельными величинами и элементами алгебры Ли существует соответствие; имеется также соответствие между сепарабельными величинами и связными групповыми разложениями. Если расширить алгебру Ли (содержащую только элементы, представимые коммутаторами) до операторной алгебры (содержащей все произведения своих элементов), то мы получим возможность включить в рассмотрение также и несепарабельные величины и несвязные групповые величины [1а-г; 2а; б; 3а-д; 4а-и].

В особом случае коммутирующих друг с другом величин удобно ввести мультипликативные сепарабельные функции, или факторизуемые функции. Пусть X — аддитивная сепарабельная функция; тогда $\exp X$ — мультипликативная сепарабельная функция

$$Y = \exp(X), \qquad \lim_{\varepsilon \to 0} Y(\varepsilon) = Y_A Y_B. \tag{7}$$

С факторизуемыми функциями тесно связаны групповые функции. *Функция* $u(1, 2, \ldots, i, \ldots, M)$, *которая обращается в нуль, если любая из частиц* i *перестает взаимодействовать с остальными частицами, называется групповой функцией:*

$$u(1, 2, \ldots, i, \ldots, M) \to 0, \text{ если любая частица } i \text{ не связана ни с какой другой частицей } j = 1, 2, \ldots, M \neq i. \tag{8}$$

Соотношения, существующие между факторизуемыми функциями f и групповыми функциями u, аналогичны соотношениям между моментами и кумулянтами (полуинвариантами) [3а-д]; они являются обобщениями групповых разложений Урселла (см., например, [5а, б]), хорошо известных в статистической механике:

$$\begin{aligned}
f_i(1) &= u_i(1), \\
f_{ik}(12) &= u_i(1)\,u_k(2) + u_{ik}(12), \\
f_{ikl}(123) &= u_i(1)\,u_k(2)\,u_l(3) + u_i(1)\,u_{kl}(23) + \\
&\quad + u_k(2)\,u_{li}(31) + u_l(3)\,u_{ik}(12) + u_{ikl}(123), \\
f_{iklm}(1234) &= u_i(1)\,u_k(2)\,u_l(3)\,u_m(4) + u_i(1)\,u_k(2)\,u_{lm}(34) + \\
&\quad + u_i(1)\,u_l(3)\,u_{km}(24) + u_i(1)\,u_m(4)\,u_{kl}(23) + \\
&\quad + u_k(2)\,u_l(3)\,u_{im}(14) + u_k(2)\,u_m(4)\,u_{il}(13) + \\
&\quad + u_l(3)\,u_m(4)\,u_{ik}(12) + u_i(1)\,u_{klm}(234) + \\
&\quad + u_k(2)\,u_{ilm}(134) + u_l(3)\,u_{ikm}(124) + \\
&\quad + u_m(4)\,u_{ikl}(123) + u_{iklm}(1234) \\
&\quad \ldots
\end{aligned} \tag{9}$$

3. Многоэлектронная волновая функция (не сепарабельная величина)

Многоэлектронная волновая функция не является сепарабельной величиной. Это достаточно продемонстрировать на примере задачи двух взаимодействующих электронов. Указанную функцию всегда можно представить в виде

$$\Psi(12) = \text{const}\, \mathrm{A}_2 \{\varphi_1(1)\,\varphi_2(2) + u(12)\}, \tag{10}$$

где A_2 — оператор антисимметризации по координатам обоих электронов; u — некоторая групповая функция, определение которой было дано выше. Если исключить взаимодействие между электронами, то функция u обращается в нуль, и мы имеем

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \Psi(12) = 2^{-1/2} \{\Psi_A(1)\,\Psi_B(2) - \Psi_B(1)\,\Psi_A(2)\}; \qquad (11)$$

получается слэтеровский детерминант, а не отдельное произведение. Следовательно, ни сама волновая функция, ни ее логарифм не будут сепарабельными величинами в том смысле, как было определено выше. Конечно, это обусловлено требованиями антисимметрии, которые приводят к сильному смешиванию многоэлектронных волновых функций. Несмотря на то, что сама волновая функция несепарабельна, все наблюдаемые величины остаются сепарабельными аддитивными величинами. Конечно, мы достигли бы большей ясности, если бы смогли полностью избежать появления несепарабельных величин. Так, химик в основном имеет дело с системами из слабо взаимодействующих групп частиц, и, конечно, для него было бы желательным учитывать этот факт явным образом на всех стадиях рассмотрения, а не получать его только на окончательной стадии при численных расчетах. Существует несколько возможностей избежать появления несепарабельных величин. Прежде всего мы можем обратиться к групповым разложениям волновых функций по орбиталям, к парным функциям и т. д., в которых сепарабельность очевидна. Более радикальный подход, однако, заключается в построении теории с использованием одночастичных, двухчастичных и т. д. функций Грина и соответствующих проинтегрированных матриц плотности, когда вообще волновая функция полностью исключается из рассмотрения. Между указанными, внешне различными методами существует, однако, тесная связь.

4. Примитивные величины для волновой функции и матрицы плотности

Ввиду того что принцип Паули вообще препятствует пространственной локализации многоэлектронной волновой функции, следует попытаться развить строгую теорию, основывающуюся на введении примитивной функции для волновой функции, на которую принцип Паули уже не действует. Примитивной функцией $\Phi(1, 2, \ldots, N)$ для данной волновой функции $\Psi(1, \ldots, N)$ назовем любую функцию, которая после антисимметризации оказывается равной данной волновой функции, т. е.

$$\Psi(1, \ldots, N) = A_N \{\Phi(1, \ldots, N)\}, \qquad (12)$$

где $\mathbf{A}_N$ — оператор антисимметризации по координатам N электронов; для этого оператора

$$\mathbf{A}_N^2 = \mathbf{A}_N = (1/N!) \sum_{\substack{\text{все} \\ \text{перестановки } \mathbf{P}}} (-1)^p \mathbf{P}. \tag{13}$$

Разумеется, функция Φ определена неоднозначно; с точки зрения окончательных результатов имеющаяся неоднозначность, однако, не играет роли. Тем не менее возникает вопрос: можно ли выбрать функции Φ в «наиболее сепарабельном», или «наиболее классическом», виде. Конечно, количественный критерий для такого выбора нельзя связать ни с одной из наблюдаемых величин, ибо последние инвариантны при замене одной функции Φ на другую. Однако все же существует несколько возможностей математической формулировки указанного критерия выбора, и такой критерий, как энтропия, возможно, обеспечивает максимальную сепарабельность. Критерий энтропии заключается в следующем. Среди всех примитивных функций Φ, соответствующих данной волновой функции Ψ, возьмем ту, которая минимизирует энтропийный функционал:

$$H[\Phi] = -\int \Phi\Phi^* \ln(\Phi\Phi^*)\, d\tau; \tag{14}$$

величина $H[\Phi]$ характеризует «пространственную протяженность», или «объем», квантовомеханической системы [6а, б]. Отметим, однако, серьезные математические трудности при расчете, возникающие при использовании формулы (14).

Пример 1. Рассмотрим две невзаимодействующие одноэлектронные системы с волновыми функциями φ_1, φ_2 и предположим, что указанная система пространственно настолько разделена, что $\varphi_1(x) \cdot \varphi_2(x) = 0$ для всех точек x.

Волновая функция полной системы имеет вид

$$\Psi(12) = \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 \{\varphi_1(1)\, \varphi_2(2)\}; \tag{15}$$

примитивную функцию для данной функции $\Psi(12)$ возьмем в общем виде

$$\Phi(\theta) = \sqrt{2}\, \bar{\varphi}_1(1) \cdot \bar{\varphi}_2(2), \tag{16}$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_1 &= \varphi_1 \cos\theta - \varphi_2 \sin\theta, \\ \bar{\varphi}_2 &= \varphi_1 \sin\theta + \varphi_2 \cos\theta. \end{aligned} \tag{17}$$

Соответственно «энтропия» определяется соотношением $H[\Phi(\theta)] = H(\theta)$, т. е.

$$H(\theta) = H(0) - \cos^2\theta \ln\{\cos^2\theta\} - \sin^2\theta \ln\{\sin^2\theta\}; \tag{18}$$

причем минимум достигается для максимально сепарабельной примитивной функции $\sqrt{2}\,\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)$, а максимум — для самой делокализованной примитивной функции

$$\{\varphi_1(1)+\varphi_2(1)\}\{\varphi_1(2)-\varphi_2(2)\}/\sqrt{2}. \tag{19}$$

Минимальное значение $H(0)$ равно $H(0)$; максимальное равно $H(0)+\ln 2$.

Самый основной вопрос — можно ли примитивную функцию представить в виде произведения, т. е. сделать ее мультипликативной сепарабельной величиной? Очевидно, это возможно сделать тогда и только тогда, когда волновая функция системы N невзаимодействующих электронов представляется отдельным слэтеровским детерминантом; в этом случае примитивная функция является произведением N орбиталей, которые можно к тому же с помощью соответствующего унитарного преобразования взять в максимально разделенном виде. Часто, однако, нельзя или неразумно представлять невзаимодействующую систему одним слэтеровским детерминантом; в общем случае надо брать линейную комбинацию слэтеровских детерминантов (например, в случае конфигураций $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_u^2$, см. [7а, б]). В этих случаях подход, использующий частичные матрицы плотности, оказывается особенно полезным.

Пример 2. Рассмотрим молекулу водорода H_2 при разных межъядерных расстояниях R. При $R\longrightarrow\infty$ мы получаем два невзаимодействующих атома водорода H. Однако в отсутствие магнитного поля разделенные атомы водорода не будут находиться в чистых состояниях. Более реалистично поэтому вводить в рассмотрение магнитное поле и спиновые силы; при пренебрежении последними, однако, истинные состояния описываются как смеси двух состояний $\varphi(r)\alpha$ и $\varphi(r)\beta$, где α, β — спиновые функции. Таким образом, атом водорода в молекуле H_2 при $R\longrightarrow\infty$ мы должны описывать не волновой функцией, а матрицей плотности $\mathbf{D}$ с матричным элементом

$$D(xx')=\frac{1}{2}\varphi(r)\,\varphi^*(r')\{\alpha\alpha'+\beta\beta'\}. \tag{20}$$

Вопрос о сепарабельности нужно ставить и при изучении системы с более общей точки зрения матрицы плотности. Уравнение Шрёдингера для матрицы плотности $\mathbf{D}$ для системы N электронов имеет вид

$$[\mathbf{HD}]=0, \tag{21}$$

где $\mathbf{H}$ — гамильтониан, $\mathbf{D}$ — положительно определенный эрмитов оператор. Мы нормируем матрицу плотности условием

$$\mathrm{Sp}\,\mathbf{D}=1. \tag{22}$$

В случае, когда квантовая система находится в чистом состоянии, **D** является идемпотентом, т. е.

$$\mathbf{D}^2 = \mathbf{D}, \tag{23}$$

причем

$$D(12 \ldots N \mid 1'2' \ldots N') = \Psi(12 \ldots N)\,\Psi^*(1'2' \ldots N'), \tag{24}$$

где Ψ — волновая функция рассматриваемого чистого состояния. Согласно принципу Паули, эта волновая функция антисимметрична.

$$\mathbf{A}_N\{\Psi\} = \Psi. \tag{25}$$

Аналогично мы потребуем, чтобы матрица плотности была антисимметричной в том смысле, что

$$\mathbf{a}_N\{\mathbf{D}\} = \mathbf{D}, \tag{26}$$

где $\mathbf{a}_N$ — супероператор [8], определяемый согласно

$$\mathbf{a}_N\{\mathbf{X}\} = \mathbf{A}_N\mathbf{X}\mathbf{A}_N \text{ для всех операторов } \mathbf{X}. \tag{27}$$

Снова можно ввести в рассмотрение теперь уже примитивный оператор **F** для матрицы плотности **D**, который связан с **D** соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{a}_N\{\mathbf{F}\}; \tag{28}$$

причем опять примитивный оператор **F** определяется неоднозначно, так же как примитивная функция Φ, и мы можем попытаться подобрать его в максимально сепарабельном виде. В противоположность примитивной функции для волновой функции Ψ примитивный оператор **F** для матрицы плотности всегда можно сделать мультипликативной величиной, т. е. всегда можно найти такой оператор **F**, для которого

$$\lim \mathbf{F}(12 \ldots N) = \mathbf{F}_1(1)\,\mathbf{F}_2(2) \ldots \mathbf{F}_N(N), \tag{28a}$$

где предельный случай отвечает полному пренебрежению вкладами. В этом состоит важное преимущество рассмотрения примитивного оператора **F** перед рассмотрением примитивной функции Φ.

5. Групповые разложения для волновой функции и матрицы плотности

Прежде чем приступить к выводу групповых разложений для волновой функции и для матрицы плотности в N-электронной задаче, выведем сначала полезное операторное тождество.

Обозначим N произвольных одноэлектронных операторов (или одноэлектронных супероператоров [1]) через $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \ldots, \mathbf{P}_N$ и примем, что $\mathbf{1}$ — единичный оператор в полном пространстве N-электронной системы, а $\mathbf{1}(i)$ — единичный оператор в пространстве i-го электрона. В результате можно написать, что

$$\begin{aligned}\mathbf{1} &= \prod_{i=1}^{N} \mathbf{1}(i) = \prod_{i=1}^{N} \{\mathbf{P}_i(i) + [\mathbf{1}(i) - \mathbf{P}_i(i)]\} - \\ &= \prod_{i=1}^{N} \mathbf{P}_i(i) + \sum_{n=1}^{N} [\mathbf{1}(n) - \mathbf{P}_n(n)] \prod_{i \neq n} \mathbf{P}(i) + \\ &+ \sum_{n<m} \sum [\mathbf{1}(n) - \mathbf{P}_n(n)][\mathbf{1}(m) - \mathbf{P}_m(m)] \prod_{i \neq n,\, m} \mathbf{P}_i(i) + \\ &+ \ldots + \prod_{n=1}^{N} [\mathbf{1}(n) - \mathbf{P}_n(n)]. \end{aligned} \tag{29}$$

Введем специальные обозначения для N-электронных операторов

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(12 \ldots N) &= \prod_{i=1}^{N} \mathbf{P}_i(i), \\ \mathbf{P}^{(n)}(12 \ldots N) &= \mathbf{1}(n) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{N} \mathbf{P}_i(i), \\ \mathbf{P}^{(nm)}(12 \ldots N) &= \mathbf{1}(n)\,\mathbf{1}(m) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n,\, m}}^{N} \mathbf{P}_i(i). \end{aligned} \tag{30}$$

Тогда из приведенного соотношения (29) получаем операторное тождество

$$\begin{aligned}\mathbf{1} = \mathbf{P} &+ \sum_{n=1}^{N} \{\mathbf{P}^{(n)} - \mathbf{P}\} + \sum_{\substack{n<m \\ 1}}^{N} \{\mathbf{P}^{(nm)} - \mathbf{P}^{(n)} - \mathbf{P}^{(m)} + \mathbf{P}\} + \\ &+ \sum_{\substack{n<m<k \\ 1}}^{N} \{\mathbf{P}^{(nmk)} - \mathbf{P}^{(nm)} - \mathbf{P}^{(mk)} - \mathbf{P}^{(kn)} + \mathbf{P}^{(n)} + \mathbf{P}^{(m)} + \mathbf{P}^{(k)} - \mathbf{P}\}. \end{aligned} \tag{31}$$

Используя выведенное разложение единичного оператора $\mathbf{1}$, можно просто получить известные групповые разложения для волновой

[1] Одноэлектронный супероператор — это функция, имеющая в качестве области определения и области значений операторную алгебру всех одноэлектронных операторов. Любой одноэлектронный супероператор $\mathbf{p}$ можно представить в виде $\mathbf{p}[\mathbf{X}] = \sum_i \mathbf{A}_i \mathbf{X} \mathbf{B}_i$, где $\mathbf{X}$ пробегает все возможные одноэлектронные операторы и где $\mathbf{A}_i$ и $\mathbf{B}_i$ — тоже одноэлектронные операторы.

функции и матрицы плотности. При этом в качестве базисных операторов удобно взять операторы

$$\mathbf{P}_i^2 = \mathbf{P}_i, \tag{32}$$

где $i = 1, 2, \ldots, N$. Для примитивной функции Φ тогда получим групповое разложение

$$\Psi = \mathbf{A}_N \{\Phi\}, \tag{33}$$

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{n=1}^{N} \{\Phi^{(n)} - \Phi_0\} + \sum_{\substack{n<m \\ 1}}^{N} \{\Phi^{(nm)} - \Phi^{(n)} - \Phi^{(m)} + \Phi_0\} + \ldots, \tag{34}$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= N!\, \mathbf{P}\{\Psi\}, \\ \Phi^{(n)} &= N!\, \mathbf{P}^{(n)}\{\Psi\}, \\ \Phi^{(n,m)} &= N!\, \mathbf{P}^{(nm)}\{\Psi\}. \\ &\ldots \end{aligned} \tag{35}$$

Аналогично получим групповое разложение для матрицы плотности $\mathbf{D}$, выбрав в качестве однозначных идемпотентные суперoператоры $\mathbf{p}_i$

$$\mathbf{p}_i^2 = \mathbf{p}_i, \tag{36}$$

а также определяя супероператоры $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}^{(n)}$, $\mathbf{p}^{(nm)}$ и т. д. согласно формулам (30). Примитивный оператор $\mathbf{F}$ для матрицы плотности $\mathbf{D}$ представим в виде

$$\mathbf{D} = \mathbf{a}_N \{\mathbf{F}\}, \tag{37}$$

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_0 + \sum_{n=1}^{N} \{\mathbf{F}^{(n)} - \mathbf{F}_0\} + \sum_{\substack{n<m \\ 1}}^{N} \{\mathbf{F}^{(nm)} - \mathbf{F}^{(n)} - \mathbf{F}^{(m)} + \mathbf{F}_0\} + \ldots, \tag{38}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_0 &= (N!)^2 \mathbf{p}\{\mathbf{D}\}, \\ \mathbf{F}^{(n)} &= (N!)^2 \mathbf{p}^{(n)}\{\mathbf{D}\}, \\ \mathbf{F}^{(nm)} &= (N!)^2 \mathbf{p}^{(nm)}\{\mathbf{D}\}. \\ &\ldots \end{aligned} \tag{39}$$

6. Групповое разложение волновой функции

Наиболее простыми примерами групповых обычных разложений, о которых мы говорили в предыдущем разд. 5, являются разложения Бренига [9] (см. также [10а, б]), Кестера и Куммеля [11а, б], Синаноглу [7а, б, 12] и Провиденциа [13а, б]. Эти разложения мы получим, если в качестве проекционных операторов

(32) возьмем проекционные операторы для одночастичных пространств

$$\mathrm{Sp}\,\mathbf{P}_i = 1, \tag{40}$$

где $i = 1, 2, \ldots, N$. Матрицы этих проекционных операторов имеют вид

$$P_i(x \mid x') = \varphi_i(x)\,\varphi_i^*(x'), \tag{41}$$

где $i = 1, 2, \ldots, N$. Орбитали $\varphi_1, \ldots, \varphi_N$ мы будем называть *базисными орбиталями* групповых разложений. Введем интеграл перекрывания C и функций φ^n, φ^{nm} и т. д. в виде соотношений

$$C = \sqrt{N!}\int \Psi(1'2'\ldots N')\prod_{i=1}^{N}\varphi_i^*(i)\,d\tau, \tag{42}$$

$$C\cdot\varphi^n(n) = \sqrt{N!}\int \Psi(1'2'\ldots N')\,\delta(n-n')\prod_{i=1,\,i\neq n}^{N}\varphi_i^*(i)\,d\tau, \tag{43}$$

$$C\cdot\varphi^{nm}(nm) = \sqrt{N!}\int \Psi(1'2'\ldots N')\,\delta(n-n')\times$$

$$\times\,\delta(m-m')\prod_{i=1,\;i\neq n,\,m}^{N}\varphi_i^*(i)\,d\tau. \tag{44}$$

Тогда функции Φ_0, $\Phi^{(n)}$, $\Phi^{(nm)}$ и т. д. [см. формулы (35)] можно представить в виде

$$\Phi_0 = C\sqrt{N!}\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(i), \tag{45}$$

$$\Phi^{(n)} = C\sqrt{N!}\,\varphi_-^n(n)\prod_{i=1,\,i\neq n}^{N}\varphi_i(i), \tag{46}$$

$$\Phi^{(nm)} = C\sqrt{N!}\;\varphi^{nm}(nm)\prod_{i=1,\,i\neq n,\,m}^{N}\varphi_i(i). \tag{47}$$

Подставляя выражения для этих функций в разложение (34), мы видим, что очень удобным оказывается введение групповых функций

$$u_i(1) = \varphi^i(1) - \varphi_i(1), \tag{48}$$

$$(1/\sqrt{2!})\,u_{ij}(12) = \varphi^{ij}(12) - \varphi^i(1)\,\varphi_j(2) - \varphi_i(1)\,\varphi^j(2) + \varphi_i(1)\,\varphi_j(2) =$$

$$= \varphi^{ij}(12) - u_i(1)\,\varphi_j(2) - \varphi_i(1)\,u_j(2) - \varphi_i(1)\,\varphi_j(2). \tag{49}$$

. . .

Таким образом,[9] мы получаем групповое разложение Синаноглу [7а, б, 12]

$$\Psi = C\sqrt{N!}\ \mathbf{A}_N\Big\{\prod_{i=1}^{N}\varphi_i(i)+\sum_{n=1}^{N}u_n(n)\prod_{i=1,\ i\neq n}^{N}\varphi_i(i)+$$

$$+(1/\sqrt{2!})\sum_{n<m}^{N}\sum_{1}^{N}u_{nm}(nm)\prod_{i=1,\ i\neq n,\ m}^{N}\varphi_i(i)+\ldots+(1/\sqrt{N!})\,u_{12\ldots N}\Big\}. \quad (50)$$

Следует подчеркнуть, что до сих пор нам не пришлось вводить никакие условия ортогональности. Из-за наличия оператора антисимметризации $\mathbf{A}_N$ совсем не обязательно выбирать базисные орбитали ортогональными

$$(\varphi_i \mid \varphi_j) = \delta_{ij}. \quad (51)$$

При таком выборе (51) все групповые функции будут удовлетворять условиям сильной ортогональности с орбиталями базисной системы [7]

$$\int u_i(1)\,\varphi_k^*(1)\,d(1) = 0,$$

$$\int u_{ij}(12)\,\varphi_k^*(1)\,d(1) = 0\ \ldots \quad (52)$$

для всех $i,\ j,\ k = 1,\ 2,\ \ldots,\ N$.

Пользоваться групповым разложением для волновой функции неудобно, когда интеграл перекрывания C оказывается много меньшим единицы, с чем приходится сталкиваться в случае незаполненных оболочек или при наличии «почти вырождения». При этом нужно простые проекционные операторы (41) заменить операторами проектирования на соответствующие многомерные подпространства (см. [7а, б] и другие разделы этого тома по теории незаполненных оболочек).

Пример 3. Простейшим примером состояния с незаполненными оболочками является синглетное основное состояние молекулы H_2 при бесконечном разведении ядер $R = \infty$. Нормированная волновая функция имеет вид

$$\Psi(12) = \frac{1}{2}[a(1)\,b(2)+b(1)\,a(2)]\,[\alpha(1)\,\beta(2)-\beta(1)\,\alpha(2)], \quad (53)$$

где $a,\ b$ — пространственные орбитали, для которых

$$(a \mid a) = (b \mid b) = 1,\ \ (a \mid b) = 0; \quad (54)$$

$\alpha,\ \beta$ — спиновые функции. Интеграл перекрывания Ψ с оптимальным слэтеровским детерминантом равен $C = {}^1/_2$ и является нежелательно малым. То обстоятельство, что одночастичная матрица

плотности γ для волновой функции Ψ имеет вид

$$\gamma(1|1') = \frac{1}{2}[a(1)a(1') + b(1)b(1')][\alpha(1)\alpha(1') + \beta(1)\beta(1')], \quad (55)$$

и поэтому ее собственными значениями являются числа $^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$ и $^1/_2$, убедительно указывает на необходимость использования проекционных операторов на двухмерные подпространства. Так что формулу (41) нужно заменить на формулы

$$P_1(1|1') = a(1)a(1')[\alpha(1)\alpha(1') + \beta(1)\beta(1')],$$
$$P_2(2|2') = b(2)b(2')[\alpha(2)\alpha(2') + \beta(2)\beta(2')]. \quad (56)$$

Отсюда в согласии с выражениями (35) для нулевой функции Φ_0 имеем

$$\Phi_0(12) = 2! \iint P_1(1|1')P_2(2|2')\Psi(1'2')d(1')d(2') =$$
$$= a(1)b(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (57)$$

Так как $\Psi = \mathbf{A}_2\{\Phi_0\}$, то интеграл перекрывания $C = (\Psi | \mathbf{A}_2\Phi_0)$ равен 1 и все групповые функции обращаются в нуль.

7. Групповое разложение для матрицы плотности

Очень многие физические состояния нельзя считать чистыми, и поэтому для их описания требуется вводить матрицу плотности. Групповое разложение матрицы плотности включает в себя как частный случай групповое разложение волновой функции чистого состояния, но является более общим. Для наших целей здесь достаточно рассмотреть только простейшее разложение, подобное разложению, предложенному Синаноглу для волновой функции (50). Это разложение получается с использованием проекционных операторов (41), которые можно также представить в эквивалентной форме

$$\mathbf{P}_i\chi(x) = (\varphi_i|\chi)\varphi_i(x), \quad (58)$$

где $\chi(x)$ — любая одноэлектронная функция. Аналогично для супероператоров имеем

$$\mathbf{p}_i\{\mathbf{X}\} = (\mu_i|\mathbf{X})\cdot\mu_i, \quad (59)$$

где $\mathbf{X}$ — любой одноэлектронный оператор; μ_i — некоторый эрмитов одноэлектронный оператор; скалярное произведение составляется по фробениусовской шпуровой метрике

$$(\mathbf{A}|\mathbf{B}) = \mathrm{Sp}\{\mathbf{A}^+\mathbf{B}\}. \quad (60)$$

Конечно, проекционные операторы (59) имеют очень специальный вид; однако мы ограничиваем себя рассмотрением только таких

операторов, ибо в этом случае все ясно и понятно. Вывод группового разложения полностью аналогичен тому, что описан в предыдущем разд. 6. В качестве базисных мы берем N нормированных одноэлектронных операторов $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_N$

$$\| \mu_i \|^2 = (\mu_i \mid \mu_i) = \mathrm{Sp}\, \mu_i^2 = 1 \qquad (i = 1, \ldots, N), \tag{61}$$

так что

$$\mathbf{p}_i^2 = \mathbf{p}_i \qquad (i = 1, \ldots, N). \tag{62}$$

Аналогично формулам (42) — (44) вводим обозначения

$$C^2 = N!\ \mathrm{Sp}\left\{\mathbf{D}(12\ldots N) \prod_{i=1}^{N} \mu_i(i)\right\}, \tag{63}$$

$$C^2 \cdot \mu^n(n) = N!\, \mathrm{Sp}_{(n)}\left\{\mathbf{D}(12\ldots N) \prod_{i=1,\ i\neq n}^{N} \mu_i(i)\right\}, \tag{64}$$

$$C^2 \cdot \mu^{nm}(nm) = N!\ \mathrm{Sp}_{(nm)}\left\{\mathbf{D}(12\ldots N) \prod_{i=1,\ i\neq n,\ m}^{N} \mu_i(i)\right\}; \tag{65}$$

причем выбираем такое определение для перекрывания C, чтобы в простейшем случае, когда матрица плотности сводится к волновой функции [см. ниже формулу (80)], перекрывание просто определялось интегралом перекрывания (43). С использованием формул (39) мы получаем далее соотношения, эквивалентные (45) — (47):

$$\mathbf{F}_0 = C^2 \cdot N! \prod_{i=1}^{N} \mu_i(i), \tag{66}$$

$$\mathbf{F}^n = C^2 \cdot N! \mu^n(n) \prod_{i=1,\ i\neq n}^{N} \mu_i(i), \tag{67}$$

$$\mathbf{F}^{(nm)} = C^2 \cdot N!\, \mu^{nm}(nm) \prod_{i=1,\ i\neq n,\ m}^{N} \mu_i(i). \tag{68}$$

. . .

Теперь по аналогии с формулами (48), (49) определим групповые операторы

$$\mathbf{M}_i(1) = \mu^i(1) - \mu_i(1), \tag{69}$$

$$\frac{1}{2!}\ \mathbf{M}_{ij}(12) = \mu^{ij}(12) - \mu^i(1)\,\mu_j(2) - \mu_i(1)\,\mu^j(2) + \mu_i(1)\,\mu_j(2) =$$

$$= \mu^{ij}(12) - \mathbf{M}_i(1)\,\mu_j(2) - \mu_i(1)\,\mathbf{M}_j(2) - \mu_i(1)\,\mu_j(2). \tag{70}$$

. . .

Окончательно получаем следующее точное конечное групповое разложение матрицы плотности в базисе $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_N$:

$$\mathbf{D} = C^2 N!\, \mathbf{a}_N \left\{ \prod_{i=1}^{N} \mu_i(i) + \sum_{n=1}^{N} \mathbf{M}_n(n) \prod_{i=1,\, i\neq n}^{N} \mu_i(i) + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{2!} \sum_{\substack{n<m \\ 1}}^{N} \sum \mathbf{M}_{nm}(nm) \prod_{i=1,\, i\neq n,\, m}^{N} \mu_i(i) + \ldots + \frac{1}{N!} \mathbf{M}_{12\ldots N} \right\}. \qquad (71)$$

В случае чистых состояний имеют место соотношения

$$\mathbf{A}_2 \{\varphi(1)\, \varphi(2)\} = 0, \qquad (72)$$

которые несправедливы в случае смешанных состояний

$$\mathbf{a}_2 \{\mu(1)\, \mu(2)\} \neq 0. \qquad (73)$$

По этой причине наложение требования антисимметрии не ведет к выбору ортонормированного базиса. Тем не менее, конечно, можно в разложении (71) взять ортонормированный базис

$$(\mu_i \,|\, \mu_j) = \mathrm{Sp}\, \{\mu_i \mu_j\} = \delta_{ij}, \qquad (74)$$

который означает, что мы рассматриваем неперекрывающиеся проекционные операторы

$$\mathbf{p}_i \mathbf{p}_j = \delta_{ij} \mathbf{p}_i. \qquad (75)$$

Более того, в групповом разложении (71) можно потребовать, чтобы сами операторы μ_i были неперекрывающимися

$$\mu_i \mu_j = 0 \ (\text{для всех } i \neq j); \qquad (76)$$

это означает, что спектральные представления операторов μ_i имеют вид

$$\mu_i(x \,|\, x') = \sum_n \varphi_{in}(x)\, \varphi^*_{in}(x'), \qquad (77)$$

причем все входящие сюда орбитали ортонормированные

$$(\varphi_{in} \,|\, \varphi_{jm}) = \delta_{ij} \delta_{nm}. \qquad (78)$$

Только при этих ограничительных условиях, налагаемых на μ_i, мы получаем возможность вывести условия сильной ортогональности

$$\mathrm{Sp}_1 \{\mathbf{M}_i(1)\, \mu_k(1)\} = 0;$$
$$\mathrm{Sp}_2 \{\mathbf{M}_{ij}(12)\, \mu_k(1)\} = 0. \qquad (79)$$

Чтобы получить групповое разложение волновой функции (50), необходимо ввести еще более серьезные ограничения и потребовать, чтобы проекционные операторы (77) были бы обязательно

одномерными, т. е.

$$\mu_i(x \mid x') = \varphi_i(x)\,\varphi_i^*(x'). \tag{80}$$

Таким образом, групповое разложение (71) очень общее, и даже его ограниченная форма (76) дает полезное обобщение группового разложения волновой функции, которое позволяет рассматривать случаи незаполненных оболочек.

Пример 4. Рассмотрим снова молекулу H_2 при бесконечном разведении ядер $R = \infty$. В противоположность примеру 3, когда молекула находилась в чистом состоянии, теперь рассмотрим ее находящейся в смешанном состоянии, как в примере 2. Матрица $\mathbf{D}$ дается выражением

$$\mathbf{D}(12) = 2!\,\mathbf{a}_2[\boldsymbol{\mu}_1(1)\,\boldsymbol{\mu}_2(2)], \tag{81}$$

или, в более явном виде,

$$D(12 \mid 1'2') = \frac{1}{2}[\mu_1(1 \mid 1')\,\mu_2(2 \mid 2') - \mu_1(2 \mid 1')\,\mu_2(1 \mid 2') - \\ - \mu_1(1 \mid 2')\,\mu_2(2 \mid 1') + \mu_1(2 \mid 2')\,\mu_2(1 \mid 1')], \tag{82}$$

где

$$\mu_1(1 \mid 1') = \frac{1}{2}\,a(1)\,a(1')\,[\alpha(1)\,\alpha(1') + \beta(1)\,\beta(1')],$$

$$\mu_2(2 \mid 2') = \frac{1}{2}\,b(2)\,b(2')\,[\alpha(2)\,\alpha(2') + \beta(2)\,\beta(2')]. \tag{83}$$

Соответствующая одночастичная матрица плотности имеет вид

$$\gamma(1 \mid 1') = 2\int D(12 \mid 1'2)\,d(2) = \\ = \frac{1}{2}[a(1)\,a(1') + b(1)\,b(1')]\,[\alpha(1)\,\alpha(1') + \beta(1)\,\beta(1')]; \tag{84}$$

эта последняя матрица в точности равна получаемой из волновой функции Ψ в примере 3, несмотря на то, что в рассматриваемом случае величина $\Psi(12)\,\Psi(1'2')$ очень сильно отличается от $D(12 \mid 1'2')$.

8. Модели независимых частиц и соответствующие корреляционные теории

Многие представления квантовой химии связаны с моделями независимых частиц. Как это очень легко видеть из спектрального представления одночастичной функции Грина (см., например, [14]), соответствующую модель независимых частиц мы всегда имеем даже в случае системы частиц с очень большим взаимодействием. Голые частицы «одеваются» в эффекты самосогласованного поля, и во многих случаях оказывается, что взаимодействие между «одетыми» частицами (квазичастицами) очень мало; так что модель

невзаимодействующих квазичастиц почти всегда может быть взята в качестве хорошего приближения.

Очень важно уметь связывать любую модель невзаимодействующих частиц с точной теорией; для этого ту или иную модель независимых частиц мы возьмем в качестве обычного нулевого члена точных групповых разложений волновой функции или матрицы плотности, типа описанных в разд. 5—7 (стр. 54—62). Согласно выражению (50), имеем

$$\Psi_0 = \sqrt{N!}\,\mathbf{A}_N\{\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)\ldots\varphi_N(N)\}, \tag{85}$$

или в более общем случае согласно формуле (71) —

$$\mathbf{D}_0 = N!\,\mathbf{a}_N\{\boldsymbol{\mu}_1(1)\,\boldsymbol{\mu}_2(2)\ldots\boldsymbol{\mu}_N(N)\}; \tag{86}$$

последняя формула с матрицей плотности представляет обобщенную модель невзаимодействующих частиц.

Эффекты, не описываемые в модели независимых частиц (характеризуемой волновой функцией Ψ_0 или матрицей плотности $\mathbf{D}_0$), называют *корреляционными эффектами*. При таком определении корреляционных эффектов всегда надо указывать, идет ли речь о волновой функции или о матрице плотности, а также отмечать, какого рода базисные величины выбраны за основу для отсчета корреляционной энергии [1]. Так, нединамическая корреляция [7а, б], возникающая в подходе, использующем волновую функцию (85), может быть включена в основное приближение (86) в более общем подходе, использующем матрицу плотности, и кроме того, даже в подходе, использующем волновую функцию более общего вида (см. [7а, б] и другие разделы этого тома).

Остановимся теперь на формулировке качественного критерия, характеризующего ту или иную модель невзаимодействующих частиц в достаточно разумном приближении. В литературе обсуждается по крайней мере три подобных критерия [15]:

1) критерий лучшего приближения к энергии;

2) критерий лучшего приближения к волновой функции или матрице плотности [9, 10];

3) критерий обращения в нуль одночастичных групповых функций [9, 10а, б].

Энергетический критерий (1) имеет то важное преимущество, что его легко связать с широко проводящимися в настоящее время численными расчетами по определению волновых функций и матриц плотности.

Критерий (3) обращения в нуль одночастичных групповых функций означает, что в групповых разложениях (50) и (71) соот-

[1] Обычную корреляционную энергию мы здесь будем называть «хартри-фоковской корреляционной энергией в подходе, использующем волновую функцию».

ветственно отсутствуют члены

$$u_i = 0 \qquad (i = 1,\ 2,\ \ldots,\ N), \tag{87}$$

$$\mathbf{M}_i = 0 \qquad (i = 1,\ 2,\ \ldots,\ N). \tag{88}$$

По многим чисто теоретическим соображениям критерий (3) очень удобен, так как он имеет непосредственное отношение к теории одночастичной функции Грина и массового оператора.

Условия (87), (88) не определяют базис однозначно, так что нужно к ним добавлять какие-то дополнительные условия.

Соотношения (87), (88) являются необходимыми условиями того, чтобы приближение для волновой функции или для матрицы плотности было бы оптимальным с точки зрения метода наименьших квадратов. Известно, однако, что аппроксимация для волновой функции, хорошая в смысле метода наименьших квадратов, не является обязательно хорошей для средних значений других величин [16].

Мы будем использовать критерий (2) в качестве удобного математического критерия, дополняющего критерий (3).

Итак, работая с волновыми функциями, мы накладываем на выбор модели независимых частиц условие минимума для следующего выражения:

$$\| \Psi - \Psi_0 \|^2 = \int | \Psi - \Psi_0 |^2 \, d\tau; \tag{89}$$

в более общем подходе, с использованием матриц плотности, мы ставим условие минимума для следующего выражения:

$$\| \mathbf{D} - \mathbf{D}_0 \|^2 = \mathrm{Sp}\,[(\mathbf{D} - \mathbf{D}_0)^2], \tag{90}$$

где пробные функции Ψ_0 и операторы $\mathbf{D}_0$ определяются выражениями (85) и (86). При этом мы не накладываем никаких условий ортогональности или нормировки на орбитали φ_i и одноэлектронные операторы $\boldsymbol{\mu}_i$.

Возникающая в соответствии с условиями (89), (90) полилинейная задача хорошо известна [17]: «Минимум ошибки $\| f - v_1 v_2 \ldots \ldots v_N \|$ для данного f обеспечивается равенством $v_i = u_i$, где u_i — шмидтовские функции ядра f, соответствующие наибольшему собственному значению

$$\left(f \,\middle|\, \prod_{k=1,\ k\neq i}^{N} u_k\right)_i = \varkappa u_i\,(i), \tag{91}$$

причем полная нормировка выбирается согласно условию

$$\| u_1 u_2 \ldots u_N \|^2 = \varkappa^{\frac{N}{N-1}}. \tag{92}$$

Минимальная ошибка равна $(\|f\|^2 - \varkappa^{\frac{N}{N-1}})^{\frac{1}{2}} \ldots$». Таким образом, в подходе, использующем волновые функции, нужными орбиталями являются такие, для которых выполняются соотношения

$$C\varphi_i(i) = \sqrt{N!}\,(\Psi \mid \prod_{k=1,\ k\neq i}^{N} \varphi_k)_{(i)} \qquad (93)$$

при максимальном возможном значении C. В силу антисимметрии волновой функции эти орбитали автоматически ортогональны, и, кроме того, их можно нормировать:

$$(\varphi_i \mid \varphi_j) = \delta_{ij}. \qquad (94)$$

Величина C в точности оказывается равной значению интеграла перекрывания волновой функции Ψ со слэтеровским детерминантом, построенным на орбиталях $\varphi_1, \ldots, \varphi_N$:

$$C = (\Psi \mid \sqrt{N!}\,\mathbf{A}_N[\varphi_1\varphi_2 \ldots \varphi_N]). \qquad (95)$$

Построенный описанным образом оптимальный слэтеровский детерминант мы будем называть брукнеровским детерминантом для данной волновой функции. Нормированный брукнеровский детерминант полностью характеризуется своим свойством максимального перекрывания с нормированной волновой функцией. N ортонормированных орбиталей, на которых строится брукнеровский детерминант, называются брукнеровскими орбиталями [1]; конечно, последние определены только с точностью до унитарного преобразования. Из формул (43), (48) и (93) сразу следует, что для любых брукнеровских орбиталей

$$\varphi_i = \varphi^i \quad \text{и} \quad u_i = 0. \qquad (96)$$

Следовательно, групповое разложение для волновой функции, в котором в качестве базисных выбираются брукнеровские орбитали, характеризуется обращающимися в нуль одночастичными групповыми функциями. Как это установили Синаноглу и Туан [22], в случае заполненных оболочек не должно быть сильного различия между хартри-фоковскими и брукнеровскими орбиталями. Теорема Шмидта — Голомба может быть использована также в подходе, оперирующем с матрицами плотности. Наилучшие одноэлектронные операторы $\boldsymbol{\mu}_i$ получаются из соотношений

$$C\boldsymbol{\mu}_i(i) = N!\,\mathrm{Sp}_{(i)}\{\mathbf{D} \cdot \prod_{k=1,\ k\neq i}^{N} \boldsymbol{\mu}_k\} \qquad (97)$$

[1] Связь брукнеровской теории с теорией орбиталей обсуждается в работах [18—21].

при максимальном значении C. Из (64) и (69) получаем далее

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}^i \quad \text{и} \quad \mathbf{M}_i = 0. \tag{98}$$

Опять одночастичные функции обращаются в нуль. В противоположность подходу, использующему волновые функции, в рассматриваемом подходе из условия антисимметрии (26) не следует, что оптимальные одночастичные операторы $\boldsymbol{\mu}_i$ должны быть обязательно ортогональными.

9. Связное групповое разложение для волновой функции

Хотя мы получили совершенно точные групповые разложения, наша основная цель — найти приближенный эффективный метод. При этом критерий сепарабельности можно взять в качестве основного эвристического принципа: конечно, любая физически разумная аппроксимация обязательно должна удовлетворять условию, чтобы в ней на каждом этапе четко прослеживались разделенные невзаимодействующие системы. Поясним это на примере группового разложения (50) урселловского типа. По чисто теоретическим соображениям, а также ввиду достигаемой особой простоты рассмотрений возьмем в качестве нулевого приближения брукнеровский детерминант. Таким образом, ортогональные групповые функции равны нулю [см. формулы (96)]. Если взять парную аппроксимацию

$$\Psi \approx C \sqrt{N!}\, \mathbf{A}_N \left\{ \prod_{i=1}^{N} \varphi_i(i) + \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\substack{n<m \\ 1}}^{N} \sum u_{nm}(nm) \prod_{i=1,\, i\neq n,\, m}^{N} \varphi_i(i) \right\}, \tag{99}$$

то нетрудно видеть, что она не удовлетворяет критерию сепарабельности. Действительно, рассмотрим следующий пример.

Пример 5. Когда две молекулы H_2 с волновыми функциями

$$\begin{aligned} \Psi_A(12) &= C_A \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 \left\{ \varphi_1(1)\, \varphi_2(2) + \frac{1}{\sqrt{2}} u_{12}(12) \right\}, \\ \Psi_B(34) &= C_B \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 \left\{ \varphi_3(3)\, \varphi_4(4) + \frac{1}{\sqrt{2}} u_{34}(34) \right\} \end{aligned} \tag{100}$$

достаточно разделены, т. е. взаимодействия между ними нет, волновая функция объединенной системы дается следующей формулой

$$\begin{aligned} \Psi_{(1234)} = C_A C_B \sqrt{4!}\, \mathbf{A}_4 \Big\{ & \varphi_1(1)\, \varphi_2(2)\, \varphi_3(3)\, \varphi_4(4) + \\ & + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\, \varphi_2(2)\, u_{34}(34) + \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_3(3)\, \varphi_4(4)\, u_{12}(12) + \\ & + \frac{1}{\sqrt{4!}} u_{1234}(1234) \Big\}. \end{aligned} \tag{101}$$

Мы видим, что даже формальная композиция двух невзаимодействующих систем ведет к появлению новых групп, которые не имеют никакого физического смысла; в нашем примере это четверная группа $u_{1234}\,(1234) = \sqrt{6}u_{12}\,(12)\,\mu_{34}\,(34)$. Группа $u_{12}u_{34}$ называется *несвязной группой*, так как физически система (12) никак не связана с системой (34).

На основе выражения вида (99) невозможно построить внутренне согласованное групповое разложение; включение любой тривиальной композиции несвязных систем приводит к улучшению начальной аппроксимации. Чтобы получить внутренне согласованное групповое разложение примитивной функции, в разложение нужно включить все несвязные группы такого рода [23]. Так, например, в базисе брукнеровских орбиталей с учетом всех несвязных групп из парных функций v_{ij} следует взять следующую парную аппроксимацию

$$\Psi \approx C\sqrt{N!}\,\mathbf{A}_N\Big\{\prod_{n=1}^{N}\varphi_n(n)+\frac{1}{\sqrt{2}}\sum_{i<j}^{N}\sum_{1} v_{ij}(ij)\prod_{n=1,\,n\neq i,\,j}^{N}\varphi_n(n)+$$

$$+\frac{1}{(\sqrt{2})^2}\sum_{\substack{i<j\\ i\neq k,\,l}}\sum\sum_{\substack{k<l\\ j\neq k,\,l}}\sum\sum v_{ij}(ij)\,v_{kl}(kl)\prod_{\substack{n=1\\ n\neq i,\,j,\,k,\,l}}^{N}\varphi_n(n)+\ldots\Big\}. \qquad (102)$$

Необходимо проводить четкое различие между несвязными группами, которые не представляют реальные взаимодействия высокого порядка, и между *неприводимыми групповыми функциями*, которые нельзя свести к несвязным группам. Так, например, в выражении парного приближения (102) имеется четверная группа $u_{1234} = 6v_{12}v_{34}$ [ср. выражение (50)], которая не представляет реальной четырехчастичной корреляции, а просто является произведением двух независимых парных корреляций.

Истинным парным разложением является как раз разложение (102), а не (99). Приближенные волновые функции, таким образом, обязательно должны содержать несвязные группы.

В терминах алгебры Ли всегда можно переформулировать любую квантовомеханическую проблему так, чтобы в явном виде рассматривать только связные группы [4а-и]. Такой подход приводит к групповому разложению экспоненциального типа, в котором эффект несвязных групп учитывается лишь неявно. Так, вместо того, чтобы изучать разложение для самой примитивной функции Ф, можно попытаться разложить логарифм этой функции

$$\Psi = A_N\{\Phi\},\quad \Omega = \ln\Phi. \qquad (103)$$

Пример 6. Задачу из примера 5 сформулируем по-новому:

$$\Psi_A(12) = C_A \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 e^{\Omega_A^{(0)} + \Omega_A^{(2)}},$$
$$\Psi_B(34) = C_B \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 e^{\Omega_B^{(0)} + \Omega_B^{(2)}}, \tag{104}$$

где

$$\Omega_A^{(0)}(12) = \ln[\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)],\quad \Omega_B^{(0)}(34) = \ln[\varphi_3(3)\,\varphi_4(4)],$$
$$\Omega_A^{(2)}(12) = \ln[1 + u_{12}(12)/\sqrt{2}\,\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)], \tag{105}$$
$$\Omega_2^{(2)}(34) = \ln[1 + u_{34}(34)/\sqrt{2}\,\varphi_3(3)\,\varphi_4(4)].$$

Следовательно, для полной системы

$$\Psi(1234) = C_A C_B \sqrt{4!}\, \mathbf{A}_4 e^{\Omega(1234)},$$
$$\Omega(1234) = \Omega_A^{(0)}(12) + \Omega_B^{(0)}(34) + \Omega_A^{(2)}(12) + \Omega_B^{(2)}(34). \tag{106}$$

Мы получаем простой пример процедуры перехода к связным группам. Хотя сама примитивная функция Φ содержит несвязные группы, ее логарифм Ω содержит только связные группы.

Рассмотрение связного группового разложения логарифма примитивной функции требует сложного математического формализма; при этом предпочтительным перед остальными оказывается формализм вторичного квантования (см. стр. 69). Определим оператор $\mathbf{S}$ для связного группового разложения [1] как

$$\Psi = e^{[\mathbf{S}]}\Phi_0, \tag{107}$$

где Φ_0 — базисный детерминант (45). Обозначим посредством $\mathbf{a}_i$ оператор уничтожения и $\mathbf{a}_i^+$ — оператор порождения электронов в состоянии с орбиталью φ_i, так что

$$\varphi_i = \mathbf{a}_i^+ |\,0\rangle, \tag{108}$$

где $i = 1, 2, \ldots, N$. Через $\mathbf{b}_i^+$, $\mathbf{b}_{ij}^+$, $\mathbf{b}_{ijk}^+$ и т. д. обозначим операторы порождения, связанные с неприводимыми групповыми функциями v_i, v_{ij}, v_{ijk} и т. д., так что

$$v_i = \mathbf{b}_i^+ |\,0\rangle,\quad v_{ij} = \mathbf{b}_{ij}^+ |\,0\rangle,\quad v_{ijk} = \mathbf{b}_{ijk}^+ |\,0\rangle. \tag{109}$$

Тогда конечное разложение по связным группам оператора $\mathbf{S}$ примет вид

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{b}_i^+ \mathbf{a}_i + \sum_{i<j}^{N}\sum_{1} \mathbf{b}_{ij}^+ \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j + \ldots + \mathbf{b}_{12\ldots N}^+ \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \ldots \mathbf{a}_N, \tag{110}$$

[1] Функция от оператора может быть определена своим разложением. Например, имеем $\exp(S) = 1 + S + \frac{S^2}{2!} + \ldots$. Подробности см. в учебниках по операторной алгебре [24].

и поэтому

$$\Psi = C \exp \left\{ \sum_{i=1}^{N} \mathbf{b}_i^{\dagger} \mathbf{a}_i + \sum_{\substack{i<j \\ 1}}^{N} \mathbf{b}_{ij}^{\dagger} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j + \ldots \right\} \mathbf{a}_N^{\dagger} \ldots \mathbf{a}_2^{\dagger} \mathbf{a}_1^{\dagger} |0\rangle. \quad (111)$$

В заключение отметим, что существует большое число эффективных методов оценки оператора exp (**S**) либо посредством конечного разложения в представлении вторичного квантования [см. формулу (153)], либо с помощью операторного уравнения для exp (**S**)**A** exp (**—S**) в терминах алгебры Ли.

10. Приложение. Использование формализма вторичного квантования в квантовой химии

Введение

Формализм операторов порождения и уничтожения оказывается наиболее удобной методикой при изучении различных математических проблем квантовой химии. Этот формализм известен обычно под названием «метода вторичного квантования», хотя такое название и не совсем удачно, потому что рассматриваемый метод — не что иное, как еще одна эквивалентная формулировка стандартной квантовой механики; антикоммутационные перестановочные соотношения, которым удовлетворяют операторы порождения и уничтожения, не имеют ничего общего с каким-либо квантованием [25].

В квантовой химии мы интересуемся поведением N-электронной системы; метод вторичного квантования в приложении к этой системе имеет по сравнению с другими методами то важное преимущество, что в нем автоматически учитывается свойство антисимметрии волновой функции, т. е. принцип Паули; тем самым удается избежать утомительных вычислений с детерминантами и операторами антисимметризации.

Операторы порождения и уничтожения для орбиталей

Рассмотрим произвольную бесконечную полную ортонормированную систему одночастичных функций (спин-орбиталей) φ_1, φ_2, φ_3, . . . и т. д. Имеем

$$(\varphi_i \,|\, \varphi_j) = \delta_{ij} \text{ (ортонормированность)}, \quad (112)$$

$$\sum_{(n)} \varphi_n^{*}(x)\, \varphi_n(x') = \delta(x - x') \text{ (полнота)}. \quad (113)$$

Здесь $x = (q, s)$ — координаты отдельного электрона, q — характеризует положение электрона в пространстве, s — спиновая координата; под δ мы понимаем обобщенный символ Дирака —

Кронекера

$$\delta(x-x')=\delta(q-q')\,\delta(ss'). \tag{114}$$

Вместо x_1 будем просто писать 1. Так, вместо

$$\sum \varphi_n^*(x_1)\,\varphi_n(x_1')=\delta(x_1-x_1') \tag{115}$$

мы будем писать

$$\sum \varphi_n^*(1)\,\varphi_n(1')=\delta(1-1'). \tag{116}$$

Рассмотрим теперь нормированный слэтеровский детерминант, построенный из N орбиталей φ_k, φ_l, ..., φ_p; для него имеем

$$\Phi_N(kl\ldots p)=\sqrt{N!}\,\mathbf{A}_N\{\varphi_k(1)\,\varphi_l(2)\ldots\varphi_p(N)\}; \tag{117}$$

причем из антисимметрии детерминанта следует, что

$$\Phi_N(lk\ldots p)=-\Phi_N(kl\ldots p), \tag{118}$$

$$\Phi_N(kk\ldots p)=0. \tag{119}$$

Рассмотрим далее операторы порождения $\mathbf{a}_r^+$, которые при действии на N-электронные детерминанты переводят их в $(N+1)$-электронные детерминанты, а также рассмотрим операторы уничтожения $\mathbf{a}_r$, которые, наоборот, при действии на $(N+1)$-электронные детерминанты переводят их в N-электронные детерминанты. Более того, по определению

$$\mathbf{a}_r^+\Phi_N(kl\ldots p)=\Phi_{N+1}(kl\ldots pr), \tag{120}$$

$$\mathbf{a}_r\Phi_{N+1}(kl\ldots pr)=\Phi_{N+1}(kl\ldots p),$$

$$\mathbf{a}_r\Phi_{N+1}(kl\ldots ps)=0 \text{ при } r\neq s,\ k,\ l,\ldots,\ p. \tag{121}$$

Основываясь на этих определениях и на том, что любая антисимметричная функция может быть представлена в виде линейной комбинации слэтеровских детерминантов, получаем операторные соотношения

$$\begin{aligned}&\mathbf{a}_k\mathbf{a}_m+\mathbf{a}_m\mathbf{a}_k=0,\\ &\mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_m^++\mathbf{a}_m^+\mathbf{a}_k^+=0,\\ &\mathbf{a}_k\mathbf{a}_m^++\mathbf{a}_m^+\mathbf{a}_k=\delta_{km}.\end{aligned} \tag{122}$$

Известная формулировка принципа Паули о том, что одно состояние, скажем, состояние k, не может быть занято двумя и более электронами, теперь выражается в утверждении, что $\mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_k^+=0$.

Приведенные до сих пор соотношения пригодны для любого числа электронов N ($N=1, 2, 3, \ldots$); кроме того, целесообразно рассмотреть состояние вообще без электронов — «вакуумное» состояние $|0\rangle$. Так что состояние $\mathbf{a}_k^+|0\rangle$ является одноэлектронным состоянием с волновой функцией

$$\varphi_k=\mathbf{a}_k^+|0\rangle; \tag{123}$$

при действии на φ_k оператором $\mathbf{a}_k$ опять получаем исходное вакуумное состояние

$$\mathbf{a}_k \varphi_k = |0\rangle. \tag{124}$$

Произвольный слэтеровский детерминант теперь можно представить в виде

$$\mathbf{a}_p^+ \ldots \mathbf{a}_l^+ \mathbf{a}_k^+ |0\rangle = \sqrt{N!}\, \Lambda_N \{\varphi_k(1)\, \varphi_l(2) \ldots \varphi_p(N)\}. \tag{125}$$

Полевые операторы $a(x)$ и $a^+(x)$

Операторы $\mathbf{a}_k$, $\mathbf{a}_k^+$ для орбиталей предполагают использование определенного представления, что не всегда желательно. Построим, однако, полевые операторы

$$\mathbf{a}(x) = \sum_{(n)} \mathbf{a}_n \varphi_n(x), \tag{126}$$

$$\mathbf{a}^+(x) = \sum_{(n)} \mathbf{a}_n^+ \varphi_n^*(x). \tag{127}$$

Эти операторы уже не связаны с каким-либо представлением. Из формул (112), (113) и (122) сразу следует, что

$$\begin{aligned} &\mathbf{a}(x)\,\mathbf{a}(y) + \mathbf{a}(y)\,\mathbf{a}(x) = 0, \\ &\mathbf{a}^+(x)\,\mathbf{a}^+(y) + \mathbf{a}^+(y)\,\mathbf{a}^+(x) = 0, \\ &\mathbf{a}(x)\,\mathbf{a}^+(y) + \mathbf{a}^+(y)\,\mathbf{a}(x) = \delta(x-y). \end{aligned} \tag{128}$$

Формулы, обратные выражениям (126) и (127), имеют вид

$$\mathbf{a}_n = \int d(x)\, \varphi_n^*(x)\, \mathbf{a}(x), \tag{129}$$

$$\mathbf{a}_n^+ = \int d(x)\, \varphi_n(x)\, \mathbf{a}^+(x). \tag{130}$$

Операторы порождения и уничтожения для электронных пар

Мы ввели операторы порождения и уничтожения $\mathbf{a}_i$ и $\mathbf{a}_i^+$ для отдельных орбиталей; теперь введем соответствующие операторы порождения и уничтожения для антисимметричных двухэлектронных парных функций $g(12)$

$$\mathbf{b}_\alpha^+ |0\rangle = g_\alpha, \quad \mathbf{b}_\alpha g_\alpha = |0\rangle. \tag{131}$$

Двухэлектронные функции $g_\alpha(12)$ можно разложить в орбитальном базисе $\varphi_i = \mathbf{a}_i^+ |0\rangle$

$$\begin{aligned} g_\alpha(12) &= \sqrt{2} \sum_{i,\,j} c_\alpha^{ij} \varphi_i(1)\, \varphi_j(2) = \sum_{i,\,j} c_\alpha^{ij} \sqrt{2}\, \mathbf{A}_2 \{\varphi_i(1)\, \varphi_j(2)\} = \\ &= \sum_{i,\,j} c_\alpha^{ij} \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_i^+ |0\rangle \quad (c_\alpha^{ij} = -c_\alpha^{ji}). \end{aligned} \tag{132}$$

Отсюда с использованием выражения (130) получаем

$$\mathbf{b}_\alpha^+ = \sum_{i,j} c_\alpha^{ij} \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_i^+ = (1/\sqrt{2}) \int d(x) \int d(y)\, g_\alpha(xy)\, \mathbf{a}^+(y)\, \mathbf{a}^+(x). \quad (133)$$

Квадраты операторов орбиталей $\mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_k^+$ тождественно равны нулю; квадраты операторов пар электронов $\mathbf{b}_\alpha^+\mathbf{b}_\alpha^+$ не равны нулю

$$\mathbf{b}_\alpha^+\mathbf{b}_\alpha^+ |\, 0\rangle = \sum_{ij}\sum_{nm} c_\alpha^{ij} c_\alpha^{nm} \mathbf{a}_m^+\mathbf{a}_n^+\mathbf{a}_j^+\mathbf{a}_i^+ |\, 0\rangle =$$

$$= \sqrt{4!}\, \mathbf{A}_4 \{\sum_{ij}\sum_{nm} c^{ij} c^{nm} \varphi_i\varphi_j\varphi_n\varphi_m\} =$$

$$= \sqrt{6}\, \mathbf{A}_4 \{g(12)\, g(34)\}. \quad (134)$$

Представление операторов в формализме вторичного квантования

Рассмотрим одноэлектронный оператор $\mathbf{A}$, который в произвольном ортонормированном базисе φ_k записывается в виде

$$\mathbf{A}\varphi_i = \sum_k (\varphi_k |\, \mathbf{A} \,|\, \varphi_i)\, \varphi_k, \quad (135)$$

и допустим, что $\mathbf{a}_i$ и $\mathbf{a}_i^+$ — соответствующие операторы уничтожения и порождения для орбиталей φ_i. Так как $\mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_i\varphi_i = \varphi_k$, то

$$\mathbf{A}\varphi_i = \sum_k (\varphi_k |\, \mathbf{A} \,|\, \varphi_i)\, \mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_i\varphi_i \quad (136)$$

и, следовательно,

$$\mathbf{A} = \sum_i \sum_k (\varphi_k |\, \mathbf{A} \,|\, \varphi_i)\, \mathbf{a}_k^+\mathbf{a}_i;$$

тогда, принимая во внимание условие полноты (113) и формулы (129) и (130), получаем

$$\mathbf{A} = \int d(x) \int d(x') \sum_i \sum_k (\varphi_k |\, \mathbf{A} \,|\, \varphi_i)\, \varphi_k(x)\, \varphi_i^*(x')\, \mathbf{a}^+(x)\, \mathbf{a}(x') =$$

$$= \int d(x) \int d(x')\, A(x|x')\, \mathbf{a}^+(x)\, \mathbf{a}(x'), \quad (137)$$

где $A(x|x')$ — соответствующее интегральное ядро оператора $\mathbf{A}$, т. е. по определению

$$\mathbf{A}f(x) \equiv \int A(x|x')\, f(x')\, d(x'). \quad (138)$$

По аналогии с одноэлектронным оператором $\mathbf{A}$ можно рассмотреть и двухэлектронный оператор $\mathbf{A}$. Результаты следующие.

Если $\mathbf{A}$ — одноэлектронный оператор с матричными элементами $(k \mid \mathbf{A} \mid i)$ и интегральным ядром $A(x \mid x')$, т. е.

$$(k \mid \mathbf{A} \mid i) = \int d(x)\, \varphi_k^*(x)\, \mathbf{A}\varphi_i(x),$$
$$\mathbf{A}f(x) = \int d(x')\, \mathbf{A}(x \mid x')\, f(x'), \tag{139}$$

то в представлении вторичного квантования

$$\mathbf{A} = \sum_{i,\ k} (k \mid \mathbf{A} \mid i)\, \mathbf{a}_k^* \mathbf{a}_i,$$
$$\mathbf{A} = \int d(x) \int d(x')\, A(x \mid x')\, \mathbf{a}^+(x)\, \mathbf{a}(x'). \tag{140}$$

Если $\mathbf{A}$ — двухэлектронный оператор с матричными элементами $(nm \mid \mathbf{A} \mid ik)$ и интегральным ядром $A(x_1x_2 \mid x_1'x_2')$, т. е.

$$(nm \mid \mathbf{A} \mid ik) = \int d(x_1) \int d(x_2)\, \varphi_n^*(x_1)\, \varphi_m^*(x_2)\, \mathbf{A}\varphi_i(x_1)\, \varphi_k(x_2),$$
$$\mathbf{A}f(x_1x_2) = \int d(x_1') \int d(x_2')\, A(x_1x_2 \mid x_1'x_2')\, f(x_1'x_2'), \tag{141}$$

то в представлении вторичного квантования

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \sum_{nmik} (nm \mid \mathbf{A} \mid ik)\, \mathbf{a}_n^+ \mathbf{a}_m^+ \mathbf{a}_k \mathbf{a}_i,$$
$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \int d(x_1) \int d(x_2) \int d(x_1') \int d(x_2')\, \mathbf{a}^+(x_1)\, \mathbf{a}^+(x_2)\, \mathbf{a}(x_2')\, \mathbf{a}(x_1') \times \times A(x_1x_2 \mid x_1'x_2'). \tag{142}$$

Разложение по связным группам в формализме вторичного квантования

Возьмем N ортонормированных орбиталей $\varphi_i = \mathbf{a}_i^+ \mid 0\rangle$ (где $i = 1, 2, \ldots, N$) в качестве базисных орбиталей для группового разложения волновой функции, а также рассмотрим проекционный оператор $\mathbf{P} = \mathbf{P}^2$ на это выделенное N-мерное подпространство

$$\mathbf{P} = \int \int P(x \mid x')\, \mathbf{a}^+(x')\, \mathbf{a}(x')\, d(x'), \tag{143}$$

где

$$P(x \mid x') = \sum_{n=1}^{N} \varphi_n(x)\, \varphi_n^*(x'). \tag{144}$$

Рассмотрим неприводимые групповые функции v_i, v_{ij} и соответствующие им операторы $\mathbf{b}_i^+$, $\mathbf{b}_{ij}^+$ и т. д.

$$v_i = \mathbf{b}_i^+ |0\rangle, \quad v_{ij} = \mathbf{b}_{ij}^+ |0\rangle. \tag{145}$$

В соответствии с формулами (130) и (133) для этих операторов имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_i^+ &= \int v_i(x)\, \mathbf{a}^+(x)\, d(x), \\ \mathbf{b}_{ij}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int\int v_{ij}(x_1 x_2)\, \mathbf{a}^+(x_2)\, \mathbf{a}^+(x_1)\, d(x_1)\, d(x_2). \end{aligned} \tag{146}$$

Групповые функции v_i, v_{ij}, ... орбитально-ортогональны к базисным орбиталям c; поэтому соотношениям (146) можно также придать вид

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_i^+ &= \int v_i(x)\, \mathbf{c}^+(x)\, d(x), \\ \mathbf{b}_{ij}^+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int\int v_{ij}(x_1 x_2)\, \mathbf{c}^+(x_2)\, \mathbf{c}^+(x_1)\, d(x_1)\, d(x_2), \end{aligned} \tag{147}$$

где

$$\mathbf{c}(x) = \mathbf{a}(x) - \int P(x \mid x')\, \mathbf{a}(x')\, d(x').$$

Операторы орбиталей $\mathbf{a}_1^+$, $\mathbf{a}_2^+$, ..., $\mathbf{a}_N^+$ коммутируют со всеми операторами $\mathbf{c}$, $\mathbf{c}^+$, а следовательно, со всеми операторами $\mathbf{b}_i^+$, $\mathbf{b}_{ij}^+$, ...

$$[\mathbf{a}_n,\ \mathbf{b}_i^+] = [\mathbf{a}_n,\ \mathbf{b}_{ij}^+] = \ldots = 0, \tag{148}$$

где $n = 1, 2, \ldots, N$ и, следовательно,

$$[\mathbf{b}_i^+ \mathbf{a}_i,\ \mathbf{b}_{rs}^+ \mathbf{a}_r \mathbf{a}_s] = \ldots = 0. \tag{149}$$

Вследствие приведенных коммутационных соотношений экспоненциальный оператор $\exp(\mathbf{S})$, где

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{b}_i^+ \mathbf{a}_i + \sum_{\substack{i<j \\ 1}}^{N} \sum \mathbf{b}_{ij}^+ \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j + \ldots + \mathbf{b}_{12\ldots N}^+ \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \ldots \mathbf{a}_N, \tag{150}$$

можно записать в форме

$$\exp(\mathbf{S}) = \left\{ \prod_{i=1}^{N} \exp(\mathbf{b}_i^+ \mathbf{a}_i) \right\} \left\{ \prod_{\substack{i<j \\ 1}}^{N} \prod \exp(\mathbf{b}_{ij}^+ \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j) \right\} \ldots$$

$$\ldots \exp(\mathbf{b}_{12\ldots N}^+ \mathbf{a}_1 \mathbf{a}_2 \ldots \mathbf{a}_N). \tag{151}$$

Ввиду того что $\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j = 0$, разложение экспоненты в ряд Тейлора обрывается уже на втором члене, и мы имеем

$$\exp(\mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{a}_i) = \mathbf{1} + \mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{a}_i,$$
$$\exp(\mathbf{b}_{ij}^\dagger \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j) = \mathbf{1} + \mathbf{b}_{ij}^\dagger \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j. \tag{152}$$

Итак, оператор e^S определяется выражением

$$\exp(\mathbf{S}) = \left\{\prod_{i=1}^{N}(\mathbf{1} + \mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{a}_i)\right\}\left\{\prod_{\substack{i<j\\1}}^{N}(\mathbf{1} + \mathbf{b}_{ij}^\dagger \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j)\right\}\ldots$$
$$\ldots\{\mathbf{1} + \mathbf{b}_{1\,2\ldots N}^\dagger \mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\ldots\mathbf{a}_N\}, \tag{153}$$

или в явном виде

$$\exp(\mathbf{S}) = \mathbf{1} + \sum_{i=1}^{N}\mathbf{b}_i^\dagger\mathbf{a}_i + \sum_{\substack{i<j\\1}}^{N}(\mathbf{b}_j^\dagger\mathbf{b}_i^\dagger + \mathbf{b}_{ij}^\dagger)\,\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j +$$
$$+ \sum_{\substack{i<j<k\\1}}^{N}(\mathbf{b}_k^\dagger\mathbf{b}_j^\dagger\mathbf{b}_i^\dagger + \mathbf{b}_i^\dagger\mathbf{b}_{jk}^\dagger - \mathbf{b}_j^\dagger\mathbf{b}_{ik}^\dagger + \mathbf{b}_k^\dagger\mathbf{b}_{ij}^\dagger + \mathbf{b}_{ijk}^\dagger)\,\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j\mathbf{a}_k + \ldots \tag{154}$$

Точное групповое разложение для точной многоэлектронной волновой функции с заполненными оболочками с заданным произвольным базисом $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_N$ имеет вид

$$\Psi = C\exp(\mathbf{S})\,\mathbf{a}_N^\dagger\ldots\mathbf{a}_2^\dagger\mathbf{a}_1^\dagger|0\rangle = C\exp(\mathbf{S})\sqrt{N!}\;\mathbf{A}_N\left\{\prod_{n=1}^{n}\varphi_n(n)\right\}. \tag{155}$$

Отсюда с использованием формулы (154) в операторных соотношениях

$$\mathbf{b}_i^\dagger\mathbf{a}_i\mathbf{A}_N\left\{\prod_{n=1}^{N}\varphi_n(n)\right\} = \mathbf{A}_N\left\{v_i(i)\prod_{\substack{n=1\\n\neq i}}^{N}\varphi_n(n)\right\},$$
$$\mathbf{b}_{ij}^\dagger\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j\mathbf{A}_N\left\{\prod_{n=1}^{N}\varphi_n(n)\right\} = \mathbf{A}_N\left\{\frac{v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}}\prod_{\substack{n=1\\n\neq i,\,j}}^{N}\varphi_n(n)\right\}, \tag{156}$$
$$\mathbf{b}_{ijk}^\dagger\mathbf{a}_i\mathbf{a}_j\mathbf{a}_k\mathbf{A}_N\left\{\prod_{n=1}^{N}\varphi_n(n)\right\} = \mathbf{A}_N\left\{\frac{v_{ijk}(ijk)}{\sqrt{3!}}\prod_{\substack{n=1\\n\neq i,\,j,\,k}}^{N}\varphi_n(n)\right\}$$

имеем

$$\Psi = C \exp(\mathbf{S})\, \mathbf{a}_N^+ \ldots \mathbf{a}_2^+ \mathbf{a}_1^+ |0\rangle =$$

$$= C\sqrt{N!}\,\Lambda_N \Big\{ \prod_{n=1}^{N} \varphi_n(n) + \sum_{i=1}^{N} v_i(i) \prod_{\substack{n=1 \\ n\neq i}}^{N} \varphi_n(n) +$$

$$+ \sum_{\substack{i<j \\ 1}}^{N} \sum \Big[v_i(i)\, v_j(j) + \frac{v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}} \Big] \prod_{\substack{n=1 \\ n\neq i,\ j}}^{N} \varphi_n(n) +$$

$$+ \sum_{\substack{i<j<k \\ 1}}^{N} \sum \sum \Big[v_i(i)\, v_i(j)\, v_k(k) +$$

$$+ \frac{v_i(i)\, v_{jk}(jk) + v_j(j)\, v_{ik}(ik) + v_k(k)\, v_{ij}(ij)}{\sqrt{2!}} + \frac{v_{ijk}(ijk)}{\sqrt{3!}} \Big] \prod_{\substack{n=1 \\ n\neq i,\ j,\ k}}^{N} \varphi_n(n) + \ldots \Big\}. \tag{157}$$

Групповое разложение (155) оказалось представленным как групповое разложение по одно-, двух-, трех- (и т. д.) частичным функциям и их произведениям.

ЛИТЕРАТУРА

1а. Brückner K. A., Phys. Rev., **100**, 17 (1955).
1б. Goldstone J., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. *A*239, 267 (1957).
1в. Hubbard J., Proc. Roy. Soc (London), Ser. *A*240, 539 (1957).
1г. Brout R., Phys. Rev., **111**, 1324 (1958).
2а. Sinanoğlu O., Proc. Nat. Acad. Sci. US., **47**, 1217 (1961).
2б. Kelly H. P., Phys. Rev., **134**, A1450 (1964).
3а. Brout R., Phys. Rev., **111**, 1324 (1958).
3б. Choquard P., Helv. Phys. Acta, **34**, 508 (1961).
3в. Kubo R., J. Phys. Soc. Japan, **17**, 1100 (1962).
3г. Brout R., Carruthers P., Lectures on the Many Body Problem, Wiley (Interscience), New York, 1963.
3д. Matsubara T., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **32**, 50 (1964).
4а. Green H. S., Proc. Roy. Soc (London), Ser. *A*197, 73 (1949).
4б. Coester F., Nucl. Phys., **7**, 421 (1958).
4в. Primas H., Helv. Phys. Acta, **34**, 331 (1961).
4г. Primas H., Rev. Mod. Phys., **35**, 710 (1963).
4д. Sundarshan E. C. G., in «1961 Brandeis Summer Institute, Lectures in Theoretical Physics», Vol. 2., Benjamin, New York, 1962.
4е. Murray F. J., J. Math. Phys., **3**, 451 (1962).
4ж. Yaris R., Musher J. I., J. Chem. Phys., **41**, 1501 (1964).
4з. Yaris R., J. Chem. Phys., **41**, 2419 (1964).
4и. Macke W., Zieschе P., Acta Physica Acad. Sci. Hung., **17**, 215 (1964).

5а. Uhlenbeck G. E., Ford G. W., in «Studies in statistical mechanics», (J. de Boer and G. E. Uhlenbeck, Eds.), North-Holland, Amsterdam, 1962, p. 136.
5б. Wu F. Y., J. Math. Phys., **4**, 1438 (1963).
6а. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П., ДАН СССР, **131**, № 5 (1960).
6б. Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Чистяков А. Л. ДАН СССР, **135**, № 5 (1960).
7а. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, Изд. «Мир», М., 1966.
7б. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **47**, 1217 (1961).
8. Primas H., Helv. Phys. Acta, **34**, 331 (1961).
9. Brenig W., Nucl. Phys., **4**, 363 (1957).
10а. Kumar K., Nucl. Phys., **21**, 99 (1960).
10б. Кумар К., Теория возмущений и проблема многих тел для атомного ядра, Изд. «Мир», М., 1964.
11а. Coester F., Kümmel H., Nucl. Phys., **17**, 477 (1950).
11б. Kümmel H., in «Lectures on the Many-Body Problem», (E. R. Caianiello, Ed.), Academic Press, New York, 1962.
12. Sinanoğlu O.. Rev. Mod. Phys., **35**, 517 (1963).
13а. da Providencia J., Nucl. Phys., **44**, 572 (1963).
13б. da Providencia J., Nucl. Phys., **46**, 401 (1963).
14. Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В., Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.
15. Kutzelnigg W., Smith V. H., J. Chem. Phys., **41**, 896 (1964).
16. Preuss H., Fortschr. Phys., **10**, 271 (1962).
17. Golomb M., in «On Numerical Approximation», (R. E. Langer, Ed.) Wisconsin Univ. Press, Madison, 1959, pp. 275—327.
18. Nesbet R. K., Phys. Rev., **109**, 1632 (1958).
19. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **47**, 1217 (1961).
20. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 706 (1962).
21. Löwdin P. O., J. Math. Phys., **3**, 1171 (1962).
22. Sinanoğlu O., Tuan D. F., J. Chem. Phys., **38**, 1740 (1963).
23. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 709 (1962).
24. Bellmann R., Perturbation techniques in mathematics, physics and engineering, Nolt, New York, 1964.
25. Rosenfeld L., Nucl. Phys., **40**, 353 (1963).

I-5. Локализованные и делокализованные орбитали, геминали, биорбитали и электронная структура молекул

Р. Додель и Ф. Дюран

1. Введение

Рассмотрим в приближении Борна — Оппенгеймера уравнение Шрёдингера

$$H\Phi = W\Phi, \tag{1}$$

которому удовлетворяет пространственная волновая функция Φ атомной или молекулярной электронной системы.

Допустим, что W_a — некоторое собственное значение уравнения (1) и что Φ_a^b ($b = 1, 2, \ldots$) обозначают собственные функции, соответствующие этому собственному значению W_a. Как хорошо известно, система функций Φ_a^b ($b = 1, 2, \ldots$) может рассматриваться в качестве базисной системы некоторого представления (в большинстве случаев неприводимого) любой группы операторов, коммутирующих с гамильтонианом H.

К таким группам операторов относится группа перестановок координат электронов, а также точечная группа симметрии G, соответствующая преобразованиям, которые переводят друг в друга идентичные ядра молекулы.

При учете спина необходимо вместо волновых функций Φ рассматривать волновые функции ψ, содержащие спиновые координаты. Функции ψ должны, во-первых, быть антисимметричными по отношению к перестановкам между собой пространственных и спиновых координат любых двух электронов и, во-вторых, являться собственными функциями спиновых операторов S^2 и S_z.

Функции ψ, удовлетворяющие двум указанным требованиям, можно получить из функций Φ с помощью формулы

$$\psi = \sum_P (-1)^P P\Phi\sigma, \tag{2}$$

где σ — собственная функция S^2 и S_z; P — оператор, который меняет местами одновременно аргументы функций Φ и σ; знаковый множитель $(-1)^P$ положителен или отрицателен в зависимости от четности перестановки.

В большинстве случаев, за исключением очень простых, точно решить уравнение Шрёдингера оказывается невозможным, и поэ-

тому при отыскании функций Ф нам следует использовать определенные приближения.

Основные методы нахождения приближенных решений уравнения (1) связаны с тем обстоятельством, что уравнение (1) эквивалентно вариационному соотношению

$$\delta \int \Phi^* (H - W) \Phi dv = 0, \tag{3}$$

где

$$\Phi \in \mathscr{H}; \tag{4}$$

причем выражение (4) означает, что допускаются произвольные вариации функций в гильбертовом пространстве $\mathscr{H}$. Приближенные решения получают, ограничивая вариации и принимая, что

$$\Phi \in D, \tag{5}$$

где D — ограниченная часть полного гильбертова пространства, которую выбирают на основе тех или иных интуитивных физических соображений.

В вопросе о выборе D полезно использовать модели независимых частиц и представления о локализации электронов. При этом часто бывает целесообразным комбинировать эти две идеи.

2. Модели независимых частиц

Модель независимых электронов

Из разных моделей невзаимодействующих частиц модель невзаимодействующих электронов используется наиболее часто. Ниже мы кратко напомним основные черты этой модели, в которой полностью пренебрегают взаимодействием между электронами, так что модельный гамильтониан имеет вид

$$H^0 = H - \sum_{i<j} e^2/r_{ij}, \tag{6}$$

где r_{ij} — расстояние между электронами i и j.

Гамильтониан H^0 равен сумме гамильтонианов h_i; гамильтониан h_0 описывает движение i-го электрона в поле ядерного остова молекулы.

Хорошо известно, что для n-электронной проблемы любое произведение n функций φ_k, имеющее вид

$$\Phi_l^0 = \varphi_k(1) \ldots \varphi_{k+n-1}(n), \tag{7}$$

является собственной функцией гамильтониана H^0, если только отдельные функции φ удовлетворяют уравнению

$$h_i \varphi_k(i) = \varepsilon_k \varphi_k(i). \tag{8}$$

Функции φ называются при этом атомными или молекулярными орбиталями; они образуют базис представлений точечной группы симметрии G. Таким образом, в случае молекулярной системы *орбитали* φ_k, *соответствующие невырожденным энергиям* ε_k, *обычно оказываются почти полностью делокализованными и размазанными по всему объему молекулы.*

Чтобы удовлетворить требованиям, которые налагаются на волновые функции ψ^0 (см. выше), мы должны воспользоваться формулой

$$\psi^0 = \sum (-1)^P P \Phi^0 \sigma, \tag{9}$$

из которой легко видеть, что ψ^0 в общем случае являются *линейными комбинациями конечного числа слэтеровских детерминантов.* По этой причине в модели невзаимодействующих электронов каждая орбиталь не может использоваться более двух раз, так что для представления состояния n-электронной системы необходимо иметь по крайней мере $n/2$ различных орбиталей.

Обращаясь к учету взаимодействия между электронами, нужно заметить, что формула (9) непосредственно дает способ выбора ограниченной части D гильбертова пространства для вариационной проблемы, о которой говорилось в разд. 1. Говоря точнее, мы должны рассмотреть всевозможные произведения одноэлектронных функций

$$\Phi'_l = \varphi_k(1) \ldots \varphi_{k+n-1}(n), \tag{10}$$

где функции φ_k теперь не обязательно удовлетворяют уравнению (8); вместо этого они должны выбираться на основе вариационного соотношения

$$\delta \int \psi'^* (H - W') \psi' \, dv = 0, \tag{11}$$

где H — полный гамильтониан и

$$\psi' = \sum (-1)^P P \Phi' \sigma. \tag{12}$$

Изложенный метод представляет собой обычный метод самосогласованного поля.

Модель независимых пар электронов

Можно рассмотреть также модель независимых пар электронов. Допустим, например, что молекула с четным числом электронов, равным $2p$, находится в состоянии с нулевой проекцией полного спина на ось z. При этом p электронов должны иметь проекции спина $+\frac{1}{2}\hbar$ и p электронов — проекции спина $-\frac{1}{2}\hbar$. Мы знаем, что два электрона с одинаковыми спинами стремятся нахо-

диться в отдалении друг от друга; напротив, два электрона с противоположными спинами могут занимать одно и то же место в пространстве. Представление об электронной структуре молекулы мы можем получить, если вообразить ее составленной из пар сильно взаимодействующих друг с другом электронов с противоположными спинами и полностью пренебречь кулоновскими взаимодействиями между отдельными парами. Модельный гамильтониан представится тогда в виде суммы p гамильтонианов h_{ij}; гамильтониан h_{ij} описывает движение пары электронов ij в поле ядер молекулы.

Так мы приходим к необходимости рассматривать уравнение

$$h_{ij}B_k(ij) = \varepsilon_k B_k(ij); \tag{13}$$

причем произведение p функций B является строгим решением соответствующего модельного уравнения Шрёдингера. Функции B называются биорбиталями (см. другие разделы этой части). Соответствующая модельная волновая функция имеет вид

$$\psi = \sum (-1)^P P\Phi\sigma, \tag{14}$$

где

$$\Phi = B_k(1, 2)\, B_{k+1}(3, 4) \ldots, B_{k+p-1}(2p-1, 2p). \tag{15}$$

Функция (15) не может быть представлена в виде конечной линейной комбинации слэтеровских детерминантов. Кроме того, для некоторых спиновых состояний мы не должны использовать обязательно различные биорбитали.

В качестве примера рассмотрим проблему четырех электронов и допустим, что

$$S^2\psi = S_z\psi = 0. \tag{16}$$

Попытаемся построить правильную волновую функцию ψ с помощью единственной биорбитали B. Предположим, что в формуле (14)

$$\Phi = B(1, 2)\, B(3, 4). \tag{17}$$

Теперь, чтобы фактически выполнить над Φ [формула (17)] те операции, которые указаны в формуле (14), удобно взять прямое произведение соответствующих спиновых функций, принадлежащих неприводимым представлениям группы перестановок, на пространственные функции, принадлежащие сопряженным представлениям этой группы; затем выбрать из указанного произведения функцию, принадлежащую полностью антисимметричному представлению.

В рассматриваемом случае следует взять спиновые функции

$\zeta_{\mathrm{I}} = \eta(1, 2)\,\eta(3, 4)$ для оператора Юнга

1	3
2	4

и

$\zeta_{\mathrm{II}} = \eta(1, 3)\,\eta(2, 4)$ для оператора Юнга

1	2
3	4

Здесь

$$\eta(i, j) = \alpha(i)\,\beta(j) - \beta(i)\,\alpha(j). \tag{18}$$

Соответствующие пространственные функции имеют вид

$\Phi^{\mathrm{I}} = B(1, 2)\,B(3, 4) - B(2, 3)\,B(1, 4)$ для

1	2
3	4

и

$\Phi^{\mathrm{II}} = B(1, 3)\,B(2, 4) - B(3, 2)\,B(1, 4)$ для

1	3
2	4

Здесь предполагается, что B — функция, симметричная по отношению к перестановкам электронных координат.[1]

Антисимметричное произведение оказывается равным

$$\psi = \Phi^{\mathrm{I}}\zeta_{\mathrm{I}} - \Phi^{\mathrm{II}}\zeta_{\mathrm{II}}, \tag{19}$$

что можно также записать в виде

$$\psi = \sum (-1)^P P\chi(1, 2)\,\chi(3, 4), \tag{20}$$

где

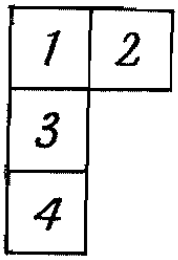
$$\chi(i, j) = B(i, j)\,\eta(i, j). \tag{21}$$

Получается в точности функция Братоша [1].

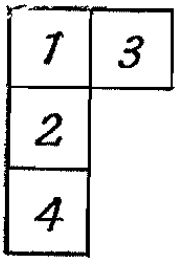
Когда $S_z\psi = \hbar\psi$ *и* $S^2\psi = 2\hbar^2\psi$, *невозможно ограничиться рассмотрением только одной функции* B. Нужно вводить по крайней мере одну симметричную функцию B^S по отношению к перестановке электронных координат и одну антисимметричную функ-

[1] Если функция B антисимметрична, то получится другая волновая функция, см., например, работу [2].

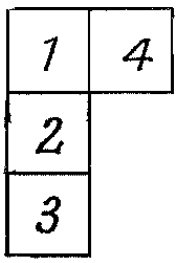
цию B^A по отношению к такой перестановке. Легко видеть, что возникающим при этом операторам Юнга соответствуют следующие пространственные и спиновые функции:



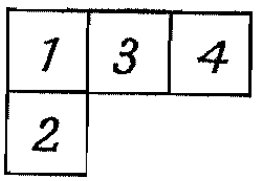
$$\Phi^{\mathrm{I}} = B^S(1,2)\,B^A(3,4) - B^S(2,3)\,B^A(1,4) + B^S(2,4)\,B^A(1,3);$$



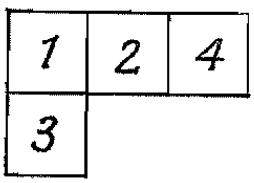
$$\Phi^{\mathrm{II}} = B^S(1,3)\,B^A(2,4) - B^S(2,3)\,B^A(1,4) + B^S(3,4)\,B^A(1,2);$$



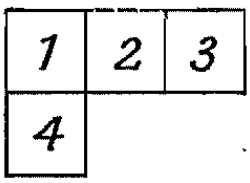
$$\Phi^{\mathrm{III}} = B^S(1,4)\,B^A(2,3) - B^S(2,4)\,B^A(1,3) + B^S(3,4)\,B^A(1,2);$$



$$\zeta_{\mathrm{I}} = \eta(1,2)\,\alpha(3)\,\alpha(4);$$



$$\zeta_{\mathrm{II}} = \eta(1,3)\,\alpha(2)\,\alpha(4);$$



$$\zeta_{\mathrm{III}} = \eta(1,4)\,\alpha(2)\,\alpha(3).$$

Правильная антисимметричная комбинация имеет вид

$$\psi = \Phi^{\mathrm{I}}\zeta_{\mathrm{I}} - \Phi^{\mathrm{II}}\zeta_{\mathrm{II}} + \Phi^{\mathrm{III}}\zeta_{\mathrm{III}}. \qquad (22)$$

Легко видеть, что при $S_z\psi = 2\hbar\psi$ и $S^2\psi = 6\hbar^2\psi$ необходима опять только одна функция B. Однако в этом случае она должна быть антисимметричной [2].

Следует подчеркнуть, что даже в тех случаях, когда можно ограничиться рассмотрением только одной биорбитали, можно,

конечно, в волновую функцию вводить больше чем одну биорбиталь.

Чтобы так же, как и для модели независимых электронов, учесть взаимодействие между отдельными парами электронов, мы можем считать, что биорбитали, входящие в выражения типа (19) и (22), не являются решениями уравнения (13). Вместо этого биорбитали следует выбрать из вариационного условия

$$\delta \int \psi^* (H - W) \psi \, dv = 0. \tag{23}$$

Вариант метода биорбиталей, в котором мы стремимся вводить минимальное число различных биорбиталей, наиболее простой. Он подобен тому варианту хартри-фоковского метода самосогласованного поля, в котором число орбиталей берется минимальным.

Вариант метода биорбиталей, в котором вводится максимальное число различных биорбиталей, подобен *расширенному* методу Хартри — Фока.

Следует отметить, что часто оказываются эффективными промежуточные варианты метода биорбиталей, лежащие между двумя указанными предельными вариантами.

Любопытно заметить также, что в случае, когда используется только одна биорбиталь, электронная плотность обязательно исчезает в точках, где биорбитальная функция равна нулю. Следовательно, *такая биорбиталь полностью делокализована по всей молекуле*.

3. Теория локализации электронов

Рассмотрим атом He в его первом триплетном состоянии, и обозначим буквой P вероятность нахождения одного и только одного электрона внутри сферы радиуса R с центром на ядре атома He. Когда радиус R очень мал, соответствующая сфера почти всегда не содержит ни одного электрона и вероятность P мала. Когда радиус R очень велик, внутри соответствующей сферы почти всегда находятся оба электрона атома He (т. е. два, а не один электрон). Опять вероятность P нахождения одного электрона мала. Изображая P в функции от R, мы получаем кривую по крайней мере с одним максимумом. На рис. 5 представлена кривая, которая была построена с использованием хиллерасовской волновой функции для вычисления P [3]. Максимальное значение вероятности P равно 0,93; оно наблюдается при $R = 1{,}7a_0$. Можно сказать, что сфера такого радиуса наилучшим образом разбивает на *лоджии*[1] пространство атома He для трип-

[1] В переводе мы сохранили термин (loge), введенный автором.— *Прим. перев.*

летного состояния. До некоторой степени рассмотрение внутренней части сферы указанного радиуса является обобщением старой идеи о K-оболочке, которая имелась в теории атома Бора; остальная часть вне рассматриваемой сферы соответствует понятию L-оболочки в этой теории.

Понятие лоджий можно обобщить. Мы можем рассмотреть лоджии для вероятностей P нахождения заданного числа p электронов с определенными значениями их спинов. Чем бо́льшие значения может принимать указанная вероятность P, тем лучше будут построенные для нее лоджии.

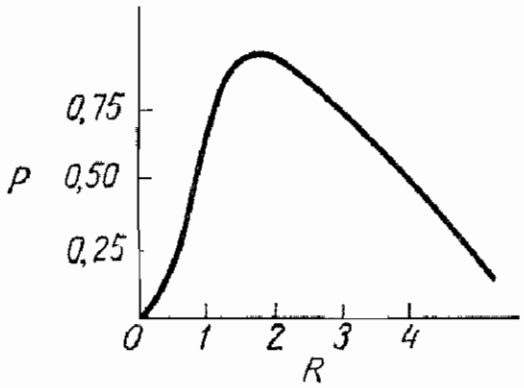


Рис. 5. График вероятности нахождения одного электрона внутри сфер радиуса R для атома He.

Для тяжелых атомов в их основных состояниях мы, как правило, можем получить наилучшее разделение пространства на лоджии, если разобьем пространство системой концентрических сфер, центры которых располагаются в ядре и для которых в первой сфере находится пара электронов с противоположными спинами, во второй — четыре пары, в третьей — девять и т. д.

Деля объем пространства рассматриваемой лоджии на число находящихся в ней электронов, мы приходим к понятию объема V, приходящегося на отдельный электрон в соответствующей части атома. Пусть $\mathcal{F}$ — средний электрический потенциал, который действует на этот электрон. Можно показать тогда [4], что

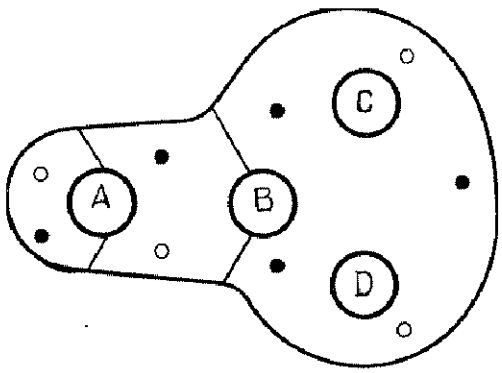
$$\mathcal{F}^{3/2}V = \text{const}. \qquad (24)$$

Понятие лоджий очень удобно для описания электронной структуры молекул. Возьмем, к примеру, молекулу Li_2 в ее основном состоянии. Хорошее разбиение на лоджии можно получить, рассматривая две сферы одинакового радиуса R, центры которых находятся в обоих ядрах молекулы. Рассчитывая вероятности нахождения пары электронов с противоположными спинами (именно одной пары электронов), можно определить радиусы сфер.

Используя волновую функцию Коулсона и Дункансона для молекулы Li_2, находим, что максимальное значение указанной вероятности равно 0,91; оно достигается при $R = 1{,}53a_0$ [5].

Обе рассматриваемые сферы, подобные K-оболочкам свободных атомов, можно назвать лоджиями для ядер. Часть пространства вне этих сфер, в которой велика вероятность нахождения еще одной пары электронов, можно назвать лоджией для химической связи.

Наконец, в заключение применим понятие лоджий к описанию определенных областей в молекуле, в которых локализуются определенные группы электронов с некоторыми фиксированными направлениями спинов, если только молекула описывается некоторой заданной волновой функцией. Очевидно, при этом получаемые результаты не должны зависеть от того, в какой форме берется волновая функция. Расчеты соответствующих вероятностей следует проводить с помощью полной волновой функции. К сожалению, расчеты необходимых вероятностей становятся все более трудоемкими при переходе к большим молекулам.



Р и с. 6. Разбиение объема молекулы ABCD на лоджии

○ электроны со спином $+\frac{1}{2}\hbar$;

● электроны со спином $-\frac{1}{2}\hbar$.

Понятие лоджий очень полезно с точки зрения физической интуиции; оно позволяет легче понять, как следует выбирать исходную волновую функцию.

Когда вне расположенных по соседству двух атомных остовов можно найти область, в которой имеется *высокая* вероятность нахождения определенного числа p электронов с заданными спинами, мы говорим, что имеется *p-электронная локализованная химическая связь между рассматриваемыми двумя атомами*. Однако в некоторых случаях оказывается невозможным найти такую область по соседству с указанными двумя атомными остовами и необходимо распространить лоджию более, чем на два атомных остова, чтобы получить большую вероятность нахождения группы электронов с определенными спинами. В этом случае мы должны ввести концепцию *p-электронной делокализованной связи, размазанной по q атомным остовам*.

Возьмем теперь молекулу ABCD, для которой так или иначе (на основании экспериментальных данных, физической или химической интуиции и т. д.) известно, что в ней имеется 1) неподеленная пара электронов на атоме A; 2) двухэлектронная локализованная связь между атомами A и B; 3) пятиэлектронная локализованная связь между атомами B, C и D. Соответствующее разбиение объема молекулы на лоджии показано на рис. 6. Оно позволяет сразу составить выражение для волновой функции. Для пространственной функции имеем [6]

$$\Phi = L_A(1, 2)\, L_{AB}(3, 4)\, L_{BCD}(5, 6, 7, 8, 9)\, C_A C_B C_C C_D. \qquad (25)$$

По этой пространственной функции можно составить выражение для полной волновой функции по формуле

$$\psi = \sum (-1)^P P \Phi \sigma. \qquad (26)$$

4. Сравнение разных методов расчета волновых функций

Рассмотрим две связи C — C молекулы пропана и для простоты не будем учитывать углеродные остовы, а также связи C — H. Тогда нам останется решить только четырехэлектронную задачу. В модели независимых электронов мы должны рассмотреть функцию

$$\Phi = \varphi_k(1)\,\varphi_{k+1}(2)\,\varphi_{k+2}(3)\,\varphi_{k+3}(4), \tag{27}$$

и для основного состояния (с учетом минимального числа молекулярных орбиталей) имеем

$$\Phi = \varphi_1(1)\,\varphi_1(2)\,\varphi_2(3)\,\varphi_2(4) \tag{28}$$

и

$$\psi_1 = \sum (-1)^P P\Phi\sigma. \tag{29}$$

Так как в рассматриваемом случае

$$S^2\psi = S_z\psi = 0, \tag{30}$$

то легко видеть, что[1]

$$\psi_1 = \det \varphi_1(1)\,\overline{\varphi_1(2)}\,\varphi_2(3)\,\overline{\varphi_2(4)}; \tag{31}$$

в результате мы получили хартри-фоковскую волновую функцию. В модели независимых пар электронов мы должны рассматривать (с учетом минимального числа биорбиталей) функцию

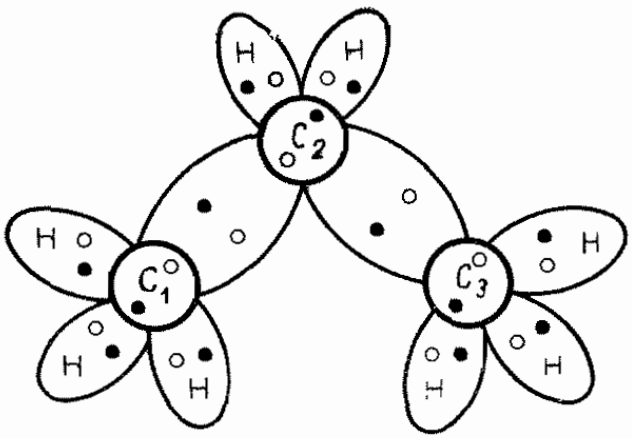
$$\Phi = B(1, 2)\,B(3, 4). \tag{32}$$

Легко видеть, что функция (32) соответствует полной функции

$$\psi_2 = \sum (-1)^P P\chi(1, 2)\,\chi(3, 4), \tag{33}$$

где

$$\chi(i, j) = B(i, j)\,\eta(i, j). \tag{34}$$



Р и с. 7. Разбиение объема молекулы пропана на лоджии.

Естественное разбиение объема молекулы пропана на лоджии приведено на рис. 7. Используя очевидные обозначения, согласно рис. 7, для двух связей C — C мы имеем

$$\Phi = L_{C_1C_2}(1, 2)\,L_{C_3C_2}(3, 4), \tag{35}$$

откуда получаем

$$\psi_3 = \sum (-1)^P P\chi_a(1, 2)\,\chi_b(3, 4), \tag{36}$$

[1] Как обычно, $\overline{\varphi_k(i)}$ обозначает $\varphi_k(i)\beta(i)$, а $\varphi_l(j)$ обозначает $\varphi_l(j)\alpha(j)$.

где

$$\chi_a = L_{C_1C_2}\eta, \tag{37}$$

$$\chi_b = L_{C_2C_3}\eta. \tag{38}$$

Появляющиеся здесь функции $L_{C_1C_2}$ и $L_{C_2C_3}$ часто называют *геминалями*. Их можно аппроксимировать одноэлектронными функциями

$$L_{C_1C_2}(i, j) = a(i)\,a(j), \tag{39}$$

$$L_{C_2C_3}(i, j) = b(i)\,b(j); \tag{40}$$

тогда функция ψ_3 преобразуется к виду

$$\psi_4 = \det a(1)\,\overline{a(2)}\,b(3)\,\overline{b(4)}. \tag{41}$$

Функции a и b называются *орбиталями связей*.

Когда молекулярные орбитали φ аппроксимируются линейными комбинациями орбиталей связей (метод ЛКОС), т. е. когда

$$\varphi_1 = a + b, \tag{42}$$

$$\varphi_2 = a - b, \tag{43}$$

то, как хорошо известно,

$$\psi_1 \equiv \psi_4. \tag{44}$$

Далее можно показать [1], что если биорбиталь B аппроксимировать с помощью формулы

$$B(i, j) = L_{C_1C_2}(i, j) + L_{C_2C_3}(i, j) = a(i)\,a(j) + b(i)\,b(j), \tag{45}$$

то функция ψ_2 оказывается идентичной с функцией ψ_3.

Так как в этом случае мы имеем также

$$\psi_3 \equiv \psi_4, \tag{46}$$

то при условии, что соотношения (39), (40), (42), (43) и (45) выполняются, получаем, что

$$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4. \tag{47}$$

Покажем теперь, что если справедлива формула (45), функция ψ_2 действительно тождественна с функцией ψ_3. Если имеет место соотношение (45), то

$$\chi = B\eta = L_{C_1C_2}\eta + L_{C_2C_3}\eta = \chi_a + \chi_b \tag{48}$$

и. следовательно,

$$\begin{aligned}\psi_2 &= \sum (-1)^P P\chi(1, 2)\,\chi(3, 4) = \\ &= \sum (-1)^P P\chi_a(1, 2)\,\chi_b(3, 4) + \sum (-1)^P P\chi_a(1, 2)\,\chi_a(3, 4) + \\ &+ \sum (-1)^P P\chi_b(1, 2)\,\chi_b(3, 4).\end{aligned} \tag{49}$$

Вместе с тем

$$\sum (-1)^P P\chi_a(1,2)\,\chi_a(3,4) = a(1)\,a(2)\,a(3)\,a(4)\,[\eta(1,2)\,\eta(3,4) - \eta(1,3)\,\eta(2,4) + \eta(1,4)\,\eta(2,3)]. \quad (50)$$

Легко видеть, что второе слагаемое в уравнении (50) обращается в нуль. Поэтому первое слагаемое также равно нулю. Так как то же самое можно сказать о $\sum (-1)^P P\chi_b(1,2)\,\chi_b(3,4)$, то, следовательно, два последних слагаемых в выражении (49) равны нулю, и поэтому действительно

$$\psi_2 \equiv \psi_3. \quad (51)$$

Итак, мы нашли физически разумные условия, при которых

$$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4; \quad (52)$$

функции ψ различаются только по своему виду, а не по существу; все они должны иметь одинаковый физический смысл.

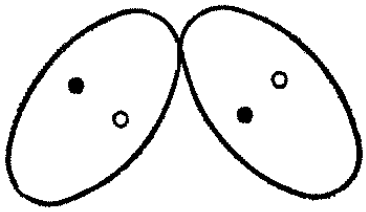
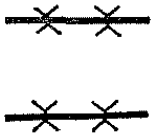
Функция ψ_1 предполагает, что молекула состоит из пары электронов, связанных с уровнем ε_1, который отвечает первой молекулярной орбитали φ_1, и из другой пары электронов с энергией ε_2 (орбиталь φ_2). Функция ψ_2 позволяет нам представить молекулу составленной из двух пар электронов, находящихся на одном и том же энергетическом уровне, и из биорбитали, полностью делокализованной по объему молекулы. Вид функций ψ_3 и ψ_4 позволяет представлять молекулу состоящей из двух одинаковых пар электронов, локализованных в двух различных областях пространства (см. табл. 7).

На рассмотренном примере можно убедиться, что не стоит приписывать слишком большой физический смысл орбиталям, геминалям и биорбиталям и недооценивать важность наличия оператора антисимметризации (последний столь сильно изменяет исходную функцию, составленную из орбиталей, что большая часть ее свойств отсутствует в полной антисимметризованной волновой функции). Чтобы получить правильное представление об электронной структуре молекулы, следует рассматривать именно полную волновую функцию; желая, однако, иметь дело с орбиталями, геминалями и биорбиталями, мы должны строго математически устанавливать соответствие между свойствами исходной и полной волновой функции.

Следует сказать, что, вообще говоря, биорбитальная функция ψ_2, очевидно, не идентична с геминальной функцией ψ_3. Заметим, что если две области D_a и D_b (в которых локализованы геминали χ_a и χ_b) не перекрываются, функция $\psi_3(M, N, O, P)$ обращается в нуль, когда четыре точки M, N, O, P все вместе находятся в D_a или D_b. Следовательно, невозможно найти сразу все четыре электрона в D_a или в D_b.

Таблица 7

Четыре разных способа записи одной и той же волновой функции

	Одноэлектронные орбитали	Двухэлектронные орбитали
Локализованные орбитали	Разделение на лоджии 	
	$\psi_3 = \sum(-1)^P P\chi_a(1,2)\,\chi_b(3,4)$	$\psi_4 = \det a(1)\,\overline{a(2)}\,b(3)\,\overline{b(4)}$
	Модель независимых электронов	Модель независимых пар электронов
Делокализованные орбитали	 φ_2  φ_1 $\psi_1 = \det \varphi_1(1)\,\overline{\varphi_1(2)}\,\varphi_2(3)\,\overline{\varphi_2(4)}$	 B $\psi_2 = \sum(-1)^P P\chi(1,2)\,\chi(3,4)$ $\chi(i,j) = B(i,j)\,\eta(i,j)$

$\psi_1 \equiv \psi_2 \equiv \psi_3 \equiv \psi_4$, если $\chi_a(i,j) = a(i)\,a(j)\,\eta(i,j)$;
$\chi_b(i,j) = b(i)\,b(j)\,\eta(i,j)$, $\varphi_1 = a + b$, $\varphi_2 = a - b$, $\chi = \chi_a + \chi_b$.

Для функции ψ_2 это не так:

$$\text{при } \chi = \chi_a + \chi_b,\ \chi_a \neq aa\eta \text{ и } \chi_b \neq bb\eta$$

имеются члены типа

$$\chi_a(1,2)\,\chi_a(3,4) - \chi_a(1,3)\,\chi_a(2,4) + \chi_a(1,4)\,\chi_a(2,3),$$

которые не обязательно будут взаимно сокращаться, когда все четыре точки находятся в D_a. Функция, составленная из биорбиталей, допускает конфигурации, которые запрещены для геминальной функции. При этом следует сказать, что введение биорбиталей, а не геминалей, более удобно в рассмотрении, поскольку биорбитали непосредственно связаны с моделью независимых пар электронов, которую легко использовать.

Геминали можно вводить в рассмотрение только тогда, когда в молекуле отдельные пары электронов либо локализованы определенным образом в области химической связи, либо являются неподеленными парами, либо являются парами электронов атомных остовов.

Таким образом, наиболее общая волновая функция — это функция, составленная на основе модели электронных пар. Так как в частном случае эта последняя функция идентична хартри-фоковской волновой функции, то можно думать, что она и в общем случае будет лучшим приближением к хартри-фоковской функции.

Итак, геминали могут быть использованы только в некоторых случаях. Биорбитали и геминали подобны молекулярным орбиталям и орбиталям химических связей: молекулу всегда можно описать с помощью молекулярных орбиталей, однако рассматривать в ней орбитали химических связей возможно только тогда, когда в молекуле действительно имеются локализованные химические связи. Так же геминали могут использоваться только для лоджий, соответствующих двум электронам (например, K-оболочка, неподеленная пара электронов, двухэлектронная локализованная связь); а биорбитали можно использовать и для лоджий, соответствующих $2n$ электронам (когда $n \geqslant 2$, как это имеет место в случае некоторых делокализованных связей).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bratoz S., Comptes Rend. Acad. Sci., **256**, 5298 (1963).
2. Durand P., Daudel R., Cah. Phys., № **166**, 225 (1964).
3. Daudel R., Brion H., Odiot S., J. Chem. Phys., **23**, 2080 (1955).
4. Odiot S., Daudel R., Compt. Rend. Acad. Sci., **238**, 1384 (1954).
5. Daudel R., Les fondaments de la chimie theorique, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

I-6. Энергия диссоциации

С. Холистер и О. Синаноглу

1. Введение

Корреляционная энергия — важная характеристика молекул. Во многих случаях бо́льшая часть энергии химической связи молекулы определяется корреляционной энергией; расчеты по методу Хартри — Фока часто оказываются не в состоянии правильно предсказать энергию связи. Так, например, для молекулы F_2 рассчитанная хартри-фоковская энергия химической связи равна —0,060 а. ед. (1 а. ед. = 27,2 *эв*) [1]; экспериментальное же значение этой энергии ~ 0,062 а. ед. Таким образом, ясно, что для молекулярных систем с неизвестной «экспериментальной» энергией связи очень важно уметь определять корреляционную энергию независимо от хартри-фоковских расчетов. Для молекулярных систем с известной энергией связи знание корреляционной энергии можно использовать для предсказания значений хартри-фоковской энергии; такие значения могут оказаться полезными для контроля хартри-фоковских расчетов.

В работах [2а, б] были подробно изучены вопросы о построении общего выражения для корреляционной энергии многоэлектронной системы, о связи корреляционной энергии определенной группы электронов с системой остальных электронов и, наконец, о различных корреляционных эффектах и их относительной важности. Теперь возникает задача, как, рассматривая отдельные группы электронов молекулы и сравнивая их с соответствующими группами электронов атомов (для которых корреляционная энергия обычно известна), можно получить корреляционную энергию молекулы. Мы изложим два полуэмпирических метода, с помощью которых можно решить указанную задачу [3]. Эти методы должны давать оценки корреляционной энергии сверху и снизу, поскольку в них молекула рассматривается с двух различных предельных точек зрения. Ниже среди прочих рассматриваются двухатомные молекулы из элементов второго периода, для которых имеются данные хартри-фоковских расчетов. Применяя к этим молекулам оба полуэмпирических метода расчета корреляционной энергии, мы получаем возможность проверить наши результаты по результатам хартри-фоковских расчетов и убедиться в эффективности излагаемых методов.

2. Эффекты «исключения»

О влиянии окружения электронов на корреляцию данной пары электронов [2а, б] уже подробно говорилось в разд. I-2. Эта корреляция может резко изменяться при переходе от системы к системе, если только мы имеем дело с корреляцией «нединамического» типа. Такие изменения главным образом связаны с эффектами «исключения» для занятых орбиталей.

Ранее в работах [4, 2] было показано, что величина $\varepsilon(2s^2)$ становится несущественной с ростом заселенности $2p$-оболочки для атомов и ионов (см. также разд. I-2). Так, атом N характеризуется конфигурацией $1s^2 2s^2 2p_+ 2p_0 2p_-$, и в приближении, когда парная функция $2s^2$ выражается функцией по методу взаимодействия конфигураций, мы получаем, что $\varepsilon(2s^2) = 0$. Будет ли корреляция оставаться малой при переходе к молекуле N_2? Конфигурация молекулы следующая: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$, причем от указанных занятых орбиталей близко расположены незанятые орбитали $1\pi_g$ и $3\sigma_u$, подобные незанятым $2p$-орбиталям атома азота N. Так что опять мы имеем дело со случаем «почти вырождения», и энергия $\varepsilon(2s^2)$ должна быть малой, однако следует ожидать, что энергия $|\varepsilon(2s^2)|$ несколько увеличится в молекуле N_2 по сравнению с атомом N, ибо некоторая доля $2p$-электронов «выталкивается» из области ядер в область связи.

Чтобы проверить справедливость этого утверждения, были проведены расчеты молекулы N_2 с учетом четырех 2×2 взаимодействующих конфигураций, при этом в качестве базисных использовались орбитали Рэнсила [5]. Взятая парная функция имела вид

$$\hat{u}_{ij} = (c/2^{1/2})[B(rs) + B(\bar{s}\bar{r})] + c'B(pq), \tag{1}$$

где

$$r = 1\pi_{g+}^{\alpha}, \quad s = 1\pi_{g-}^{\beta}, \quad \bar{r} = 1\pi_{g+}^{\beta}, \quad \bar{s} = 1\pi_{g-}^{\alpha},$$
$$p = 3\sigma_u^{\alpha}, \qquad q = 3\sigma_u^{\beta}.$$

Коэффициенты в формуле (1) определялись с помощью вариационной процедуры, подробно описанной в работах [2а, б], т. е. с помощью минимизации выражения

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = (2\langle B(ij) | g_{ij} | \hat{u}_{ij}\rangle + \\ + \langle \hat{u}_{ij} | e_i + e_j + m_{ij} | \hat{u}_{ij}\rangle)/(1 + \langle \hat{u}_{ij} | \hat{u}_{ij}\rangle). \tag{2}$$

Было проведено три расчета: в качестве ij брали орбитали $2\sigma_g$, $3\sigma_g$ и $2\sigma_u$ со спинами α и β. Далее было использовано унитарное преобразование $\mathbf{t}$, которое переводит молекулярные орбитали

в локализованные «основные» орбитали (которые заняты $2s$-электронами каждого атома N). Такое преобразование было предложено Петерсом [6]. Если отвлечься от примеси орбиталей $2p\sigma$, преобразование $\mathbf{t}$ в точности дает атомные $2s$-орбитали, ибо оно преобразует $(2s\sigma_g)^2\,(2s\sigma_u)^2$ в $2s_a^2 2s_b^2$. Если же в унитарном преобразовании $\mathbf{t}$ затрагиваются орбитали $3\sigma_g$, то преобразование $\mathbf{t}$ только приближенно совпадает с преобразованием к эквивалентным орбиталям, хотя примесь орбитали $2p\sigma$ в локализованной орбитали и будет незначительной; так что локализованная орбиталь ЛО_a будет очень близкой к атомной $2s_a$-орбитали. Энергия (2) преобразованием $\mathbf{t}$ сводится к виду [2а, б]

$$\varepsilon_{\rho\nu} = 2\langle \sum_{i\neq j} t_{\rho i} t_{\nu j} B(ij) \,|\, g_{ij} \,|\, \sum_{i\neq j} t_{\rho i} t_{\nu j} \hat{u}_{ij}\rangle + \\ + \langle \sum_{i\neq j} t_{\rho i} t_{\nu j} \hat{u}_{ij} \,|\, e_i + e_j + m_{ij} \,|\, \sum_{i\neq j} t_{\rho i} t_{\nu j} \hat{u}_{ij}\rangle, \qquad (3)$$

где ρ, ν — индексы ЛО, а i, j — орбитали $2\sigma_g$, $2\sigma_u$ и $3\sigma_g$. Рассчитанная энергия ε [$(\text{ЛО})^2$] для каждого атома N равна $-0{,}3$ *эв*: таким образом, энергия остова $1s^2 2s^2$ атома N в молекуле N_2 примерно на 0,3 *эв* меньше, чем энергия соответствующего остова свободного атома N. Поэтому для молекулы N_2 мы должны включить 0,6 *эв* в энергию химической связи!

Изложенные расчеты грубые. Они показывают только большую величину эффекта «исключения». Чтобы получить более надежные данные, необходимо обратиться к методу конфигурационного взаимодействия с учетом большого числа хартри-фоковских молекулярных орбиталей.

Тем не менее для оценок мы будем пользоваться значительно более простым методом, в котором не нужно знать молекулярные хартри-фоковские орбитали и энергии. Так, мы можем построить графики $\varepsilon\,(2s^2)$ для атомов с данным значением Z в зависимости от числа p электронов с параллельными спинами, используя значения ε, рассчитанные в работе [4]. Этот график позволяет провести интерполяцию и определить ε в случае дробных чисел заполнения p электронов; такие дробные числа заполнения как раз возникают в молекулах вследствие имеющего место смещения электронов в область химической связи (в силу чего числа заполнения p для электронов оказываются, вообще говоря, несколько меньшими, чем для свободных атомов). Такого рода интерполяция для молекулы N_2 дает в качестве значения $\varepsilon\,(2s^2)$ величину $-0{,}5$ *эв* на отдельный атом N, т. е. мы получаем примерно то же число, которое было рассчитано выше по методу взаимодействия конфигураций. Ниже всюду для энергии $\varepsilon\,(2s^2)$ мы будем использовать указанные интерполяционные значения.

3. Метод I

Модель объединенного атома для молекулы, очевидно, дает верхнюю оценку для величины корреляционной энергии, поскольку, во-первых, все нужные пары электронов присутствуют и в объединенном атоме и, во-вторых, все они занимают в объединенном атоме меньшую область пространства, чем в молекуле. Вместе с тем такая модель молекулы весьма нереалистична, потому что: 1) в ней ошибочно учитывается сильное отталкивание атомных остовов, возникающее при $R \longrightarrow 0$, и 2) внутренние электроны оказываются более прочно связанными с ядрами ввиду увеличившегося заряда ядра. Рассматривая в методе ЛКАО-МО коэффициенты перед АО, убеждаемся, что низкие МО довольно точно могут быть аппроксимированы орбиталями электронов атомных остовов молекулы; эти электроны сосредоточены в непосредственной близости от ядер. Напротив, в модели объединенного атома энергии соответствующих низких орбиталей очень далеки от энергий истинных орбиталей. Модель объединенного атома, исторически возникшая из рассмотрения простейшего иона H_2^+, оказывается, таким образом, полезной только для гидридов, но не для более сложных молекул, содержащих по нескольку атомных остовов.

Для большинства молекул более близкой является модель, которую мы здесь назовем моделью атома с сокращенным остовом. В этой модели остов результирующего атома действует на внешние МО так же, как настоящие атомные остовы молекулы. Атомные орбитали атома с сокращенным остовом и их энергии ближе соответствуют МО и их энергиям. То же нужно сказать в отношении корреляционных энергий отдельных пар электронов и о влиянии на них эффектов «исключения».

Поясним на примере, что представляет собой модель атома с сокращенным остовом. Возьмем молекулу C_2, имеющую 12 электронов и находящуюся в состоянии, описываемом термом $^1\Sigma_g^+$. Простой расчет по методу ЛКАО-МО [5] показывает, что атомные остовы молекулы образованы четырьмя $1s$-электронами, движущимися в окрестностях своих ядер. Таким образом, молекулярный остов имеет вид K_a (C^{4+}; $1s_a^2$) K_b (C^{4+}; $1s_b^2$). Оставшиеся 8 внешних электронов (молекулярных орбиталей) испытывают влияние остова «типа $1s$», по крайней мере при удалении в радиальном направлении от межмолекулярной оси; причем положительный заряд остова оказывается примерно суммой зарядов двух C^{4+}. В модели атома с сокращенным остовом указанные 8 электронов, занимающие МО, довольно размазанные по молекуле, заменяются внешними орбиталями атома с остовом $1s^2$ и зарядом ядра, равным полному заряду ядер. Таким атомом является неон. Следователь-

но, состояние молекулы представляется в виде $K_aK_b\mathrm{Ne}\,(2s^22p^6;\ ^1S)$. Соответственно корреляционная энергия дается выражением

$$E_{\text{корр}}(\mathrm{C_2}) = 2E_{\text{корр}}(\mathrm{C^{4+}}) + E_{\text{корр}}(\mathrm{Ne}) - E_{\text{корр}}(\mathrm{Ne^{8+}}). \qquad (4)$$

Хотя описанным методом очень легко пользоваться, следует проявлять известную осторожность. Во-первых, необходимо заботиться о сохранении соответствующего подобия, а именно в модели атома с сокращенным остовом должно содержаться такое же количество электронов, что и в исходной молекуле. Например, для $\mathrm{Be_2}$ соответствующим атомом с сокращенным остовом будет атом C. В этом случае к тому же нельзя использовать основное состояние атома C, поскольку оно характеризуется термом ^3P и имеет два неспаренных электрона, в то время как $\mathrm{Be_2}$ находится в состоянии $^1\Sigma$ и вовсе не имеет неспаренных электронов. Нужно

Таблица 7а

Значения корреляционной энергии, рассчитанные для некоторых молекул

Молекула [а]	$\Delta E_{\text{корр}}$, эв (метод I)	$\Delta E_{\text{корр}}$, эв (метод II)	D_e, эв	Значения $E_{\text{ХФ}}$, предсказываемые на основании эксперимента и метода II, а. ед.	Рассчитанные значения $E_{\text{ХФ}}$, а. ед.
$\mathrm{Li_2}$ [б] [13]	−1,26	−0,60	1,05 [в] [18]	−14,8735	−14,87152 [22]
$\mathrm{C_2}$ [13]	−3,31	−2,99	6,36 [19] ±0,2	−75,5011 +0,0074	−75,40619 [23]
$\mathrm{N_2}$ [13]	−3,20	−3,93	9,902 [в] [18]	−109,0214	−108,9922 [24]
LiF [13]	−1,83	−1,33	—	—	—
$\mathrm{NH_3}$ [14]	—	−3,55	13,57 [20]	−56,2124	−56,08419 [25]
$\mathrm{H_2O}$ [15]	—	−2,51	10,06 [21]	−76,0328	—
HF [13]	−1,87	−1,55	6,06 [в] [18] ±0,2	−100,0750 ±0,0074	−100,07030
$\mathrm{C_3}$ [16]	—	−3,74	—	—	—
$\mathrm{C_2N_2}$ [17]	—	−5,28	21,7 [в] [18] ±0,6	−187,7826 −0,0220	—

[а] Из работ [13–17] были взяты волновые функции с ограниченным базисом МО, используемые в методе II.

[б] Энергия $\Delta E_{\text{корр}}$ для $\mathrm{Li_2}$ почти полностью определяется энергией $\varepsilon(2s^2)$; последняя очень чувствительна к изменениям Z. Так как для этой молекулы по методу I $Z = 4$, а по методу II $Z = 3$, то для обоих методов получаются сильно различающиеся результаты. Для других молекул $\Delta E_{\text{корр}}$ в основном объясняется вкладами $2p$-электронов, а не имеющейся зависимостью энергии $\varepsilon(2s^2)$ от Z; так что для этих молекул по методу I и II получаются согласованные результаты.

[в] В значения D_e введена поправка на нулевую энергию.

всегда заботиться о правильном выборе состояния атома; иначе нам не удастся правильно учесть с помощью него эффекты «исключения». Во-вторых, и это также связано с правильным учетом эффектов «исключения», можно по-разному разбивать электроны молекулы на электроны остова и внешние электроны. Так, например, молекулу C_2 можно рассматривать либо с помощью модели K_a (C^{4+}; $1s_a^2$) K_b (C^{4+}; $1s_b^2$) Ne ($2s^22p^6$; ^1S), как это мы делали выше, либо с помощью модели K'_a (C^{2+}; $1s_a^2 2s_a^2$) K'_b (C^{2+}; $1s_b^2 2s_b^2$) O ($2p_x^2 2p_y^2$). Какая из этих возможностей лучше — неясно. Это зависит от величины перекрывания $2s$-орбиталей на разных атомах. Если возможна первая модель, значение $E_{\text{корр}}$ (K_aK_b) надо брать непосредственно для свободных ионов C^{4+}, так как вряд ли имеется какое-либо влияние «исключения» на «динамическую» корреляцию $1s^2$ [7]. При второй возможности, напротив, остовы K'_a и K'_b имеют «нединамическую» $2s^2$-корреляцию с энергией $\varepsilon(2s^2)$, на которую существенно влияет «исключение» (и потому ее нельзя считать неизменной при переходе от одной молекулы к другой). Таким образом, энергия $\varepsilon(K'_a; C_2)$ не равна $E_{\text{корр}}(C^{2+})$, а приблизительно та же, что $\varepsilon(K'_a; C[^3P])$ или $\varepsilon(K'_a; O[p_x^2p_y^2])$.

Модель атома с сокращенным остовом применима, разумеется, только к двухатомным молекулам, а также к простейшим многоатомным молекулам — гидридам HCN, C_2H_2 и т. д. Следует ожидать, что там, где эта модель оказывается эффективной, она всегда дает оценку сверху для величины $E_{\text{корр}}$.

Результаты применения такой модели к расчетам корреляционной энергии двухатомных молекул, составленных из элементов второго периода, и сравнение их с результатами расчетов по изложенному ниже методу II приведены в табл. 7а.

4. Метод II

Как показано в разд. I-2 и I-7, корреляционная энергия $E_{\text{корр}}$ для основного состояния молекулы с заполненными оболочками или основного состояния с незаполненными оболочками, представляемого однодетерминантной функцией, приближенно равна $\sum_{i>j}^{N} \varepsilon_{ij}$, т. е. $E_{\text{корр}}$ представляется суммой корреляций соответствующих пар МО (i, j обозначают хартри-фоковские спин-орбитали). В рамках метода ЛКАО-МО в этой сумме легко выделить межатомные и внутриатомные пары.

Хартри-фоковская волновая функция уже учитывает основные эффекты дальнодействующего кулоновского взаимодействия, которые и обусловливают большие деформации атомов в молекуле. Остающаяся часть корреляции (в основном «динамического»

характера) является результатом действия близкодействующих флуктуирующих потенциалов [2]. Так что в молекулу переносится не полная энергия атомов, а корреляционная энергия, будучи более «локальным» свойством (после учета эффектов «исключения» и «почти вырождения»). В более ранних методах «атомов в молекулах» [8] имели дело главным образом с полными энергиями атомов, основываясь на представлениях о валентных связях.

Вообще говоря, для определения молекулярной корреляции по данным для отдельных атомов, а также для правильного описания областей перекрывания зарядов существует несколько возможных способов, но здесь мы обсудим лишь один из этих способов.

Исследуем волновую функцию с ограниченным базисом с помощью анализа заселенностей в методе ЛКАО-МО [9]. В этом методе вместо АО возникают члены $(АО)^2$ и (АО) — (АО′). Члены первого типа связаны с атомными заселенностями и характеризуют время, которое электронная пара проводит вблизи данного ядра. Члены второго типа включают два центра (АО) и (АО′); они являются мерой заселенности областей перекрывания и характеризуют время, которое электроны проводят в области химической связи. Сумма атомных заселенностей и заселенностей областей перекрывания (последнюю условно распределяют между атомами по Малликену [9]) для данной АО дает эффективную атомную заселенность; эта величина показывает, как электроны распределяются между атомами, и учитывает заселенности областей перекрывания и взаимодействия электронов, находящихся на различных центрах. Таким образом, для вычисления молекулярной корреляционной энергии мы получаем возможность использовать значения атомных парных корреляционных энергий [1], вводя их как коэффициенты перед заселенностями.

Рассмотрим молекулу N_2. Анализ заселенностей [10] для волновой функции по методу ЛКАО-МО с использованием ограниченного базиса [5] дает следующую картину заселенностей для каждого атома: $1s^{2,002}\ 2s^{1,794}\ 2p_\sigma^{1,205}\ 2p_\pi^{2,000}$. Мы видим, что некоторая доля $2s$-электронов оказалась промотированной в $2p$-электроны. Кроме того, в молекуле $2p$-электроны оказываются спаренными, чего не было в атоме азота N; теперь имеется 1,602 пары p-электронов. Кроме того, согласно изложенному выше, энергия $\varepsilon(2s^2)$ должна несколько увеличиться, а дробная доля заселенности для p-электронов немного уменьшиться из-за соседства незанятых орбиталей. Соответствующие значения $\varepsilon(2s^2)$ следует определять

[1] В анализе заселенностей предполагается, что не только отдельные электроны, но также и пары электронов $\alpha\beta$ распределяются между атомами [3].

по атомным данным с помощью графического интерполяционного метода. Неизменяемые же «динамические» парные корреляции, такие, как $\varepsilon(2p_z^2)$, можно взять прямо такими, как для атомов [4].

Описанный выше метод будем называть «методом заселенностей пар»; его удобно использовать, если нам известны волновые функции в методе ЛКАО-МО с ограниченной системой базисных орбиталей ССП. Заселенности изменяются, вероятно, не очень сильно при использовании расширенной базисной системы молекулярных орбиталей ССП (обзор недавних расчетов и соответствующую терминологию см. в статье [11]). Следует отметить, что часто расчеты оказываются нечувствительными к точной структуре используемых орбиталей; поэтому мы здесь и использовали заселенности, полученные при расчетах с ограниченным базисом.

Результаты применения методов I и II к расчету корреляционной энергии молекул обсуждаются ниже (см. также табл. 7а).

5. Результаты

Типичные результаты применения методов I и II к некоторым двухатомным и малым многоатомным молекулам, составленным из атомов второго периода, приведены в табл. 7а.

Во всех случаях при использовании метода I (модель атома с сокращенным остовом) в качестве остовов K_a и K_b принимали остов $1s^2$. Поэтому эффекты «исключения» для $\varepsilon(2s^2)$ учитывались автоматически при рассмотрении атома с сокращенным остовом, заменяющим молекулу. Таким образом, при применении метода I нужно было знать только хартри-фоковские и полные энергии для рассматриваемых атомов и для ионов типа He; использованные здесь хартри-фоковские результаты для атомов были взяты из работы Клементи [12].

В методе II (метод заселенностей пар) корреляцию $\varepsilon(1s^2)$ также принимали равной энергии $E_{\text{корр}}$ для ионов типа He [12]. При определении $\varepsilon(2s^2)$ была использована графическая интерполяция по данным Мак-Коя и Синаноглу [4]. Значения величин $\varepsilon(1s^2 2s^2 - 2p^n)$ и $\varepsilon(1s^2 - 2s^2)$, а также $\varepsilon(2p_z^2) \simeq -1{,}0$ *эв* были взяты из работы [4].

Анализ заселенностей, проведенный для волновой функции C_2, построенной по методу ЛКАО-МО с использованием ограниченного базиса, дает для каждого атома C $1s^{2,000}\ 2s^{1,670}\ 2p_z^{0,329}\ 2p_\pi^{2,000}$ [10]. Так как электроны могут иметь любые спины, то на каждую атомную орбиталь приходится половина от каждой пары электронов. Проводя анализ заселенностей для свободного атома и сравнивая его результаты с анализом заселенностей для атомов

в молекуле, мы сразу получаем следующее выражение для $E_{\text{корр}}$:

$$\Delta E_{\text{корр}} = 2\,[0{,}835\varepsilon\,(2s^2)_{\text{молек}} - \varepsilon\,(2s^2)_{\text{атом}} + \\ + \frac{(1{,}67-2)}{2}\,\varepsilon\,(1s^2 \longrightarrow 2s^2) + 0{,}1645\varepsilon\,(2p_z^2) + \\ + \varepsilon\,(2p_\pi^2) + \frac{1{,}670\cdot 2{,}329-4}{4}\,\varepsilon\,(1s^2 2s^2 \longrightarrow 2p^2)]. \qquad (5)$$

В приведенной формуле значения корреляционных энергий свободных атомов для занятых пар орбиталей, таких, как $\varepsilon(1s^2)$ или $\varepsilon(2p_z^2)$ и т. д., просто умножались на разницу молекулярных и атомных парных заселенностей при условии, что эти корреляции являются неизменяемыми при переходе от одного окружения к другому. В случае корреляции $\varepsilon(2s^2)$ использовались различные значения для свободного атома и атома в молекуле. Межорбитальные корреляции определялись следующим образом: сначала находили их величину на одну орбиталь без учета спина, затем полученную величину умножали на дробное число электронов каждого типа, определяемое в анализе заселенностей. Так, например, атомная корреляция [1] $2s - 2p$ определяется непосредственно по энергии $\varepsilon(1s^2 2s^2 - 2p^2)$ для атома С. Допускалось, что $\varepsilon(1s^2 2s^2 - 2p^2) = \varepsilon(2s^2 - 2p^2)$, и для значения корреляции спин-орбиталей бралась величина $^1/_4\varepsilon(2s^2 - 2p^2)$. Для атома С в молекуле мы имеем 2,33 $2p$-спин-орбитали и 1,67 $2s$-орбитали. Так что молекулярная корреляция $\varepsilon\,(2s - 2p)$ в расчете на один атом равна $\frac{1{,}67\cdot 2{,}33}{4}\,\varepsilon(2s^2 - 2p^2)$. Подставляя в формулу (5) значения парных корреляций из работы [4], получаем

$$\Delta E_{\text{корр}} = 2\,[0{,}835\cdot 1{,}1 - 0{,}457 - 0{,}165\cdot 0{,}39 + 0{,}1645 + \\ + 1{,}0 - 0{,}028\cdot 2{,}317] = 2{,}99\ \textit{эв}. \qquad (6)$$

Эта формула приведена здесь так подробно, чтобы было ясно, какую долю вносит каждый корреляционный эффект в энергию связи. Метод II очень легко применим к молекулам любого размера, если только, конечно, нам известны достаточно надежные коэффициенты перед АО в методе ЛКАО-МО (см. табл. 7а). Из табл. 7а видно, что, несмотря на большое различие методов I и II, эти методы, тем не менее, дают согласующиеся результаты. Наиболее важно учитывать корреляционную энергию для связей с небольшим ионным характером; это заключение подтверждает-

[1] Эта корреляция не является полностью «динамической». В случае состояний с незаполненными оболочками она содержит «наполовину внутренние» корреляции (см. разд. I-7, а также работу [4]; «наполовину внутренняя» корреляция происходит от смешивания $2s2p - 2p'3d$). Таким образом, корреляция $2s - 2p$ несколько изменяется при переходе от системы к системе.

ся также результатами имеющихся хартри-фоковских расчетов F_2 [1].

Предсказываемые значения хартри-фоковских энергий в табл. 7а определялись на основе результатов метода II по формуле $E_{\text{ХФ}}$ (мол) $= E_{\text{ХФ}}$ (ат) $+ D_e - \Delta E_{\text{корр}}$ (метод II); при этом предполагалось, что релятивистской поправкой $\Delta E_{\text{релят}}$ можно пренебречь. Как видно из табл. 7а, получалось очень хорошее согласие с рассчитанными хартри-фоковскими молекулярными энергиями, причем предсказываемое нами значение лежит всегда ниже вычисленного, как это и должно быть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wahl A. C., J. Chem. Phys., **41**, 2600 (1964).
2а. Sinanoğlu O., Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.), **47**, 1217 (1961).
2б. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и нх взаимодействия, изд. «Мир», М., 1966.
3. Hollister C., Sinanoğlu O., J. Am. Chem. Soc., в печати.
4. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2689 (1964).
5. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 245 (1960).
6. Peters D., J. Chem. Soc., 2003 (1963).
7. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2677 (1964).
8. Moffitt W., Proc. Roy. Soc. (Lond,), **A210**, 245 (1951).
9. Mulliken R. S., J. Chem. Phys., **23**, 1833 (1955).
10. Fraga S., Ransil B. J., J. Chem. Phys., **34**, 727 (1961).
11. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Ann. Revs. Phys. Chem., **15**, 251 (1964).
12. Clementi E., J. Chem. Phys., **38**, 996 (1962).
13. Ransil B. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 239, 245 (1960).
14. Duncan A. B. F., J. Chem. Phys., **27**, 423 (1957).
15. Ellison F., Shull H., J. Chem. Phys., **23**, 2348 (1955).
16. Clementi E., J. Chem. Phys., **34**, 1468 (1961).
17. Clementi E., McLean A. D., J. Chem. Phys., **36**, 563 (1962).
18. Gaydon A. G., Dissociation Energies, Chapman and Hall, London, 1953; имеется русский перевод I издания: Гейдон А., Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
19. Brewer L., Hicks W. T., Krikorian O. H., J. Chem. Phys., **36**, 182 (1962).
20. Gunn S. R., Green K. G., J. Phys. Chem., **65**, 779 (1961).
21. Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand, New York, 1955; имеется русский перевод I издания: Герцберг Г., Строение и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
22. Greenshields J. B., в печати.
23. Cade P. E., Wahl A. C., Roothaan C. C. J., J. Chem. Phys., **41**, 2578 (1964).
24. Cade P. E., Huo W., J. Chem. Phys., **45**, 1063 (L) (1966).
25. Joshi B. D., J. Chem. Phys., **44**, 3627 (1966).

I-7. Электронная корреляция в системах с незаполненными оболочками

Г. Дж. Силверстоун и О. Синаноглу

1. Введение

В атомах и молекулах с заполненными оболочками электроны в основном группируются в пары. В работах [1—4] развита детальная многоэлектронная теория для систем с заполненными оболочками; эта теория прилагалась к изучению элементов второго периода (см. работы [3, 5, 6]).

Для состояний с заполненными оболочками соответствующие хартри-фоковские волновые функции представляют собой отдельные слэтеровские детерминанты, построенные из соответствующих спин-орбиталей; при этом энергия каждого детерминанта не совпадает с энергией какого-либо другого детерминанта (отсутствие вырождения). Заполненные оболочки характерны для основных состояний большинства молекул и атомов типа He, Be, Ne, Mg и т. д. Однако, кроме основных состояний, имеются многие другие важные состояния атомов и молекул — это состояния с незаполненными, т. е. открытыми, оболочками; такие состояния необходимо рассматривать, например, при изучении электронных спектров, возбужденных состояний, состояний радикалов, триплетных состояний, молекул в состоянии, близком к диссоциации, и т. д.

Теория, развитая применительно к замкнутым (заполненным) оболочкам, не может быть без изменений использована в случае открытых оболочек (открытой оболочкой мы называем незаполненную, или незамкнутую, оболочку), так как при наличии открытых оболочек, во-первых, появляются корреляции нового типа, не существующие в случае замкнутых оболочек; а во-вторых, выбор спин-орбиталей, к которым должны быть ортогональны парные функции, затрудняется, когда соответствующие спин-орбитали только частично заняты в хартри-фоковской волновой функции для открытых оболочек [1].

[1] Теория замкнутых оболочек применима для состояний с открытыми оболочками в тех случаях, когда эти состояния можно представить однодетерминантными волновыми функциями [5, 6], и при условии, что влиянием корреляционных эффектов на отдельные орбитали, т. е. величинами $\tilde{f}_i$, можно пренебречь. Обычно основные состояния атомов согласуются с правилами Гунда, и мы имеем такого рода однодетерминантные состояния в качестве основных состояний атомов, например ^3P для C, ^4S для N, ^3P для O, ^2P для F и т. д. Однако, строго говоря, и в этих случаях необходимо прибегать к теории для открытых оболочек.

Ниже мы попытаемся обобщить многоэлектронную теорию, развитую применительно к замкнутым оболочкам, на случай открытых оболочек. Такое обобщение необходимо, например, при обсуждении межмолекулярных сил; так, для составления правильной волновой функции системы из двух двухатомных молекул, находящихся на большом расстоянии друг от друга, требуются по крайней мере два детерминанта. Ниже мы остановимся только на чисто физической стороне корреляционных эффектов в системах с открытыми оболочками, а также укажем на сходство и различие их с корреляционными эффектами в атомах с замкнутыми оболочками. Математические детали излагаемой здесь теории для открытых оболочек читатель может найти в серии статей, ссылки на которые даны в работе [7].

2. Многоэлектронная теория для замкнутых оболочек

Приближенно многоэлектронная волновая функция ψ для состояния с замкнутыми оболочками представляется единственным слэтеровским детерминантом φ_0, составленным из N спин-орбиталей, которые мы будем здесь обозначать с помощью индекса $i = 1, 2, \ldots, N$. Обозначим далее $\mathcal{A}$ — оператор антисимметризации N-электронных волновых функций, χ — оставшаяся часть функции ψ, возникающая при выделении из нее функции φ_0. Тогда

$$\varphi_0 = \mathcal{A}(12 \ldots N), \tag{1}$$

$$\psi = \varphi_0 + \chi, \tag{2}$$

$$\langle \varphi_0 \mid \varphi_0 \rangle = 1, \tag{3}$$

$$\langle \varphi_0 \mid \chi \rangle = 0. \tag{4}$$

Для поправочной функции χ, строго описывающей все корреляционные эффекты в системе, можно написать совершенно точную формулу [1, 8]

$$\chi = \mathcal{A}\left\{(123 \ldots N)\left[\sum_{i=1}^{N} \frac{\hat{f}_i}{(i)} + (2!)^{-1/2} \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \frac{\hat{U}'_{ij}}{(ij)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + (3!)^{-1/2} \sum_{1 \leqslant i < j < k \leqslant N} \frac{\hat{U}'_{ijk}}{(ijk)} + \ldots + (N!)^{-1/2} \frac{\hat{U}'_{123\ldots N}}{(123 \ldots N)}\right]\right\}, \tag{5}$$

где $\hat{f}_i$ — орбитальные функции; $\hat{U}'_{ij}$, $\hat{U}'_{ijk}, \ldots, \hat{U}'_{123\ldots N}$ — различные корреляционные функции, причем все эти функции ортогональны ко всем N исходным спин-орбиталям k:

$$\langle \hat{U}'_{ij\ldots l}(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j, \ldots, \mathbf{x}_l) \mid k(\mathbf{x}_i) \rangle_{\mathbf{x}_i} = 0, \tag{6}$$

где $k = 1, 2, \ldots, N$ ($\langle\ \rangle_{x_i}$ означает интегрирование по переменной x_i). Функции $\hat{U}'_{ij\ldots k}$ являются антисимметричными функциями

$$\hat{U}'_{i\ldots j\ldots k\ldots l}(\mathbf{x}_i, \ldots, \mathbf{x}_j, \ldots, \mathbf{x}_k, \ldots, \mathbf{x}_l) = \\ = -\hat{U}'_{i\ldots j\ldots k\ldots l}(\mathbf{x}_i, \ldots, \mathbf{x}_k, \ldots, \mathbf{x}_j, \ldots, \mathbf{x}_l). \quad (7)$$

С помощью функции $\hat{f}_i$ в выражении (5) учитывается влияние поля всех других электронов (сверх влияния того поля электронов, которое уже учтено в φ_0) на спин-орбитали i. Когда детерминант φ_0 построен на хартри-фоковских орбиталях, то в первом порядке все $\hat{f}_i$ обращаются в пуль (по теореме Бриллюэна). Другими словами, в этом случае для хартри-фоковских орбиталей в первом порядке обращается в нуль «средняя поляризация орбиталей» [9] (сами функции $\hat{f}_i$, конечно, не равны нулю [1]).

Оценки, проведенные нами в ряде случаев, показывают, что влияние функций $\hat{f}_i$ на величину корреляционной энергии обычно пренебрежимо мало во всех порядках [3]. Функции $\hat{f}_i$ надо учитывать только в тех случаях, когда из-за вырождения мы не можем пользоваться в качестве исходного только одним хартри-фоковским детерминантом. Так, например, для молекулы H_2 при больших значениях R конфигурации $1\sigma_g^2$ и $1\sigma_u^2$ становятся вырожденными и вкладами функций $\hat{f}_i$ уже нельзя пренебрегать [3]. Но, как правило, $\hat{f}_i \approx 0$, и, когда мы имеем дело с χ для случая замкнутых оболочек, мы можем смело опускать члены с $\hat{f}_i$.

Основные корреляционные эффекты в χ связаны с парными корреляционными функциями $\hat{U}_{ij}$. Взаимодействие двух электронов, имеющих спин-орбитали i и j, описывается флуктуационным потенциалом m_{ij} и приводит к «рассеянию» в состояние $\hat{U}_{ij}$. Взаимодействие m_{ij} является кулоновским взаимодействием $g_{ij} = 1/r_{ij}$, видоизмененным из-за наличия эффектов «погружения» и «исключения», которые связаны с влиянием хартри-фоковского фона [1] электронов на рассматриваемую пару электронов.

$$m_{ij} = g_{ij} - \overline{S}_i(i) - \overline{S}_j(i) - \overline{S}_i(j) - \overline{S}_j(j) + J_{ij} - K''_{ij}, \quad (8)$$

$$\overline{S}_i(\mathbf{x}_k) = \langle i(\mathbf{x}_i) \,|\, g_{ik}(1 - P_{ik})\, i(\mathbf{x}_i)\rangle_{\mathbf{x}_i}, \quad (9)$$

$$J_{ij} = \langle ij \,|\, g_{ij} ij\rangle, \quad (10)$$

$$K''_{ij} = \langle ij \,|\, g_{ij} ji\rangle. \quad (11)$$

Поскольку m_{ij} равно разности истинного и усредненного кулоновских потенциалов, то область его проявления оказывается малой;

[1] Термин «хартри-фоковский фон» означает здесь совокупность N спин-орбиталей 1, 2, ..., N [1, 9].

это близкодействующее взаимодействие [1]. Вследствие близкодействующего характера потенциала m_{ij}, а также принципа Паули тройные, четверные и т. д. корреляции в χ оказываются пренебрежимо малыми.

Корреляционная функция $\hat{U}_{ij}$ входит в χ как через $\hat{U}'_{ij}$, так и через $\hat{U}'_{iklj}$, $\hat{U}'_{ikljmn}$ и т. д. Например, $\hat{U}'_{iklj}$ содержит несвязную группу $\hat{U}_{ij}\hat{U}_{kl}$, которая описывает коррелированную пару электронов ij и коррелированную пару kl. (Штрихи при n-электронных корреляционных функциях означают, что они включают в себя несвязные группы электронов.)

В многоэлектронной теории, развиваемой в случае замкнутых оболочек, принимается, что приближенно χ может быть составлена только из парных корреляционных функций и несвязных групп этих парных функций. (Мы будем обозначать строчными буквами u_{ij} приближенные парные корреляционные функции, оставляя прописные буквы U_{ij} для обозначения точных парных корреляционных функций.) Таким образом,

$$\chi'_s = \mathcal{A}\left\{(123\ldots N)\left[2^{-1/2}\sum_{1\leqslant i<j\leqslant N}\frac{\hat{u}_{ij}}{(ij)} + \right.\right.$$

$$+2^{-1}\sum_{\substack{1\leqslant i<j\leqslant N\\(i<k;\ i,\ j\neq k,\ l)}}\sum_{1\leqslant k<l\leqslant N}\frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}}{(ijkl)} +$$

$$\left.\left.+2^{-3/2}\sum_{\substack{1\leqslant i<j\leqslant N\\(i<k<m;\ i,\ j\neq k,l\neq m,n)}}\sum_{1\leqslant k<l\leqslant N}\sum_{1\leqslant m<n\leqslant N}\frac{\hat{u}_{ij}\hat{u}_{kl}\hat{u}_{mn}}{(ijklmn)} + \ldots\right]\right\}. \quad (12)$$

Функция (12) используется затем в рамках вариационного метода в качестве пробной волновой функции в выражении

$$E \leqslant E'_s = \frac{\langle\psi\,|\,H\psi\rangle}{\langle\psi\,|\,\psi\rangle}. \quad (13)$$

Корреляционная энергия при этом оказывается равной сумме парных корреляционных энергий и (малого) остатка.

$$E_{\text{корр}} = E - E_{\text{ХФ}} \leqslant \sum_{i<j}^{N}\tilde{\varepsilon}'_{ij} + \frac{R'}{D'}, \quad (14)$$

$$D' = 1 + \langle\chi'_s\,|\,\chi'_s\rangle = \quad (15)$$

$$= 1 + \sum_{i<j}^{N}\langle\hat{u}_{ij}\,|\,\hat{u}_{ij}\rangle + O\left(|\,\hat{u}_{ij}\,|^4\right). \quad (16)$$

Парные корреляционные энергии определяются следующими выражениями:

$$\tilde{\varepsilon}'_{ij} = \tilde{\varepsilon}_{ij} D_{ij}/D' \approx \tag{17}$$

$$\approx \tilde{\varepsilon}_{ij}/(1 + \langle \hat{u}_{ij} | \hat{u}_{ij} \rangle), \tag{18}$$

$$D_{ij} = 1 + \sum_{\substack{k<l \\ (k,l \neq i,j)}} \langle \hat{u}_{kl} | \hat{u}_{kl} \rangle + O(|\hat{u}_{kl}|^4), \tag{19}$$

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = 2 \langle B(ij) | g_{ij} \hat{u}_{ij} \rangle + \\ + \langle \hat{u}_{ij} | (h_i^0 + h_j^0 + V_i + V_j - \varepsilon_i - \varepsilon_j + m_{ij}) \hat{u}_{ij} \rangle, \tag{20}$$

где h_i^0 — одноэлектронный гамильтониан взаимодействия с голыми ядрами; V_i — хартри-фоковский потенциал, действующий на i-й электрон; ε_i — хартри-фоковская энергия i-й орбитали:

$$V_i = \sum_{j=1}^{N} \overline{S}_j(i), \tag{21}$$

$$(h_i^0 + V_i) | i \rangle = \varepsilon_i | i \rangle; \tag{22}$$

B — двухэлектронный оператор антисимметризации

$$B = (1 - P_{12})/\sqrt{2}. \tag{23}$$

Остаток R'/D' включает в себя вклад трех- и четырехэлектронных групп [1, 4]; по приближенным оценкам он составляет не более 10% величины парной корреляционной энергии в атомах и молекулах; обычно же этот вклад значительно меньше (см. введение к этому тому).

Подробности изложенной многоэлектронной теории для замкнутых оболочек читатель может найти в недавних обзорных статьях [4, 10]; приложения этой теории к теории π-электронных систем с замкнутыми оболочками, к теории атомов и двухатомных молекул, к теории межмолекулярных сил изложены в разд. I-2, I-6, III-2.

Теперь мы перейдем к изложению обобщения теории на случай открытых оболочек.

3. Варианты метода Хартри—Фока для состояний с открытыми оболочками

Существует несколько способов составления волновых функций для состояний с открытыми оболочками [10, 11]; мы выберем один из них, наиболее подходящий для развития корреляционной теории.

Под «состоянием системы с открытыми оболочками» мы понимаем в данном случае такое состояние, которое вырождено и которое в нулевом приближении описывается линейной комбинацией по крайней мере двух слэтеровских детерминантов. Например, правильная нулевая волновая функция для атома С, находящегося в состоянии ^1S, является линейной комбинацией трех детерминантов:

$$\varphi_0\,(^1S\text{-C}) = 3^{-1/2}\mathscr{A}\,[1s^2 2s^2\,(2p_x^2 + 2p_y^2 + 2p_z^2)]. \qquad (24)$$

Нулевая функция вырожденного состояния ^1D ($L_z = 2$) атома С описывается единственным детерминантом, хотя эта функция вырождена еще с четырьмя другими функциями ($L_z = 1, 0, -1, -2$):

$$\varphi_0\,(^1D\text{-C},\ L_z = 2) = \mathscr{A}\,(1s^2 2s^2 2p_+^2). \qquad (25)$$

В нашем определении мы будем касаться не только настоящих вырожденных случаев, но также и случаев, когда имеется «почти вырождение» и когда при этом соответствующая нулевая функция составляется из двух и более детерминантов. Так, например, для молекулы H_2 при больших расстояниях R мы имеем (см. статью [3]) [1]

$$\varphi_0\,(H_2;\ \text{большие}\ R) = C_1\mathscr{A}\,(1\sigma_g^2) + C_2\mathscr{A}\,(1\sigma_u^2). \qquad (26)$$

Можно указать другие важные примеры состояний с открытыми оболочками: все дублетные состояния в радикалах, все триплетные состояния, большинство возбужденных состояний в атомах и молекулах и т. д.

В неограниченном методе Хартри — Фока имеется единственный детерминант φ_0, который составляется из спин-орбиталей, для которых разрешается использовать метод «различные орбитали для разных спинов». Свойства симметризации функции φ_0 неограниченного метода Хартри — Фока могут, однако, сильно отличаться от свойств полной функции ψ. Взяв функцию φ_0, полученную по неограниченному методу Хартри — Фока, и должным образом спроектировав ее, всегда можно получить функцию с правильной симметрией. Но, конечно, эта функция не будет уже экстремальной. В методе, который мы здесь назовем проекционным неограниченным методом Хартри — Фока (иногда этот метод называется расширенным методом Хартри—Фока [12]), поступают иначе: сначала производят проектирование пробной волновой функции φ_0 и лишь потом минимизируют ее энергию. Так получается волновая функция, которая обладает экстремаль-

[1] В рамках теории для замкнутых оболочек в этом случае второе слагаемое в выражении (26) повело бы к «нединамическому» корреляционному эффекту; оказалось бы также, что функциями $\hat{f}_i$ нельзя пренебрегать [3].

ным свойством. Однако орбитали проекционного неограниченного метода Хартри — Фока не будут орбиталями должной симметрии. Кроме того, проекционный неограниченный метод Хартри — Фока очень трудно применять в конкретных расчетах.

Ряд методов — метод эквивалентных ограничений и ограничений по симметрии [13], метод средней энергии конфигурации [14] и предложенный Рутаном метод средней энергии LS-мультиплета [15] — в отличие от расширенного метода Хартри — Фока приводит к орбиталям должной симметрии; кроме того, приближенная функция φ_0 имеет в них те же свойства симметрии, что и полная функция ψ. В перечисленных методах наименьшей энергией обладает волновая функция φ_0, построенная по методу Рутана [15]. Волновые функции φ_0 первых двух методов не обязательно являются экстремальными. Иногда все три метода приводят к близким результатам [13]—[15], хотя в других случаях наблюдаются сильные расхождения [16]. Существует также предложенный Лефевром метод [17], в котором получается волновая функция φ_0, близкая к рутановской; имеются и другие методы, рассматриваемые в разд. II-3, II-5 в первом томе. Недавно появились новые работы по теории Рутана [18 а, б] (об этих работах, а также о результатах расчетов см. в книге [10]). Методы рутановского типа мы будем называть ограниченными хартри-фоковскими методами (ОХФ).

Волновая функция φ_0 в ограниченном методе Хартри — Фока строится следующим образом:

1) сначала выбирают некоторую конечную систему M спин-орбиталей $i(\mathbf{x})$ (где $i = 1, 2, \ldots, M$), обладающих правильной симметрией;

2) далее выбирают некоторую N-электронную конфигурацию (по терминологии теории атомов) для данных M спин-орбиталей и составляют для нее функцию

$$\varphi_{\text{ОХФ}} = \sum_{K=1}^{\mathscr{K}} C_K \Delta_K, \tag{27}$$

$$\Delta_K = \mathscr{A}\,[k_1(\mathbf{x}_1)\, k_2(\mathbf{x}_2) \ldots k_N(\mathbf{x}_N)], \tag{28}$$

где индекс K означает номера отдельных детерминантов Δ_K и пробегает значения от 1 до $\mathscr{K}$; коэффициенты C_K полностью определяются по соображениям симметрии; в выражении (28) орбитали нумеруются в возрастающем порядке $k_1 < k_2 < \ldots < k_N$;

3) наконец, определяют спин-орбитали из условия экстремальности выражения

$$E_{\text{ОХФ}} = \langle \varphi_{\text{ОХФ}} \,|\, H \,|\, \varphi_{\text{ОХФ}} \rangle / \langle \varphi_{\text{ОХФ}} \,|\, \varphi_{\text{ОХФ}} \rangle, \tag{29}$$

где можно рассматривать только ограниченные изменения спин-орбиталей. (Термин «ограниченные» означает здесь, что s-орбитали при таких изменениях остаются s-орбиталями, орбитали $1s\alpha$ и $1s\beta$ обязательно имеют одну и ту же пространственную функцию, орбитали $2p_x$ и $2p_y$ имеют одинаковую радиальную функцию и т. д. Так что свойства симметрии как спин-орбиталей, так и пробной функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$ сохраняются в процессе варьирования.)

Более общую пробную волновую функцию, тоже обладающую такими же свойствами симметрии, как и точная функция ψ, для которой соответствующие орбитали являются орбиталями с правильной симметрией, можно получить в *обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока* [1] (ООХФ). Волновая функция в этом методе составляется таким же образом, как волновая функция в ограниченном методе Хартри — Фока, только теперь при составлении функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$ надо учитывать вклады от всех N-электронных конфигураций, которые можно составить из данных M спин-орбиталей:

$$\varphi_{\text{ООХФ}} = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K \Delta_K. \tag{30}$$

Неопределенные коэффициенты перед этими конфигурациями выбираются согласно условиям стационарности выражения

$$E_{\text{ООХФ}} = \langle \varphi_{\text{ООХФ}} \,|\, H \,|\, \varphi_{\text{ООХФ}} \rangle / \langle \varphi_{\text{ООХФ}} \,|\, \varphi_{\text{ООХФ}} \rangle. \tag{31}$$

(В общем случае число N-электронных детерминантов, которые могут быть образованы на основе M спин-орбиталей, определяется формулой $\frac{M}{N} = \frac{M!}{M!\,(M-N)!}$. В силу соображений симметрии многие C_K оказываются равными нулю.)

Какой же из указанных методов Хартри — Фока для открытых оболочек наиболее пригоден в качестве основы для построения многоэлектронной теории систем с открытыми оболочками? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо принять во внимание следующее. Во-первых, надо выбрать такой метод, в котором φ_0 имеет те же свойства симметрии, что и точная функция ψ; тогда не придется с помощью функции χ вводить поправку на неправильную симметрию функции φ_0. Во-вторых, в выбранном методе исходные спин-орбитали должны иметь нужную симметрию с самого начала. В-третьих, функция φ_0 должна обладать свойствами экстремальности, чтобы избежать преобразования

[1] В некоторых вариантах этого метода учитываются не все конфигурации, а только те, которые сильно взаимодействуют с основной конфигурацией [19а—е].

(с помощью функции χ) исходной φ_0 в лучшую (с точки зрения вариационного принципа) φ_0. В-четвертых, выбранный метод должен давать такого вида функцию φ_0, чтобы она позволяла легко рассматривать случаи «почти вырождения».

Как функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$, так и функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$ удовлетворяют первым трем требованиям, однако только вторая функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$ может использоваться при наличии резонансов, связанных с эффектами «почти вырождения». Кроме того, имеется еще одно соображение [7], касающееся несвязных групп, которое заставляет без дальнейших колебаний выбрать именно функцию $\varphi_{\text{ООХФ}}$ в качестве основы для многоэлектронной теории систем с открытыми оболочками [1].

«Нединамические» и внутренние корреляции. Сравним друг с другом функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$ и $\varphi_{\text{ОХФ}}$ для терма ^3P атома углерода C:

$$\varphi_{\text{ОХФ}}(^3P\text{-C}) = \mathcal{A}\{(1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha)\}, \qquad (32)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{ООХФ}}(^3P\text{-C}) = \mathcal{A}\Big\{ & C_1(1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_2(1s\alpha)(1s\beta)(2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_3(2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha) + \\ & + C_4\frac{(1s\alpha)(2s\beta) + (2s\alpha)(1s\beta)}{\sqrt{2}}(2p_-\alpha)(2p_+\beta)(2p_+\alpha)(2p_0\alpha)\Big\}.\end{aligned} \qquad (33)$$

Разумеется, $|C_1| > |C_2| \gg |C_4| > |C_3|$. Основное различие функций $\varphi_{\text{ООХФ}}$ и $\varphi_{\text{ОХФ}}$ определяется «нединамической» $2s^2$-корреляцией [слагаемое с C_2 в формуле (33)] [6]. Последние два слагаемых в формуле (33) математически сходны со слагаемым для $2s^2$-корреляции; однако они имеют значительно меньшую величину и для нас неважны. Таким образом, в случае $\varphi_{\text{ООХФ}}$ «нединамическая» корреляция уже учтена в φ_0, в то время как в случае функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$ эта «нединамическая» корреляция учитывается в χ.

Рассматриваемую совокупность M спин-орбиталей будем называть хартри-фоковским фоном. Хартри-фоковский фон для открытых оболочек является распределением, не заполненным электронами. В отличие от $\varphi_{\text{ОХФ}}$ функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$ включает в себя корреляции, которые являются внутренними для хартри-фоковского фона. Оставшиеся внутренние корреляции, не включенные

---

[1] Ранее предлагалось в качестве φ_0 взять функцию, полученную по методу средней энергии конфигурации (см. [4]). У такой функции имеется то преимущество, что для всех мультиплетов данной конфигурации орбитали одинаковы. Однако поправки $\hat{f}_i(\text{ХФ})$, требующиеся для такой функции φ_0, как оказалось, не всегда могут считаться малыми (см. разд. А — 1b в [10]).

в $\varphi_{\text{ООХФ}}$, по-видимому, малы, ибо $\varphi_{\text{ООХФ}}$ — функция, которая выбирается согласно методу ССП. Внутренние корреляции являются обобщениями «нединамических» корреляций, и основное физическое различие $\varphi_{\text{ООХФ}}$ и $\varphi_{\text{ОХФ}}$ именно и состоит в том, что первая учитывает внутренние корреляции.

Расчет $\varphi_{\text{ООХФ}}$ *в случае пригодности ограниченного метода Хартри — Фока.* Функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$, конечно, может быть рассчитана с помощью вариационного метода. Однако функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$ и соответствующие орбитали ограниченного метода Хартри — Фока, определенные из решения псевдособственной системы уравнений, часто бывают уже заранее известны [15, 16, 18]. В настоящее время существуют стандартные программы для расчетов на электронных вычислительных машинах атомов и двухатомных молекул [16], а также для расчетов π-электронных систем [20] по Рутану. Поэтому, когда можно ожидать, что функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$ является хорошим приближением, в качестве орбиталей обобщенного ограниченного метода Хартри — Фока приближенно можно взять орбитали ограниченного метода Хартри — Фока. Величину коэффициентов C_K при $K > \mathscr{K}$ в (30) можно оценить по методу конфигурационного взаимодействия, который учитывает «почти вырождение». Такого рода расчет эквивалентен учету внутренних корреляций (по отношению к $\varphi_{\text{ОХФ}}$), т. е. расчету функции $\chi^{\text{ОХФ}}_{\text{внутр}}$. Таким образом, можно считать, что

$$\varphi_{\text{ООХФ}} \approx (\varphi_{\text{ОХФ}} + \chi^{\text{ОХФ}}_{\text{внутр}})/(1 + \langle \chi^{\text{ОХФ}}_{\text{внутр}} \mid \chi^{\text{ОХФ}}_{\text{внутр}} \rangle)^{-1}, \qquad (34)$$

причем формула (34), вероятно, является хорошим приближением, например, для атомов элементов второго периода.

Излагаемая ниже корреляционная теория основывается формально на функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$, однако фактически она часто численно опирается на функцию $\varphi_{\text{ОХФ}}$ [ввиду соотношения (34)], когда ограниченный метод Хартри — Фока оказывается пригодным. Точные расчеты функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$ необходимо проводить только в случаях «почти вырождения», например для H_2 при больших расстояниях R между атомами.

Функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$, $\varphi_{\text{ООХФ}}$ *и теорема Бриллюэна.* Теорема Бриллюэна неприменима к функциям $\varphi_{\text{ОХФ}}$ и $\varphi_{\text{ООХФ}}$; в общем случае матричные элементы энергии для одновозбужденных детерминантов не обращаются в нуль. Справедливой оказывается обобщенная теорема Бриллюэна, согласно которой матричные элементы энергии для линейных комбинаций одновозбужденных детерминантов при ограниченном изменении спин-орбиталей обращаются в нуль. Другие линейные комбинации, которые непосредственно затрагивают функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$ или $\varphi_{\text{ООХФ}}$, — это члены, стремящиеся превратить ограниченную функцию φ_0 в неограничен-

ную функцию, т. е. члены, нарушающие сохранение спина («спиновая поляризация») или симметрии («симметрийная поляризация»).

Пример: *Литий*. Поясним модифицированную теорему Бриллюэна на примере терма ^2S основного состояния Li. В этом случае хартри-фоковское распределение состоит из орбиталей $1s\alpha$, $1s\beta$, $2s\alpha$, $2s\beta$, и оба метода Хартри — Фока (ограниченный и обобщенный ограниченный) оказываются идентичными:

$$\varphi_0(\mathrm{Li}) = \mathscr{A}\{(1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)\} = \tag{35}$$

$$= \varphi_{\text{ОХФ}} = \tag{36}$$

$$= \varphi_{\text{ООХФ}}. \tag{37}$$

При этом спин-орбитали являются собственными функциями эффективного одноэлектронного гамильтониана

$$V_R(\mathrm{Li}) = (2J_{1s} - K_{1s}) - {}^1/_2\,(2J_{2s} - K_{2s}) + \left(|1s\rangle\langle 1s| + \frac{1}{2}|2s\rangle\langle 2s|\right) \times$$

$$\times (2J_{2s} - K_{2s}) + (2J_{2s} - K_{2s})\left(|1s\rangle\langle 1s| + \frac{1}{2}|2s\rangle\langle 2s|\right), \tag{38}$$

где J_i и K_i — обычные кулоновский и обменный операторы для орбитали i. По сравнению с тем, как входят кулоновский и обменный операторы в оператор потенциала ССП V_i для случая замкнутых оболочек в формуле (21), здесь, в случае открытых оболочек, эти операторы входят необычно.

Функция φ_0 не смешивается с функциями, описывающими такие одновозбужденные состояния, как $2s \longrightarrow ns$ или $1s\alpha \longrightarrow ns\alpha$, $1s\beta \longrightarrow ns\beta$:

$$\varphi_1 = \mathscr{A}(1s\alpha)(1s\beta)(ns\alpha), \tag{39}$$

$$\varphi_2 = \mathscr{A}\{(1s\alpha)(ns\beta)(2s\alpha) + (ns\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)\}, \tag{40}$$

$$\langle\varphi_0|H|\varphi_1\rangle = 0, \tag{41}$$

$$\langle\varphi_0|H|\varphi_2\rangle = 0. \tag{42}$$

φ_0 смешивается с функцией φ_3:

$$\varphi_3 = \mathscr{A}\left\{(1s)(ns)(2s)\,\frac{\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha - 2\alpha\alpha\beta}{\sqrt{6}}\right\}, \tag{43}$$

$$\langle\varphi_0|H|\varphi_3\rangle = \frac{3}{\sqrt{6}}\langle(1s)(2s)|g_{12}|(2s)(ns)\rangle\,(\neq 0). \tag{44}$$

Функция φ_3 описывает «спиновые поляризационные» поправки к орбитали $1s$ ($1s\alpha \longrightarrow 1s\alpha - ns\alpha$, $1s\beta \longrightarrow 1s\beta + ns\beta$). Отметим, что функция φ_3 обладает нужной симметрией ^2S.

4. Построение многоэлектронной волновой функции в случае открытых оболочек

Примем $\varphi_0 = \varphi_{\text{ООХФ}}$; наша задача теперь — найти удобное выражение для поправки χ [см. формулы (2) — (4), (5) и (12)]. Чтобы понять, какие корреляционные эффекты являются важными в случае открытых оболочек, рассмотрим сначала уравнение Шрёдингера первого порядка для функции $\chi^{(1)}$. Затем, находя по корреляционным эффектам первого порядка соответствующие им эффекты во всех порядках и учитывая соответствующие несвязные группы, мы получим искомое выражение для вариационной многоэлектронной функции χ.

В случаях, когда эффективным оказывается рутановский вариант метода Хартри — Фока, или ограниченный метод Хартри — Фока, соответствующие орбитали являются собственными функциями одноэлектронного гамильтониана $F = h^0 + V_R$, а функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$ является собственной функцией некоторого гамильтониана H_0. Последнее обстоятельство существенно упрощает расчеты первого порядка, если исходить из функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$, а не из функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$.

Рассмотрим теорию возмущений, исходя из функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$, а затем покажем, как изменяется выражение для $\chi^{(1)}$, полученное для функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$, при переходе от $\varphi_{\text{ОХФ}}$ к $\varphi_{\text{ООХФ}}$.

Волновая функция, основывающаяся на рутановском методе ССП *в первом порядке теории возмущений*

Нулевая функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$ является собственной функцией H_0 с собственным значением E_0:

$$H_0 \varphi_{\text{ОХФ}} = E_0 \varphi_{\text{ОХФ}}, \tag{45}$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N} [h_i^0 + V_R(i)], \tag{46}$$

$$H_1 = \sum_{i<j}^{N} g_{ij} - \sum_{i=1}^{N} V_R(i), \tag{47}$$

$$[h_i^0 + V_R(i)] \,|\, i\rangle = \varepsilon_i \,|\, i\rangle. \tag{48}$$

Для волновой функции первого порядка $\chi^{(1)}$ имеем уравнение

$$(H_0 - E_0)\,\chi^{(1)} = -(1 - |\,\varphi_{\text{ОХФ}}\rangle\langle\varphi_{\text{ОХФ}}\,|)\,H_1\,|\,\varphi_{\text{ОХФ}}\rangle. \tag{49}$$

Формальное решение уравнения (49) приводится в работе [7]; мы здесь приведем только результаты:

$$\varphi_{\text{ОХФ}} = \sum_{K=1}^{\mathscr{K}} C_K \Delta_K, \tag{50}$$

$$\chi^{(1)} = \chi^{(1)}_{\text{внутр}} + \chi^{(1)}_{\text{внешн}}, \tag{51}$$

$$\chi^{(1)}_{\text{внутр}} = \sum_{L=\mathscr{K}+1}^{\binom{M}{N}} \frac{\langle \Delta_L \,|\, H_1 \varphi_{\text{ОХФ}} \rangle}{E_0 - E_L} \Delta_L = \tag{52}$$

$$= \sum_{L=\mathscr{K}+1}^{\binom{M}{N}} C^{(1)}_L \Delta_L, \tag{53}$$

$$\chi^{(1)}_{\text{внешн}} = \sum_{K=1}^{\mathscr{K}} C_K \mathscr{A} \left\{ (k_1 k_2 \ldots k_N) \left[\sum_{a=1}^{N} \frac{\hat{f}^{(1)}_{k_a}(K)}{(k_a)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \sum_{1 \leqslant a < b \leqslant N} \sum_{\substack{l=1 \\ (l \neq k_1, k_2, \ldots, k_N)}}^{M} \frac{l \hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l}}{(k_a k_b)} + \sum_{1 \leqslant a < b \leqslant N} \frac{\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}}{\sqrt{2}\,(k_a k_b)} \right] \right\} = \tag{54}$$

$$= \sum_{K=1}^{\mathscr{K}} C_K \chi^{(1)}_K, \tag{55}$$

$$\hat{f}^{(1)}_{k_a}(K) = (\varepsilon_{k_a} - h^0 - V_R)^{-1} Q_1 \Big(\sum_{b=1}^{N} \overline{S}_{k_b} - V_R \Big) \,|\, k_a \rangle, \tag{56}$$

$$\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l} = (\varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} - \varepsilon_l - h^0 - V_R)^{-1} Q_1 \left[\langle l \,|\, g_{12} \,|\, k_a \rangle\, k_b - \langle l \,|\, g_{12} \,|\, k_b \rangle\, k_a \right], \tag{57}$$

$$\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b} = [\varepsilon_{k_a} + \varepsilon_{k_b} - h^0(1) - h^0(2) - V_R(1) - V_R(2)]^{-1} Q_2 g_{12} \,|\, B(k_a k_b) \rangle, \tag{58}$$

$$Q_1 = 1 - \sum_{j=1}^{M} |\, j \rangle \langle j \,|, \tag{59}$$

$$Q_2 = 1 - \sum_{j=1}^{M} \left[|\, j(1) \rangle \langle j(1) \,| + |\, j(2) \rangle \langle j(2) \,| \right] + \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant M} |\, B(ij) \rangle \langle B(ij) \,|. \tag{60}$$

Сделаем теперь ряд замечаний в отношении функции $\chi^{(1)}$. Эта функция естественным образом распадается на сумму $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$ и $\chi^{(1)}_{\text{внешн}}$ [формула (51)], причем

$$\langle \chi^{(1)}_{\text{внутр}} \,|\, \chi^{(1)}_{\text{внешн}} \rangle = 0. \tag{61}$$

Функция $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$ описывает корреляцию в незаполненной части хартри-фоковского фона; функция $\chi^{(1)}_{\text{внешн}}$ описывает корреляции, при которых по крайней мере один электрон выходит за пределы хартри-фоковского фона. Имеются корреляционные функции трех типов [см. формулы (56) — (58)], входящие в $\chi^{(1)}_{\text{внешн}}$; каждая из них ортогональна ко всем M спин-орбиталям хартри-фоковского фона (наличие операторов Q_1, Q_2 обеспечивает такого рода ортогональность):

$$\langle m \mid \hat{f}^{(1)}_{k(K)} \rangle = \langle m \mid \hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l} \rangle = \tag{62}$$

$$= \langle m \mid \hat{u}^{(1)}_{k_a k_b} \rangle = \tag{63}$$

$$= 0, \tag{64}$$

где $m = 1, 2, \ldots, M$. Функции $\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}$ антисимметричные, т. е.

$$\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \tag{65}$$

Потенциал, который определяется $\hat{f}^{(1)}_{k_a}$ в выражении (56), равен кулоновскому оператору минус обменный оператор и средний потенциал V_R, действующий на спин-орбиталь k_a, которая входит в детерминант Δ_K,

$$\Delta V_{k_a(K)} = \sum_{b=1\ (b\neq a)}^{N} \overline{S}_{k_b} - V_R. \tag{66}$$

(Отметим, что $\Delta V_{k_a(K)}$ явным образом зависит от K.) Функция $\hat{f}^{(1)}_{k_a(K)}$ характеризует *среднюю поляризацию орбиталей* («спиновая поляризация» и «симметрийная поляризация») для спин-орбитали k_a, входящей в детерминант Δ_K. В случае замкнутых оболочек функции типа $\hat{f}^{(1)}_{k_a(K)}$ отсутствуют [см. формулу (43) для Li]. Функция $\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l}$ [формула (57)] описывает «столкновения» двух электронов, имеющих спин-орбитали k_a и k_b; при этом один электрон выходит за пределы хартри-фоковского фона в состояние $\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l}$, а другой — в состояние, описываемое спин-орбиталью l. Такой процесс мы будем называть «наполовину внутренней» корреляцией. Функция $\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}$ описывает «столкновение» двух электронов, имеющих спин-орбитали k_a и k_b, причем после «столкновения» оба электрона выбрасываются за пределы хартри-фоковского фона.

В случае замкнутых оболочек хартри-фоковский фон заполнен электронами, так что не может быть внутренних или «наполовину внутренних» корреляционных эффектов; потенциал ССП при этом выбран так, что не может возникнуть эффектов средней

поляризации орбиталей [9]. Кроме того, в первом порядке влияние корреляции на орбитали (т. е. величины $\hat{f}_i$) вообще обращается в нуль, и поэтому в случае замкнутых оболочек поправка $\chi^{(1)}$ включает в себя только парные корреляции [2].

Теория возмущений, основанная на функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$

Главная трудность решения уравнения Шрёдингера в первом порядке, когда $\varphi_0 = \varphi_{\text{ООХФ}}$, связана с трудностью определения нулевого гамильтониана H_0. Тем не менее формальное решение, по-видимому, можно найти и в этом случае, однако мы не будем здесь этого делать. Мы просто укажем, каким образом функция $\chi^{(1)}$ должна быть изменена при переходе от функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$ к функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$.

Функция $\varphi_{\text{ОХФ}}$ включает только детерминанты, соответствующие какой-либо одной конфигурации ($K = 1, \ldots, \mathscr{K}$). Поэтому функция $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$ содержит детерминанты Δ_K для всех виртуально возбужденных конфигураций. Функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$, напротив, включает все детерминанты Δ_K, которые можно построить на орбиталях хартри-фоковского фона (т. е. на орбиталях $1s\alpha, \ldots, 2p_{+1}\beta$ для атомов элементов второго периода). Таким образом,

$$\varphi_0 = \varphi_{\text{ООХФ}} = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K \Delta_K. \tag{67}$$

Сумма теперь включает все главные (с точки зрения метода взаимодействия конфигураций, а не только те, которые оказываются важными в первом порядке) внутренние корреляции. Следовательно, $\chi_{\text{внутр}}$ не составляет больше существенную часть в $\chi^{(1)}$ для $\varphi_{\text{ООХФ}}$, так что можно принять

$$\chi^{(1)}(\text{ООХФ}) \approx \chi^{(1)}_{\text{внешн}}(\text{ООХФ}). \tag{68}$$

Функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$ (67) включает в себя как вырожденные детерминанты Δ_K, так и невырожденные детерминанты; именно с последними связана трудность определения нулевого гамильтониана H_0. Когда «почти вырождение» рассматривается как настоящее вырождение (как, например, при $Z \to \infty$ для конфигураций $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2p^4$), функция $\chi^{(1)}_{\text{ООХФ}}$ становится сходной с функцией $\chi^{(1)}_{\text{ОХФ}}$, только суммирования в формуле (54) будут теперь охватывать значения K от 1 до $\binom{M}{N}$, а не от 1 до $\mathscr{K}$, как это было для $\chi^{(1)}_{\text{ОХФ}}$.

Кроме того, при переходе от $\varphi_{\text{ОХФ}}$ к $\varphi_{\text{ООХФ}}$ нужно иметь в виду еще одно обстоятельство. В ограниченном методе Хартри —

Фока только $\hat{f}^{(1)}_{k_a(K)}$ зависит от первоначального детерминанта Δ_K, в который входит k_a; функции $\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l}$ и $\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}$ не зависят от этого детерминанта. В обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока также $\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l}$ и $\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b}$ будут зависеть от первоначального детерминанта $[\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l(K)}$ и $\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b(K)}]$.

Учитывая все сказанное, мы можем написать

$$\varphi_0 + \chi^{(1)} = \varphi_{\text{ООХФ}} + \chi^{(1)}(\text{ООХФ}) \approx \tag{69}$$

$$\approx \varphi_{\text{ООХФ}} + \chi^{(1)}_{\text{внешн}}(\text{ООХФ}) \approx \tag{70}$$

$$\approx \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K (\Delta_K + \chi^{(1)}_K), \tag{71}$$

где

$$\chi^{(1)}_K = \mathcal{A}\left\{(k_1 k_2 \ldots k_N)\left[\sum_{a=1}^{N} \frac{\hat{f}^{(1)}_{k_a(K)}}{(k_a)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \sum_{a<b}^{N} \sum_{l\neq(K)}^{M} \frac{l\hat{f}^{(1)}_{k_a k_b;\, l(K)}}{(k_a k_b)} + \sum_{a<b}^{N} \frac{\hat{u}^{(1)}_{k_a k_b(K)}}{\sqrt{2}\,(k_a k_b)}\right]\right\}. \tag{72}$$

Отметим также, что по сравнению с формулами (54) и (55) (ограниченный метод Хартри — Фока) $\sum_{K\geqslant 1}^{\mathcal{K}}$ заменяется теперь на $\sum_{K\geqslant 1}^{\binom{M}{N}}$; кроме того, приводимые выше корреляционные функции однозначно определены, только если мы каким-то одним способом фиксируем гамильтониан H_0.

В случае $\varphi_{\text{ОХФ}}$ функции $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$ и $\chi^{(1)}_{\text{внешн}}$ описывают процессы первого порядка, которые переводят электроны с занятых в $\varphi_{\text{ОХФ}}$ спин-орбиталей (заполненная часть хартри-фоковского фона; $i = 1, 2, \ldots, M$) на свободные спин-орбитали хартри-фоковского фона ($\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$) или же вообще на внешние спин-орбитали при $i > M$ ($\chi^{(1)}_{\text{внешн}}$). В ограниченном методе Хартри — Фока вероятность того, что электрон занимает $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$, мала [$\langle\chi^{(1)}_{\text{внутр}}\,|\,\chi^{(1)}_{\text{внутр}}\rangle \ll \langle\varphi_{\text{ОХФ}}\,|\,\varphi_{\text{ОХФ}}\rangle = 1$], так что процессы рассеяния электронов, находящихся на этих первоначально не заполненных орбиталях, оказываются процессами высшего порядка, не проявлявшимися в $\chi^{(1)}$.

По мере увеличения вероятности того процесса, когда электроны занимают незаполненные спин-орбитали ($\chi_{\text{внутр}}$), т. е.

$\langle\chi_{\text{внутр}}|\chi_{\text{внутр}}\rangle \sim \langle\varphi_{\text{ОХФ}}|\varphi_{\text{ОХФ}}\rangle$, процессы рассеяния на внешние орбитали из $\varphi_{\text{ОХФ}}$ и $\chi^{(1)}_{\text{внутр}}$ (ОХФ), т. е. из Δ_K, где $K = 1, 2, \ldots, \mathscr{K}, \ldots, \binom{M}{N}$, становятся существенными. Тогда следует обращаться к функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$ и проводить учет внешних корреляций $\chi^{(1)}_K$ от всех Δ_K. Процессы высших порядков для $\varphi_{\text{ОХФ}}$ становятся теперь процессами первого порядка для $\varphi_{\text{ООХФ}}$.

Многоэлектронная волновая функция в случае открытых оболочек

Более правильное приближение для χ можно получить, если взять χ в виде выражения для $\chi^{(1)}$, но входящие в это выражение корреляционные функции определить с помощью вариационного принципа (таким образом, корреляционные функции включают в себя вклады всех порядков).

Как и в случае замкнутых оболочек, точное выражение для χ должно содержать несвязные группы—это несвязные группы, построенные из разных $\hat{f}$ и $\hat{u}$. Для систем с одной или двумя открытыми оболочками, сосредоточенными в одних и тех же областях пространства, группы типа $\hat{f} \times \hat{f}$ несущественны. Выражение (66) для $\Delta V_{k(K)}$ содержит в основном кулоновские и обменные операторы только для электронов открытой оболочки (или оболочек); так что с увеличением числа электронов в замкнутых оболочках орбитальные функции $\hat{f}_k$ будут существенны только для тех немногих электронов, которые локализованы в областях пространства, в окрестности открытых оболочек. Несвязные группы типа $\hat{f} \times \hat{f}$ значительно усложняют формализм, хотя и не дают существенного вклада в энергию. Следовательно, мы можем опустить в выражении для χ несвязные группы этого типа; если потребуется, мы можем включить эти члены с самого начала, как, например, в случае бирадикала.

Приведем теперь приближенное выражение для χ, учитывающее все важные в случае открытых оболочек корреляционные эффекты, а также выражения для несвязных групп (в которые не входит более одной функции $\hat{f}$):

$$\varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d = \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} C_K (\Delta_K + \chi'_K), \tag{73}$$

$$\chi'_K = \mathscr{A}\left\{(k_1 k_2 \ldots k_N)\left[\sum_{a=1}^{N} \frac{\hat{f}^{(P)K}_{k_a}}{(k_a)}\left(1 + 2^{-1/2} \sum_{\substack{1\leqslant b<c\leqslant N \\ (b,\, c\neq a)}} \frac{\hat{u}^{K}_{k_b k_c}}{(k_b k_c)} + \right.\right.\right.$$

$$+2^{-1}\sum_{\substack{b<c\ d<e\\(b<d;\ b,\ c\neq d,\ e;\ b,\ c,\ d,\ e\neq a)}}\sum\frac{\hat{u}^{K}_{k_bk_c}\hat{u}^{K}_{k_dk_e}}{(k_bk_ck_dk_e)}+\ldots\Big)+$$

$$+\sum_{1\leqslant a<b\leqslant N}\sum_{\substack{m=1\\(m\neq k_1,\,k_2,\,\ldots,\,k_N)}}^{M}\frac{m\hat{f}^{K}_{k_ak_b;\,m}}{(k_ak_b)}\times$$

$$\times\Big(1+2^{-1/2}\sum_{\substack{i<j\\(i,\,j=k_1,\,k_2,\,\ldots\\\ldots,\,k_N,\,m;\ \text{но}\neq k_a,\,k_b)}}\frac{\hat{u}^{K}_{ij}}{(ij)}+$$

$$+2^{-1}\sum_{\substack{i<j\ \ l<p\\(i<l;\ i,\ j\neq l,\ p;\ i,\ j,\ l,\ p=\\=k_1,\,k_2,\,\ldots,\,k_N,\,m;\ \text{но}\neq k_ak_b)}}\sum\frac{\hat{u}^{K}_{ij}\hat{u}^{K}_{lp}}{(ijlp)}+\ldots\Big)+$$

$$+2^{-1/2}\sum_{1\leqslant a<b\leqslant N}\frac{\hat{u}^{K}_{k_ak_b}}{(k_ak_b)}+2^{-1}\sum_{\substack{a<b\ c<d\\(a<c;\ a,b\neq c,\ d)}}\sum\frac{\hat{u}^{K}_{k_ak_b}\hat{u}^{K}_{k_ck_d}}{(k_ak_bk_ck_d)}+\ldots\Big]\Big\}. \quad (74)$$

Индексом K здесь обозначена зависимость от первоначального детерминанта Δ_K [в случае функций первого порядка этот индекс был нижним, как в формуле (72); теперь мы его пишем наверху]. Далее $\hat{f}^{P\,(K)}_{k_a}$ в уравнении (74) является непосредственным обобщением $\hat{f}^{(1)}_{k_a\,(K)}$ из выражения (72) с учетом *всех* порядков. Отметим, что в выражении для χ'_d мы сохраняем только эти члены, описывающие среднюю поляризацию орбиталей (P), поскольку только они и важны.

Кроме того, даже в случае замкнутых оболочек имеются члены типа $\hat{f}_i$, обусловленные эффектами парных корреляций (т. е. функций $\hat{u}_{ij}$; см. [3]). Как в случае замкнутых оболочек, так и в случае открытых оболочек такие члены малы [3]; поэтому их мы также не включили в приближенную волновую функцию χ'_d многоэлектронной теории [4].

5. Вариационное выражение для энергии

В предыдущем разделе мы вывели приближенное выражение χ'_d для χ, которое учитывает все физически важные корреляционные эффекты, имеющиеся в точной волновой функции. В настоящем разделе мы составим выражение для средней энергии функции χ'_d и вычислим неэмпирически на его основе корреляционную энергию.

С использованием функции $\varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d$ [формула (74)] получим следующее выражение для энергии:

$$E \leqslant E'_d = \frac{\langle \varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d \mid H \mid (\varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d) \rangle}{\langle \varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d \mid \varphi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d \rangle} = \tag{75}$$

$$= E_{\text{ООХФ}} + (1 + \langle \chi'_d \mid \chi'_d \rangle)^{-1} [2 \langle \varphi_{\text{ООХФ}} \mid H \mid \chi'_d \rangle +$$

$$+ \langle \chi'_d \mid (H - E_{\text{ООХФ}}) \chi'_d \rangle] = \tag{76}$$

$$= E_{\text{ООХФ}} + (D')^{-1} \sum_{K,\,L}^{\binom{M}{N}} C_K C_L [2 \langle \Delta_K \mid H \mid \chi'_L \rangle +$$

$$+ \langle \chi'_K \mid (H - E_{\text{ООХФ}}) \mid \chi'_L \rangle] = \tag{77}$$

$$= E_{\text{ООХФ}} + \sum_{K=1}^{\binom{M}{N}} |C_K|^2 \left\{ \sum_{a=1}^{N} \widetilde{\varepsilon}^{(P)K}_{k_a} D^K_{k_a} \Big/ D' + \right.$$

$$+ \sum_{1 \leqslant a < b \leqslant N} \sum_{\substack{m=1 \\ (m \neq k,\, k_2 \ldots k_N)}}^{M} \widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b;\, m} D^K_{k_a k_b;\, m} \Big/ D' +$$

$$\left. + \sum_{1 \leqslant a < b \leqslant N} \widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b} D^K_{k_a k_b} \Big/ D' \right\} +$$

$$+ \text{диагональные двухдетерминантные члены} +$$

$$+ \text{важнейшие члены с перекрестной корреляцией} +$$

$$+ R'/D' \text{ (малые остающиеся перекрестные члены).} \tag{78}$$

В выражении (78) члены $\widetilde{\varepsilon}^{P(K)}_{k_a}$ представляют энергию поляризации спин-орбитали k_a в детерминанте K, взятом с весом $|C_K|^2$. Члены $\widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b;\, m}$ и $\widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b}$ обозначают «наполовину внутренние» и парные корреляционные энергии

$$\widetilde{\varepsilon}^{(P)K}_{k_a} = 2 \left\langle k_a \left| h^0 + \sum_{b=1\ (b \neq a)}^{N} \overline{S}_{k_b} \right| \hat{f}^{(P)K}_{k_a} \right\rangle +$$

$$+ \left\langle \hat{f}^{(P)K}_{k_a} \left| h^0 + \sum_{b=1}^{N} \overline{S}_{k_b} - \eta^K_{k_a} \right| \hat{f}^{(P)K}_{k_a} \right\rangle, \tag{79}$$

$$\eta^K_{k_a} = E_{\text{ООХФ}} - \sum_{b=1\ (b \neq a)}^{N} \langle k_b \mid h^0 \mid k_b \rangle - \sum_{b<c\ (b \neq a \neq c)}^{N} (J_{k_b k_c} - K''_{k_b k_c}), \tag{80}$$

$$\widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b;\, m} = 2\,\langle B\,(k_a k_b)\,|\,g_{12}\,|\,B\,(m\hat{f}_{k_a k_b;\, m})\rangle + \\ + \langle \hat{f}_{k_a k_b;\, m}\,|\,h^0 + \sum_{c=1}^{N} \overline{S}_{k_c} + \overline{S}_m - \eta^{K}_{k_a k_b;\, m}\,|\,\hat{f}_{k_a k_b;\, m}\rangle, \tag{81}$$

$$\eta^{K}_{k_a k_b;\, m} = E_{\text{ООХФ}} - \sum_{c=1\ (c\neq a,\ b)}^{N} \langle k_c|h^0|k_b\rangle - \sum_{c<d\ (c,\ d\neq a,\ b)}^{N} (J_{k_c k_d} - K''_{k_c k_d}) - \\ - \langle m\,|\,h^0 + \sum_{c=1\ (c\neq a,\ b)}^{N} \overline{S}_{k_c}\,|\,m\rangle, \tag{82}$$

$$\widetilde{\varepsilon}^{K}_{k_a k_b} = 2\,\langle B\,(k_a k_b)\,|\,g_{12}\,|\,\hat{u}^{K}_{k_a k_b}\rangle + \\ + \langle \hat{u}^{K}_{k_a k_b}\,|\,h^0(1) + h^0(2) + g_{12} + \sum_{c=1\ (c\neq a,\ b)}^{N} \{\overline{S}_{k_c}(1) + \overline{S}_{k_c}(2)\} - \\ - \eta^{K}_{k_a k_b}\,|\,\hat{u}^{K}_{k_a k_b}\rangle, \tag{83}$$

$$\eta^{K}_{k_a k_b} = E_{\text{ООХФ}} - \sum_{c=1\ (c\neq a,\ b)}^{N} \langle k_c\,|\,h^0\,|\,k_c\rangle - \sum_{c<d\ (c,\ d\neq a,\ b)}^{N} (J_{k_c k_d} - K''_{k_c k_d}). \tag{84}$$

Выражения (79) — (84) приведены для общего случая обобщенного ограниченного метода Хартри — Фока. В ограниченном методе Хартри — Фока [формула (34)] орбитали являются собственными функциями гамильтониана $h^0 + V_R$ [уравнение (48)]; с учетом этого обстоятельства выражения (79) — (84) можно упростить. Множители D^K/D' учитывают ренормализационные эффекты, относящиеся к несвязным группам; эти множители (правда, не во всех случаях) приближенно определяются следующими выражениями [7]:

$$D^{K}_{k_a}/D' \approx (1 + \rho_{k_a}\,\langle \hat{f}^{(P)K}_{k_a}\,|\,\hat{f}^{(P)K}_{k_a}\rangle)^{-1}, \tag{85}$$

$$D^{K}_{k_a k_b;\, m}/D' \approx (1 + \rho_{k_a k_b;\, m}\,\langle \hat{f}^{K}_{k_a k_b;\, m}\,|\,\hat{f}^{K}_{k_a k_b;\, m}\rangle)^{-1}, \tag{86}$$

$$D^{K}_{k_a k_b}/D' \approx (1 + \rho_{k_a k_b}\,\langle \hat{u}^{K}_{k_a k_b}\,|\,\hat{u}^{K}_{k_a k_b}\rangle)^{-1}, \tag{87}$$

где

$$\rho_{k_a} = \sum_{\substack{K \\ (k_a \in K)}} |\,C_K\,|^2, \tag{88}$$

$$\rho_{k_a k_b;\, m} = \sum_{\substack{K \\ (k_a \in K,\ k_b \in K;\ m \bar{\in} K)}} |\,C_K\,|^2, \tag{89}$$

$$\rho_{k_a k_b} = \sum_{\substack{K \\ (k_a \in K,\ k_b \in K)}} |\,C_K\,|^2. \tag{90}$$

Члены, которые в формуле (78) названы диагональными двухдетерминантными членами и важнейшими членами с перекрестной корреляцией, очень сложны по виду и здесь не приводятся [7]. Рассмотрим только один пример: конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, которая учитывается в функции

$$\mathcal{A}\{1s^2 2s^2 [2p_x^2 + 2p_y^2 + 2p_z^2]/\sqrt{3}\}; \tag{91}$$

тогда диагональные двухдетерминантные члены, которые получаются для функции (91), имеют вид

$$\langle \hat{u}_{2s^2} | \hat{u}_{2s^2} \rangle \langle B(2p_x^2) | g_{12} | B(2p_y^2) \rangle \tag{92}$$

(указанные члены можно легко включить в $\widetilde{\varepsilon}_{2s^2}$). Важнейшие члены с перекрестной корреляцией, получающиеся для функции (91), имеют вид

$$\begin{aligned}\widetilde{\varepsilon}(2p_x^2;\ 2p_y^2) = {} & 2\langle B(2p_x^2) | g_{12} | \hat{u}_{2p_y^2} \rangle + 2\langle \hat{u}_{2p_x^2} | g_{12} | B(2p_y^2) \rangle + \\ & + 2\langle \hat{u}_{2p_x^2} | h^0(1) + h^0(2) + g_{12} + \\ & + \sum_{\substack{k \\ (k=1s\alpha,\ 1s\beta,\ 2s\alpha,\ 2s\beta)}} \{\overline{S}_k(1) + \overline{S}_k(2)\} - \eta_{2s^2} | \hat{u}_{2p_y^2} \rangle. \end{aligned} \tag{93}$$

В случае открытых оболочек члены с перекрестной корреляцией существенны, и их обязательно нужно принимать во внимание.

Выражению (78) можно придать другой вид, который более удобен для физической интерпретации, а также для полуэмпирической теории. Определим следующие средние корреляционные энергии:

$$[\widetilde{\varepsilon}_k^{(P)}]' = \rho_k^{-1} \sum_{K\,(k \in K)} |C_K|^2 \widetilde{\varepsilon}_k^{(P)K} D_k^K / D', \tag{94}$$

$$[\widetilde{\varepsilon}_{kl;\,m}]' = \rho_{kl;\,m}^{-1} \sum_{\substack{K \\ (k,\,l \in K,\ m \in K)}} |C_K|^2 \widetilde{\varepsilon}_{kl;\,m}^K D_{kl;\,m}^K / D', \tag{95}$$

$$[\widetilde{\varepsilon}_{kl}]' = \rho_{kl}^{-1} \sum_{\substack{K \\ (k,\,l \in K)}} |C_K|^2 \widetilde{\varepsilon}_{kl}^K D_{kl}^K / D'. \tag{96}$$

Тогда

$$\begin{aligned} E_d' = {} & E_{\text{ООХФ}} + \sum_{k=1}^{M} \rho_k [\widetilde{\varepsilon}_k^{(P)}]' + \\ & + \sum_{1 \leqslant k < l \leqslant M} \sum_{m=1}^{M} {}_{(m \neq k,\,l)} \rho_{kl;\,m} [\widetilde{\varepsilon}_{kl;\,m}]' + \sum_{1 \leqslant k < l \leqslant M} \rho_{kl} [\widetilde{\varepsilon}_{kl}]' + \\ & + \text{диагональные двухдетерминантные члены} + \\ & + \text{важнейшие члены с перекрестной корреляцией} + \frac{R'}{D'}. \end{aligned} \tag{97}$$

В выражении (97) каждый корреляционный процесс вносит свой вклад в виде средней корреляционной энергии, взятой с весом, учитывающим частичное заполнение соответствующих спин-орбиталей в функции φ_0.

Полуэмпирическая корреляционная теория

Теоретическое выражение (97) можно взять за основу для полуэмпирической корреляционной теории. Парные корреляционные энергии $[\widetilde{\varepsilon}_{kl}]'$ и энергии перекрестных корреляций мало меняются при переходе от одной системы к другой; следовательно, их легко оценить полуэмпирическим путем. Напротив, функции $\hat{f}$ очень чувствительны к нарушению симметрии и эффектам «исключения», которые существенно меняются при переходе от системы к системе, так что величины $[\widetilde{\varepsilon}_k^{(P)}]'$ и $[\widetilde{\varepsilon}_{kl;\,m}]'$ обязательно должны рассчитываться неэмпирическим путем. Кроме того, если полуэмпирическая теория основывается на функции $\varphi_{\text{ОХФ}}$, то также и внутреннюю корреляционную энергию (равную $E_{\text{ООХФ}} - E_{\text{ОХФ}}$), которая очень чувствительна к эффектам «исключения» [16, 21], нужно оценивать неэмпирически.

Неэмпирические расчеты

Функции $\hat{f}$ и $\hat{u}$ могут быть вычислены по вариационному принципу с помощью минимизации полного вариационного выражения для энергии. Однако этот прямой метод непрактичен, так как при этом различные корреляционные функции оказываются связанными друг с другом и, кроме того, приходится иметь дело с большим числом очень малых членов в формуле для R'/D'. Поэтому при использовании вариационно-итерационной процедуры сначала нужно минимизировать основную часть выражения для энергии, получаемую при отбрасывании большого числа пренебрежимо малых членов.

Корреляционные функции, обладающие одинаковой симметрией, связываются друг с другом. Поэтому, чтобы не нарушать соответствующих соотношений симметрии, следует минимизировать суммы корреляционных энергий одновременно всех соответствующих корреляционных функций.

Чтобы упростить приводимое ниже рассмотрение, *здесь* мы будем считать, что корреляционные функции не зависят от первоначального детерминанта (т. е. будем опускать верхний индекс K). Тогда, пользуясь приближенными выражениями (85) —

(87), получим следующие вариационные соотношения:

$$\delta_{\text{сим}}\Big\{\sum \rho_k\,[\tilde{\varepsilon}_k^{(P)}]_{\text{ср}}\,(1+\rho_k\,\langle \hat{f}_k^{(P)}\,|\,\hat{f}_k^{(P)}\rangle)^{-1}+$$
$$+\sum\sum \rho_{k_a k_b;\,m}\,[\tilde{\varepsilon}_{k_a k_b;\,m}]_{\text{ср}}\,(1+\rho_{k_a k_b;\,m}\,\langle \hat{f}_{k_a k_b;\,m}\,|\,\hat{f}_{k_a k_b;\,m}\rangle)^{-1}+$$
$$+\sum_{K\leqslant K'}^{\binom{M}{N}} C_K C_{K'}\tilde{\varepsilon}'\,[\hat{f}\times\hat{f}]\Big\}=0, \tag{98}$$

$$\delta_{\text{сим}}\Big\{\sum \rho_{k_a k_b;\,m}\,[\tilde{\varepsilon}_{k_a k_b;\,m}]_{\text{ср}}\,(1+\rho_{k_a k_b;\,m}\,\langle \hat{f}_{k_a k_b;\,m}\,|\,\hat{f}_{k_a k_b;\,m}\rangle)^{-1}+$$
$$+\sum_{K\leqslant K'} C_K C_{K'}\tilde{\varepsilon}'\,[\hat{f}\times\hat{f}]\Big\}=0, \tag{99}$$

$$\delta_{\text{сим}}\Big\{\sum \rho_{k_a k_b}\,[\tilde{\varepsilon}_{k_a k_b}]_{\text{ср}}\,(1+\rho_{k_a k_b}\,\langle \hat{u}_{k_a k_b}\,|\,\hat{u}_{k_a k_b}\rangle)^{-1}+$$
$$+\sum_{K\leqslant K'} C_K C_{K'}\tilde{\varepsilon}'\,(ij;\ kl)\Big\}=0, \tag{100}$$

где $[\tilde{\varepsilon}]_{\text{ср}}$ определяются по формулам (94) — (96), если в них опустить множители D^K/D'. Суммирования в формулах (98) — (100) ведутся по группам соответствующих корреляционных функций с одинаковой симметрией; эти суммы содержат важнейшие члены с перекрестной корреляцией, т. е. члены $\tilde{\varepsilon}'(ij;\ kl)$ и $\tilde{\varepsilon}'[\hat{f}\times\hat{f}]$. Последние члены описывают перекрестную $\hat{f}$-корреляцию (характеризуемую функциями $\hat{f}^{(P)}$ или $\hat{f}_{kl;\,m}$ или ими обеими); эта корреляция аналогична корреляции $\varepsilon'(ij;\ kl)$ (подробности см. в работе [7]). Вариация $\delta_{\text{сим}}$ означает, что при варьировании не нарушаются соотношения симметрии. Таким образом, группы корреляционных функций с одинаковой симметрией определяются независимо одна от другой; напротив, корреляционные функции (с одинаковой симметрией) внутри каждой группы определяются сразу все вместе.

После того как определены корреляционные функции с помощью описанной вариационно-итерационной процедуры, необходимо провести расчет отброшенных членов (чтобы получить для энергии точную оценку сверху).

Многоэлектронные корреляции

В случае замкнутых оболочек многоэлектронные корреляции малы, в частности, из-за близкодействующего характера межорбитального флуктуационного потенциала m_{ij} (8) [1]. Электроны открытых оболочек не локализуются столь сильно, как электроны замкнутых оболочек, и поэтому радиус действия межорбитального потенциала m_{ij} нельзя считать малым. Следовательно,

многоэлектронные корреляционные эффекты более чем для двух электронов в ряде случаев *могут* оказаться важными. Мерой многоэлектронных корреляций для отдельной системы может служить величина $E - E'_d$. Поэтому расчеты этой величины (основанные хотя бы на методе взаимодействия конфигураций; см. также [1]) представляют значительный интерес.

6. Примеры

Проиллюстрируем теперь на ряде примеров изложенную многоэлектронную теорию для открытых оболочек.

Литий

Выражение для χ'_d для состояния ^2S атома Li легко написать полностью, так как имеется только три электрона

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{ООХФ}} + \chi'_d = \mathcal{A}\Big\{&(1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha) + \\ &+ (\hat{f}^{(P)}_{1s\alpha})(1s\beta)(2s\alpha) + (\hat{f}^{(P)}_{1s\alpha})\frac{\hat{u}_{1s\beta,\,2s\alpha}}{\sqrt{2}} + \\ &+ (1s\alpha)(\hat{f}^{(P)}_{1s\beta})(2s\alpha) + (\hat{f}^{(P)}_{1s\beta}(\mathbf{x}_2))\frac{\hat{u}_{1s\alpha,\,2s\alpha}(\mathbf{x}_1,\,\mathbf{x}_3)}{\sqrt{2}} + \\ &+ (1s\alpha)(2s\beta)\,\hat{f}_{1s\beta,\,2s\alpha;\,2s\beta} + \frac{\hat{u}_{1s\alpha,\,2s\beta}}{\sqrt{2}}\hat{f}_{1s\beta,\,2s\alpha,\,2s\beta} + \\ &+ \frac{\hat{u}_{1s^2}}{\sqrt{2}}(2s\alpha) + (1s\alpha)\frac{\hat{u}_{1s\beta,\,2s\alpha}}{\sqrt{2}} + (1s\beta(\mathbf{x}_2))\frac{\hat{u}_{1s\alpha,\,2s\alpha}(\mathbf{x}_1,\,\mathbf{x}_3)}{\sqrt{2}}\Big\}\,. \end{aligned} \tag{101}$$

О появлении в формуле «спиновых поляризационных» функций $\hat{f}^{(P)}_{1s}$ и т. д. см. на стр. 112 [формулы (35) — (44)]. Функция $\hat{f}_{2s\alpha}$ не имеет большого значения, поскольку для нее $\langle(n\alpha) \mid \Delta V_{2s\alpha} \mid (2s\alpha)\rangle = 0$, где n — любая орбиталь, кроме $1s$ и $2s$.

Углерод

Рассмотрим конфигурацию $1s^22s^22p^2$ атома C. Из трех термов ^3P, ^1D и ^1S мы выберем для этого только терм ^3P.

Для терма ^3P ($l_z = S_z = 1$) функции $\Phi_{\text{ОХФ}}$ и $\Phi_{\text{ООХФ}}$ различны [см. формулы (32), (33)]. Терм ^3P атома C отличается от состояния ^2S для Li тем, что для него имеется «симметрийная поляризационная» функция $\hat{f}^{(P)}_i$. Например, пусть d_m ($m =$

$= +2, 1, 0, -1, -2$) обозначает систему пяти d-орбиталей ($l = 2$); радиальная часть этих орбиталей может быть какой угодно. Тогда мы должны взять следующее выражение, которое имеет симметрию ^3P и является составной частью для χ:

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{10}}\mathcal{A}\left\{(1s\alpha)(1s\beta)\left[(2s)(d_0)\frac{\alpha\beta-\beta\alpha}{\sqrt{2}}\right](2p_+\alpha)(2p_0\alpha) - \right.$$
$$-\sqrt{3}(1s\alpha)(1s\beta)\left[(2s)(d_1)\frac{\alpha\beta-\beta\alpha}{\sqrt{2}}\right](2p_+\alpha)(2p_-\alpha) +$$
$$\left.+\sqrt{6}(1s\alpha)(1s\beta)\left[(2s)(d_2)\frac{\alpha\beta-\beta\alpha}{\sqrt{2}}\right](2p_0\alpha)(2p_-\alpha)\right\}, \qquad (102)$$

где первое слагаемое в χ_1 ведет к вкладам $\frac{1}{\sqrt{20}}d_0$ в функции $\hat{f}_{2s\alpha}$ и $\hat{f}_{2s\beta}$, так что s-симметрия $2s$-орбитали нарушается под влиянием d-симметрии. Остальные два слагаемых дают вклады в функции $\hat{f}_{2s2p_0;\,2p_-}$ и $\hat{f}_{2s2p_+;\,2p_-}$ (мы не указываем спины в индексах).

Следовательно, функции $\hat{f}$ для $2s$-электронов должны быть намного более существенными, чем функция $\hat{f}$ для $1s$-электронов.

Функция $\hat{f}^{(P)}_{2s}$ с d-симметрией может рассматриваться и по-другому, если обратить внимание, что ΔV_{2s} [формула (66)] связывает s- и d-состояния.

Положительный ион этилена

Хартри-фоковская волновая функция для основного состояния положительного иона этилена $C_2H_4^+$ имеет вид

$$\varphi_{\text{ООХФ}} = \varphi_{\text{ОХФ}} = \mathcal{A}\{\sigma_1^2\sigma_2^2\sigma_3^2\sigma_4^2\sigma_5^2\sigma_6^2\sigma_7^2\pi_1\}, \qquad (103)$$

где σ_i при $i = 1, 2, \ldots, 7$ обозначают семь хартри-фоковских σ-орбиталей, π_1 — хартри-фоковская π-орбиталь. Заметных внутренних корреляций первого порядка нет. Функции $\hat{f}^{(P)}_i$ и $\hat{f}_{ij;\,k}$, описывающие спиновую корреляцию, получаются от возбуждений $\sigma \to g$ (где g — произвольная возбужденная орбиталь) следующего типа:

$$\sigma_i^2\pi_1 \longrightarrow g\sigma_i\pi_1(\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha - 2\alpha\alpha\beta), \qquad (104)$$

$$\hat{f}^{(P)}_{\sigma_i\alpha} = g\alpha, \qquad (105)$$

$$\hat{f}^{(P)}_{\sigma_i\beta} = -g\beta, \qquad (106)$$

$$\hat{f}_{\sigma_i\beta,\,\pi_1\alpha;\,\pi_1\beta} = -2g\beta, \qquad (107)$$

$$\Delta V_{\sigma_i} = \sum_{j=1}^{7}(\bar{S}_{\sigma_j\alpha} + \bar{S}_{\sigma_j\beta}) + \bar{S}_{\pi_1\alpha} - \bar{S}_{\sigma_i} - V_R. \qquad (108)$$

Функции $\hat{f}_{\sigma_i}^{(P)}$ играют большую роль в электронном спиновом резонансе; они определяют ненулевую спиновую плотность на протонах. Парные функции $\hat{u}_{\sigma_i^2}$, $\hat{u}_{\sigma_i\sigma_j}$ (для всех комбинаций спинов) и функции $\hat{u}_{\sigma_i\pi_1}$ (также для всех комбинаций спинов) ортогональны к орбиталям $\sigma_i\alpha$, $\sigma_i\beta$ ($i = 1, 2, \ldots, 7$) и к орбиталям $\pi_1\alpha$ и $\pi_1\beta$. Возбуждения $\sigma_i^2\pi_1 \rightarrow \sigma_i g\pi_1$ ($\alpha\beta\alpha - \beta\alpha\alpha$) не дают заметного вклада в функцию $\hat{f}_{\sigma_i}^{(P)}$ в силу экстремального свойства функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$.

7. Выводы

Важнейшими корреляционными эффектами первого порядка в случае открытых оболочек при условии, что корреляционная теория основывается на функции $\varphi_{\text{ООХФ}}$, являются следующие эффекты: средние «спиновые и симметрийные поляризации», «наполовину внутренние» парные корреляции (выбрасывающие только один электрон за пределы хартри-фоковского фона) и внешние парные корреляции. Корреляционная волновая функция излагаемой многоэлектронной теории, т. е. функция χ'_d, получается путем обобщения эффектов первого порядка на все порядки и путем учета соответствующих несвязных групп. Во многих случаях функция $\varphi_{\text{ООХФ}}$ может быть приближенно представлена функцией $\varphi_{\text{ОХФ}}$ (волновая функция ограниченного метода Хартри — Фока, каким является метод Рутана для открытых оболочек), причем одновременно дополнительно к этой функции учитывается «почти вырождение» конфигураций в методе конфигурационного взаимодействия (при составлении конфигураций берутся все орбитали хартри-фоковского фона). В обобщенном ограниченном методе Хартри — Фока учитываются еще также включенные в функцию $\varphi_{\text{ООХФ}}$ внутренние корреляции, которые становятся существенными лишь при наличии эффектов «почти вырождения».

Полная энергия равна $E_{\text{ООХФ}}$ плюс энергии отдельных корреляционных эффектов (эти последние берутся с весовыми множителями, которые представляют собой дробные числа заполнения соответствующих спин-орбиталей) плюс важнейшие члены с перекрестной корреляцией (которые не имеют аналога в случае замкнутых оболочек) плюс малые остаточные члены.

Теория для открытых оболочек дает практический метод для проведения неэмпирических расчетов корреляционных энергий даже в случае сравнительно больших систем. С помощью этой теории можно также сравнивать корреляционные эффекты в сходных системах; кроме того, эта теория образует основу для построения соответствующей полуэмпирической корреляционной теории.

ЛИТЕРАТУРА

1а. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 706 (1962).
1б. Sinanoğlu O., Proc. Nat'l. Acad. Sci. U. S., **47**, 1217 (1961).
2. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **36**, 3198 (1962).
3. Sinanoğlu O., Tuan D. F., J. Chem. Phys., **38**, 1740 (1963).
4. Синаноглу О., Многоэлектронная теория атомов, молекул и их взаимодействий, изд. «Мир», М., 1966.
5. Tuan D. F., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2677 (1964).
6. McKoy V., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **41**, 2689 (1964).
7. Silverstone H. J., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **44**, 1899, 3608 (1966).
8. Sinanoğlu O., Rev. Mod. Phys., **35**, 517 (1963).
9. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).
10. Sinanoğlu O., Tuan D. F., Annual Review of Physical Chemistry, Vol. **15**, 1964.
11. Nesbet R. K., Rev. Mod. Phys., **33**, 28 (1961).
12. Löwdin P. O., Phys. Rev., **97**, 1509 (1955).
13. Nesbet R. K., Proc. Roy. Soc. (London), **A230**, 312 (1955).
14. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М., 1964.
15. Roothaan C. C. J., Rev. Mod. Phys., **32**, 179 (1960).
16. Roothaan C. C. J., Bagus P. S., Methods in Computational Physics, Vol. 2., Academic Press, New York, 1963.
17. Lefebvre R., J. Chem. Phys., **54**, 168 (1957).
18а. Birss F. W., Fraga S., J. Chem. Phys., **38**, 2552 (1963).
18б. Huzinaga S., Phys. Rev., **122**, 131 (1961).
19а. Hartree D. R., Hartree W., Swirles B., Phil. Trans. Roy. Soc., **A238**, 229 (1939).
19б. Юцис А. П., ЖЭТФ, **23**, 129 (1952).
19в. Юцис А. П., Кибартас В. В., Глембоцкий И., ЖЭТФ, **24**, 425 (1954).
19г. Кибартас В. В., Кавецкис В. И., Юцис А. П., ЖЭТФ, **29**, 623 (1955).
19д. Watson R. E., Ann. Phys. (N.Y.), **13**, 250 (1961).
19е. Gilbert T. L., частное сообщение.
20. Goodman L., Hoyland J. R., J. Chem. Phys., **39**, 1068 (1963).

Часть II

Влияние растворителя

II-1. Электроны в жидкостях. I

Л. Онзагер

Вопрос о поведении электронов в жидкостях вызывает в настоящее время значительный интерес. Этот вопрос распадается на несколько отдельных проблем, что связано с различным поведением электронов в следующих системах:

1) Под действием ионизирующих излучений электроны образуются в неполярных растворителях, являющихся электрическими изоляторами; при этом их легко определить по ионизационному току. Можно ожидать, что в таких растворителях, как He, Ne, Ar, N_2 и т. д., электроны существуют сами по себе, в то время как в присутствии молекул, обладающих сродством к электрону (например, O_2, C_2H_6 и т. д.), по-видимому, должно происходить связывание электронов.

2) В полярных растворителях, таких, как H_2O, CH_3OH и т. п., уже сравнительно давно предполагается участие электронов в качестве промежуточных продуктов при радиационнохимических реакциях. Доказательствами этого до последнего времени служили только кинетические данные, и лишь недавно [1а, б] удалось получить спектры поглощения электронов в водных растворах.

3) Щелочные и щелочноземельные металлы, включая даже Mg и La, при растворении в NH_3 образуют устойчивые растворы глубокой синей окраски; аналогичные растворы получаются в других, не реагирующих с электронами полярных растворителях: CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_2H_4(NH_2)_2$, $(CH_2)_4O$ и т. д. В таких растворителях металлы диссоциируют на катионы и свободные электроны.

4) В расплавленных солях типа NaOH, NaCl и KCl также растворяются заметные количества металлов (причем и здесь происходит окрашивание в синий цвет). Это явление оказывается существенным в промышленном производстве Na. Даже твер-

дые соли вблизи своей точки плавления могут включать довольно большие количества металлов с образованием значительного числа F-центров (где анионы замещены на электроны).

Взаимодействие электронов с неполярными молекулами (если последние не имеют сродства к электронам) обусловлено обменными и поляризационными силами. Изучение рассеяния электронов в газах, а также теоретические расчеты показывают, что суммарное взаимодействие атомов гелия с медленными электронами сводится к отталкиванию; недавние теоретические оценки ([2]; см. также разд. II-2) привели к значению длины рассеяния $d_0 \sim 1{,}2$ а. ед. для s-волн и пренебрежимо малым значениям длин рассеяния для других угловых моментов (p, d и т. д.). Таким образом, если разложить волновую функцию по сферическим гармоникам

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{n} R_n(r)\, Y_{nm}(0, \varphi),$$

то слагаемое с $n = 0$ примет вид

$$rR_0(r) \sim \sin(kr - \varphi_0) = \sin[k(r - d_0)]$$

со сдвигом фазы

$$\varphi_0 = -kd_0,$$

в то время как остальные члены с R_1, R_2 и т. д. являются не содержащими сингулярностей при $r = 0$ решениями волнового уравнения

$$(\nabla^2 + k^2)(R_n Y_{nm}) = 0.$$

В действительности поляризация атомов приводит к линейной зависимости d_0 от k, но эта зависимость не очень существенна в рассматриваемой области энергий.

Ввиду наличия отталкивания минимальная энергия электрона в среде равномерно распределенных атомов гелия задается выражением

$$W = 4\pi d_0 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{N}{V} + O\left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

Недавно в работе [3] был исследован вопрос о пропорциональности энергии величине $\frac{N}{V}$. С этой целью было решено волновое уравнение

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n)$$

для различных периодических точек расположения $\mathbf{a}_n$ атомов со следующим граничным условием в этих точках:

$$\psi + (4\pi/r) = k \operatorname{ctg}(kd_0).$$

Был установлен значительный эффект многократного рассеяния при плотности, равной плотности жидкого гелия; причем ряд соответствующей прогрессии сходится примерно одинаково для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток, но существенно отличается в случае простого кубического расположения атомов. Заметим, что в последнем случае свободна значительно бо́льшая часть пространства. Рассчитанная энергия составляет в случае плотности, равной плотности жидкого гелия, несколько больше 1 *эв*.

В то же время Соммер [4] экспериментально установил, что энергии такого порядка действительно необходимы для перехода электронов из паров в жидкий гелий. Свои выводы о величине энергии электронов Соммер сделал исходя из значений напряженности ускоряющего электрического поля E и известного сечения Q рассеяния в газе и с помощью классического кинетического рассмотрения [5], согласно которому распределение электронов по скоростям должно иметь вид

$$dN = \text{const} \cdot \exp\left[-(3m/M)(NQ)^2 u^2/E^2\right] d^3\mathbf{p}.$$

Кроме того, он предположил, что каждый электрон, достигающий поверхности гелия с достаточно большой энергией, попадает в объем жидкости, если не после первого, то, во всяком случае, после небольшого числа соударений. Желательно, очевидно, использовать более точную кинетическую теорию; но, по-видимому, результаты Соммера являются все же в основном верными. Погрешность результата, полученного Соммером, не превышает 0,3 *в* и обусловливается некоторой неопределенностью формы электрического поля.

В жидкости энергия электрона может сильно уменьшаться при его попадании в полость радиусом порядка 20 Å, когда минимальная кинетическая энергия составляет примерно 0,1 *эв* и работа сил поверхностного натяжения имеет тот же порядок. Однако такое уменьшение вряд ли облегчает проникновение электрона в жидкость: согласно принципу Франка — Кондона, соответствующий сложный процесс крайне маловероятен. Однако после того, как электрон уже оказался в жидкости, через достаточно большое время полости образуются и наступает равновесие.

В рамках указанной модели удается разумным образом объяснить экспериментальные значения электронной подвижности в жидком гелии. Если пузырьки ведут себя как твердые сферы, погруженные в вязкую среду, то вязкость определяется формулой Стокса

$$\rho = 6\pi\eta R.$$

При альтернативном предположении о том, что жидкость приобретает меньшее натяжение, постоянная вязкости сводится к формуле

$$\rho = 4\pi\eta R.$$

Континуальная модель может быть пригодной выше температуры перехода в сверхтекучее состояние (2,16° К) и, возможно, в ее окрестности. При более низких температурах пузырьки будут претерпевать соударения с термическими возбуждениями в сверхтекучей жидкости, и следует ожидать, что подвижность в этом случае будет изменяться с температурой по закону

$$\mu \sim \exp(\Delta/T); \quad \Delta \sim 8{,}5^\circ\,\text{К}.$$

Проведенные Рейфелдом и Рифом [6] исследования движения носителей положительного и отрицательного зарядов при очень низких температурах дали очень интересную информацию о гидродинамике сверхтекучих жидкостей (квантованные вихри!), но почти ничего не позволили выяснить о природе этих носителей.

Исследования поведения электронов в других благородных газах показали наличие малой положительной длины рассеяния для неона и, по-видимому, существование отталкивания в случае более тяжелых элементов. Токи ионизации и подвижности носителей заряда измерялись во многих неполярных растворителях, но характер этих носителей в большинстве случаев неясен; только в гелии и, возможно, в жидких водороде и неоне можно просто исключить примеси электронных ловушек.

Что касается электронов в полярных системах, то имеется обширная информация о растворах щелочных металлов в жидком аммиаке. Растворимости при этом весьма велики: насыщенный раствор содержит 27 мол.% в случае растворения лития и около 20 мол.% в случаях натрия и калия. Величины растворимости мало изменяются при изменении температуры. Однако, хотя область стабильности не нарушается вблизи точки кипения аммиака, при более низких температурах возникают критические явления. Для натриевых растворов критическая температура составляет около —39°, а критическая концентрация очень мала — всего 2 мол.%. При низких концентрациях можно установить наличие ионизации по уменьшению упругости паров; это уменьшение соответствует молекулярному весу растворенного вещества, который меньше молекулярного веса атомов натрия. Эффективный молекулярный объем растворенного вещества превышает молекулярный объем твердого металла примерно на 40 *см*^{3}/*моль*.

Электропроводность растворов заметно зависит от их концентрации. При низких концентрациях растворы ведут себя как весьма сильные электролиты с диссоциацией примерно на 70% от полной при концентрациях порядка 0,01 *моль/л*; особенно

необычным явлением следует считать высокую подвижность носителя отрицательного заряда, в семь раз превышающую подвижность иона натрия. При концентрации примерно 0,04 *моль/л* эквивалентная электропроводность проходит через минимум, причем, начиная с концентрации 0,3 *моль/л*, происходит ее резкое возрастание на несколько порядков, а в насыщенных растворах проводимость по величине приближается к проводимости жидких металлов, например ртути. Температурный коэффициент проводимости, мало изменяющийся с температурой, составляет 1,6%/*град* для концентрации до 0,4 *моль/л*, медленно возрастает до 3,7%/*град* с увеличением концентрации до 0,8 *моль/л* и затем резко падает при переходе к концентрированным растворам. Разбавленные растворы имеют глубокий чернильно-синий цвет; концентрированные растворы приобретают металлический блеск. Теми же свойствами с очень небольшими отклонениями обладают и растворы других щелочных металлов в жидком аммиаке.

Концентрированные растворы обладают всеми характерными свойствами металлов. Термоэлектродвижущая сила растворов натрия и калия составляет соответственно —0,4 *мкв/град* и +1 *мкв/град*. Теплопроводность растворов весьма высока, и отношение Видемана — Франца почти такое же, как у металлов. Для растворов Li было найдено разумное значение эффекта Холла. Спектр отражения насыщенных растворов натрия согласуется с теорией Друде, отличие наблюдается лишь в 2*M* растворах. Наконец, магнитная восприимчивость вполне соответствует магнитной восприимчивости вырожденного ферми-газа.

С другой стороны, при низких концентрациях парамагнитный эффект приближается к величине, соответствующей независимым электронам в раздельных ловушках; компенсирующий диамагнетизм составляет при этом лишь небольшую долю теоретического значения для свободно движущихся электронов. С повышением концентрации до значений, соответствующих минимуму проводимости, доля спиновых спариваний по порядку величины становится сравнимой с долей нейтральных атомов, которая определяется по изменению электропроводности. Оптическое поглощение таких растворов показывает широкий максимум в инфракрасной области при 6700 $см^{-1}$ с хвостом, тянущимся в сторону более коротких длин волн во всей видимой области спектра. Полная сила осциллятора составляет 0,72, и закон Бера выполняется в весьма широком интервале концентраций.

В случае сольватированного «свободного» электрона как объемное расширение, так и магнитные измерения свидетельствуют в пользу того, что такой электрон заключен в основном в полости с радиусом, составляющим примерно $3 \cdot 10^{-8}$ *см*. Электростатическое поле окружающих электрон ориентированных молекул воды

должно приводить к спектру поглощения, похожему на наблюдаемый в действительности.

Уменьшение подвижности катионов указывает на присоединение к ним электронов с образованием в конечном итоге нейтральных атомов. Только часть спиновых спариваний может быть объяснена образованием молекул. Арнольд и Паттерсон [7] предположили, что некоторые катионы присоединяют электронную пару, образуя анионы; согласно статье [8], возможно также, что электронные пары занимают одну и ту же полость в растворителе.

До настоящего времени не проведен анализ вопроса о том, можно ли действием только одних электростатических сил объяснить образование полостей. Но очевидно, что обменное отталкивание, достаточное для компенсации электронной поляризации, дает возможность объяснить указанный эффект. При этом суммарное отталкивание не должно быть столь большим, как в гелии. В рамках подобного подхода можно также дать объяснение связыванию пар в растворителе.

Возрастание подвижности электронов до и после концентрационного минимума электропроводности указывает на возможность туннелирования между ловушками; во всяком случае, лучшего объяснения пока найти не удалось. Крайне важно развить для данного явления полную кинетическую теорию; сейчас высказаны различные догадки о характере влияния молекулярного движения в растворителе. В связи с этим существенно возрастание температурного коэффициента после прохождения концентрационного минимума молярной проводимости.

Указанные кинетические проблемы связаны с вопросом о том, насколько прочно электрон связан в ловушке; тем не менее общую картину явления можно считать понятной.

Таблица 8

Константы скорости реакций сольватированного электрона

Реакция	K, $л \cdot моль^{-1} \cdot сек^{-1}$
$e + H_3O^+ \longrightarrow H + H_2O$	$2{,}4 \cdot 10^{10}$
$e + OH \longrightarrow OH^-$	$3 \cdot 10^{10}$
$e + e \longrightarrow e_2\,(?) \longrightarrow H_2$	10^{10}
$e + H_2O \longrightarrow H + OH$	800
$H + OH^- \longrightarrow H_2O + e$	$2 \cdot 10^7$
$e + O_2 \longrightarrow O_2^-$	$1{,}9 \cdot 10^{10}$
$H + H \longrightarrow H_2$	$2{,}6 \cdot 10^{10}$

Как было показано недавно [1а, б], сольватированный электрон в воде имеет спектр поглощения, очень похожий на его спектр в жидком аммиаке, лишь со сдвигом примерно в два раза по величине в сторону более высоких частот. Соответственно закону Кулона отсюда вытекает, что линейные размеры ловушки уменьшаются при этом также примерно в два раза. Сольватированный электрон был идентифицирован в качестве промежуточного продукта в радиационнохимических реакциях. При этом был установлен ряд констант скоростей бимолекулярных реакций, часть которых приведена в табл. 8 для 22°.

ЛИТЕРАТУРА

1а. Hart E. J., Boag J. W., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962).
1б. Hart E. J., Thomas J. K., Gordon S., Radiation Res. Suppl., **4**, 74 (1964).
2. Jortner J., частное сообщение.
3. Burdick B., Phys. Rev. Letters, **14**, 11 (1965).
4. Sommer W. J., Phys. Rev. Letters, **12**, 271 (1964).
5. Loeb L. B., Fundamental Processes of Electric Discharge in Gases, Wiley, New York, 1939, p. 211, 212.
6. Rayfield G. W., Reif F., Phys. Rev. Letters, **11**, 305 (1963).
7. Arnold E., Patterson A., Jr., J. Chem. Phys., **41**, 3089, 3098 (1964).
8. Ogg R. A., Jr., Phys. Rev., **69**, 668 (1964).

II-2. Псевдопотенциал для системы электрон — гелий

Дж. Джортнер, И. Р. Кестнер, С. А. Райс, М. Г. Коэн

В атомах, молекулах и твердых телах в области замкнутых оболочек происходит компенсация большой отрицательной потенциальной энергии V валентных электронов и большой положительной кинетической энергии, связанной с осцилляциями одноэлектронной волновой функции ψ_v [1—3 а, б]. Уравнение для одноэлектронных собственных значений в рамках метода ССП

$$(T + V)\,\psi_v = E_v\psi_v \tag{1}$$

может быть преобразовано к виду [1, 2]

$$(T + V + V_R)\,\varphi_v = E_v\varphi_v, \tag{2}$$

где V_R — некоторый нелокальный отталкивательный потенциал и φ_v — псевдоволновая функция, совпадающая с ψ_v на больших расстояниях от ядра и не имеющая осцилляций внутри атома. Такое представление соответствует выделению из общей волновой функции «гладкой» (т. е. не содержащей узлов) части φ_v и примесей u_c орбиталей замкнутых оболочек

$$\psi_v = \varphi_v - \sum_c b_c u_c. \tag{3}$$

Из ортогональности ψ_v и u_c вытекает, что

$$b_c = \langle u_c \,|\, \varphi_v \rangle. \tag{4}$$

Псевдопотенциал V_p определяется при этом выражением

$$V_p = V + V_R;$$

причем V_R имеет следующий общий вид:

$$V_R\varphi_v = \sum_c u_c \langle u_c \,|\, G \,|\, \varphi_v \rangle, \tag{5}$$

где G — некоторый задаваемый отдельно оператор. Удобное выражение для отталкивательного потенциала, ведущее к гладкой псевдоволновой функции, получается, если принять $G = -V$; так что [2, 3а, б]

$$(V + V_R)\,\varphi_v = V\varphi_v - \sum_c u_c \langle u_c \,|\, V \,|\, \varphi_v \rangle. \tag{6}$$

Модифицируя потенциал таким образом, значительно упрощают орбитали валентных электронов. Псевдопотенциал зависит при этом от вида используемой псевдоволновой функции.

Формализм псевдопотенциала был в последнее время использован в теории зонной структуры металлов [4], при рассмотрении электронного строения жидких металлов [5] и в некоторых задачах рассеяния электронов [6]. Значительный интерес представляет применение этого метода также для изучения высоковозбужденных (ридберговских) состояний атомных и молекулярных систем [2, 7].

Основную информацию о характере псевдопотенциала атомов инертных газов получают из экспериментальных значений длины рассеяния для электронов в пределе нулевой энергии. Эти значения составляют [8]: $+1{,}19$ а. ед. для гелия, $+0{,}24$ а. ед. для неона $-1{,}70$ а. ед. для аргона, $-3{,}7$ а. ед. для криптона и $-6{,}5$ а. ед. для ксенона. Таким образом, взаимодействие является сильно отталкивательным в случае гелия, атомы которого характеризуются низкой поляризуемостью. Возрастание поляризационного потенциала с ростом атомного номера приводит к возникновению притяжения электронов в случае аргона, криптона и ксенона. Соответственно указанной закономерности следует ожидать, что псевдопотенциал для атомных систем можно экстраполировать по рядам периодической системы.

Основываясь на данных о рассеянии медленных электронов на атомах гелия, мы подсчитали псевдопотенциал для этих атомов

$$V_p = V_A + V_e + V_R, \tag{7}$$

где V_A — сумма ядерного, кулоновского и обменного потенциалов, действующих на электрон; V_e — поляризационный потенциал, отвечающий деформации атомной оболочки добавочным электроном. Соответственно

$$V_A = -\frac{2}{r_3} + 2\int \frac{u_{1s}(r_1)\, u_{1s}(r_1)}{r_{13}}\, d\tau_1 - \int \frac{u_{1s}(r_1)\, u_{1s}(r_3)}{r_{13}}\, P_{13}\, d\tau_1. \tag{8}$$

В выражении (8) r_3 — расстояние от свободного электрона до ядра; P_{13} — оператор перестановок. Для атома гелия мы используем набор Багуса — Гильберта в качестве хартри-фоковской $1s$-орбитали. В пределе $k \to 0$ получаем (считая псевдоволновую функцию гладкой)

$$V_A = -6{,}11632\,\frac{e^{-1{,}453r}}{r} + 0{,}535625\,\frac{e^{-2{,}906r}}{r} + 3{,}383189\,\frac{e^{-4{,}359r}}{r} +$$
$$+ 0{,}197849\,\frac{e^{-5{,}812r}}{r} + 2{,}2064609\,e^{-2{,}906r} + 2{,}026883\,e^{-4{,}359r} +$$
$$+ 0{,}191650\,e^{-5{,}812r}. \tag{9}$$

Поляризационный потенциал был подсчитан в адиабатическом приближении и в предположении, что электроны оболочки поляризуются независимо [1]. При расчете V_e в качестве волновых функций атомов гелия брались одноэлектронные слэтеровские орбитали. Были взяты компоненты потенциала $l = 0, 1, 2$, приведенные соответственно в статьях [10—12]. При этом компоненты $l = 0$ и $l = 1$ учитывают эффекты проникновения.

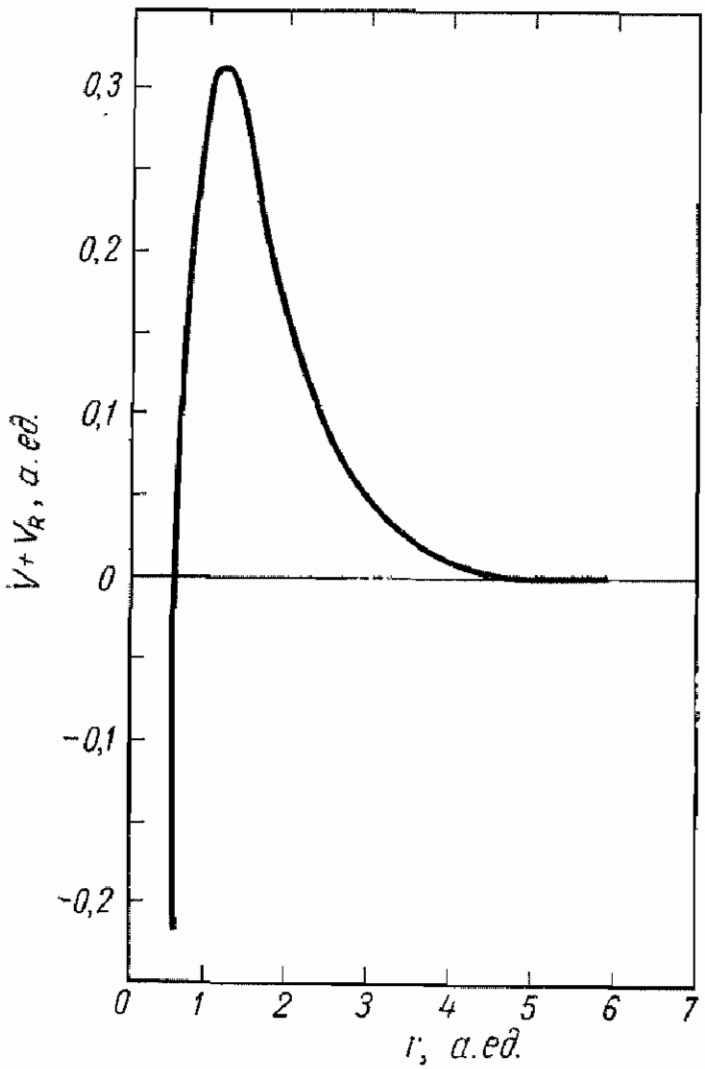


Рис. 8. Псевдопотенциал для атома гелия при $k \to 0$.

Отталкивательная часть псевдопотенциала в пределе $k \to 0$ в случае гладкой псевдоволновой функции сводится к локальному потенциалу

$$V_R = -u_{1s}(r_3) \int u_{1s}(r_1)[V_\Lambda(r_1) + V_e(r_1)]\, d\tau_1, \qquad (10)$$

дающему

$$V_R = 5{,}634646e^{-1{,}453r_3} + 3{,}434869e^{-2{,}906r_3} + 1{,}107442e^{-1{,}6875r_3}. \qquad (11)$$

На рис. 8 представлен псевдопотенциал для рассеяния электронов на гелии. Пик псевдопотенциала лежит при значении расстояния (1,15 а. ед.), очень близком по величине к длине рассеяния (1,2 а. ед.). Псевдопотенциал не должен быть отрицательным до 6,7 а. ед.; он имеет яму глубиной —0,0001109 а. ед. при расстоянии 7,8 а. ед. Из сказанного ясно, что взаимодействие электронов с гелием является отталкивательным и что эффекты поляризации оболочки мало существенны при рассмотрении рассеяния электронов на гелии. На основе описанного потенциала получают величину сечения рассеяния электронов на гелии при низких энергиях (ниже 0,5 *эв*), которая хорошо согласуется с экспериментом. Рассчитанные сечения согласуются также с точностью до нескольких процентов с сечениями, вычисленными в работе [13], где была учтена только компонента поляризации с $l = 1$ и не был определен потенциал. Вместо этого с помощью довольно сложных

[1] Соответствующий подход обсуждался в статье [9а] и был применен в работе [9б].

вычислений было прямо решено уравнение (1). В заключение отметим, что сечения, вычисленные по описанному в настоящей работе методу без учета поляризационных эффектов, также согласуются с сечениями, вычисленными при аналогичных предположениях другими способами [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
2. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
3а. Austin B. J., Heine V., Sham L. M., Phys. Rev., **127**, 276 (1962).
3б. Gilbert T. L., в печати.
4. Harrison W. A., Phys. Rev., **118**, 1182, 1190 (1960).
5. Harrison W. A., Phys. Rev., **129**, 2512 (1963).
6. Kestner N. R., Jortner J., Cohen M. H., Rice S. A., Phys. Rev., в печати.
7. Phillips J. C., Lectures in Theoretical Physics (Boulder, Colorado), Vol. 5, Wiley (Interscience), New York, 1963, p. 468.
8. O'Malley T. F., Phys. Rev., **130**, 1020 (1963).
9а. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **33**, 1212 (1960).
9б. Sinanoğlu O., Mortensen E. M., J. Chem. Phys., **34**, 1968 (1961).
10. Reeh H., Z. Naturforsch., **15A**, 377 (1960).
11. Bethe H. A., in «Handbuch der Physik», Vol. 24, Part 1, Edwards Bros., Ann Arbor, Michigan, 1943, p. 339 ff.
12. Callaway J., Phys. Rev., **106**, 868 (1957).
13. La Bahn R. W., Callaway J., Phys. Rev., **135**, A1539 (1964).
14. Moiseiwitsch B. L., Proc. Phys. Soc. (London), **77**, 721 (1960).

II-3. Электроны в жидкостях. II

Дж. Джортнер, С. А. Райс, Н. Р. Кестнер

1. Введение

Изучение связывания электронов в жидкостях было начато давно, так что уже в настоящее время эту проблему можно считать классической [1 а—в]. Действительно, в 1963 г. происходила конференция, посвященная столетию изучения металл-аммиачных растворов. Существуют различные причины, которые вызывают интерес к проблеме связанных и свободных электронов в жидкостях:

1. Выяснение природы отрицательно заряженных форм в системах, в которых электрон не образует химических связей, представляет значительный теоретический интерес. Другими словами, мы хотим знать, «что делают» избыточные электроны в жидкости.

2. Избыточные электроны можно использовать при изучении геометрии молекул и других свойств в жидком состоянии.

3. Понимание свойств изолированных электронов в жидкости может служить первым шагом к пониманию более сложных систем, таких, как смеси металл — расплавленные соли, жидкие металлы и жидкие органические полупроводники. Во всех этих системах перенос заряда носит, как считается, электронный характер. Однако отсутствие упорядоченной структуры не позволяет здесь непосредственно использовать теоретические представления, развитые в физике твердого тела.

Мы будем рассматривать следующие системы:

а) растворы металлов в таких полярных растворителях, как аммиак, амины и эфиры [1 а—в];

б) электроны в полярных растворителях, подобных воде или спиртам, для которых имеются спектроскопические доказательства образования сольватированных электронов [2а,б];

в) избыточные электроны в неполярных растворителях, таких, как жидкие гелий, аргон и т. п., где при крайне малых концентрациях электронов (порядка 10^5 *см*$^{-3}$) возможно экспериментальное изучение электропроводности [3];

г) системы металл — расплавленные соли [4];

д) жидкие металлы [5].

Остановимся теперь на некоторых современных теоретических подходах к описанию взаимодействия электронов с полярными

и неполярными растворителями. Отметим прежде всего, что исследование поведения электронов неполярных растворителей, таких, как жидкий гелий, позволяет получить ценную информацию о близкодействующих силах между электроном и молекулами растворителя. В неполярных жидкостях взаимодействие электрон — среда существенно слабее, чем в полярных. Наиболее успешная трактовка связи электронов в полярных растворителях была получена на основе использования континуальной модели. Раствор при этом приближенно представляется как непрерывная диэлектрическая среда, в которой дополнительным электроном порождается поле поляризации. Распределение заряда и уровни энергии электрона зависят от взаимодействия с этим поляризационным полем, которое в свою очередь определяется плотностью заряда. Следует подчеркнуть, что при такой трактовке энергия взаимодействия электрон — среда возникает как следствие дальнодействующих сил.

2. Некоторые замечания о модели полярона

Проблема движения электрона в ионном кристалле привлекает внимание уже около тридцати лет. Ландау [6] указал, что добавочный электрон захватывается в диэлектрической среде в результате ее поляризации, вызываемой самим электроном. Представление о таком самозахвате было введено в связи с попыткой объяснения природы F-центров в ионных кристаллах. Как известно, применение указанной модели к электронам в зоне проводимости ионного кристалла осложняется из-за необходимости учета трансляционной инвариантности твердого тела и взаимодействий избыточного электрона с колебаниями решетки [7—9]. Для дальнейшего обсуждения полезно рассмотреть особенности теории полярона в применении к электронам в ионных кристаллах. Наиболее значительные электростатические силы, действующие на избыточный электрон в такой среде, соответствуют периодическому полю ионов. Свойства электрона в некоторой энергетической полосе могут быть представлены как свойства свободной частицы с эффективной массой m^*, отличающейся от массы электрона m_e. В совершенном кристалле отклонения от периодичности возникают из-за смещений частиц кристалла от средних положений. Такие смещения либо вызываются кулоновским полем избыточного электрона, либо являются следствием теплового возбуждения. Возникающее при этом электрическое поле может быть представлено как усредненное по пространству поляризационное поле при условии, что смещения решетки однородны вдоль нескольких ячеек. Подобное макроскопическое описание является пригодным, поскольку главные составляющие электрон-решеточного взаимо-

действия обязаны своим возникновением дальнодействующим кулоновским силам.

Влияние электрона на решетку описывается посредством поляризационного поля $\mathbf{P}_t$, которое можно разделить на две компоненты: оптическую поляризацию $\mathbf{P}_e$, обусловленную колебаниями связанных электронов среды (с оптическими частотами, соответствующими ультрафиолетовой области), и инфракрасную («статическую») поляризацию $\mathbf{P}_D$ с резонансной частотой $\frac{\omega}{2\pi}$, лежащей в инфракрасной области. Таким образом,

$$\mathbf{P}_t(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_e(\mathbf{r}) + \mathbf{P}_D(\mathbf{r}). \tag{1}$$

Статическое значение диэлектрической проницаемости D_s определим как

$$D_s = \frac{|\mathbf{D}|}{|\mathbf{E}|},$$

где векторы электрического смещения и электрического поля связаны с поляризацией соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}_t, \tag{2}$$

откуда

$$\mathbf{P}_t = \frac{1}{4\pi}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right)\mathbf{D}. \tag{3}$$

Простое выражение для $\mathbf{P}_D$ может быть получено при рассмотрении высокочастотного поля, не вызывающего появления инфракрасных компонент. В этом случае

$$\mathbf{D} = D_{op}\mathbf{E} \tag{4}$$

и

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}_e, \tag{5}$$

где D_{op} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость ($D_{op}^{1/2}$ представляет собой показатель преломления). Следовательно, инфракрасная поляризация может быть выражена в виде

$$\mathbf{P}_D = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)\mathbf{D}. \tag{6}$$

Для слабо связанных электронов соответствующее поле поляризации содержит только инфракрасную компоненту. Эффект оптической поляризации существен только в случае весьма прочно связанных избыточных электронов.

Рассмотрим некоторые качественные модели, которые позволят нам лучше понять основные стороны обсуждаемой проблемы. Свойства электрона определяются частотой $\frac{\omega}{2\pi}$ инфракрасных осцил-

ляций среды. При низких частотах скорость избыточного электрона много больше скоростей ионов и можно считать, что электрон адиабатически следует за флуктуациями поля поляризации. В этом случае поле поляризации можно трактовать как классическое. На больших расстояниях порождаемое электроном поле является кулоновским, но поскольку пространственная область, в которой локализован электрон, имеет конечные размеры, на малых расстояниях потенциал остается ограниченным. Если считать электрон локализованным в сфере радиуса l, то потенциальная энергия будет иметь величину порядка $-\frac{e^2}{l}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right)$, а кинетическая энергия — порядка $\frac{h^2}{8ml^2}$. Грубая оценка собственной энергии электрона в решетке соответственно дает величину

$$\varepsilon_1 \sim \frac{h^2}{8ml^2}-\frac{e^2}{l}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right). \tag{7}$$

Значение l, минимизирующее эту энергию, равно

$$l \sim \frac{h^2}{8me^2}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right)^{-1}. \tag{8}$$

Следует отметить, что для ионных кристаллов $(1/D_{op}-1/D_s)$ лежит в пределах от 0,2 до 0,4; таким образом, l может быть меньше параметра решетки. В данном приближении энергия ε_1 равна

$$\varepsilon_1 \sim -\frac{m^*e^2}{8\pi^2h^2}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right)^2. \tag{9}$$

Предыдущее низкочастотное приближение, очевидно, теряет смысл, когда частота колебания решетки становится настолько большой, что движение решетки может согласовываться с движением электрона. В этом случае период решеточных колебаний меньше времени, за которое электрон пробегает расстояние l. Рассмотрим динамическую задачу взаимодействия электрона, имеющего скорость v, с колебаниями решетки. Электрон будет создавать поле поляризации только на расстояниях, бо́льших $\frac{v}{\omega}$. Однако при этом соответственно ограничению положения электрона в пространстве его дебройлевская волна $\frac{h}{mv}$ не должна превосходить $\frac{v}{\omega}$, так что $v \sim \left(\frac{h\omega}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$. Если пренебречь кинетической энергией электрона (ввиду относительно малой его пространственной локализации), то его собственная энергия будет равна потенциальной энергии заряда, распределенного по сфере радиу-

ca $\frac{v}{\omega}$:

$$\varepsilon_2 \sim -\frac{e^2\omega}{v}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right) = -e^2\left(\frac{m\omega}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right); \quad (10)$$

в рассмотренных двух моделях собственную энергию полярона полезно записать в единицах $\hbar\omega$:

$$-\frac{\varepsilon_1}{\hbar\omega} = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\varepsilon_2}{\hbar\omega}\right)^2 = \frac{1}{8\pi^2}\frac{m^*e^4}{\hbar^3\omega}\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right)^2.$$

При этом целесообразно также ввести безразмерную константу связи α, играющую важную роль в теории полярона,

$$\alpha = e^2\left(\frac{1}{D_{op}}-\frac{1}{D_s}\right)\left(\frac{m^*}{2\omega\hbar^3}\right)^{1/2}. \quad (11)$$

При малых α имеет место неравенство $|\varepsilon_1| < |\varepsilon_2|$.

Как станет ясным из дальнейшего, приведенные качественные аргументы получают подтверждение также при более строгой трактовке.

Наметим теперь основные черты рассмотрения задачи полярона. Полный гамильтониан системы состоит из трех частей: собственной энергии $H_{\text{осц}}$ диэлектрика, связанной с колебаниями среды; энергии взаимодействия $H_{\text{вз}}$ электрона с полем поляризации; кинетической энергии электрона H_e; т. е.

$$H = H_e + H_{\text{осц}} + H_{\text{вз}}. \quad (12)$$

Полный гамильтониан системы можно также записать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 + \frac{\hbar\omega}{2}\sum_{\mathbf{w}}(b_{\mathbf{w}}^*b_{\mathbf{w}} + b_{\mathbf{w}}b_{\mathbf{w}}^*) +$$

$$+ 4\pi i\left(\frac{e^2\hbar}{2\gamma\omega V}\right)^{1/2}\sum_{\mathbf{w}}\frac{1}{|\mathbf{w}|}(b_{\mathbf{w}}^*e^{-i\mathbf{w}\cdot\mathbf{r}_e} - b_{\mathbf{w}}e^{i\mathbf{w}\cdot\mathbf{r}_e}), \quad (13)$$

где $b_{\mathbf{w}}$ и $b_{\mathbf{w}}^*$, соответствующие фурье-компонентам поля поляризации, являются операторами порождения и уничтожения фононов. Параметр $\gamma = \frac{\omega^2}{4\pi}(D_{op}^{-1} - D_s^{-1})$ определяется свойствами системы; $\mathbf{r}_e$ — электронная координата.

Теперь мы уже можем перейти к весьма интересной задаче нахождения уровней энергии системы, состоящей из электрона и фононов. Эта задача является частным случаем задачи о связи частицы со скалярным полем, решаемой с помощью общей техники теории поля. Рассмотрим здесь два предельных случая слабой и сильной связи электрона со средой.

В случае слабой связи проще всего использовать теорию возмущений. В качестве нулевых волновых функций берутся при этом собственные функции $H_e + H_{\text{осц}}$, а $H_{\text{вз}}$ рассматривается как возмущение. Нулевая электронная волновая функция может быть взята в виде плоской волны

$$|\mathbf{K}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_e} \tag{14}$$

и энергия связи записана как

$$\varepsilon(0) = -e^2\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)\left(\frac{m^*\omega}{2\hbar}\right)^{1/2} = -\alpha\hbar\omega. \tag{15}$$

Рассмотрение по теории возмущений ограничено случаем слабых взаимодействий, т. е. случаем $\alpha < 1$. Однако выражение (15) получается также вариационным методом, так что оно остается пригодным при α, значительно больших единицы.

Задача сильной связи рассматривается вариационным методом с пробной функцией, имеющей вид произведения электронной волновой функции $\psi_e(\mathbf{r}_e)$ (зависящей только от координат электрона) на решеточную функцию Φ (зависящую от координат поляризационных волн)

$$\Psi = \psi_e(\mathbf{r}_e)\,\Phi. \tag{16}$$

Применение вариационного принципа дает уравнение самосогласованного поля

$$\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2\psi_e + \langle\Phi^*|H_{\text{вз}}|\Phi\rangle\,\psi_e = \lambda_1\psi_e, \tag{17}$$

где λ_1 — множитель Лагранжа. Формула (17) представляет собой волновое уравнение движения электрона в поле с самосогласованным потенциалом

$$\langle\Phi^*|H_{\text{вз}}|\Phi\rangle = -e^2\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)\int\frac{\psi_e^*(\mathbf{r})\,\psi_e(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_e|}\,d^3\mathbf{r}, \tag{18}$$

так что уравнение, полученное для ψ_e, является интегральным. Уравнения (17) и (18) были выведены первоначально Ландау и Пекаром [10] с использованием классических электростатических аргументов.

Чтобы потенциал (18) принимал достаточно большие по модулю и отрицательные значения, волновая функция ψ_e должна быть большой только в ограниченной области пространства. Простейшей вариационной волновой функцией, удовлетворяющей такому условию, является функция вида водородоподобной $1s$-волновой функции

$$\psi_e = \left(\frac{\mu^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\mu|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}, \tag{19}$$

где $\mathbf{r}_0$ — произвольный радиус-вектор; μ — вариационный параметр.

Собственная энергия полярона в случае сильной связи определяется выражением

$$\varepsilon(0) = -\frac{25}{512}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)^2 \frac{m^* e^4}{\hbar^2} = -\frac{25}{256}\alpha^2\hbar\omega,$$

где

$$m^* = m_e\left[1 + {}^1/_2\,({}^5/_8)^3\,\alpha^4\right]. \qquad (20)$$

Значения энергий нижних состояний электрона в полярном кристалле даются формулами (15) и (20). Поскольку оба эти результата выведены вариационным методом, то они на самом деле должны давать верхний предел энергии соответствующей системы. Таким образом, лучшим из двух выражений (15) и (20) следует считать то, которое дает меньшее значение энергии. Согласно сказанному,

$$\varepsilon(0) = -\alpha\hbar\omega; \quad \left(\alpha < \frac{256}{25}\right) \qquad (21)$$

и

$$\varepsilon(0) = -\frac{25}{256}\alpha^2\hbar\omega; \quad \left(\alpha > \frac{256}{25}\right).$$

Для типичного ионного кристалла, например NaCl, $D_{op} = 2{,}3$; $D_s = 5{,}6$ и $\omega \sim 5\cdot 10^{13}$ *сек*$^{-1}$. Полагая m^* равным массе свободного электрона ($m_e = m^*$), получаем $\hbar\omega = 0{,}03$ *эв* и $\alpha = 6$. Следовательно, применив предел слабой связи, для собственной энергии и эффективной массы мы получаем значения $\varepsilon(0) = -0{,}18$ *эв* и $m^* = 2m_e$. Формализм слабой связи пригоден для большинства ионных кристаллов, так что свойства избыточного электрона в этих средах существенно не зависят от взаимодействия с полем поляризации среды. Наиболее важным следствием приведенного рассмотрения является то, что в его рамках мы не получаем теоретических аргументов в пользу существования самозахвата дополнительного электрона, т. е. в упорядоченном ионном кристалле никакая из точек среды не является выделенной. Иначе говоря, предел слабой связи приводит к возмущенным функциям блоховского типа, характеризующимся равной вероятностью нахождения электрона во всех точках среды. Таким образом, в случае ионных кристаллов современное описание полярона соответствует движению электрона совместно с поляризацией среды.

При рассмотрении электронов в полярных жидкостях нужно иметь в виду следующие важные особенности:

1) Энергия связи избыточного электрона здесь много больше, чем в случае ионных кристаллов, и составляет 1—2 *эв*. В резуль-

тате

$$\varepsilon \gg \hbar\omega, \tag{22}$$

и соответственно влияние молекулярного движения среды играет меньшую роль.

2) Вклад вращательной поляризации полярной среды должен быть включен в статическую (инфракрасную) поляризацию. Поляризационное поле, индуцированное дополнительным электроном, ведет к локальным структурным изменениям среды, и соответственно становится возможной локализация дополнительного электрона в определенной точке среды.

3) Локальные изменения, вызываемые близкодействующими силами отталкивания электрон — среда, могут вести к образованию полостей.

Приведенные качественные аргументы свидетельствуют в пользу предположения о том, что состояние электрона в полярных растворителях может описываться как предельный случай сильно связанного локализованного полярона.

Общая задача влияния диэлектрических эффектов среды на слабо связанные электроны рассматривалась ранее [11] с квантовомеханической точки зрения. При этом были использованы два различных приближения: адиабатическое приближение и приближение независимых частиц.

3. Континуальные модели диэлектрика

Рассмотрим общую систему, состоящую из диэлектрической среды, фиксированного дополнительного заряда z (или в общем случае распределения положительного заряда ρ_z) и дополнительного электрона. Общий вид гамильтониана для такой системы задается выражением

$$H_T = T_n + h + T_e + v_{ze} + \sum_i v_{zi} + \sum_n v_{zn} + \sum_i v_{ei} + \sum_n v_{en}, \tag{23}$$

где T_n — кинетическая энергия ядра; h — гамильтониан среды в отсутствие z и e и при фиксированной конфигурации ядер; T_e — кинетическая энергия дополнительного электрона; v_{ze} — взаимодействие между зарядом z (локализованным в точке $\mathbf{r}_z$) и дополнительным электроном e; v_{zi} и v_{zn} — энергии взаимодействия заряда z с электроном среды i и ядром среды n соответственно; v_{ei} и v_{en} — энергии взаимодействия дополнительного электрона с электроном среды i и ядром среды n соответственно. Энергия среды определяется выражением

$$h_m = h + \sum_i v_{zi} + \sum_n v_{zn} + \sum_i v_{ei} + \sum_n v_{en} \tag{24}$$

и включает, кроме собственной энергии, члены, отвечающие поляризации.

Запишем

$$H_T = T_n + h_m + T_e + v_{ze} = T_n + H, \tag{25}$$

так что полная энергия E системы получается при решении уравнения Шрёдингера

$$H_T \Psi = E\Psi.$$

В адиабатическом приближении ядерное движение можно отделить от электронного движения. Собственная функция может быть представлена в виде

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_e, \mathbf{r}_n) = \varphi_{\mathbf{r}_n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_e)\,\chi(\mathbf{r}_n), \tag{26}$$

где электронная волновая функция $\varphi_{\mathbf{r}_n}$, зависящая от координат ядер как от параметров, определяется уравнением

$$H\varphi_{\mathbf{r}_n} = E(\mathbf{r}_n)\,\varphi_{\mathbf{r}_n}, \tag{27}$$

а полная энергия системы находится из уравнения

$$[T_n + E(\mathbf{r}_n) - E]\,\chi(\mathbf{r}_n) = 0. \tag{28}$$

Удобно рассматривать для простоты предельный случай бесконечно тяжелых ядер, когда нет ядерных колебаний. В этом случае значение полной энергии системы получают из условия

$$\frac{\delta E(\mathbf{r}_n)}{\delta \mathbf{r}_n} = 0 \text{ при всех } \mathbf{r}_n. \tag{29}$$

Поскольку уравнение (27) нельзя решить точно, приходится использовать приближенные волновые функции.

При формулировке адиабатического приближения предполагается, что средняя скорость дополнительного слабо связанного электрона мала по сравнению со скоростью валентных электронов и электронов замкнутых оболочек молекул среды. Такое предположение следует из того, что при малой энергии связи, согласно теореме вириала, кинетическая энергия дополнительного электрона также относительно мала. В таком случае можно использовать приближение, эквивалентное адиабатическому приближению молекулярной физики. Предполагают, что на электроны среды действует поле фиксированного точечного заряда, который временно находится в покое. В то же время на слабо связанный электрон воздействует потенциал усредненного распределения зарядов, обусловленный электронами среды. Подобный подход аналогичен трактовке высоковозбужденных состояний атома гелия, предложенной Бете, и описанию поляризации замкнутой оболочки согласно Синаноглу.

Различие в описании прочно связанных электронов среды и слабо связанного дополнительного электрона проявляется в записи волновой функции

$$\varphi_{\mathbf{r}_n}(\mathbf{r}_i,\ \mathbf{r}_e) = \varphi_{\mathbf{r}_n,\,\mathbf{r}_e}(\mathbf{r}_i)\,\psi(\mathbf{r}_e), \tag{30}$$

где $\varphi_{\mathbf{r}_n,\mathbf{r}_e}(\mathbf{r}_i)$ — волновая функция электронов среды, параметрически зависящая от положения $\mathbf{r}_e$ дополнительного электрона, который представляется волновой функцией $\psi(\mathbf{r}_e)$. В адиабатическом приближении член кинетической энергии T_e отбрасывается и волновая функция электронов среды получается из соотношения

$$h_m\varphi_{\mathbf{r}_n,\,\mathbf{r}_e}(\mathbf{r}_i) = e(\mathbf{r}_e,\ \mathbf{r}_n)\,\varphi_{\mathbf{r}_n,\,\mathbf{r}_e}(\mathbf{r}_i). \tag{31}$$

Уравнение (31) описывает состояние электронов среды при фиксированной конфигурации ядер и дополнительного электрона. Полная энергия при фиксированной ядерной конфигурации определяется уравнением

$$[T_e + v_{ze} + e(\mathbf{r}_e,\ \mathbf{r}_n)]\,\psi(\mathbf{r}_e) = E(\mathbf{r}_n)\,\psi(\mathbf{r}_e). \tag{32}$$

Решение (32) было найдено путем сочетания разложения теории возмущений и вариационного метода. В таком приближении полная энергия системы имеет вид

$$E = \left\langle \psi \middle| T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) f \middle| \psi \right\rangle, \tag{33}$$

где f — электростатический потенциал для распределения заряда $e\,|\,\psi\,|^2$, определяемый уравнением

$$\nabla^2 f = -4\pi e\,|\,\psi\,|^2. \tag{34}$$

Существенно, что функция потенциальной энергии (33) зависит от волновой функции ψ. Таким образом, мы приходим к электронной задаче самосогласованного поля. При применении вариационного принципа $\left(\frac{\delta E}{\delta \psi}\right) = 0$ собственная энергия ε избыточного электрона может быть найдена по уравнению

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) f\right]\psi = \varepsilon\psi. \tag{35}$$

При этом отсчет ведется от энергии поляризованной среды. При больших расстояниях потенциальная функция самосогласованного поля $e\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) f$ переходит в свою предельную форму $-\frac{e}{r}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)$, которая представляет собой просто приближенное выражение Ландау [6] для поля статической поляризации (т. е. атомной и дипольной поляризации). Уравнения (33) и (35)

совпадают с уравнениями теории полярона с сильной связью [6, 10].

В рассматриваемом адиабатическом приближении предполагается, что электронная поляризация среды не дает вклада в энергию связи дополнительного электрона. Возникает вопрос, правильно ли это при рассмотрении энергии электрона в полярных растворителях. Физической основой адиабатического приближения для описания электронов является то обстоятельство, что энергия связи дополнительного электрона много меньше энергии связи электронов среды. Иначе говоря, при оправданности этого приближения собственная энергия ε избыточного электрона должна быть много меньше энергии первого электронного возбуждения молекул среды. В случае электронов в полярных растворителях, например в жидком аммиаке, энергия связи имеет порядок 1—2 *эв*, в то время как энергия первого возбуждения молекул растворителя составляет примерно 5 *эв*. Таким образом, применение адиабатического приближения нельзя здесь *a priori* считать оправданным. В ионных кристаллах, где собственная энергия избыточного электрона много меньше по величине (порядка 0,05 *эв*) [8], применение адиабатического приближения для описания электронов значительно более физически обосновано. Для исследования связи электронов в полярных растворителях следует применять другую трактовку: метод независимых частиц, или схему Хартри — Фока.

В основе метода независимых частиц лежит представление, согласно которому каждый электрон движется в усредненном поле других электронов. Соответственно на электроны среды воздействует среднее распределение заряда избыточного электрона. Электронная волновая функция системы, состоящей из s электронов среды (которые располагаются на спин-орбиталях $\varphi_1, \ldots, \varphi_s$) и дополнительного электрона с волновой функцией ψ, представляется антисимметризованным произведением

$$\varphi_{\mathbf{r}_n}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_e) = A\varphi_1(1) \ldots \varphi_s(s)\,\psi(s+1). \tag{36}$$

При замене кулоновского и обменного взаимодействий дополнительного электрона со средой на поляризационное взаимодействие с непрерывным диэлектриком полная энергия принимает вид

$$E = \langle \psi \,|\, T_e + v_{ze} \,|\, \psi \rangle + U + \mu_0, \tag{37}$$

где μ_0 — собственная энергия среды в отсутствие зарядов; U — энергия поляризации диэлектрической среды при наличии в ней фиксированного заряда z и распределения заряда избыточного электрона. Согласно простым электростатическим рассуждениям,

$$U = -\frac{1}{8\pi}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)\int \mathbf{D}\cdot\mathbf{D}\,d\tau. \tag{38}$$

Вектор электрического смещения можно разделить на две составляющие — одну, связанную с фиксированным зарядом, и другую, связанную с добавленным электроном,

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}_e + \mathbf{D}_z; \tag{39}$$

причем вклад избыточного электрона определяется уравнением

$$\nabla \cdot \mathbf{D}_e = -4\pi e \,|\, \psi \,|^2. \tag{40}$$

Используя определение электростатического потенциала f [уравнение (34)], имеем

$$\mathbf{D}_e = -\nabla f, \tag{41}$$

и составляющая вектора смещения, относящаяся к фиксированному заряду z, равна

$$\mathbf{D}_z = -\nabla v_{ze}. \tag{42}$$

После ряда простых математических преобразований полная энергия системы (отсчитанная от полной энергии среды, поляризованной фиксированным зарядом z) принимает вид

$$E = -\left\langle \psi \left| T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right) f \right| \psi \right\rangle. \tag{43}$$

Применение вариационного условия $\frac{\delta E}{\delta \psi} = 0$ приводит теперь к следующему соотношению для собственной энергии дополнительного электрона:

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e\left(1 - \frac{1}{D_s}\right) f \right] \psi = \varepsilon \psi, \tag{44}$$

причем $\nabla^2 f = 4\pi e \,|\, \psi \,|^2$. Для основного состояния системы энергия E равна теплоте растворения электрона в полярной среде. Разность энергий E и ε представляет в этом случае энергию π поляризации среды, необходимую для образования потенциальной ямы $e\left(1 - \frac{1}{D_s}\right) f$,

$$\pi = E - \varepsilon = \frac{e}{2}\left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \langle \psi \,|\, f \,|\, \psi \rangle. \tag{45}$$

Главное различие между этими результатами и результатами, получающимися при использовании электронного адиабатического приближения, связано с тем, что в схеме самосогласованного поля электронная поляризация дает вклад в энергию связи электрона. Учет вклада электронной поляризации в энергию связи электрона привел ранее к успешным результатам при рассмотрении возбужденных состояний отрицательных ионов в растворах [12] и при рассмотрении металл-аммиачных растворов [13]. По-видимому, изучение электрона в полярных растворителях должно основываться на схеме самосогласованного поля.

Таким образом, мы пришли к выводу, что описание поведения избыточного электрона в полярных растворителях может быть сведено к достаточно простой одноэлектронной задаче. Следует подчеркнуть, что решение уравнений (43)—(45) связано с решением задачи самосогласованного поля, так как потенциальная энергия, включающая функцию f, зависит от распределения заряда самого электрона. Интегро-дифференциальное уравнение (44) может быть решено относительно ε вариационным методом, как это было предложено Моттом и Джерни [14]. Другим способом полная энергия системы может быть получена из уравнения (43). В настоящем рассмотрении будет использован последний метод.

4. Диэлектрические модели для электронов в полярных растворителях

Исследование металл-аммиачных систем позволяет получить довольно много данных о связи электронов в растворе. Рассмотрим ряд свойств таких систем, поскольку это облегчит нам дальнейшую трактовку связанных состояний электронов в полярных растворителях.

Сейчас достаточно точно установлено [1], [13], что в разбавленных металл-аммиачных растворах (ниже 10^{-3} M) электроны существуют как отдельные неспаренные частицы, не связанные с катионами металлов. Недавнее обнаружение сольватированных электронов в воде с помощью техники импульсного радиолиза [2] служит независимым доказательством того, что присутствие щелочных катионов не обязательно для стабилизации электрона в полярных растворителях.

Для разбавленных металл-аммиачных растворов следует предположить, что электрон связан в некоторой ловушке. Присоединение электрона к одиночной молекуле полярного растворителя с образованием сольватированного отрицательного иона маловероятно, так как соответствующие молекулы не характеризуются положительным сродством к электрону. Кроме того, первая свободная орбиталь молекул воды и аммиака относится к $3s\sigma$-типу с существенным перекрыванием заряда с соседними молекулами растворителя. Таким образом, рассмотрение электрона как связанного с одной молекулой растворителя представляется необоснованным.

Экспериментальные свидетельства в пользу образования полостей (заполненных, по-видимому, электронами) в металл-аммиачных растворах основываются на данных по объемному расширению. Результаты соответствующих измерений [15, 16] обычно интерпретируют как указание на образование полостей с радиусом 3,0—3,4 Å (если считать эти полости сферическими). Очевидно,

разрыв водородных связей также может вносить вклад в эффект объемного расширения.

Следует подчеркнуть, что образование полостей не дает вклада в энергию стабилизации электронов, которая связана с близкодействующими силами. Близкодействующие силы, возникающие между распределением заряда дополнительного электрона и соседними молекулами растворителя, приводят к суммарному электрон-молекулярному отталкиванию. Подобные отталкивательные взаимодействия являются следствием перекрывания распределения заряда избыточного электрона с зарядами электронов среды и частично компенсируются поляризацией замкнутых оболочек. Размер полостей определяется следующими тремя факторами: а) близкодействующим отталкиванием, б) уменьшением энергии основного состояния при возрастании размера полости R_0 в результате взаимодействия с поляризационным полем, в) энергией, необходимой для образования полостей из-за поверхностного натяжения. В настоящей трактовке априорное вычисление R_0 невозможно из-за трудности расчета близкодействующих сил [пункт (а)]. Соответственно радиус полости рассматривается как параметр теории.

Необходимо также принять во внимание роль сравнительных размеров электронных полостей в различных полярных растворителях. В случае растворителей с сильно связанным водородом, таких, как вода, энергия поверхностного натяжения при образовании полостей должна быть больше, чем в жидком аммиаке. Соответственно разумно предположить, что электронные полости в воде, если они конечно существуют, должны быть существенно меньше, чем полости в жидком аммиаке. Для воды описанная выше модель была предложена Онзагером [17] и Джортнером [18].

В нашей трактовке было использовано приближение независимых частиц в диэлектрической модели для описания основного состояния электрона в разбавленных (ниже 10^{-3} M) металл-аммиачных растворах. Так как взаимодействиями электрона с катионами можно пренебречь, мы приняли $v_{ze} = 0$. Было сохранено предположение о сферическом характере потенциальной ямы. В случае сферически симметричной ловушки электростатический потенциал f [см. уравнение (34)] принимает простой вид

$$f(r) = -\int_r^\infty \frac{p(t)}{t^2}\,dt, \tag{46}$$

где $p(t)$ — доля электронного заряда в области $0 \leqslant r \leqslant t$

$$p(t) = e\int_0^t |\psi|^2\,d\tau. \tag{47}$$

При использовании однопараметрической $1s$-волновой функции $\psi_{1s} = \left(\frac{\lambda^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\lambda r}$ электростатический потенциал, зависящий от ψ_{1s}, принимает вид

$$f_{1s}(r) = -\frac{e}{r} + \frac{e(1-\lambda r)\, e^{-2\lambda r}}{r}. \tag{48}$$

Выражение (48) совпадает с кулоновским потенциалом при больших r, но при малых r отклоняется от него в положительную сторону и стремится к постоянной при $r \to 0$. При изучении свойств электрона в сферической полости было предположено, что потенциал $f(r)$ непрерывен на ее границе и постоянен внутри полости, так что $f(r) = f(R_0)$ при $r < R_0$. Это приводит к следующему выражению для полной энергии E_{1s} основного состояния системы:

$$E_{1s} = \int_0^\infty \psi_{1s}\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\right)\psi_{1s}\, d\tau + \frac{e}{2}\left(1-\frac{1}{D_s}\right) f_{1s}(R_0)\int_0^{R_0}\psi_{1s}^2\, d\tau +$$

$$+\frac{e}{2}\left(1-\frac{1}{D_s}\right)\int_{R_0}^\infty f(r)\,\psi_{1s}^2\, d\tau. \tag{49}$$

Полная энергия системы может быть далее представлена в виде

$$E_{1s} = \left[\frac{x^2}{2R_0^2} - \frac{\gamma_D}{2R_0} + \frac{\gamma_D}{R_0}(1+x)\, e^{-2x} - \right.$$

$$\left. - \frac{\gamma_D}{2R_0} e^{-4x}\left(1 + {}^{21}/_{8}x + {}^{5}/_{2}x^2 + x^3\right)\right]\frac{e^2}{a_0}, \tag{50}$$

где $x = \lambda R_0$ и $\gamma_D = \left(1-\frac{1}{D_s}\right)$. Согласно вариационной теореме, λ определяется из условия

$$\frac{\delta E_{1s}}{\delta x} = 0. \tag{51}$$

Следует отметить, что в предельном случае $R_0 = 0$ выражение (50) принимает простой вид

$$E_{1s} = \frac{h^2\lambda^2}{8\pi^2 m} - \frac{5e^2\lambda\gamma_D}{16}, \tag{52}$$

и, следовательно, из условия (51) вытекает, что

$$\lambda = \frac{5}{16}\gamma_D a_0 \tag{53}$$

и

$$E_{1s} = -\frac{25}{512}\gamma_D^2\frac{e^2}{a_0}, \tag{54}$$

где $a_0 = 0{,}528$ Å — боровский радиус атома водорода.

Уравнение (51) было решено численно для e-центров в металл-аммиачных растворах при R_0 0—4,2 Å [19]. Было найдено, что E_{1s} убывает по абсолютной величине с возрастанием R_0. Подобный расчет в сочетании с определением близкодействующих сил отталкивания и энергии поверхностного патяжения необходим для теоретической оценки R_0.

5. Термохимические данные и распределение заряда

Термохимические данные предоставляют важную информацию о структуре и характере связи в растворах металлов, в частности информацию о теплоте растворения электрона в разбавленных растворах металлов и об энергии диссоциации сложных центров на более простые части.

Энергия сольватации электрона в аммиаке подсчитана по теплотам растворения щелочных металлов в этом растворителе [20 а—г]. Чтобы по этим данным определить теплоту растворителя электрона, надо вычислить теплоты растворения катионов. Теплоты растворения отдельных катионов могут быть найдены с помощью данных о теплотах растворения солей в жидком аммиаке, которые были табулированы Джолли [21]. Были проведены вычисления по методу Вервея [22]. Вычисленные значения полных теплот растворения получены использованием значения $H_{s\mathrm{H}^+} = 286$ *ккал/моль* для теплоты растворения протона. Анализ экспериментальных данных [13] показывает, что теплота растворения электрона, равная 1,7 *эв*, не зависит от характера катиона. При этом абсолютное значение H_{se} должно быть принято с определенными оговорками ввиду известных трудностей оценки теплот растворения отдельных ионов. В связи с этим абсолютное значение H_{se}, по-видимому, надежно только с точностью $\pm 0{,}7$ *эв*. Полученные из экспериментов результаты приведены в табл. 9 одно-

Таблица 9

Теоретические значения теплоты растворения e-центра в аммиаке

Метод	R_0, Å	H_{se}, *эв*
Простая поляронная модель [13]	3,2	1,60
Диэлектрическая модель в подходе ССП [19]	0	1,21
	3,2	0,92
Эксперимент [19]	—	$1{,}7 \pm 0{,}7$

временно с результатами расчетов по различным моделям диэлектрика с *e*-центром. Простая поляронная модель [19], завышающая энергию связи электрона, обнаруживает все же весьма хорошее согласие с экспериментом. Однако предсказания, основанные на трактовке модели полостей в рамках метода самосогласованного поля, также оказываются вполне разумными.

Для определения собственной энергии основного состояния электрона в ловушке значительные возможности предоставляет фотоэффект. В работах [23а, б] был определен порог фотоэффекта для растворов натрия, калия и цезия в аммиаке; он оказался равным 1,5—1,6 *эв*. Порог фотоэффекта связан с собственной энергией соотношением

$$a - -\varepsilon + \eta,$$

где η — скачок потенциала на поверхности жидкости. Не только величина, но и знак этого скачка неизвестны. Если фотоэлектрическая эмиссия происходит из *e*-центра, то с помощью ССП-значения $\varepsilon_{1s} = -2{,}4$ *эв* при $R_0 = 3{,}2$ Å мы находим, что $\eta = -0{,}8$ *эв*.

Вообще интерпретация имеющихся энергетических данных по металлическим растворам содержит, к сожалению, много неоднозначностей. Значительно более полную информацию можно получить из данных по распределению заряда и из спектроскопических исследований. Спектры ЭПР, ЯМР и магнитной релаксации являются потенциально важными источниками информации о распределении заряда в различных ловушках.

Процессы парамагнитной релаксации для электронов в умеренно разбавленных металл-аммиачных растворах ($< 0{,}15$ *M*) были истолкованы [24] как происходящие при сверхтонком взаимодействии с ядром N^{14}. Такое предположение согласуется также с данными ЯМР. Исходя из времени парамагнитной релаксации

Таблица 10

Распределение заряда *e*-центра в растворах натрия в аммиаке

Метод	R_0, Å	$\frac{1}{B} = \frac{1}{\lambda}$, Å
Простой поляron [13]	3,2	2,88
Диэлектрическая модель в подходе ССП [19]	0	1,78
	3,2	2,64
Эксперимент [24]	0	2,56
	3,0	1,60

и данных по найтовскому сдвигу для N^{14} [25а, б] можно построить эффективную волновую функцию сольватированного электрона в разбавленных растворах. Расчеты, основанные на такой волновой функции, можно сравнить с модельными вычислениями характеристик e-центра. Как видно из табл. 10, при этом получается разумное соответствие между двумя подсчетами, что является существенным подтверждением правильности диэлектрической модели e-центра.

6. Возбужденные состояния электронов в полярных растворителях

Наиболее важную информацию о возбужденных состояниях растворенных электронов в ловушках можно получить из оптических данных. Исследование возбужденных состояний дополнительного электрона вообще существенно для понимания закономерностей поглощения света в полярной среде. Очевидно, для рассмотрения возбужденных состояний, находящихся в равновесии с распределением ядер, нужно только подставить в выражения (43)—(45) волновые функции ψ_i, описывающие возбужденные состояния. Для соответствующей вариационной трактовки возбужденного состояния функция ψ_i должна быть ортогональной к волновой функции ψ основного состояния избыточного электрона. При выполнении вычислений возникают известные трудности, связанные с несферическим распределением заряда в возбужденном состоянии, из-за чего появляется угловая зависимость в электростатическом потенциале f_i, соответствующая характеру распределения заряда $e|\psi_i|^2$ в возбужденном состоянии. В настоящем рассмотрении мы пренебрежем угловой зависимостью и будем брать усредненное сферически симметричное распределение заряда в возбужденном состоянии. В одноэлектронном приближении получается следующий результат для энергии франк-кондоновского возбужденного состояния:

$$E_i^V = \left\langle \psi_i \left| T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + \frac{e}{2}\left(1 - \frac{1}{D_{op}}\right) f_i + e\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) f \right| \psi_i \right\rangle - \\ - \frac{e}{2}\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) \langle \psi | f | \psi \rangle. \qquad (55)$$

Собственная энергия возбужденного состояния ε_i, определяется из уравнения

$$\left[T_e + \frac{v_{ze}}{D_s} + e\left(1 - \frac{1}{D_{op}}\right) f_i + e\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right) f\right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i. \qquad (56)$$

При этом использование одноэлектронного приближения в случае возбужденного состояния опять приводит к задаче самосогласованного поля.

Первым возбужденным состоянием сольватированного электрона в полярном растворителе является $2p$-состояние, и полосы поглощения для соответствующих центров следует относить к переходам $1s \longrightarrow 2p$. Отметим, что получающееся при этом возбужденное $2p$-состояние не является равновесным из-за ограничений, накладываемых принципом Франка — Кондона. Положения ядер среды не изменяются во время электронного перехода, и возбужденное состояние электрона следует рассматривать при конфигурации ядер, соответствующей основному состоянию. Соответственно ориентационная (статическая) поляризация оптически возбужденного $2p$-состояния определяется распределением заряда $e|\psi_{1s}|^2$. С другой стороны, электронная поляризация в возбужденном состоянии определяется распределением заряда в возбужденном $2p$-состоянии. Такое неравновесное возбужденное состояние также рассматривалось вариационным методом с использованием одноэлектронной волновой функции $\psi_{2p} = \left(\frac{\alpha^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} re^{-\alpha r}\cos\theta$. Энергия рассматриваемого возбужденного состояния может быть найдена из соотношения

$$h\nu = E_{2p}^{V} - E_{1s}. \tag{57}$$

Полная энергия возбужденного $2p$-состояния определяется при обычном вариационном рассмотрении. С помощью соотношений (55) и (57) энергию возбуждения $1s \longrightarrow 2p$ для e-центра можно записать в виде

$$\begin{aligned} h\nu = &-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\int \psi_{2p}\nabla^2\psi_{2p}\,d\tau - \int \psi_{1s}\nabla^2\psi_{1s}\,d\tau\right] + \\ &+ e\left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s}\right)\left[\int \psi_{2p}^2 f_{1s}\,d\tau - \int \psi_{1s}^2 f_{1s}\,d\tau\right] + \\ &+ \frac{e}{2}\left(1 - \frac{1}{D_{op}}\right)\left[\int \psi_{2p}^2 f_{2p}\,d\tau - \int \psi_{1s}^2 f_{1s}\,d\tau\right]. \end{aligned} \tag{58}$$

Приведенный результат легко истолковать: первый член является разностью кинетических энергий, второй член — разностью между ориентационными (статическими) поляризациями в двух состояниях и последний член — разностью составляющих энергий электронной поляризации.

Сила осциллятора для $1s \longrightarrow 2p$-перехода может быть сразу получена из значения недиагонального матричного элемента дипольного перехода

$$\bar{R} = e\langle\psi_{1s}|z|\psi_{2p}\rangle \tag{59}$$

и равна

$$f = 4{,}7\cdot 10^{-9} h\nu \bar{R}^2, \tag{60}$$

где $h\nu$ — энергия перехода ($см^{-1}$), $\bar{R}$ выражено в дебаевских единицах (D).

Широкая бесструктурная полоса инфракрасного поглощения в разбавленных металлических растворах, расположенная в области 6700 $см^{-1}$ [1] и не зависящая от природы катиона, приписывается e-центру. Поглощение при этом интерпретируется как следствие перехода $1s \rightarrow 2p$. Сравнение экспериментальных данных с теоретическими предсказаниями в рамках поляронной модели представлено в табл. 11. Энергия перехода и сила осциллятора находятся в превосходном согласии с теорией.

Таблица 11

Энергия перехода и сила осциллятора для e-центра в жидком аммиаке

Метод	$h\nu_{макс}$, эв	f
Простой поляron [13], $R_0 = 3{,}2$ Å	0,81	0,65
Модель в подходе ССП [19], $R_0 = 3{,}2$ Å	0,93	0,70
Эксперимент	0,80	0,72

Интерпретация формы полосы e-центра в аммиачных растворах представляет значительные затруднения. Полоса поглощения показывает явную асимметрию со смещением в сторону высоких энергий. Однако нет никаких данных, свидетельствующих о существовании других центров поглощения, причем рассматриваемые растворы, по-видимому, подчиняются закону Бера [26, 27] в удивительно широкой области концентраций. Хвост полосы поглощения может быть обусловлен переходом в более высокие состояния, простирающиеся вплоть до непрерывного спектра [13].

Влияние температуры на полосы поглощения в металл-аммиачных растворах согласуется с указанной выше интерпретацией электронных переходов. Положение максимума полосы зависит от изменения температуры, сдвигаясь с ее повышением в сторону более низких энергий. Температурный коэффициент энергии перехода равен $\frac{dh\nu}{dT} = -10$ $см^{-1}/град$ в интервале от —40 до —70° [26, 27]. Сила осциллятора в инфракрасной полосе убывает с понижением температуры [27].

Температурную зависимость положения полосы поглощения связывают с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости и радиуса полости R_0. Для простой поляронной модели

с $R_0 = 3{,}2$ Å имеем [13]

$$\frac{dh\nu}{dT} = 0{,}88\frac{d\beta}{dT} - 0{,}277\frac{dR_0}{dT}\ (эв/град), \qquad (61)$$

где R_0 выражено в ангстремах. Представляет интерес сравнение чувствительности основного и возбужденного уровней к изменению температуры. Повышение температуры вызывает большее уменьшение энергии связи в основном состоянии, чем в первом возбужденном состоянии; соответственно температурный коэффициент для $h\nu$ является отрицательным. Хорошее соответствие с экспериментальными данными получается, если коэффициент термического расширения радиуса полости принять равным $\frac{dR_0}{dT} = 3{,}0\cdot10^{-3}$ Å/*град*. Такое значение вполне согласуется по порядку величины с температурным коэффициентом расширения молекулярного объема анионов в водных растворах [13]. Относительно большое значение $\frac{dh\nu}{dT}$ для металл-аммиачных растворов получается главным образом из-за температурной зависимости радиуса полостей, причем вклад температурной зависимости D_s и D_{op} в величину $\frac{dh\nu}{dT}$ составляет только примерно 25% [13].

Весьма удивительным является увеличение максимума полосы инфракрасного поглощения с ростом температуры [27]. Для ионных кристаллов наблюдается совершенно иная картина изменения полос поглощения, связанных с электронами в ловушках (т. е. с F-центрами): ширина полосы и высота пика интенсивности возрастают с понижением температуры (приблизительно пропорционально $\sqrt{T}$ при высоких температурах), а силы осцилляторов остаются постоянными, так что максимум интенсивности полосы увеличивается с уменьшением температуры. Распределение заряда e-центра весьма чувствительно к локальной структуре среды, характеризуемой в теории e-центров средним радиусом полости R_0. Сужение полости ведет к более ограниченному в пространстве распределению заряда как в основном, так и в возбужденном состояниях. Согласно простой модели полярона интенсивность полосы должна убывать примерно на 5—10% с уменьшением температуры на 100°. Температурная зависимость интенсивности полосы e-центра может быть частично вызвана этим эффектом.

В заключение отметим, что в работе [18] была сделана попытка интерпретировать спектр поглощения гидратированного электрона (область 7000 Å), который наблюдался при импульсном радиолизе [2]. Энергия возбуждения для перехода $1s \longrightarrow 2p$ была подсчитана в рамках ССП-метода для диэлектрической модели e-центра. Было показано, что при использовании метода самосогла-

сованного поля в континуальной диэлектрической модели положение и интенсивность полосы поглощения гидратированного электрона могут быть истолкованы в предельном случае $R_0 \to 0$. Это согласуется с гипотезой, что в воде размер полости с электроном много меньше, чем в аммиаке [17, 18].

7. Концентрированные металл-аммиачные растворы

Металлический характер насыщенных металл-аммиачных растворов был открыт Краусом пятьдесят лет назад [28а — в]. Удельная электропроводность насыщенного натрий-аммиачного раствора при —33,5° составляет $K = 5047$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ по сравнению с электропроводностью ртути, равной 10 440 *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 20°. В интервале концентраций 1—6 *M* натрия в аммиаке удельная электропроводность возрастает на три порядка. Температурный коэффициент электропроводности для насыщенных металл-аммиачных растворов очень мал и составляет 0,066%/*град* для насыщенных натрий-аммиачных растворов и 0,043%/*град* для насыщенных калий-аммиачных растворов. Дополнительные доказательства металлической природы рассматриваемых систем следуют из данных по эффекту Холла для насыщенных литий-аммиачных растворов [29], которые соответствуют предположению о том, что каждый атом лития дает по одному электрону проводимости. Спектры отражения насыщенных металл-аммиачных растворов подчиняются теории Друде [30], а магнитная восприимчивость таких растворов [31] вполне соответствует магнитной восприимчивости вырожденного электронного газа.

Представляет интерес применение современных теорий жидких металлов [5, 32] к концентрированным металлическим растворам. Мы опишем предварительные попытки в этом направлении, согласно которым электропроводность насыщенных металл-аммиачных растворов [19] истолковывается на основе следующих предположений:

а) каждый атом щелочного металла является источником одного электрона проводимости;

б) электроны проводимости описываются плоскими волнами $|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$;

в) электронный газ вырожден;

г) электроны проводимости рассеиваются на катионах щелочных металлов;

Потенциал рассеяния $v(R_i)$ берется при этом в виде потенциала точечного заряда, экранированного диэлектрической средой и поляризующимся газом свободных электронов

$$v(\mathbf{R}_i) = -\frac{e^2}{DR_i} e^{-qR_i}, \tag{62}$$

где q — постоянная экранирования, определяемая в приближении Томаса — Ферми [33] как

$$q^2 = 4me^2n^{1/3}/\hbar^2 \tag{63}$$

(здесь n — плотность носителей заряда);

д) рассеяние электронов с переходом в состояние с другим k рассматривается в первом порядке теории возмущений.

Полный потенциал равен

$$V = \sum_{i=1}^{n\Omega} v(R_i), \tag{64}$$

где n — число положительных ионов на единицу объема; Ω — полный объем системы. Если $S(\mathbf{k}, 0)\,d\omega$ — дифференциальная вероятность рассеяния электрона в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ на угол θ в телесном угле $d\omega$, то

$$S(\mathbf{k}, 0) = (2\pi/\hbar)\,|\langle \mathbf{k}'|V|\mathbf{k}\rangle|^2 N(E), \tag{65}$$

где $N(E)$ — плотность конечных состояний.

Движение электронов описывается уравнением Больцмана, причем получается явное выражение для удельной проводимости

$$\varkappa = \frac{ne^2}{m}\tau, \tag{66}$$

где τ — время релаксации для электронного рассеяния, определяемое по формуле

$$\frac{1}{\tau} = \int S(\mathbf{k}, \theta)(1 - \cos\theta)\,d\omega. \tag{67}$$

Описанная трактовка приводит к следующему выражению для удельной проводимости:

$$\varkappa = \frac{3\pi\hbar^3D^2n}{2m^2e^2}\,SF(\beta_0), \tag{68}$$

где

$$\beta_0 = \frac{(3\pi^5)^{1/3}\hbar^2n^{1/3}}{me^2} \tag{69}$$

и

$$SF(\beta_0) = \ln(1+\beta_0) - \beta_0/(1+\beta_0). \tag{70}$$

Разумное согласие с экспериментальным значением удельной проводимости насыщенных металлических растворов имеет место, если принять $D = 2{,}5$; при этом оценочное значение для $\varkappa$ равно 5000 $ом^{-1}\,см^{-1}$ в случае насыщенных натрий-аммиачных растворов. В нашем анализе величина D не определяется. Ее следует рассматривать как феноменологический параметр глубины ямы, для объяснения эмпирического значения которого необходимо дальнейшее развитие теории.

8. Электроны в неполярных системах

В последнее время был выполнен ряд экспериментальных исследований свойств избыточных электронов в простых одноатомных плотных жидкостях. При этом было выяснено следующее:

а) При температурах ниже λ-точки в He^4 подвижность μ зависит от температуры как $\mu = \alpha e^{\frac{\Delta}{kT}}$, где $\frac{\Delta}{k} = 8{,}1°$ К [34]. Данный результат, несомненно, свидетельствует о том, что основной механизм диссипации состоит во взаимодействии электронов с ротонами [34].

б) Выше λ-точки в He^4 и выше 1°К в He^3 механизм диссипации становится совершенно другим. Электронная подвижность при этом относительно мала (порядка 10^{-2} *см²/в·сек*) и зависит от плотности и вязкости жидкости [34, 35а — в].

в) Недавно Снайдерс, Райс и Мейер наблюдали высокие электронные подвижности в жидком аргоне (400 *см²/в·сек* при 90° К) и в жидком криптоне (1300 *см²/в·сек* при 120° К) [36].

Из указанных экспериментальных результатов нельзя пока составить ясной картины взаимодействия избыточного электрона с жидкостью. Можно только сразу выделить возможность двух крайних случаев: квазисвободного электрона и локализованного электрона. Этот вопрос уже рассматривался в предыдущем разд. II-1. Мы продолжим здесь изложение основных черт формализма псевдопотенциала [37] в применении к исследованию взаимодействия электрон — гелий. Псевдопотенциал V_p для взаимодействия электрон — гелий выбирается так, чтобы исключить условие ортогональности волновой функции избыточного электрона к занятой 1*s*-орбитали гелия, а именно

$$V_p = V + V_R, \tag{71}$$

где V — ССП-потенциал; V_R — нелокальный отталкивательный потенциал. Как теперь хорошо известно, выбор псевдопотенциала не является единственным. Мы будем использовать форму Коэна и Хейне, а также Остина и др.:

$$V_R\varphi = -\sum_c \langle \psi_c | V | \varphi \rangle \psi_c, \tag{72}$$

где φ — гладкая псевдоволновая функция избыточного электрона; ψ_c — волновая 1*s*-функция оболочки гелия. Псевдопотенциал для электрон-гелиевого взаимодействия может быть записан в виде

$$V_p\varphi = (V' + V'' + V''')\,\varphi - \langle 1s | V' + V'' + V''' | \varphi \rangle | 1s\rangle, \tag{73}$$

где V', V'' и V''' — потенциалы соответственно кулоновского, ядерного и обменного взаимодействий избыточного электрона

с оболочкой гелия. Непосредственный подсчет приводит к следующему результату:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|V_p|\varphi\rangle = 2\left\langle\varphi(1)\varphi(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1s(2)1s(2)\right\rangle - 2\left\langle\varphi\left|\frac{1}{r_1}\right|\varphi\right\rangle - \\ -\left\langle 1s(1)\varphi(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1s(2)\varphi(2)\right\rangle - \\ -\langle\varphi|1s\rangle\left\langle 1s(1)\varphi(1)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|1s(2)1s(2)\right\rangle + \\ +2\langle\varphi|1s\rangle\left\langle 1s\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\varphi\right\rangle.\end{aligned} \tag{74}$$

Более подробное обсуждение псевдопотенциала см. в разд. II-2.

Основной результат будет здесь использован для изучения как свободного, так и локализованного состояний избыточного электрона в гелии.

9. Модель свободного электрона

Предположение о том, что электрон можно описывать как квазисвободную частицу, опирается на представление о слабости взаимодействия между электроном и атомами в жидкости. Соответственно необходимо, чтобы потенциал притяжения ядра, действующий на электрон при его пропикновении в оболочку, балансировался возрастанием кинетической энергии электрона вблизи ядра. Из данного ограничения следует, что псевдопотенциал атома должен быть малым. Но такие условия не выполняются в случае жидкого гелия. Длина рассеяния для системы электрон — гелий относительно велика (+1,2 а. ед.), и в псевдопотенциал довольно большой вклад вносят эффекты ортогональности. Теоретическое доказательство локализации электрона в жидком гелии мы получаем на основании того факта, что энергия состояния квазисвободного электрона выше, чем энергия локализованного состояния электрона; чтобы показать это, мы рассмотрим сначала некоторые простые модели квазисвободного электрона в состоянии плоской волны, но взаимодействующего с жидкостью [38].

Волновая функция электрона берется в виде

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{75}$$

где Ω — объем системы.

Для грубой оценки взаимодействия электрона с жидким гелием можно воспользоваться расчетом по теории возмущений в приближении первого порядка. При этом получается, что

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \rho\langle\mathbf{k}|V + V_R|\mathbf{k}\rangle, \tag{76}$$

где ρ — число атомов жидкости в единице объема, $V + V_R$ — псевдопотенциал одиночного атома. Для $\mathbf{k} = 0$ имеем

$$E_0 = 4\pi\rho \int (V + V_R)\, r^2\, dr, \tag{77}$$

причем E_0 определяется фурье-преобразованием псевдопотенциала (для $\mathbf{k} = 0$). Это преобразование не зависит от энергии вплоть до 0,5 *эв*.

При низких энергиях псевдопотенциал слишком велик и применение теории возмущений не оправдано. В этом случае мы можем выразить фурье-преобразование (в применении к псевдопотенциалу) через длину рассеяния

$$\int (V + V_R)\, r^2\, dr = \frac{h^2}{2m}\, a, \tag{78}$$

откуда получим

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar}{m}\, \rho a. \tag{79}$$

В приведенном результате полностью учтены эффекты однократного рассеяния. Соотношение (79) соответствует оптическому приближению, в котором величина E_0 завышается, поскольку электронная кинетическая энергия завышается в результате неучета эффектов многократного рассеяния.

Для оценки эффектов многократного рассеяния полезна модель, предложенная Коэном. Данная модель основывается на применении схемы Вигнера — Зейтца к электрону в кристалле гелия. Каждый атом гелия представляется как твердая сфера с радиусом, равным длине рассеяния. Электронная волновая функция при этом равна

$$\psi = \frac{\sin k\,(r - a)}{r}\,. \tag{80}$$

Граничные условия, накладываемые на ψ, связывают k с размерами эквивалентной сферы r_s следующим образом:

$$\operatorname{tg} k\,(r_s - a) = k r_s, \tag{81}$$

причем нижнее значение энергии оказывается равным

$$E_0 = \frac{h^2 k^2}{2m}\,. \tag{82}$$

Уравнение (81) может быть без труда решено для гипотетической решетки, соответствующей плотности жидкого гелия.

Итак, суммируем теоретические результаты. Приближение первого порядка теории возмущений [выражение (77)] приводит к значению $E_0 = 0{,}0463$ а. ед., оптическая модель [выражение (75)] — к значению $E_0 = 0{,}028$ а. ед. и модель Вигнера — Зейтца [выражения (81) и (82)] — к значению $E_0 = 0{,}0384$ а. ед.

Недавние экспериментальные исследования [39] показали, что потенциальный барьер для проникновения электронов в жидкий гелий составляет $0{,}048 \pm 0{,}08$ а. ед., что хорошо согласуется со значением E_0, подсчитанным по уравнению (81). Эти весьма интересные исследования уже обсуждались в разд. II-1.

10. Пузырьковая модель

Мы рассмотрели модель системы, состоящей из квазисвободного электрона в плотной жидкости. Как уже было отмечено, такая модель пригодна лишь тогда, когда электрон слабо взаимодействует с атомом; однако это условие не сохраняется в случае жидкого гелия. Действительно, отталкивание электрон — атом оказывается в гелии настолько большим, что образование полости в жидкости может приводить к состояниям с более низкой свободной энергией, чем состояние квазисвободного электрона, несмотря на резкое возрастание кинетической энергии при локализации электрона внутри полости. Пузырьковая модель электрона в жидком гелии обычно приписывается Фейнману, но подробно она была впервые описана Купером в работе [40]. Основная идея модели состоит в том, что достигается устойчивая конфигурация раствора в результате равновесия, которое наступает, с одной стороны, между отталкиванием электрона от всех окружающих атомов и, с другой стороны, между силами сжатия пузырька, возникающими из-за поверхностного натяжения. В первоначальной работе Купера [40] поверхностное натяжение было весьма приближенно подсчитано на основе микроскопического подхода. Недавно Левин и Сандерс [41а, б] придали пузырьковой модели более отчетливый вид. В вычислениях Сандерса использованы наблюдаемые значения поверхностного натяжения (вместо взятого из приближенной молекулярной модели), а также волновая функция электрона, соответствующая яме с определенной глубиной, подгоняемой под длину рассеяния. Диаметр пузырька оказался равным приблизительно 20 Å, что вдвое превышает значение Купера. В результате соответствующего уменьшения кинетической энергии электрона внутри пузырька последний становится легко сжимаемым и изменяющим форму.

Применим теперь формализм псевдопотенциала для описания локализованного избыточного электрона. Использование этого формализма дает возможность решить рассматриваемую задачу, в то время как прямое применение ССП-схемы пока, очевидно, невозможно.

Гладкая волновая функция, отвечающая связанному состоянию, берется в виде $1s$-функции

$$\varphi_\xi(r) = \left(\frac{\xi^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\xi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|}, \tag{83}$$

где $\mathbf{r}_0$ — положение центра полости; ξ — вариационный параметр. Электронная энергия системы при постоянной конфигурации жидкости может быть записана в виде

$$E_e(\xi) = \frac{\xi^2}{2} + \int v_\xi(r)\,\rho(r)\,d^3r, \tag{84}$$

где

$$v_\xi(r) = \langle \varphi_\xi | V + V_R | \varphi_\xi \rangle. \tag{85}$$

В качестве первого приближения плотность $\rho(r)$ берется в виде функции скачка:

$$\rho(r) = 0 \text{ при } r < R_0 \quad \text{и} \quad \rho(r) = \rho \text{ при } r > R_0. \tag{86}$$

Возможны также дальнейшие уточнения при выборе функции плотности. Матричные элементы псевдопотенциала для различных значений ξ были получены численным расчетом с использованием хартри-фоковских атомных орбиталей атома гелия. Вариационный принцип при этом требует, чтобы

$$\partial E_e/\partial\xi = 0 \text{ для каждого } R_0. \tag{87}$$

В табл. 12 приведены различные значения электронной энергии в жидком гелии; приведенные результаты сравниваются с энергией электрона в сферическом ящике с бесконечной кривизной.

Таблица 12

Электронные энергии локализованного состояния в жидком гелии

R_0, а. ед.	E_e, а. ед.	
	(вариационный метод)	(модель частицы в «ящике»)
0	$5{,}40\cdot10^{-1}$	—
10	$3{,}60\cdot10^{-1}$	$4{,}92\cdot10^{-1}$
15	$2{,}08\cdot10^{-1}$	$2{,}11\cdot10^{-1}$
20	$1{,}39\cdot10^{-1}$	$1{,}22\cdot10^{-1}$
30	$8{,}80\cdot10^{-2}$	$6{,}40\cdot10^{-2}$
40	$6{,}20\cdot10^{-2}$	$3{,}20\cdot10^{-2}$
50	$4{,}20\cdot10^{-2}$	$2{,}05\cdot10^{-2}$

Очевидно, что при плотности жидкого гелия простая модель частицы в ящике является удовлетворительной, поскольку просачивание плотности избыточного электрона из полости мало. Следует, однако, отметить, что для более низких плотностей жидкости модель электрона в «ящике» становится непригодной, поскольку просачивание заряда из пузырька становится существенным.

Полная энергия системы E выражается в виде суммы энергии электрона и энергии, необходимой для образования пузырька E',

$$E = E_e + E'. \tag{88}$$

В случае достаточно больших полостей при постоянном давлении E' может быть представлена в виде суммы поверхностной и объемной работ

$$E' = 4\pi R_0^2 \gamma + (4\pi/3)\, pR_0^3, \tag{89}$$

где γ — поверхностное натяжение, p — внешнее давление. Размер пузырька определяется из условия минимизации полной энергии

$$\frac{\partial E}{\partial R_0} = 0. \tag{90}$$

Для жидкого гелия при температуре 4,2° К и давлении 1 *атм* получаем $E' = 9{,}5 \cdot 10^{-3}$ а. ед. и $R_0 = 40$ а. ед. Оптимальное значение показателя ξ в волновой функции избыточного электрона составляет при этом 0,096 а. ед. Нетрудно показать, что только 2% распределения заряда избыточного электрона проникают из полости в жидкость. Величина энергии системы с локализованным электроном существенно меньше значения $E_0 = 0{,}04$ а. ед., получающегося в случае состояния плоской волны. Таким образом, мы приходим к выводу, что состояние плоской волны не является нижним энергетическим состоянием избыточного электрона в жидком гелии, если только последний может деформироваться с локализацией электрона. Следует при этом подчеркнуть, что большой отталкивательный псевдопотенциал и малый поляризационный потенциал атома гелия (приводящие к сильному близкодействующему отталкиванию) являются главными факторами, определяющими локализацию электрона в данной системе.

Независимые свидетельства в пользу сделанных заключений следуют из данных по аннигиляции позитрония [42]. Большие времена жизни ортопозитрония в жидком гелии можно интерпретировать как следствие близкодействующего отталкивания электрон—гелий, вызывающего образование пузырька в жидкости [42].

В описанной выше трактовке не учитываются поляризационные эффекты. Следует ожидать, что в случае гелия это не ведет к ошибке, большей 10%. В случае жидких аргона, криптона и ксенона вклад поляризационного потенциала подавляет отталкивательную часть потенциала (т. е. длины рассеяния отрицательны). В последних случаях избыточный электрон должен хорошо описываться плоской волной. Высокие подвижности электрона в жидких аргоне и криптоне, установленные недавно Снайдерсом, Райсом и Мейером, согласуются с картиной рассеяния квазисвободного электрона.

В заключение мы должны рассмотреть переходы из состояния квазисвободной плоской волны в локализованное состояние электрона в гелии. Сандерс и Левин наблюдали [41], что, когда плотность гелия в газовой фазе возрастает при 4,2° К, в области $6 \cdot 10^{20}$—$1{,}2 \cdot 10^{21}$ *атом/см*^{3} достигается критическое значение плотности, начиная с которого подвижность электрона убывает на три-четыре порядка до величины, соответствующей подвижности электрона в жидкости. Теоретическое исследование зависимости энергий свободного и локализованного состояний электрона от плотности в гелии приводит к значению $1{,}0 \cdot 10^{21}$ *атом/см*^{3}, выше которого локализованные состояния становятся более стабильными, чем свободные. Это теоретическое значение хорошо согласуется с экспериментальными данными. Полученный результат легко понять, если учесть, что при относительно низких плотностях пузырек не является конфигурацией с наинизшей энергией, поскольку работа объемного расширения, требующаяся для образования полости, еще велика. В то же время снижение энергии локализованного состояния по сравнению с энергией плоской волны мало́ ввиду малой плотности. Эксперименты Сандерса вместе с изложенными соображениями подтверждают применимость пузырьковой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1а. Symons M. C., Quart. Rev. Chem. Soc. (London), 1628 (1959).
1б. Das T. P., Advances in Chemical Physics (I. Prigogine, Ed.), Vol. 4, p. 303, Wiley (Interscience), New York, 1962.
1в. Proc. Weyl Conf. Metal Ammonia Solutions, Lille (1962), (G. Lepoutre and N. J. Sienko, Eds.), Benjamin, New York, 1963.
2а. Hart E. J., Boag J. W., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4090 (1962).
2б. Keens L., Nature, **188**, 42 (1963).
3. Meyer L., Davis H. T., Rice S. A., Donnelly R. J., Phys. Rev., **126**, 1927 (1962).
4. Johnson J. W., Bredig M. A., J. Phys. Chem., **62**, 604 (1958).
5. Ziman J. M., Phil. Mag., **6**, 1013 (1961).
6. Ландау Л., Physik. Z. Sowjetunion, **3**, 664 (1933).
7. Fröhlich H., Pletzer H., Zineau S., Phil. Mag., **41**, 221 (1950).
8. Fröhlich H., Adv. Phys., **3**, 325 (1954).
9. Allcock G. R., Adv. Phys., **5**, 412 (1956).
10. Ландау Л., Пекар С., ЖЭТФ, **16**, 341 (1946).
11. Jortner J., Mol. Phys., **5**, 257 (1962).
12. Platzman R. L., Franck J., Z. Physik, **138**, 411 (1954).
13. Jortner J., J. Chem. Phys., **30**, 839 (1959).
14. Mott N. F., Gurney R. W., Electronic Processes in Inonic Crystals, Oxford Univ. Press, London and New York, 1940.
15. Gunn S. R., Green L. G., J. Chem. Phys., **36**, 363 (1962).
16. Ogg R. A., Phys. Rev., **69**, 668 (1946).
17. Onsager L., Radiation Res. Suppl., **4**, 21 (1964).
18. Jortner J., Radiation Res. Suppl., **4**, 24 (1964).

19. Jortner J., Rice S. A., Wilson E. G., Proc. Weyl Conf. Metal Ammonia Solutions, Lille (1962), (G. Lepoutre and M. J. Sienko, Eds), Benjamin, New York, 1963, p. 222.
20а. Kraus C. A., Schmidt F. C., J. Am. Chem. Soc., **56**, 2297 (1934).
20б. Schmidt F. C., Studer F. J., Sottysiak J., J. Am. Chem. Soc., **60**, 2780 (1938).
20в. Coulter L. V., Monchick L., J. Am. Chem. Soc., **73**, 5867 (1951).
20г. Coulter L. V., J. Phys. Chem., **57**, 553 (1953).
21. Jolly W. L., Chem. Rev., **50**, 351 (1952).
22. Vervey E. J. W., Rec. Trav. Chim., **61**, 127 (1952).
23а. Hasing J., Ann. Physik, **37**, 509 (1940).
23б. Teal G. U., Phys. Rev., **71**, 138 (1948).
24. O'Reilly D. E., J. Chem. Phys., **35**, 1856 (1962).
25а. McConnel H. M., Holm C. A., J. Chem. Phys., **26**, 1517 (1957).
25б. Acrivos J. V., Pitzer K. S., J. Phys. Chem., **66**, 1693 (1962).
26. Dondhit R. C., Dye J. L., J. Am. Chem. Soc., **82**, 413 (1900).
27. Gold M., Jolly W. L., Inorg. Chem., **1**, 818 (1962).
28а. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **36**, 377, 866 (1914).
28б. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **44**, 1948 (1922).
28в. Kraus C. A., J. Am. Chem. Soc., **45**, 2581 (1923).
29. Jaffe H., Z. Physik, **93**, 741 (1935).
30. Beckman T. A., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., **65**, 1527 (1961).
31. Huster E., Ann. Physik, **33**, 477 (1938).
32. Bradley C. C., Faber T. E., Wilson E. G., Ziman J. M., Phil. Mag., **7**, 865 (1962).
33. Mott N. F., Jones J., Theory of the Propferties of Metals and Alloys, Oxford Univ. Press, London and New York, 1936, p. 87.
34. Reif F., Meyer L., Phys. Rev., **119**, 1064 (1960).
35а. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., Phys. Rev. Letters, **9**, 81 (1962).
35б. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., J. Chem. Phys., **37**, 947 (1962).
35в. Davis H. T., Rice S. A., Meyer L., J. Chem. Phys., **37**, 2470 (1962).
36. Schnyders H., Rice S. A., Meyer L., в печати.
37а. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
37б. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
37в. Austin B., Heine V., Sham L. J., Phys. Rev., **127**, 276 (1962).
38. Kestner N. R., Jortner J., Rice S. A., Cohen M. H., Phys. Rev., в печати.
39. Sommer W. T., Phys. Rev. Letters, **12**, 271 (1964).
40. Kuper C. G., Phys. Rev., **122**, 1007 (1961).
41а. Levine J., Sanders T. M., Phys. Rev. Letters, 8, 159 (1962).
41б. Onsager L., неопубликованные данные.
42. Farrel R. A., Phys. Rev., 108, 167 (1957).

II-4. Влияние растворителя на реакционную способность

О. Шалве, Р. Додель, И. Жано, Г. Пьерджорди

В этом разделе представлен краткий обзор некоторых полученных за последнее время данных, показывающих, какое большое влияние может оказывать растворитель на реакционную способность молекул.

1. Константы равновесия

Общая теория

Как известно, для обратимой химической реакции

$$A \rightleftarrows B,$$

протекающей в газовой фазе, константу равновесия можно записать в виде

$$K = \frac{f_B}{f_A} e^{-\Delta\varepsilon/\chi T}, \tag{1}$$

где χ — константа Больцмана; $\Delta\varepsilon$ — разность энергий основных состояний молекул A и B; f_A и f_B — функции состояний, характеризующие распределение соответственно молекул A и B по различным возможным энергетическим уровням.

Если рассматриваемая реакция протекает в растворе, выражение (1) следует модифицировать с учетом влияния растворителя. Простой способ учета влияния растворителя — принять во внимание смещение различных энергетических уровней молекул A и B в растворе на определенную величину, зависящую от температуры. Следовательно, для раствора функции состояний f_A и f_B должны быть заменены некоторыми другими функциями $f_{A,s}$ и $f_{B,s}$. Оказывается, что для учета изменения энергий основных состояний молекул A и B необходимо добавить к $\Delta\varepsilon$ определенную величину $\Delta\varepsilon_s(T)$.

Таким образом, выражение (1) будет сведено к виду

$$K = \frac{f_{B,s}}{f_{A,s}} \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon + \Delta\varepsilon_s(T)}{\chi T}\right]. \tag{2}$$

Очень часто бывает целесообразно выделить следующие компоненты величины $\Delta\varepsilon$: а) компоненту $\Delta\varepsilon_l$, представляющую изменение

энергии локализованных связей в процессе реакции; б) компоненту $\Delta\varepsilon d$, представляющую изменение энергии делокализованных связей в процессе реакции, в том числе и изменение энергии, связанное с взаимодействием между делокализованными и локализованными связями; в) компоненту $\Delta\varepsilon_n$, соответствующую взаимодействию между непосредственно несвязанными друг с другом атомами; $\Delta\varepsilon_n$ обычно включает и эффекты, обусловленные стерическими затруднениями. В таком случае выражение (2) принимает вид

$$K = \frac{f_{B,\,s}}{f_{A,\,s}} \exp\left[-\frac{\Delta\varepsilon_l + \Delta\varepsilon_d + \Delta\varepsilon_n + \Delta\varepsilon_s(T)}{\chi T}\right]. \qquad (3)$$

Таким образом, из выражения (3) видно, что константа равновесия зависит от следующих пяти факторов:

1) отношения $f_{B,\,s}/f_{A,\,s}$ функций состояния;
2) изменения энергии $\Delta\varepsilon_l$ локализованных связей;
3) изменения энергии $\Delta\varepsilon_d$ делокализованных связей;
4) изменения энергии $\Delta\varepsilon_n$ взаимодействия несвязанных атомов;
5) изменения энергии сольватации $\Delta\varepsilon_s$.

Энергию сольватации также можно разбить на несколько разных частей:

1) энергию кавитации, связанную с тем, что данная молекула образует «дырку» в растворителе;

2) ориентационную энергию, связанную с ориентацией молекул растворителя вблизи сольватированной молекулы;

3) энергию анизотропных взаимодействий (подобных взаимодействиям при образовании водородных связей) между сольватированной молекулой и молекулами растворителя;

4) энергию изотропных взаимодействий (главным образом ионных, ион-дипольных, диполь-дипольных и взаимодействий, обусловленных дисперсионными силами).

Некоторые примеры

В качестве первого примера рассмотрим изучение потенциалов полуволн полярографического восстановления альтернантных углеводородов.

Полярографическому восстановлению указанных соединений соответствует реакция

$$ArH + e \rightleftarrows ArH^-. \qquad (4)$$

При этом обычно принимают, что для потенциала полуволны имеет место соотношение

$$E_{1/2} = A + \Delta\varepsilon_s + \text{const}, \qquad (5)$$

где A — сродство углеводорода к электрону.

Электронное сродство A можно оценить либо экспериментально, либо с помощью квантовомеханического расчета. Кроме того, в рассматриваемом случае наиболее важная часть величины $\Delta\varepsilon_s$ является изотропной и ее можно вычислить по формуле

$$\Delta \sum_i \frac{Q_i^2}{2r_i}(1-1/D), \tag{6}$$

где Q_i — эффективный электрический заряд на атоме i; r_i — эффективный радиус; D — эффективная диэлектрическая проницаемость растворителя.

Таблица 13

Оценка роли растворителя [a]

Растворенное вещество	$E_{1/2} - A$, *эв*	$\Delta\varepsilon_s$, *эв*
Бензол	3,81	1,8
Нафталин	2,97	1,1
Фенантрен	2,83	0,8
Антрацен	2,62	0,8

[a] 75%-ный раствор диоксана.

В табл. 13, взятой из статей Матсена [1, 2], приведено сравнение разностей $E_{1/2} - A$ со значениями $\Delta\varepsilon_s$, вычисленными по формуле (6). При этом распределение электронных зарядов было найдено квантовомеханически в приближении Паризера, Парра и Попла. Из табл. 13 видно, что разность $E_{1/2} - A$ и величина $\Delta\varepsilon_s$ изменяются симбатно, а приращение рассматриваемых величин при переходе от бензола к антрацену составляет около 1 *эв*. Существенно, что влияние растворителя уменьшается, когда размеры молекул возрастают, причем величины эффектов примерно одинаковы для двух молекул с почти одинаковыми размерами.

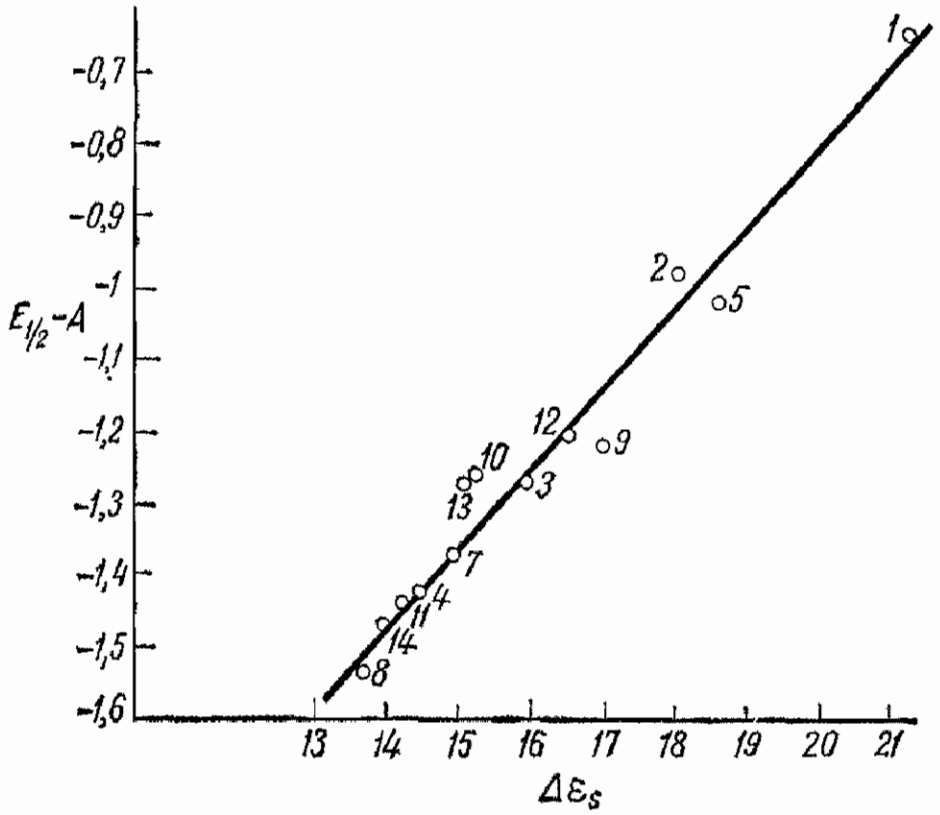
Более детально данную проблему рассмотрели недавно Шалве и Жано [3]. Они вычисляли значения $\Delta\varepsilon_s$ по формуле

$$\Delta\varepsilon_s = \sum_{i,\,j} \frac{Q_i Q_j}{2r_{ij}}(1-1/D), \tag{7}$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j. Эта формула была предложена Хойтинком и др. [5], и Пьерджорди [4] применил ее в своей работе. В формуле (7) учтено взаимодействие различных

атомов в молекуле, которым пренебрегли в формуле (6). Кроме того, Шалве и Жапо ввели некоторые уточнения в расчет электроотрицательностей, приняв во внимание, например, изменение экспоненты Z в слэтеровских л-орбиталях, которое происходит, как отмечали Хойланд и Гудман [6], при образовании иона из молекулы.

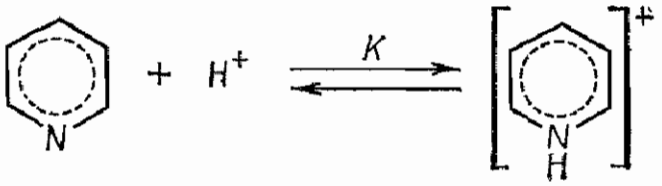
Из рис. 9 видно, что между $E_{1/2} - A$ и $\Delta\varepsilon_s$ имеется почти точная линейная зависимость. Приведенная зависимость демонстрирует влияние растворителя на потенциалы полуволн полярографического восстановления альтернантных углеводородов.



Р и с. 9. Влияние растворителя на потенциалы полуволн полярографического восстановления альтернантных углеводородов.

Роль изменения энергии сольватации при определении силы оснований также обсуждалась различными авторами [1].

При рассмотрении реакции протонирования



(8)

которая протекает в водной среде, в $\Delta\varepsilon_s$ следует ввести анизотропный член, связанный с тем, что при протонировании происходит разрыв водородной связи между азотом и водой.

[1] Обзор последних работ по данному вопросу приведен в книге [7].

Если же нас интересует только *сравнение* различных значений pK, соответствующих ряду аналогичных реакций

$$\begin{aligned} B + H^+ &\overset{K}{\rightleftharpoons} BH^+, \\ B' + H^+ &\overset{K'}{\rightleftharpoons} B'H^+, \\ B'' + H^+ &\overset{K''}{\rightleftharpoons} B''H^+, \end{aligned} \tag{9}$$

то достаточно вычислить лишь некоторые отношения констант типа K'/K, K''/K, . . ., выбрав константу равновесия первой реакции в качестве стандарта; например, отношение констант K'/K имеет вид

$$\frac{K'}{K} = \frac{f_{B'}f_{H^+}}{f_{B'H^+}f_B}\exp\left[-\frac{(\Delta\varepsilon'_l-\Delta\varepsilon_l)+(\Delta\varepsilon'_d-\Delta\varepsilon_d)+(\Delta\varepsilon'_n-\Delta\varepsilon_n)+(\Delta\varepsilon'_s-\Delta\varepsilon_s)}{\chi T}\right]. \tag{10}$$

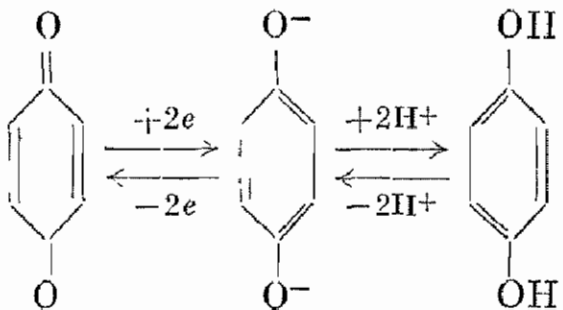
При этом влияние растворителя определяется формулой

$$\Delta(\Delta\varepsilon_s) = \Delta\varepsilon'_s - \Delta\varepsilon_s. \tag{11}$$

При рассмотрении ряда таких молекул, как пиридин, хинолин, изохинолин, акридин и т. д., естественно предположить, что изменение энергии, обусловленное перегруппировкой водородных связей в процессе протонирования, у данной группы молекул почти одинаково. Тогда указанное изменение энергии несущественно в величине $\Delta(\Delta\varepsilon_s)$, и в данном случае снова можно применять формулу (7). Полученные результаты представлены на рис. 10 и 11 [8]. На рис. 10 показана взаимосвязь между экспериментальными значениями pK и значениями $\Delta\varepsilon_d$, вычисленными в приближении Паризера, Парра и Попла для различных производных пиридина, хинолина, изохинолина и акридина. На рис. 11 показана взаимосвязь между теми же значениями pK и величиной $\Delta\varepsilon_d + \Delta\varepsilon_s$ для $\Delta\varepsilon_s$, вычисленных по формуле (7).

Из сравнения двух рисунков ясно видно, что введение учета эффектов, обусловленных растворителем, значительно упрощает зависимость между pK и энергией протонирования. Данный вывод подчеркивает важное влияние, которое оказывает растворитель на значения констант pK молекул.

Было изучено также влияние растворителя на окислительно-восстановительные полярографические потенциалы хинонов [9]. Указанное явление связано с реакцией



(12)

Следовательно, изучение окислительно-восстановительных полярографических потенциалов приводит к необходимости вычисления разности $\Delta\varepsilon_s$ между ε_s хинона и гидрохинона. Было установлено при этом, что, если мы хотим только сравнить потенциалы двух указанных форм, влиянием растворителя можно пренебречь.

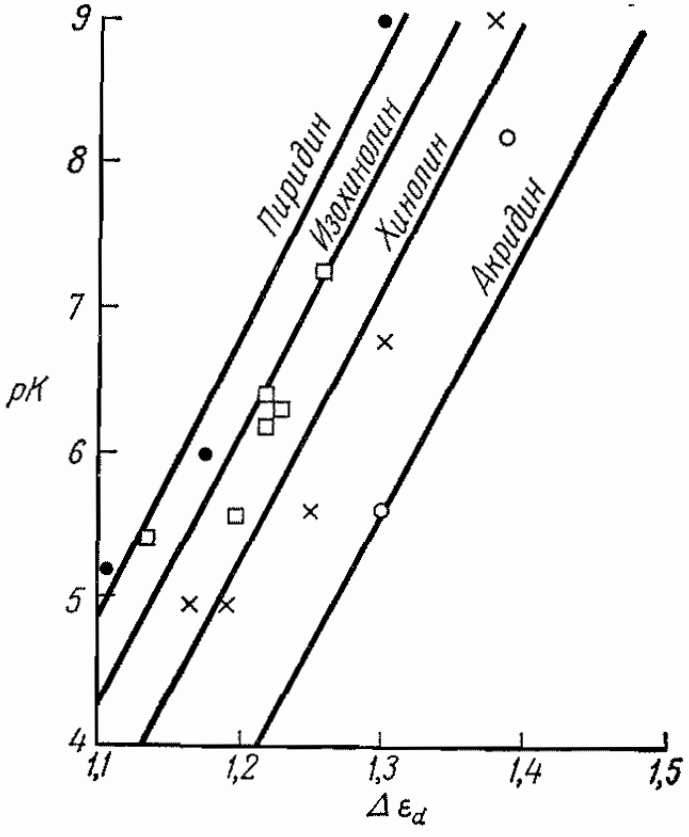


Рис. 10. Взаимосвязь между pK и $\Delta\varepsilon_d$ [8].

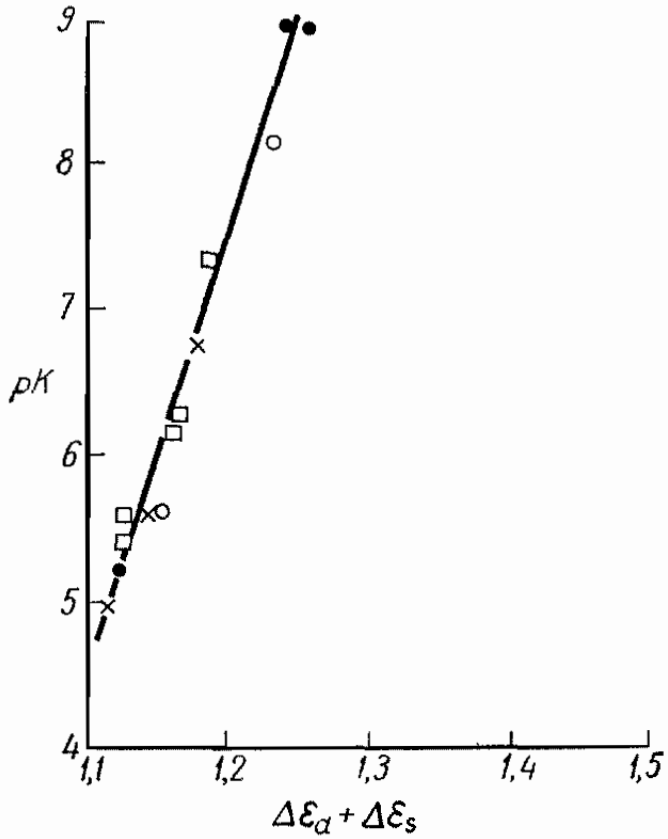


Рис. 11. Взаимосвязь между pK и $\Delta\varepsilon_d + \Delta\varepsilon_s$ [8].

В заключение отметим, что особенно большое влияние растворитель оказывает, если в процессе реакции из молекулы образуется ион или из иона образуется молекула. Это влияние менее существенно, когда одна молекула превращается в другую.

2. Константы скорости реакций

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, константу скорости бимолекулярной реакции

$$A + B \xrightarrow{k} C + D + \ldots \qquad (13)$$

можно записать в виде

$$k = \frac{\chi T}{h}\,\eta\,(1+t)\,\frac{f^{\neq}_{M}}{f_A f_B}\,e^{-U/\chi T}, \qquad (14)$$

где η — трансмиссионный коэффициент; t — величина, учитывающая туннельный эффект; $f^{\neq}_{M}$ — сумма состояний активированного комплекса; U — потенциальный барьер.

Разобьем потенциал U на четыре части, так же как это было сделано выше для величины $\Delta\varepsilon_s$:

$$U = U_l + U_d + U_n + U_s(T). \tag{15}$$

Оказывается, что константа скорости k зависит от следующих семи факторов:

а) трансмиссионного коэффициента;

б) туннельного эффекта;

в) отношения функций состояния;

г) компоненты U_l потенциального барьера, связанной с энергией локализованных связей;

д) компоненты U_d потенциального барьера, соответствующей делокализованным связям;

е) компоненты U_n потенциального барьера, соответствующей взаимодействию между несвязанными непосредственно между собой атомами;

ж) влияния растворителя на потенциальный барьер, характеризуемого величиной U_s.

Так как число перечисленных факторов здесь больше, чем при рассмотрении констант равновесия, в данном случае соответственно труднее определить эффекты, обусловленные растворителем. Кроме того, поскольку переходное состояние является гипотетическим, теоретическая оценка U_s вызывает значительные трудности. По этой причине к рассматриваемому вопросу следует подходить исключительно осторожно. Тем не менее можно сделать ряд общих замечаний. По-видимому, в ионных реакциях влияние растворителя должно быть сильнее, чем в радикальных реакциях, поскольку в первом случае можно ожидать более существенного перераспределения заряда при образовании комплексов в переходном состоянии.

Вероятно, именно поэтому наблюдается заметная корреляция между k и U_d в случае реакции метилирования альтернантных углеводородов [10] и менее отчетливая корреляция в случае реакции нитрования [11].

Из выражений (14), (15) нетрудно получить следующие соотношения (справедливые при обычных условиях):

$$\Delta F^{\neq} = -RT\ln f + U_l + U_d + U_n + U_s(T), \tag{16}$$

$$\Delta H^{\neq} = RT^2\frac{d\ln f}{dT} + U_l + U_d + U_n + U_s(T) - T\frac{dU_s(T)}{dT}, \tag{17}$$

$$T\Delta S^{\neq} = RT\ln f + RT^2\frac{d\ln f}{dT} - T\frac{dU_s(T)}{dT}, \tag{18}$$

где f — отношение функций распределения.

В результате учета эффектов, обусловленных растворителем, один и тот же член $-TdU_s(T)$ возникает и в $\Delta H^{\neq}$, и в $T\Delta S^{\neq}$.

Данное обстоятельство может быть одной из причин, почему в различных сериях реакций $\Delta H^{\neq}$ линейно зависит от $\Delta S^{\neq}$ [12] (закон компенсации Лефлера).

Наконец, следует отметить, что при изучении вклада члена dU_s/dT в энтропию активации в реакции хлорирования альтернантных углеводородов Масон [13] пришел к выводу, что действительное переходное состояние тем ближе к модели Уэланда, чем больше реакционная способность углеводорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Matsen F. A., J. Chem. Phys., **24**, 602 (1956).
2. Hedges R. M., Matsen F. A., J. Chem. Phys., **28**, 950 (1958).
3. Chalvet O., Jano I., Compt. Rend. (1964).
4. Peradejordi F., Cahiers de Physique, **17**, 393 (1963).
5. Hoijtink G. J., de Boer E., van der Meij P. H., Wiejland W. P., Rec. Trav. Chim., **75**, 487 (1956).
6. Hoyland J. R., Goodman L., J. Chem. Phys., **36**, 21 (1962).
7. Chalvet O., Daudel R., Peradejordi F., in «Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology» (B. Pullman and P.-O. Löwdin, Eds.), Academic Press, New York, 1964, p. 475.
8. Chalvet O., Daudel R., Peradejordi F., in «Electronic Aspects of Biochemistry» (B. Pullman, Ed.), Academic Press, New York, 1964, p. 283.
9. Le Bihan R., Third Cycle Thesis, неопубликованные данные.
10. Daudel R., Chalvet O., J. Chem. Phys., **53**, 943 (1956).
11. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T., J. Chem. Soc., 1956, 3581 (1956).
12. Daudel R., Jaffe H., неопубликованные данные.
13. Mason S. F., J. Chem. Soc., **1959**, 1233.

II-5. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания

В. Липтэй

1. Введение

Если сравнить спектр поглощения или испускания вещества в газообразном состоянии со спектром этого же вещества в растворе, можно обнаружить изменение положения, интенсивности и формы полос. Некоторые исследователи уже давно пытались скоррелировать указанные эффекты с различными свойствами растворителей [1—3]. Обзор наиболее ранних работ в этой области дан Шеппардом [4].

Во многих случаях наблюдают только сдвиг полос, общая же характеристическая форма спектра сохраняется. В других случаях обнаруживают появление новых полос поглощения, что, в частности, наблюдается для комплексов с переносом заряда, образованных молекулой растворителя и молекулой растворенного вещества [5]. Когда происходит просто смещение полос, то очевидно, что та молекулярная форма, которая обусловливает данное поглощение или испускание, не изменяется при переходе от газообразного состояния к раствору и обратно. Если же в спектре появляются дополнительные полосы, то в этом случае поглощение обусловлено новым молекулярным образованием, которое возникает из первоначальной молекулы растворенного вещества и из одной или нескольких молекул растворителя; соответственно и спектр поглощения является характеристическим для новых образований, обнаруживая весьма специфическую зависимость от растворителя.

Здесь будет рассмотрен только первый случай, т. е. влияние растворителя на волновые числа поглощения и испускания таких молекул, которые сохраняют в растворителях свою индивидуальность. Всякие специфические взаимодействия, такие, как взаимодействия с образованием комплексов с переносом заряда или взаимодействия с образованием ассоциатов посредством водородных связей между молекулой растворенного вещества и молекулами растворителя, мы не включаем в обсуждение.

Итак, в чем же причина указанного общего влияния растворителя на спектры поглощения и испускания?

Растворенная молекула взаимодействует с окружающими ее молекулами растворителя, что приводит к изменению энергии

системы. Изменение энергии в основном и возбужденном состояниях системы может быть различным; в свою очередь такой сдвиг энергетических уровней способствует изменению энергии возбуждения из одного состояния в другое. Взаимодействия растворенной молекулы с молекулами растворителя обычно намного слабее внутримолекулярных взаимодействий. Следовательно, межмолекулярные взаимодействия могут быть рассмотрены при помощи теории возмущений.

Детальные вычисления уже проводили Ошика [6], Мак-Рэ [7], Липперт [8], Бакшиев [9] и Билот с Кавским [10]. Все указанные авторы использовали для расчетов более или менее одинаковую модель и получили аналогичные качественные результаты, которые, однако, различались количественно. Поэтому представлялось необходимым повторить вычисления и установить причину расхождения расчетов, выполненных разными авторами [11].

В настоящем разделе впервые будет определена энергия системы, состоящей из молекулы растворенного вещества и молекул растворителя. При этом взаимодействия в растворе приближенно будут рассмотрены в рамках представления о точечных дипольных взаимодействиях (диполь-индуцированные и дисперсионные взаимодействия). В первой части мы применим к указанной проблеме классический подход, а затем квантовомеханическую теорию возмущений. Как будет показано, в принятом приближении оба метода эквивалентны, однако квантовомеханическое рассмотрение позволяет получить уравнение для энергии дисперсионных взаимодействий в явном виде. При этом дисперсионные взаимодействия должны вызывать «красный» сдвиг (сдвиг в сторону длинных волн) обычных переходов в растворе по сравнению с переходами в газообразной фазе. С некоторыми приближениями здесь будет выведено уравнение, позволяющее количественно оценить величину сдвига и провести сравнение с экспериментом. На основе результатов, полученных в первой части раздела, затем в общем виде будет проведено вычисление сдвига волновых чисел поглощения или испускания. В конце раздела мы рассмотрим некоторые приложения теории и обсудим также ряд предшествующих работ.

2. Классическое рассмотрение системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе

Энергия молекулы растворенного вещества в основном состоянии

Рассмотрим вначале молекулу, суммарный электрический заряд которой в основном состоянии равен нулю. Обозначим через E_g^0 энергию свободной молекулы в газообразной фазе, μ_g —

постоянный электрический дипольный момент, α_g — тензор поляризуемости. В растворе рассматриваемая молекула поляризует окружающие ее молекулы растворителя. Вследствие поляризации молекул растворителя в месте нахождения растворенной молекулы возникает электрическое поле $\mathbf{F}_{Rg}$, называемое, согласно Онзагеру [12, 13], полем реакции

$$\mathbf{F}_{Rg} = f\mu'_g = f\,(1 - f\alpha_g)^{-1}\,\mu_g, \tag{1}$$

где μ_g — суммарный дипольный момент растворенной молекулы, равный

$$\mu'_g = \mu_g + \alpha_g\mathbf{F}_{Rg} = (1 - f\alpha_g)^{-1}\,\mu_g. \tag{2}$$

Коэффициент f — функция, зависящая от диэлектрических свойств растворителя и от размеров и формы молекулы растворенного вещества. Чтобы получить удобное выражение для f, введем ряд приближений, которые использовались и в теории Онзагера для определения дипольных моментов по диэлектрическим проницаемостям [12, 13]:

1) растворитель рассматривается как гомогенная и изотропная среда;

2) молекула растворенного вещества расположена в полости в растворителе;

3) полость является сферой радиуса a;

4) диполь молекулы представляется точечным диполем, расположенным в центре сферы.

При указанных допущениях функция f имеет вид [13]

$$f = \frac{2}{a^3}\,\frac{\varepsilon_{DK} - 1}{2\varepsilon_{DK} + 1}, \tag{3}$$

где ε_{DK} — диэлектрическая проницаемость растворителя. Если величину a рассматривать как эмпирический параметр, называемый радиусом взаимодействия, то выражение (3) [а также выражение (9)] остается приближенно справедливым даже в том случае, если указанные выше приближения (3) и (4) более не выполняются [11, 13].

Электростатическое взаимодействие молекулы растворенного вещества, имеющей дипольный момент μ_g и поляризуемость α_g, с окружающими молекулами растворителя приводит к уменьшению свободной энергии системы W_g. Если электростатическое взаимодействие приближенно представить как диполь-индуцированное взаимодействие, то можно получить [1]

$$W_g = \frac{1}{2}\,\tilde{\mu}'_g\,\mathbf{F}_{Rg} - \tilde{\mu}_g\mathbf{F}_{Rg} - \frac{1}{2}\,\tilde{\mathbf{F}}_{Rg}\alpha_g\mathbf{F}_{Rg}. \tag{4}$$

[1] $\tilde{\mu}_g$ — вектор, записанный в виде строки, а $\mathbf{F}_{Rg}$ — в виде столбца. Таким образом, например, $\tilde{\mu}_g\mathbf{F}_{Rg}$ является скалярным произведением, а $\mu\tilde{\mu}$ — тензором второго ранга.

Первый член в выражении (4) представляет энергию поляризации среды диполем $\boldsymbol{\mu}'_g$. Следующий член описывает взаимодействие дипольного момента с полем реакции. Последний член в выражении (4) представляет уменьшение энергии системы вследствие поляризуемости растворенной молекулы. На основании формул (1), (2) и (4) выражение для свободной энергии E_g растворенной молекулы принимает вид

$$E_g = E_g^0 + E_{Lg} + E_{Dg} - \frac{1}{2} f\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (\mathbf{1} - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g, \qquad (5)$$

где E_{Lg} — свободная энергия образования полости в растворителе; E_{Dg} — свободная энергия, соответствующая дисперсионным взаимодействиям между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя; E_{Dg} нельзя вычислить, исходя из классических представлений. Последний член в выражении (5) равен W_g [см. формулу (4)].

Изменение свободной энергии $(E_g - E_g^0)$, обусловленное процессом растворения, формально можно связать с молекулой растворенного вещества. Но в действительности, как это видно из выражения (5), вся система в целом — растворенная молекула и окружающие ее молекулы растворителя — участвует в изменении свободной энергии. Поэтому выражение «энергия молекулы в растворе» следует всегда понимать именно в последнем смысле.

Энергия растворенной молекулы в франк-кондоновском возбужденном состоянии

Согласно принципу Франка — Кондона, в процессе возбуждения происходит изменение только электронной конфигурации растворенной молекулы и окружающих ее молекул растворителя без изменения конфигурации ядер. Конечное возбужденное состояние при этом называют франк-кондоновским возбужденным состоянием. В указанном состоянии поле реакции частично обусловлено ядерной конфигурацией молекул растворителя (которая определяется дипольным моментом молекул растворителя в основном состоянии) и частично электронной конфигурацией молекул растворителя (которая определяется дипольным моментом в возбужденном состоянии). Таким образом, для вычисления энергии молекулы во франк-кондоновском возбужденном состоянии поле реакции $\mathbf{F}_{Ra}^{\text{ФК}}$ следует разделить в таком состоянии на две части:

$$\mathbf{F}_{Ra}^{\text{ФК}} = \mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}} + \mathbf{F}_{ROg}. \qquad (6)$$

В выражении (6) первый член $\mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}}$, обусловленный электронной поляризацией среды, равен

$$\mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}} = f'\boldsymbol{\mu}'_a, \qquad (7)$$

где $\boldsymbol{\mu}'_a$ — суммарный дипольный момент растворенной молекулы во франк-кондоновском возбужденном состоянии

$$\boldsymbol{\mu}'_a = \boldsymbol{\mu}_a + \boldsymbol{\alpha}_a \mathbf{F}_{Ra}^{\text{ФК}}; \tag{8}$$

здесь в свою очередь $\boldsymbol{\mu}_a$ — постоянный дипольный момент и $\boldsymbol{\alpha}_a$ — тензор поляризуемости молекулы в рассматриваемом возбужденном состоянии. Функция f' зависит от электронной компоненты диэлектрических свойств растворителя. Используя приближения, приведенные в предыдущем параграфе, получаем

$$f' = \frac{2}{a^3}\frac{n^2-1}{2n^2+1}, \tag{9}$$

где n — коэффициент преломления растворителя.

Второй член в выражении (6) $\mathbf{F}_{ROg}$, обусловленный ядерной поляризацией (атомной и ориентационной поляризацией) среды, дается формулой

$$\mathbf{F}_{ROg} = \mathbf{F}_{Rg} - \mathbf{F}_{REg} = (f - f')(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\mu}_g, \tag{10}$$

где $\mathbf{F}_{REg}$ — электронная компонента поля реакции молекулы в основном состоянии

$$\mathbf{F}_{REg} = f'\boldsymbol{\mu}_g. \tag{11}$$

Компонента поля реакции $\mathbf{F}_{ROg}$ не изменяется в процессе возбуждения.

Таким же образом можно разделить на две составляющие свободную энергию поляризации среды, обусловленную суммарным дипольным моментом растворенной молекулы. Первая компонента W_{POg}, представляющая энергию поляризации среды, которой соответствует поле реакции $\mathbf{F}_{ROg}$ в точке нахождения растворенной молекулы [с использованием выражений (2) и (10)], принимает вид

$$W_{POg} = \frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\mu}}'_g\mathbf{F}_{ROg} = \frac{1}{2}(f - f')\,\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2}\boldsymbol{\mu}_g. \tag{12}$$

Составляющая W_{POg} также не изменяется в процессе возбуждения. Вторую компоненту $W_{PEa}^{\text{ФК}}$ свободной энергии поляризации, представляющую энергию поляризации среды, соответственно которой в точке нахождения растворенной молекулы возникает поле реакции $\mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}}$, на основании выражений (6) — (8) и (10) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} W_{PEa}^{\text{ФК}} = \frac{1}{2}\tilde{\boldsymbol{\mu}}'_a\mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}} = \frac{1}{2}[&f'\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-2}\boldsymbol{\mu}_a + \\ &+ 2(f - f')\,f'\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-2}(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\alpha}_a\boldsymbol{\mu}_g + \\ &+ f'(f - f')^2\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-2}(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2}\boldsymbol{\alpha}_a^2\boldsymbol{\mu}_g]. \end{aligned} \tag{13}$$

Тогда свободная энергия растворенной молекулы в франк-кондоновском возбужденном состоянии определяется как

$$E_a^{\text{ФК}} = E_a^0 + E_{La}^{\text{ФК}} + E_{Da} + W_{POg} + W_{PEa}^{\text{ФК}} - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a \mathbf{F}_{Ra}^{\text{ФК}} - \frac{1}{2} \tilde{\mathbf{F}}_{Ra}^{\text{ФК}} \boldsymbol{\alpha}_a \mathbf{F}_{Ra}^{\text{ФК}}, \tag{14}$$

или

$$\begin{aligned} E_a^{\text{ФК}} = {} & E_a^0 + E_{La}^{\text{ФК}} + E_{Da} - \frac{1}{2} f' \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (1 - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} \boldsymbol{\mu}_a - \\ & - (f - f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_a (1 - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-1} \boldsymbol{\mu}_g + \\ & + \frac{1}{2} (f - f') \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (1 - f' \boldsymbol{\alpha}_a)^{-1} (1 - f \boldsymbol{\alpha}_g)^{-2} (1 - f \boldsymbol{\alpha}_a) \boldsymbol{\mu}_g, \end{aligned} \tag{15}$$

где E_a^0 — энергия свободной молекулы в рассматриваемом возбужденном состоянии, а $E_{La}^{\text{ФК}}$ и E_{Da} — соответственно свободная энергия образования полости в растворителе и свободная энергия дисперсионных взаимодействий в возбужденном состоянии.

3. Квантовомеханическое рассмотрение при помощи теории возмущений системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе

Гамильтониан системы, состоящей из одной молекулы растворенного вещества и N молекул растворителя, имеет вид

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}^u + \sum_{p=1}^{N} \mathscr{H}^{v\,(p)} + \mathscr{H}', \tag{16}$$

где $\mathscr{H}^u$ — гамильтониан рассматриваемой молекулы в свободном состоянии, $\mathscr{H}^{v(p)}$ — гамильтониан p-й молекулы растворителя в свободном состоянии; $\mathscr{H}'$ — оператор взаимодействия.

Если мы пренебрежем перекрыванием между электронными распределениями различных молекул, то в таком случае оператор взаимодействия $\mathscr{H}'$ можно приближенно заменить оператором взаимодействия между точечными диполями [1]

$$\begin{aligned} \mathscr{H}' = {} & \sum_{p=1}^{N} \frac{1}{R_p^3} [(\widetilde{A_u \mathscr{M}^u})(A_p \mathscr{M}^v) - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_p^0 A_u \mathscr{M}^u)(\tilde{\mathbf{R}}_p^0 A_p \mathscr{M}^v)] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1,\, q \neq p}^{N} \frac{1}{R_{pq}^3} [(\widetilde{A_p \mathscr{M}^v})(A_q \mathscr{M}^v) - 3 (\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^0 A_p \mathscr{M}^v)(\tilde{\mathbf{R}}_{pq}^0 A_q \mathscr{M}^v)]. \end{aligned} \tag{17}$$

[1] Введение указанного предположения исключает из настоящего рассмотрения явления, в которых играет роль перекрывание между растворенной молекулой и молекулами растворителя, например взаимодействия, связанные с переносом заряда или с образованием водородных связей [14, 15].

В выражении (17) R_p — расстояние между точкой молекулы растворенного вещества (это та точка, в которой находится точечный диполь, приближенно заменяющий реальный диполь рассматриваемой молекулы) и эквивалентной точкой p-й молекулы растворителя; R_{pq} — аналогичное расстояние между p-й и q-й молекулами растворителя; $\mathbf{R}_p^0$ и $\mathbf{R}_{pq}^0$ — соответствующие единичные векторы; $\mathscr{M}^u$ — оператор электрического дипольного момента растворенной молекулы в декартовой системе координат, жестко связанной с молекулой,

$$\mathscr{M}^u = e\left[\sum_{a=1}^{n_u} Z_a^u \mathbf{r}_a^u - \sum_{i=1}^{m_u} \mathbf{r}_i^u\right]; \tag{18}$$

$\mathscr{M}^v$ — аналогичного вида оператор дипольного момента молекулы растворителя в соответствующей фиксированной системе координат; A_u — матрица ортогонального преобразования, которая переводит любой точечный вектор из координатной системы, связанной с молекулой растворенного вещества, в систему координат, фиксированную в физическом пространстве; A_p — матрица, которая осуществляет аналогичное преобразование точечного вектора из системы координат, связанной с p-й молекулой растворителя. Вводя обозначения [1]

$$B_p = -R_p^{-3}\widetilde{A}_u(1-3\mathbf{R}_p^0\widetilde{\mathbf{R}}_p^0)A_p, \tag{19}$$

$$B_{pq} = -R_{pq}^{-3}\widetilde{A}_p(1-3\mathbf{R}_{pq}^0\widetilde{\mathbf{R}}_{pq}^0)A_q, \tag{20}$$

из выражения (17) получаем

$$\mathscr{H}' = -\sum_{p=1}^{N}\widetilde{\mathscr{M}}^u B_p \mathscr{M}^v - \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N}\widetilde{\mathscr{M}}^v B_{pq}\mathscr{M}^v. \tag{21}$$

Взаимодействия, представленные выражением (21), обычно намного слабее, чем взаимодействия, представляемые гамильтонианами $\mathscr{H}^u$ и $\mathscr{H}^{v(p)}$ свободных молекул. Поэтому, рассматривая $\mathscr{H}'$ как малую добавку, для определения энергии системы, состоящей из растворенной молекулы и N молекул растворителя, можно применить теорию возмущений, как это сделали Оника [6] и Мак-Рэ [7]. Здесь мы приводим выкладки, аналогичные тем, что выполнил Мак-Рэ в своей работе.

Итак, примем, что

$$\mathscr{H}^u\varphi_j = E_j^u\varphi_j, \qquad \mathscr{H}^{v(p)}\varphi_a^p = E_a^v\varphi_a^p, \tag{22}$$

[1] Энергия взаимодействия диполя с моментом ${}^u\boldsymbol{\mu}$, расположенным на молекуле растворенного вещества, и диполя с моментом ${}^r\boldsymbol{\mu}$, расположенным на p-й молекуле растворителя, в соответствии с формулой (19) в принятом приближении равна $-{}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}B_p{}^r\boldsymbol{\mu}$.

где φ_j, φ_a^p — собственные функции, соответствующие собственным значениям E_j^u и E_a^v растворенной молекулы и p-й молекулы растворителя в свободном состоянии. Приближенные волновые функции рассматриваемой системы в нулевом порядке теории возмущений представим в виде произведения функций

$$\Phi_{0j} = \varphi_0^1 \ldots \varphi_0^N \varphi_j, \tag{23}$$

$$\Phi_{a\,(p)\,j} = \varphi_0^1 \ldots \varphi_a^p \ldots \varphi_0^N \varphi_j, \tag{24}$$

$$\Phi_{a(p)b(q)j} = \varphi_0^1 \ldots \varphi_a^p \ldots \varphi_b^q \ldots \varphi_0^N \varphi_j \tag{25}$$

$(p = 1, \ldots, N;\ q = 1, \ldots, N;\ j = 0, 1, \ldots;\ a = 0, 1, \ldots;\ b = 0, 1, \ldots)$.

Соответствующие им значения энергий в нулевом порядке теории возмущений равны

$$E_{0j}^{(0)} = E_j^u + NE_0^v, \tag{26}$$

$$E_{a(p)j}^{(0)} = E_j^u + (N-1)\,E_0^v + E_a^v, \tag{27}$$

$$E_{a(p)b(q)j}^{(0)} = E_j^u + (N-2)\,E_0^v + E_a^v + E_b^v. \tag{28}$$

При этом волновая функция Φ_{0j} описывает систему, в которой все молекулы растворителя находятся в основном состоянии, а молекула растворенного вещества находится в j-м состоянии. Волновая функция $\Phi_{a(p)j}$ описывает такую же систему, но в которой p-я молекула растворителя находится в возбужденном состоянии a. Соответственно волновая функция $\Phi_{a(p)b(q)j}$ описывает систему, в которой также и молекула растворителя q находится в возбужденном состоянии b. На основании сделанного выше предположения о пренебрежении перекрыванием между электронными распределениями функции φ_0^p, φ_a^p, φ_j и т. д. ортогональны.

Согласно теории возмущений Шрёдингера, энергия системы, состоящей из растворенной молекулы и N молекул растворителя, с точностью до членов второго порядка равна

$$E_{0j} = E_{0j}^{(0)} + H_{0j,\,0j} - \sum_{rk \neq 0j} \frac{H_{rk,\,0j} H_{0j,\,rk}}{E_{rk}^{(0)} - E_{0j}^{(0)}}, \tag{29}$$

где матричные элементы $H_{sl,\,rk}$ имеют вид

$$H_{sl,\,rk} = \langle \Phi_{sl} \,|\, \mathscr{H}' \,|\, \Phi_{rk} \rangle. \tag{30}$$

Используя формулу (21) и вводя обозначения

$${}^u\boldsymbol{\mu}_{jk} = \langle \varphi_j \,|\, \mathscr{M}^v \,|\, \varphi_k \rangle, \tag{31}$$

$${}^v\boldsymbol{\mu}_{ab} = \langle \varphi_a^p \,|\, \mathscr{M}^v \,|\, \varphi_b^p \rangle, \tag{32}$$

перепишем матричные элементы оператора H следующим образом:

$$H_{0k,\,0j} = -\sum_{p=1}^{N} {}^{u}\tilde{\mu}_{kj} B_p {}^{v}\mu_{00} - \delta_{kj}\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N} {}^{v}\tilde{\mu}_{00} B_{pq} {}^{v}\mu_{00}, \quad (33)$$

$$H_{a(p)k,\,0j} = -{}^{u}\tilde{\mu}_{kj} B_p {}^{v}\mu_{a0} - \delta_{kj}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N} {}^{v}\tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^{v}\mu_{00}, \quad (34)$$

$$H_{a(p)b(q)j,\,0j} = -{}^{v}\tilde{\mu}_{a0} B_{pq} {}^{v}\mu_{b0}. \quad (35)$$

Все другие матричные элементы типа $H_{rk,\,0j}$ равны нулю.

На основании формул (26) — (28) сумму в третьем члене выражения (29) можно разбить на четыре части соответственно различным типам матричных элементов

$$\sum_{rk\neq 0j}\frac{H_{rk,\,0j}H_{0j,\,rk}}{E^{(0)}_{rk}-E^{(0)}_{0j}} = \sum_{k\neq j}\frac{H_{0k,\,0j}H_{0j,\,0k}}{E^{u}_{k}-E^{u}_{j}} + \sum_{p=1}^{N}\sum_{a\neq 0}\frac{H_{a(p)j,\,0j}H_{0j,\,a(p)j}}{E^{v}_{a}-E^{v}_{0}} +$$
$$+\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N}\sum_{a\neq 0}\sum_{b\neq 0}\frac{H_{a(p)b(q)j,\,0j}H_{0j,\,a(p)b(q)j}}{E^{v}_{a}+E^{v}_{b}-2E^{v}_{0}} +$$
$$+\sum_{p=1}^{N}\sum_{a\neq 0}\sum_{k\neq j}\frac{H_{a(p)k,\,0j}H_{0j,\,a(p)k}}{E^{u}_{k}-E^{u}_{j}+E^{v}_{a}-E^{v}_{0}}. \quad (36)$$

Вводя тензоры поляризуемости свободной молекулы растворенного вещества в состоянии j и свободной молекулы растворителя в основном состоянии

$${}^{u}\alpha_j = 2\sum_{k\neq j}\frac{{}^{u}\mu_{jk}\,{}^{u}\tilde{\mu}_{kj}}{E^{u}_{k}-E^{u}_{j}}, \quad (37)$$

$${}^{v}\alpha_0 = 2\sum_{a\neq 0}\frac{{}^{v}\mu_{0a}\,{}^{v}\tilde{\mu}_{a0}}{E^{v}_{a}-E^{v}_{0}} \quad (38)$$

и подставляя выражения (26) и (33) — (38) в выражение (29), получаем

$$E_{0j} = E^{u}_{j} + NE^{v}_{0} - \sum_{p=1}^{N} {}^{u}\tilde{\mu}_{jj} B_p {}^{v}\mu_{00} - \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N} {}^{v}\tilde{\mu}_{00} B_{pq} {}^{v}\mu_{00} -$$
$$-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1}^{N} {}^{v}\tilde{\mu}_{00}\tilde{B}_p {}^{u}\alpha_j B_p {}^{v}\mu_{00} - \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N} {}^{u}\tilde{\mu}_{jj} B_p {}^{v}\alpha_0 B_p {}^{u}\mu_{jj} -$$
$$-\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N} {}^{u}\tilde{\mu}_{jj} B_p {}^{v}\alpha_0 B_{pq} {}^{v}\mu_{00} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N}\sum_{r=1,\,r\neq p}^{N} {}^{r}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{00}\tilde{B}_{pq}\,{}^{v}\boldsymbol{\alpha}_{0}B_{pr}\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N}\sum_{a\neq 0}\sum_{b\neq 0}\frac{{}^{v}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{b0}\tilde{B}_{pq}\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{a0}\,{}^{r}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{0a}B_{pq}\boldsymbol{\mu}_{0b}}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v} -$$

$$-\sum_{p=1}^{N}\sum_{a\neq 0}\sum_{k\neq j}\frac{{}^{r}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{a0}\tilde{B}_{p}\,{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{kj}\,{}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{jk}B_{p}\,{}^{r}\boldsymbol{\mu}_{0a}}{E_a^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u}. \qquad (39)$$

Формула (39) представляет энергию системы, соответствующую определенной конфигурации, т. е. определенным значениям величин B_p и B_{pq}. В жидких растворах всегда существует большой набор различных конфигураций, энергии которых отличаются на величину, меньшую kT (k — константа Больцмана, T — абсолютная температура). В разбавленном растворе каждая растворенная молекула вместе с окружающими ее молекулами растворителя может быть отождествлена с рассматриваемой системой. Различные молекулы растворенного вещества распределены статистически по всем различным возможным конфигурациям. Вероятность каждой конфигурации можно определить методами статистической механики. Однако в действительности по крайней мере в общем случае вычисление распределения оказывается очень сложным. Соответственно при общем рассмотрении мы вынуждены использовать классические методы для вычисления наблюдаемых величин, которые являются средними по статистическому ансамблю конфигураций. Для рассматриваемой задачи это было сделано в предыдущем разделе. Мы можем сравнить результаты, полученные в обоих случаях. Выражения (5) и (15) фактически описывают изменение энергии при растворении молекулы. С другой стороны, выражение (39) описывает энергию полной системы. Поэтому, чтобы получить сравнимые выражения, надо вычесть энергию системы, содержащей только N молекул растворенного вещества, из энергии E_{0j}, определяемой формулой (39). Энергия системы, содержащей N молекул растворенного вещества, равна

$$E_{0(\text{раств})} = NE_0^v - \frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N} {}^{r}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{00}\tilde{B}^{0}_{pq}\left[{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_{0}\sum_{r=1,\,r\neq p}^{N} B^{0}_{pr}\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00}\right] -$$

$$-\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\sum_{q=1,\,q\neq p}^{N}\sum_{a\neq 0}\sum_{b\neq 0}\frac{{}^{r}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{b0}\tilde{B}^{0}_{pq}\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{a0}\,{}^{v}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{0a}B^{0}_{pq}\,\boldsymbol{\mu}_{0b}}{E_a^v + E_b^v - 2E_0^v}, \qquad (40)$$

где величины B^0_{pq} определены выражением типа (20), но отвечают чистому растворителю. Из этого следует, что

$$E_j = E_{0j} - E_{0(\text{раств})} -$$

$$- E_j - {}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^{N}{}' B_p \left[{}^v\mu_{00} + {}^v\alpha_0 \left(\tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} + \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq} {}^v\mu_{00} \right) \right] -$$

$$- \frac{1}{2} {}^u\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^{N} \tilde{B}_p {}^u\alpha_j \sum_{q=1}^{N} B_q {}^v\mu_{00} + \frac{1}{2} {}^u\tilde{\mu}_{jj} \sum_{p=1}^{N} B_p {}^v\alpha_0 \tilde{B}_p {}^u\mu_{jj} -$$

$$- \sum_{p=1}^{N}{}' \sum_{a\neq 0} \sum_{k\neq j} \frac{{}^v\tilde{\mu}_{a0} \tilde{B}_p {}^u\mu_{hj} {}^u\tilde{\mu}_{jk} B_p \mu_{0a}}{E^v_a - E^v_0 + E^u_k - E^u_j} +$$

$$+ \frac{1}{2} {}^v\tilde{\mu}_{00} \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} \left[\tilde{B}^0_{pq} \left(1 + {}^v\alpha_0 \sum_{r=1,\, r\neq p}^{N} B^0_{pr} \right) - \right.$$

$$\left. - \tilde{B}_{pq} \left(1 + {}^v\alpha_0 \sum_{r=1,\, r\neq p}^{N} B_{pr} \right) \right] {}^v\mu_{00} +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{p=1}^{N} \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} \sum_{a\neq 0} \sum_{b\neq 0} \frac{{}^v\tilde{\mu}_{b0} \left[\tilde{B}^0_{pq} {}^v\mu_{a0} {}^v\tilde{\mu}_{0a} B^0_{pq} - \tilde{B}_{pq} {}^v\mu_{a0} {}^v\tilde{\mu}_{0a} B_{pq} \right] {}^v\mu_{0b}}{E^v_a + E^v_b - 2E^v_0} . \tag{41}$$

Выражение (41) теперь можно сравнить с выражением (5) для основного состояния (при $j = g$) и с выражением (15) для рассматриваемого возбужденного состояния (при $j = a$).

Величина $B_p {}^r\mu'_0$ представляет электрическое поле, создаваемое полным дипольным моментом p-й молекулы растворителя в точке расположения растворенной молекулы, как это можно установить из выражения, приведенного в сноске на стр. 185. В таком случае полное электрическое поле в точке нахождения растворенной молекулы оказывается равным $\sum_{p=1}^{N} B_p {}^r\mu'_0$ и его следует отождествить с полным полем реакции, определенным соответственно формулами (1) и (6) для $j = g$ и $j = a$, т. е.

$$\mathbf{F}_{Rj} = \sum_{p=1}^{N} B_p {}^v\mu'_0. \tag{42}$$

Тогда полный дипольный момент растворенной молекулы определяется выражением

$${}^u\mu'_j = {}^u\mu_{jj} + {}^u\alpha_j \sum_{p=1}^{N} B_p {}^v\mu'_0. \tag{43}$$

Аналогично полный дипольный момент p-й молекулы растворителя равен

$$^{v}\boldsymbol{\mu}'_0 = {}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \left(\widetilde{B}_p\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}'_j + \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq}\, {}^{v}\boldsymbol{\mu}'_0\right). \tag{44}$$

С учетом формул (43) и (44) выражение (42) поля реакции принимает вид

$$\mathbf{F}_{Rj} = \sum_{p=1}^{N} B_p \left[{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \left\{\widetilde{B}_p \left({}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj} + {}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j \sum_{t=1}^{N} B_t\, {}^{r}\boldsymbol{\mu}'_0\right) + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq} \left[{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{r}\boldsymbol{\alpha}_0 \left(\widetilde{B}_q\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}'_j + \sum_{s=1,\, s\neq q}^{N} B_{qs}\, {}^{v}\boldsymbol{\mu}'_0\right)\right]\right\}\right]. \tag{45}$$

Величины B_p и B_{pq} являются функциями координат ядер, но они не зависят от координат электронов. Поэтому B_p и B_{pq} для основного и соответствующего франк-кондоновского возбужденного состояний равны между собой. Компонента $\mathbf{F}_{ROg}$ поля реакции, обусловленная ориентационной и атомной поляризацией среды, равна той части $\mathbf{F}_{Rj}$, которая не зависит от ${}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj}$ и ${}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j$, т. е.

$$\mathbf{F}_{ROg} = \sum_{p=1}^{N} B_p \left[{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq} \left({}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \sum_{s=1,\, s\neq q}^{N} B_{qs}\, {}^{v}\boldsymbol{\mu}'_0\right)\right]. \tag{46}$$

Другая составляющая $\mathbf{F}_{REj}$ поля реакции при этом принимает вид

$$\mathbf{F}_{REj} = \mathbf{F}_{Rj} - \mathbf{F}_{ROg} =$$
$$= \sum_{p=1}^{N} B_p\, {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \left[\widetilde{B}_p \left({}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj} + {}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j \sum_{t=1}^{N} B_t\, {}^{r}\boldsymbol{\mu}'_0\right) + \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq}\, {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 B_q\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}'_j\right]. \tag{47}$$

Уменьшение энергии системы вследствие взаимодействия постоянного дипольного момента ${}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj}$ растворенной молекулы с полем реакции $\mathbf{F}_{Rj}$ равно

$$-{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{jj}\mathbf{F}_{Rj} = -{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{jj} \sum_{p=1}^{N} B_p \left[{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00} + {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \left(B_p\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj} + \sum_{q=1,\, q\neq p}^{N} B_{pq}\, {}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00}\right)\right]. \tag{48}$$

В формулах (48) — (50) опущены все нелинейные относительно $\boldsymbol{\alpha}$ члены. Уменьшение энергии системы вследствие взаимодействия индуцированного дипольного момента растворенной молекулы, имеющей поляризуемость ${}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j$, с полем реакции равно

$$-\frac{1}{2}\widetilde{\mathbf{F}}_{Rj}\, {}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j \mathbf{F}_{Rj} = -\frac{1}{2}\, {}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{00} \sum_{p=1}^{N} \widetilde{B}_p\, {}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j \sum_{q=1}^{N} B_q\, {}^{v}\boldsymbol{\mu}_{00}. \tag{49}$$

Уменьшение энергии, обусловленное поляризацией среды, в результате которой в точке расположения растворенной молекулы возникает поле реакции $\mathbf{F}_{REj}$, равно

$$W_{PEj} = \frac{1}{2}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_j \mathbf{F}_{REj} = \frac{1}{2}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{jj} \sum_{p=1}^{N} B_p\,{}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0 \widetilde{B}_p\,{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj}. \qquad (50)$$

Подставим выражения (48)—(50) в формулы (5) (при $j = g$) и (14) (при $j = a^{\text{ФК}}$) и сравним полученные результаты с выражением (41). Из указанного сравнения следует, что второй, третий и четвертый члены в выражении (41) в точности равны соответствующим правым частям выражений (48)—(50); пятый член описывает дисперсионные взаимодействия E_{Dj} между растворенной молекулой и молекулами растворителя; шестой член не зависит от ${}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj}$ и от ${}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j$ и, следовательно, по существу должен быть отождествлен с энергией W_{POg}, определяемой выражением (12); седьмой член и часть шестого члена вместе представляют энергию E_{Lj}, которая необходима для образования полости в растворителе. Последние два члена не зависят от ${}^{u}\boldsymbol{\mu}_{jj}$ и ${}^{u}\boldsymbol{\alpha}_j$ и поэтому несущественны при изучении влияния растворителя на энергию переходов.

Проведенное сравнение показывает, что рассмотрение во втором порядке квантовомеханической теории возмущений в дипольном приближении приводит к тому же результату, что и классическая теория, если в последнем случае сохранять только члены, которые имеют порядок не выше первого относительно $\boldsymbol{\alpha}$.

4. Влияние растворителя на сдвиг волновых чисел вследствие дисперсионных взаимодействий в растворе

Выражение (41) содержит член, представляющий энергию дисперсионных взаимодействий между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя:

$$E_{Dj} = -\sum_{p=1}^{N} \sum_{b\neq 0} \sum_{k\neq j} \frac{{}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{b0} \widetilde{B}_p\,{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{kj}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{jk} B_p\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{0b}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_j^u}. \qquad (51)$$

Отсюда сдвиг волнового числа, обусловленный дисперсионными взаимодействиями в основном и возбужденном состояниях ($j = g, a$), равен

$$E_{Da} - E_{Dg} = -\sum_{p=1}^{N} \sum_{b\neq 0} {}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{b0} \widetilde{B}_p \left[\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ga}\,{}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag}}{E_b^v - E_0^v + E_g^u - E_a^u} - \frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ag}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga}}{E_b^v - E_0^v + E_a^u - E_g^u} + \right.$$
$$\left. + \sum_{k\neq g,\, a} \left(\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ka}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ak}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u} - \frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{kg}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{gk}}{E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u} \right) \right] B_p\,{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{0b}. \qquad (52)$$

Выражение (52) или аналогичные ему выражения неоднократно использовали ранее [6, 7, 16—18]. При этом обычно принимали, что разность $E_{Da} - E_{Dg}$ всегда отрицательна, т. е. что дисперсионные взаимодействия вызывают сдвиг в сторону длинных волн. Но насколько известно автору, справедливость этого предположения не была доказана в общем виде. В первой части настоящего раздела приводится доказательство общего характера «красного» сдвига. Во второй части на основании приближенного рассмотрения выводится формула, позволяющая оценить величину сдвига и сравнить теорию с экспериментом.

После некоторых преобразований из формулы (52) получаем

$$E_{Da} - E_{Dg} = -\sum_{k\neq g,a}\sum_{p=1}^{N}\sum_{b\neq 0}\left(1+\frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1} \times$$
$$\times \frac{{}^v\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka} B_p {}^r\boldsymbol{\mu}_{b0} {}^r\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{ak} - {}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{kg} B_p {}^v\boldsymbol{\mu}_{b0} {}^v\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{gk}}{E_b^v - E_0^v} -$$
$$- 2(E_a^u - E_g^u) {}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga} \sum_{p=1}^{N}\sum_{b\neq 0} [(E_b^v - E_0^v)^2 - (E_a^u - E_g^u)^2]^{-1} \times$$
$$\times B_p {}^v\boldsymbol{\mu}_{b0} {}^v\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{ag} -$$
$$- (E_a^u - E_g^u) \sum_{k\neq g,a}\sum_{p=1}^{N}\sum_{b\neq 0} [(E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_g^u) \times$$
$$\times (E_b^v - E_0^v + E_k^u - E_a^u)]^{-1} {}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka} B_p {}^r\boldsymbol{\mu}_{b0} {}^v\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{ak}. \qquad (53)$$

Кроме того, $E_a^u > E_g^u$, $E_b^v > E_0^v$ и обычно $(E_b^v - E_0^v) > (E_a^u - E_g^u)$. Следовательно, все сомножители во втором и третьем членах положительны, и поэтому вклад $E_{Da} - E_{Dg}$ в величину сдвига, обусловленный вторым и третьим членами, всегда отрицателен. Принимая во внимание выражение (38), перепишем первый член из формулы (53) в виде

$$\Delta E_D(1) = -\frac{1}{2}\overline{\left(1+\frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}} \times$$
$$\times \sum_{h\neq g,a}\sum_{b=1}^{N} [{}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ha} B_p {}^r\boldsymbol{\alpha}_j\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{ak} - {}^u\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{hg} B_p {}^r\boldsymbol{\alpha}_0\widetilde{B}_p {}^u\boldsymbol{\mu}_{gk}], \qquad (54)$$

где $\overline{\left(1+\frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}}$ представляет собой значение величины $\left(1+\frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}$, усредненное по всем членам суммы от k до b.

Сравнение формул (7) и (47) показывает, что в изотропной однородной среде приближенно выполняется следующее соотношение:

$$\sum_{p=1}^{N} B_p\, {}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0\, \tilde{B}_p = f', \tag{55}$$

где f' — величина, определяемая формулой (9). Из выражения (54) следует, что

$$\Delta E_D(1) = -\frac{1}{2} f' \overline{\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}} \sum_{k \neq g,\, a} [{}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ak} - {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{kg}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{gk}]. \tag{56}$$

В соответствии с правилом сумм Томаса — Рейхе — Куна имеем

$$\sum_{k} [(E_k^u - E_a^u)\, {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ak} - (E_k^u - E_g^u)\, {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{kg}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{gk}] = 0, \tag{57}$$

или

$$\overline{(E_k^u - E_g^u)} \sum_{k \neq g,\, a} [{}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ak} - {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{kg}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{gk}] = (E_a^u - E_g^u) \left[2\, {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ga} + \sum_{k \neq g,\, a} {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ak}\right], \tag{58}$$

где $\overline{(E_k^u - E_g^u)}$ представляет собой значение величины $(E_k^u - E_g^u)$, усредненное по k членам суммы. На основании уравнения (58) из выражения (56) получаем

$$\Delta E_D(1) = -\frac{1}{2} f' \overline{\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}} \frac{E_a^u - E_g^u}{\overline{(E_k^u - E_g^u)}} \left[2\, {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ag}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ga} + \sum_{k \neq g,\, a} {}^{u}\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ka}\, {}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ak}\right]. \tag{59}$$

Если начальное состояние рассматриваемого возбуждения g (или конечное состояние в случае испускания) является основным электронным состоянием, то $(E_k^u - E_g^u) > 0$ (для всех $k \neq g$) и, следовательно, $\overline{(E_k^u - E_g^u)} > 0$ и

$$\overline{\left(1 + \frac{E_k^u - E_g^u}{E_b^v - E_0^v}\right)^{-1}} > 0.$$

Таким образом, все сомножители в выражении для $\Delta E_D(1)$ положительны, и поэтому величина $\Delta E_D(1)$ должна быть отрицательной.

Этот вывод завершает доказательство того, что дисперсионные взаимодействия обусловливают красный сдвиг в растворах по сравнению с газообразным состоянием в том случае, если по

крайней мере одно из участвующих состояний рассматриваемого перехода является основным электронным состоянием (как это обычно и бывает) и если энергия перехода меньше энергии электронных переходов в молекуле растворителя (что также почти всегда выполняется).

Для оценки величины сдвига волновых чисел необходимо ввести некоторые приближения. Обозначим волновые функции растворенной молекулы в рассматриваемых основном и возбужденном состояниях и в каком-нибудь одном из возбужденных состояний соответственно через Ψ_g, Ψ_a и Ψ_k. Указанные волновые функции приближенно можно представить в виде слэтеровских детерминантов, построенных из ортогональных молекулярных спин-орбиталей (МСО):

$$\Psi_g = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\ldots\psi_{n-1}(n-1)\,\psi_n(n)\}, \tag{60}$$

$$\Psi_a = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\ldots\psi_{n-1}(n-1)\,\psi_{n+r}(n)\}, \tag{61}$$

$$\Psi_{j(l_j)} = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\ldots\psi_{n+l_j}(j)\ldots\psi_{n-1}(n-1)\,\psi_n(n)\}, \tag{62}$$

$$\Psi_{ai(l_i)} = \mathcal{A}\{\psi_1(1)\ldots\psi_{n+l_i}(i)\ldots\psi_{n-1}(n-1)\,\psi_{n+r}(n)\}, \tag{63}$$

где $\mathcal{A}$ — оператор антисимметризации; волновым функциям (60)—(63) отвечают энергии E_g^u, E_a^u, $E_{j(l_j)}^u$, $E_{ai(l_i)}^u$. Волновая функция Ψ_a описывает состояние, в котором электрон возбужден с МСО ψ_n на МСО ψ_{n+r}; $\Psi_{j(l_j)}$ — состояние, в котором электрон возбужден с МСО ψ_j на МСО ψ_{n+l_j}; $\Psi_{ai(l_i)}$ — состояние, в котором один электрон возбужден с МСО ψ_n на МСО ψ_{n+r}, а другой электрон возбужден с МСО ψ_i на МСО ψ_{n+l_i}. С волновыми функциями (60)—(63) матричные элементы принимают вид

$$^u\boldsymbol{\mu}_{j(l_j),g} = \langle\Psi_{j(l_j)}|\mathscr{M}^u|\Psi_g\rangle = -e\langle\psi_{(n+l_j)}|\mathbf{r}|\psi_j\rangle$$

$$(j=1, 2, \ldots, n;\ l_j=1, 2, \ldots). \tag{64}$$

Все матричные элементы $^u\boldsymbol{\mu}_{kg}$ с волновыми функциями Ψ_k, которые отвечают возбуждению двух и более электронов, равны нулю. Для матричных элементов $^u\boldsymbol{\mu}_{j(l_j),a}$ и $^u\boldsymbol{\mu}_{ai(l_i),a}$ получим

$$^u\boldsymbol{\mu}_{j(l_j),a} = \langle\Psi_{j(l_j)}|\mathscr{M}^u|\Psi_a\rangle = -\delta_{jn}e\langle\psi_{(n+l_j)}|\mathbf{r}|\psi_{n+r}\rangle$$

$$(l_j=1, 2, \ldots), \tag{65}$$

$$^u\boldsymbol{\mu}_{ai(l_i),a} = \langle\Psi_{ai(l_i)}|\mathscr{M}^u|\Psi_a\rangle = -e\langle\psi_{(n+l_i)}|\mathbf{r}|\psi_i\rangle$$

$$(i=1, 2, \ldots, n-1;\ l_i=1, 2, \ldots). \tag{66}$$

В принятом приближении сумма по $k \neq g$, a в выражении (52) принимает вид

$$\sum_{k\neq g,\,a}\left(\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ka}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ak}}{E_b^v-E_0^v+E_k^u-E_a^u}-\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{kg}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{gk}}{E_b^v-E_0^v+E_k^u-E_g^u}\right)=$$

$$=e^2\left[\sum_{l_1\neq 0}\frac{\langle\psi_{n+l_1}|\mathbf{r}|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_1}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E^u_{a1(l_1)}+E_a^u}+\ldots+\right.$$

$$+\sum_{l_{n-1}\neq 0}\frac{\langle\psi_{n+l_{n-1}}|\mathbf{r}|\psi_{n-1}\rangle\langle\psi_{n-1}|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_{n-1}}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E_{a(n-1)(l_{n-1})}-E_a^u}+$$

$$+\sum_{l_n\neq 0,\,r}\frac{\langle\psi_{n+l_n}|\mathbf{r}|\psi_{n+r}\rangle\langle\psi_{n+r}|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_n}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E^u_{n(l_n)}-E_a^u}-$$

$$-\sum_{l_1\neq 0}\frac{\langle\psi_{n+l_1}|\mathbf{r}|\psi_1\rangle\langle\psi_1|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_1}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E^u_{1(l_1)}-E_g^u}-\ldots-$$

$$-\sum_{l_{n-1}\neq 0}\frac{\langle\psi_{n+l_{n-1}}|\mathbf{r}|\psi_{n-1}\rangle\langle\psi_{n-1}|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_{n-1}}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E^u_{n-1(l_{n-1})}-E_g^u}-$$

$$\left.-\sum_{l_n\neq 0,\,r}\frac{\langle\psi_{n+l_n}|\mathbf{r}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\widetilde{\mathbf{r}}|\psi_{n+l_n}\rangle}{E_b^v-E_0^v+E^u_{n(l_n)}-E_g^u}\right]. \tag{67}$$

Приближенно можно записать, что

$$E_b^v-E_0^v+E^u_{aj(l_j)}-E_a^u=E_b^v-E_0^v+E^u_{j(l_j)}-E_g^u. \tag{68}$$

С учетом соотношения (68) выражение (67) упрощается:

$$\sum_{k\neq g,\,a}\left(\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{ka}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{ak}}{E_b^v-E_0^v+E_k^u-E_a^u}-\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{kg}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{gk}}{E_b^v-E_0^v+E_k^u-E_g^u}\right)=$$

$$=\sum_{l_n\neq 0,\,r}\left(\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{n(l_n),\,a}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{a,\,n(l_n)}}{E_b^v-E_0^v+E^u_{n(l_n)}-E_a^u}-\frac{{}^{u}\boldsymbol{\mu}_{n(l_n),\,g}\,{}^{u}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{g,\,n(l_n)}}{E_b^v-E_0^v+E^u_{n(l_n)}-E_g^u}\right). \tag{69}$$

В рассматриваемом приближении сумма по всем возбужденным состояниям $k \neq g$, a растворенной молекулы сводится к сумме по всем состояниям, в которых возбуждена только одна орбиталь, причем только та орбиталь, которая возбуждается в учитываемом возбужденном состоянии.

Выражение (52) на основании формул (55), (69) и соотношения

$$2\sum_{b\neq 0}\frac{{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{b0}\,{}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}}{(E_b^v-E_0^v)^2}=\frac{2}{(E_b^v-E_0^v)}\sum_{b\neq 0}\frac{{}^{v}\boldsymbol{\mu}_{b0}\,{}^{v}\widetilde{\boldsymbol{\mu}}_{0b}}{E_b^v-E_0^v}=\frac{{}^{v}\boldsymbol{\alpha}_0}{(E_b^v-E_0^v)} \tag{70}$$

принимает вид

$$E_{Da}-E_{Dg}=-{}^1/_2 f'\left\{\overline{\left[1+\frac{E^u_{n(ln)}-E^u_g}{E^v_b-E^v_0}\right]^{-1}}\times\right.$$

$$\times\sum_{ln\neq 0,\,r}\left[{}^u\tilde{\mu}_{n(ln),\,a}\,{}^u\mu_{a,\,n(ln)}-{}^u\tilde{\mu}_{n(ln),\,g}\,{}^u\mu_{g,\,n(ln)}\right]+$$

$$+2\,\frac{E^u_a-E^u_g}{(E^v_b-E^v_0)}\overline{\left[1-\left(\frac{E^u_a-E^u_g}{E^v_b-E^v_0}\right)^2\right]^{-1}}\,{}^u\tilde{\mu}_{ga}\,{}^u\mu_{ag}+\frac{E^u_a-E^u_g}{(E^v_b-E^v_0)}\times$$

$$\left.\times\overline{\left[1-\frac{E^u_{n(ln)}-E^u_a}{E^v_b-E^v_0}\right]^{-1}}\overline{\left[1-\frac{E^u_{n(ln)}-E^u_a}{E^v_b-E^v_0}\right]^{-1}}\sum_{ln\neq 0,\,r}{}^u\tilde{\mu}_{n(ln),\,a}\,{}^u\mu_{a,\,n(ln)}\right\},\tag{71}$$

где чертой обозначены средние значения по всем членам соответствующих сумм. В соответствии с правилом сумм Томаса — Рейхе — Куна в одноэлектронном приближении имеют место следующие соотношения:

$$\sum_{ln\neq 0,\,r}(E^u_{n(ln)}-E^u_g)\,{}^u\tilde{\mu}_{n(ln),\,g}\,{}^u\mu_{g,\,n(ln)}=$$

$$={}^3/_2\,\frac{\hbar^2e^2}{m}\,k-(E^u_a-E^u_g)\,{}^u\tilde{\mu}_{ga}\,{}^u\mu_{ag},\tag{72}$$

$$\sum_{ln\neq 0,\,r}(E^u_{n(ln)}-E^u_a)\,{}^u\tilde{\mu}_{n(ln),\,a}\,{}^u\mu_{a,\,n(ln)}={}^3/_2\,\frac{\hbar^2e^2}{m}\,k+$$

$$+(E^u_a-E^u_g)\,{}^u\tilde{\mu}_{ga}\,{}^u\mu_{ag},\tag{73}$$

где k — константа порядка единицы; e и m — соответственно заряд и масса электрона. Средние значения $\overline{E^u_{n(l_n)}-E^u_g}$ и $\overline{E^u_{n(l_n)}-E^u_a}$ опять можно получить на основании правила сумм. В таком случае из формул (71)—(73) найдем, что

$$E_{Da}-E_{Dg}=-f'D,\tag{74}$$

где

$$D={}^1/_2\overline{\left[1+\frac{E^u_{n(ln)}-E^u_g}{E^v_b-E^v_0}\right]^{-1}}\left[{}^3/_2\,\frac{\hbar^2e^2}{m}\,k\left(\frac{1}{\overline{(E^u_{n(ln)}-E^u_a)}}-\frac{1}{\overline{(E^u_{n(ln)}-E^u_g)}}\right)+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{1}{\overline{(E^u_{n(ln)}-E^u_a)}}+\frac{1}{\overline{(E^u_{n(ln)}-E^u_g)}}\right)(E^u_a-E^u_g)\,{}^u\tilde{\mu}_{ga}\,{}^u\mu_{ag}\right]+$$

$$+\frac{E^u_a-E^u_g}{(E^v_b-E^v_0)}\overline{\left[1-\left(\frac{E^u_a-E^u_g}{E^v_b-E^v_0}\right)^2\right]^{-1}}\,{}^u\tilde{\mu}_{ga}\,{}^u\mu_{ag}+$$

$$+\frac{E_a^u-E_g^u}{2\overline{(E_b^v-E_0^v)}}\overline{\left[1-\frac{E_{n(ln)}^u-E_g^u}{E_b^v-E_0^v}\right]^{-1}\left[1-\frac{E_{n(ln)}^u-E_a^u}{E_b^v-E_0^v}\right]^{-1}}\times$$

$$\times\left[{}^3/_2\frac{\hbar^2e^2}{m}k+(E_a^u-E_g^u)\,{}^u\tilde{\boldsymbol{\mu}}_{ga}\,{}^u\boldsymbol{\mu}_{ag}\right]\overline{(E_{n(ln)}^u-E_a^u)^{-1}}. \qquad (75)$$

Из соотношения (74) следует, что сдвиг волновых чисел, обусловленный дисперсионными взаимодействиями, должен быть линейной функцией f' [выражение (9)]. Этот вывод также совпадает с результатами, полученными другими исследователями [6, 7, 16], и экспериментально проверен на некоторых молекулах [11, 18—24]. Наиболее важный член, входящий в D, — это первый член выражения (75). Двумя другими членами в первом приближении можно пренебречь. Для грубой оценки примем, что

$$\overline{\left[1+\frac{E_{n(ln)}^u-E_g^u}{E_b^v-E_0^v}\right]^{-1}}=1, \qquad k=1,$$

$$\overline{(E_{n(ln)}^u-E_g^u)}=\overline{E_n^u}-E_g^u;\quad \overline{(E_{n(ln)}^u-E_a^u)}=\overline{E_n^u}-E_a^u.$$

Можно ожидать, что у первых электронных переходов средняя энергия $\overline{E_n^u}-E_g^u$ близка к энергии ионизации растворенной молекулы. С учетом указанных выше приближений выражение (75) сводится к следующему:

$$D={}^1/_2\frac{E_a^u-E_g^u}{(\overline{E_n^u}-E_g^u)(\overline{E_n^u}-E_a^u)}\left[{}^3/_2\frac{\hbar^2e^2}{m}+(2\overline{E_n^u}-E_a^u-E_g^u)\,|\,{}^u\boldsymbol{\mu}_{ag}\,|^2\right]. \qquad (76)$$

Формула (76), описывающая сдвиг, который обусловлен дисперсионными взаимодействиями, состоит из двух членов. Первый член в (76) зависит только от величин энергий; второй член зависит также от дипольного момента перехода $\boldsymbol{\mu}_{ag}$ рассматриваемой молекулы. Следовательно, приближенно величина сдвига полосы будет увеличиваться с возрастанием вероятности перехода. Однако наличие первого члена приводит к тому, что сдвиг остается ограниченным для полос с очень малой интенсивностью. Изложенные соображения хорошо согласуются с экспериментом [11, 19, 25, 26].

5. Сдвиг волновых чисел поглощения и испускания

Используя формулы (5), (15) и (74), получим выражение зависимости величины сдвига $\Delta\tilde{\nu}_a$ волнового числа, соответствующего переходу из состояния g в состояние a:

$$hc\Delta\tilde{\nu}_a=hc\,(\tilde{\nu}_a^{\text{раств}}-\tilde{\nu}_a^0)=$$

$$= E_{La}^{\text{ФК}} - E_{Lg} - f'D - {}^1/_2 f' (\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g)(1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}(\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) -$$
$$- f(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g)(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-1}\boldsymbol{\mu}_g - f\tilde{\boldsymbol{\mu}}_g (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_a)^{-1}(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)^{-2}(\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g) \times$$
$$\times [{}^1/_2 f (1 - f'\boldsymbol{\alpha}_g)\boldsymbol{\mu}_g + f'(1 - f\boldsymbol{\alpha}_g)(\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g)], \qquad (77)$$

где $\tilde{\nu}_a^0$ и $\tilde{\nu}_a^{\text{раств}}$ — волновые числа поглощения рассматриваемого перехода соответственно в газообразном состоянии и в растворе. Первые два члена правой части формулы (77) представляют разность энергий, необходимых для образования полости в основном и возбужденном состояниях. Для большинства переходов изменение размеров полости в процессе возбуждения мало и указанными членами можно пренебречь. Однако в некоторых случаях может происходить увеличение размеров полости, что приводит к дополнительному сдвигу полосы поглощения в сторону коротких волн («синий» сдвиг). Такие случаи наблюдал, например, Эванс [27] при исследовании ридберговских возбужденных состояний. С другой стороны, уменьшение размеров полости может оставить сумму указанных членов равной нулю. Третий член в формуле (77) описывает дисперсионное взаимодействие между растворенной молекулой и окружающими молекулами растворителя соответственно формулам (74), (75) или приближенно формуле (76). Четвертый и пятый члены представляют собой изменение энергии вследствие изменения постоянного дипольного момента растворенной молекулы в процессе возбуждения. Последний член зависит от изменения поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g$ при возбуждении, но пока об этом изменении мы знаем еще очень мало [28]. Последний член становится заметным, только если $\boldsymbol{\mu}_g$ или $(\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g)$ велики. Но в этом случае обычно два предшествующих члена также являются весьма большими; они в такой степени возрастают, что в основном определяют влияние растворителя на величину сдвига волнового числа. Следовательно, последним членом в формуле (77) приближенно можно пренебречь в большинстве случаев.

Третий и четвертый члены в формуле (77) зависят от показателя преломления растворителя, а пятый — от диэлектрической проницаемости. Если в процессе возбуждения происходит значительное увеличение или уменьшение дипольного момента, обе указанные зависимости обычно играют важную роль. Следовательно, вообще говоря, при использовании функции, зависящей только от одного параметра, который характеризует растворитель, невозможно описать влияние растворителя на положение полос поглощения, как это пытался сделать Козовер [29]. Линейные зависимости, установленные подобным образом, справедливы только для некоторых избранных молекул, но не вообще для всех. По тем же самым причинам невозможно описать «полярность» растворителей посредством функции, зависящей только от вол-

новых чисел поглощения какой-нибудь определенной молекулы, что пытались сделать в работах [29, 30].

Четвертый и пятый члены в выражении (77) становятся равными нулю, если в процессе возбуждения не происходит изменения дипольного момента. В таком случае влияние растворителя па положение полос будут определять дисперсионные взаимодействия, вследствие чего в формуле (77) становится существенным только член $-f'D$. Сдвиг полос спектра в растворителе по сравнению с газообразным состоянием при этом составит приблизительно 70—3000 $см^{-1}$ в сторону меньших волновых чисел. Рассматриваемый сдвиг будет зависеть только от функции f', т. е. от показателя преломления растворителя.

Если в процессе возбуждения происходит изменение дипольного момента, то необходимо также принять во внимание четвертый и пятый члены в формуле (77). При увеличении дипольного момента четвертый и пятый члены приведут к «красному» сдвигу полос поглощения, а при уменьшении — к «синему» сдвигу. Если основное состояние характеризуется большим дипольным моментом и, кроме того, происходит значительное изменение дипольного момента в процессе возбуждения, то величина сдвига, обусловленная четвертым и пятым членами, становится значительной. Например, если у молекулы с радиусом взаимодействия a, равным $6 \cdot 10^{-8}$ $см$, дипольный момент μ_g в основном состоянии равен $6D$, а изменение дипольного момента $\mu_a - \mu_g$ составляет 30 D, то сдвиг полосы поглощения в неполярном растворителе ($\varepsilon_{DK} = 2$) по сравнению с газообразным состоянием составит 4000 $см^{-1}$, а в полярной среде [1] ($\varepsilon_{DK} = 30$) он составит 12000 $см^{-1}$ по сравнению с раствором в неполярной среде. В рассматриваемом случае влияние растворителя на положение полос поглощения будет преимущественно определяться функцией f, т. е. диэлектрической проницаемостью растворителя.

Аналогичное рассмотрение приводит к установлению влияния растворителя на положение полос в спектрах испускания, но в этом случае возникает ряд дополнительных осложнений. Франк-кондоновское возбужденное состояние не является равновесным, так как ориентационная и атомная поляризация окружающих молекул растворителя зависит еще от дипольного момента растворенной молекулы в основном состоянии, а для того, чтобы завершилась перегруппировка молекул растворителя и наступило рав-

[1] Сдвиг полосы поглощения в умеренно полярном растворителе по отношению к сильно полярному растворителю будет всегда небольшим, так как функция f, определяемая выражением (3), очень резко изменяется только в области малых значений ε_{DK}. При средних значениях ε_{DK} функция f увеличивается медленно, а при более высоких значениях ε_{DK} — крайне медленно.

новесие, соответствующее дипольному моменту растворенной молекулы в возбужденном состоянии, требуется определенное время релаксации τ_R. Обозначим время жизни молекулы в возбужденном состоянии через τ_e и рассмотрим два следующих предельных случая.

Если $\tau_R \gg \tau_e$, то испускание произойдет раньше, чем осуществится любая перегруппировка молекул растворителя; таким образом, начальное состояние в процессе испускания является франк-кондоновским возбужденным состоянием, а конечное — основным равновесным состоянием. Следовательно, в этом случае волновое число процесса испускания будет равно волновому числу соответствующего процесса поглощения, и для описания влияния растворителя на волновое число испускания можно использовать выражение (77).

Если $\tau_R \ll \tau_e$, то равновесное состояние будет достигнуто, прежде чем произойдет процесс испускания. Начальное состояние в этом случае будет равновесным возбужденным состоянием, а конечное — соответствующим франк-кондоновским основным состоянием. Если повторить описанные выше вычисления, найдем, что для рассматриваемого случая в выражениях (5) и (15) все индексы g следует заменить на a, а все индексы a — на g. В результате получим выражение [1], описывающее сдвиг $\Delta\tilde{\nu}_e$ волновых чисел поглощения, соответствующих переходу между состояниями a и g:

$$hc\Delta\tilde{\nu}_e = hc\,(\tilde{\nu}_e^{\text{раств}} - \tilde{\nu}_e^0) =$$

$$= E_{La} - E_{Lg}^{\text{ФК}} - f'D + {}^1/_2 f'\,(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g)\,(1 - f'\alpha_g)^{-1}\,(\mu_a - \mu_g) -$$

$$- f\,(\tilde{\mu}_a - \tilde{\mu}_g)\,(1 - f\alpha_a)^{-1}\,\mu_a - f\tilde{\mu}_a\,(1 - f'\alpha_g)^{-1}\,(1 - f\alpha_a)^{-2}\,(\alpha_a - \alpha_g) \times$$

$$\times [{}^1/_2 f\,(1 - f'\alpha_a)\,\mu_a - f'\,(1 - f\alpha_a)\,(\mu_a - \mu_g)] \qquad (\tau_R \ll \tau_e), \qquad (78)$$

где $\tilde{\nu}_e^0$ и $\tilde{\nu}_e^{\text{раств}}$ — волновые числа испускания рассматриваемого перехода соответственно в газообразном состоянии и в растворе. У молекул с большим дипольным моментом в полярных растворителях обычно оказывается наиболее существенным пятый член в выражении (78). Этот член зависит от дипольного момента молекулы в возбужденном состоянии, а также от изменения дипольного момента в процессе испускания. Если дипольный момент в возбужденном состоянии больше, чем в основном, также произойдет «красный» сдвиг полосы в спектре испускания; причем величина

[1] Следует иметь в виду, что для выражений (77) и (78) было принято равенство дисперсионных взаимодействий во франк-кондоновском и соответствующем равновесном состояниях; это обычно справедливо с достаточной степенью точности; в противном случае следует отличать величину D_a (для поглощения) от величины D_e (для испускания).

сдвига будет возрастать с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя.

Если $\tau_R \approx \tau_e$, точное рассмотрение оказывается довольно сложным. При этом величина сдвига будет промежуточной между сдвигами в двух вышерассмотренных предельных случаях.

В жидких растворах при комнатной температуре τ_R обычно находится в интервале 10^{-12}—10^{-11} *сек*. С другой стороны, время жизни возбужденного состояния τ_e равно 10^{-8} *сек*. Следовательно, в большинстве случаев для рассмотренных условий выполняется соотношение $\tau_R \ll \tau_e$. При увеличении температуры время τ_R сильно возрастает, а τ_e очень слабо зависит от температуры. Поэтому при понижении температуры осуществляется положение, когда $\tau_R \approx \tau_e$, а в твердых растворах почти всегда $\tau_R \gg \tau_e$.

6. Приложения теории

Выражения (77) и (78), описывающие сдвиг волновых чисел поглощения и испускания, основаны на модели, несколько упрощенной по сравнению с реальной системой. Наиболее важные упрощения заключаются в следующем:

1) Поглощение и испускание мы рассматриваем только для идентичных молекул в различных растворителях.

2) Вычисления взаимодействий между растворенной молекулой и окружающими ее молекулами растворителя основаны на статистической теории. Однако это справедливо лишь в том случае, если характеристическое время взаимодействия меньше времени рассматриваемого процесса, который происходит при электронных возбуждениях в растворах.

3) Взаимодействия между растворенной молекулой и молекулами растворителя приближенно представлены как взаимодействия между диполями. Дипольное приближение допустимо, поскольку между электронными распределениями растворенной молекулы и молекул растворителя отсутствует сколько-нибудь существенное перекрывание. Кроме того, из рассмотрения исключены все процессы, в которых происходит передача заряда между растворенной молекулой и молекулами растворителя.

4) Окружение растворенной молекулы принимается однородной и изотропной средой. Это допущение обычно вызывает наиболее серьезные сомнения. Если полный дипольный момент молекул растворителя небольшой, но имеется несколько парциальных дипольных моментов, как, например, в случае диоксана или четыреххлористого углерода, то поле реакции, обусловленное парциальными моментами, будет больше, чем значение, вычисленное с использованием диэлектрической проницаемости. В растворителе, составленном из смеси двух или нескольких веществ, распре-

деление вблизи растворенной молекулы может не быть однородным, что также приведет к большему значению поля реакции по сравнению с значением, вычисленным по величине диэлектрической проницаемости. Если растворенная молекула обладает большим дипольным моментом, вблизи нее могут проявляться эффекты диэлектрического насыщения, что вызовет уменьшение поля реакции.

Вводя указанные приближения, нельзя ожидать, чтобы полученные выше выражения, отражающие влияние растворителя на поглощение и испускание, давали совершенно точный результат. Однако если для изучения влияния растворителя выбрать различные растворители в достаточно широком наборе по диэлектрической проницаемости и показателю преломления, то можно надеяться, что неопределенности, обусловленные упрощениями модели, в среднем частично компенсируют друг друга.

Формулы (77) и (78) можно преобразовать в эквивалентные им выражения, которые более удобны для применения:

$$\Delta = hc\,(\tilde{\nu}_a^{\text{раств}} - \tilde{\nu}_e^{\text{раств}}) =$$

$$= hc\,(\tilde{\nu}_a^0 - \tilde{\nu}_e^0) + (f - f')\,(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g)\,(1 - f'\boldsymbol{\alpha})^{-1}\,(1 - f\boldsymbol{\alpha})^{-1}\,(\boldsymbol{\mu}_a - \boldsymbol{\mu}_g) \qquad (\tau_R \ll \tau_e), \tag{79}$$

$$\Sigma = hc\,(\tilde{\nu}_a^{\text{раств}} + \tilde{\nu}_e^{\text{раств}}) =$$

$$= hc\,(\tilde{\nu}_a^0 + \tilde{\nu}_e^0) - 2f'D - f\,(\tilde{\boldsymbol{\mu}}_a - \tilde{\boldsymbol{\mu}}_g)\,(1 - f\boldsymbol{\alpha})^{-1}\,(\boldsymbol{\mu}_a + \boldsymbol{\mu}_g) \qquad (\tau_R \ll \tau_e). \tag{80}$$

При выводе выражений (79) и (80) было принято, что 1) электронные состояния, участвующие в рассмотренном процессе поглощения, одинаковы с электронными состояниями, участвующими в рассмотренном процессе испускания; 2) $\tau_R \ll \tau_e$; 3) членами, зависящими от изменения поляризуемости $\boldsymbol{\alpha}_a - \boldsymbol{\alpha}_g$, можно пренебречь, т. е. $\boldsymbol{\alpha}_g = \boldsymbol{\alpha}_a = \boldsymbol{\alpha}$; 4) разностью $E_{La} - E_{Lg}$ также можно пренебречь. Более того, мы должны допустить, что значения $\boldsymbol{\mu}_g$, $\boldsymbol{\alpha}_g$ и E_{Dg} в равновесном основном состоянии равны соответствующим значениям этих же величин во франк-кондоновском основном состоянии, а значения $\boldsymbol{\mu}_a$, $\boldsymbol{\alpha}_a$ и E_{Da} в равновесном возбужденном состоянии равны соответствующим значениям этих же величин во франк-кондоновском возбужденном состоянии. Последние допущения справедливы с хорошей степенью точности главным образом в том случае, если выполняется допущение 1).

Величина Δ, определяемая выражением (79), содержит только один член, зависящий от растворителя. Величина Σ, определяемая выражением (80), содержит член $-f'D$, который лишь незначительно зависит от растворителя. Поэтому часто наиболее важным

оказывается эффект, обусловленный только последним членом выражения (80). Следовательно, влияние растворителя намного удобнее представлять при помощи величин Δ и Σ, чем при помощи выражений (77) и (78).

Выражения (79) и (80) можно использовать для вычисления дипольных моментов в возбужденных состояниях [8—11, 24, 31—40]. Для этого надо оценить значение радиуса взаимодействия a в функциях f [выражение (3)] и f' [выражение (9)]. Точность вычисления дипольных моментов при этом ограничена неопределенностью величины a. Даже небольшая ошибка в определении a приводит к значительному эффекту, так как f и f' являются кубическими функциями a и дипольные моменты зависят от f и f' в степени $^1/_2$.

Таблица 14

Данные по сдвигу волновых чисел полос поглощения в нафталине и фенантрене

	Нафталин			Фенантрен		
	^1L_b	^1L_a	^1B_b	^1L_b	^1L_a	^1B_b
$(E_a^u - E_g^u)/hc$ (газ), $см^{-1}$	32456	35919	47481	29163	35260	41314
D/hc, $см^{-1}$	1500	4800	11300	1300	5600	8000
$\mid \mu_{ag} \mid^2 \cdot 10^{36}$, $(эл.\text{-}ст.\ ед.)^2 \cdot см^2$	0,130	10,6	73,8	0,212	10,6	54
$a \cdot 10^8$, $см$	4,6	4,6	4,6	5	5	5
$(\overline{E_n^u} - E_g^u)/hc$, $см^{-1}$	68000	56000	75000	61000	50000	63000
E_I^u/hc, $см^{-1}$	65000	—	—	64000	—	—

В случае молекул, не имеющих дипольного момента в основном и возбужденном состояниях, влияние растворителя на положение полос поглощения в значительной степени определяется членом $-f'D$ в выражении (77), который характеризует дисперсионные взаимодействия. Приведем пример. Вейганг [18, 23] опубликовал значения волновых чисел определенных электронно-колебательных полос первых трех полос поглощения ^1L_b, ^1L_a и ^1B_b нафталина и фенантрена в 38 различных растворителях. При этом значения волновых чисел удовлетворяют выведенному соотношению, т. е. $\tilde{\nu}_a^{раств}$ приближенно является линейной функцией f'. В табл. 14 представлены экспериментальные значения D и $(E_a^u - E_g^u)$ для газообразного состояния и квадратов дипольных моментов рассматриваемых электронных переходов. По значениям D, $E_a^u - E_g^u$, $\mid \mu_{ag} \mid^2$ и принятому значению параметра a при помощи выраже-

ния (76) вычислены величины $\bar{E}_n^u - E_g^u$. Мы уже отмечали, что разности $\bar{E}_n^u - E_g^u$ приближенно должны быть равны энергиям первых переходов определенной молекулы, а также потенциалам ионизации E_I^u. Сравнение значений $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u, приведенных в табл. 14, показывает, что $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u совпадают с точностью до 20%. Если принять во внимание, что интервал сдвигов волновых чисел, т. е. значений D, колеблется примерно от 1 до 6 и интервал изменения $|\mu_{ag}|^2$ составляет 1—500, то можно сделать вывод, что полученные результаты подтверждают справедливость введенных приближений. (При этом важно проверить постоянство разности $\bar{E}_n^u - E_g^u$ для различных переходов в каждой из молекул. В отличие от этого сравнение $\bar{E}_n^u - E_g^u$ и E_I^u не приносит большой пользы, так как $\bar{E}_n^u - E_g^u$ сильно зависит от степени неопределенности величины α.) Некоторые другие примеры, в частности с применениями выражений (79) и (80), рассмотрены в работе [11].

7. Обсуждение некоторых более ранних работ

Большое влияние изменения дипольных моментов переходов на величину сдвига полос в спектрах было уже отмечено в статье [41]. В работе, посвященной дисперсионным взаимодействиям, Бейлис [42] рассмотрел некоторые применения принципа Франка — Кондона при изучении спектров в растворах. Позже Бейлис и Мак-Рэ [43] разделили эффекты, обусловленные поляризацией и дисперсионными взаимодействиями.

Первые количественные вычисления в рамках теории возмущений провел Ошика [6]. В качестве функций нулевого приближения он использовал произведения, составленные из волновых функций свободной молекулы и растворенного вещества и из волновых функций растворителя как целого. Однако в принятом приближении Ошика не учел эффекты, описывающие поляризацию молекул растворителя дипольным моментом растворенной молекулы. Вследствие этого в выражениях (5) и (15) им были опущены величины W_{POg}, W_{PEg} и $W_{PEa}^{\text{ФК}}$, так что выражения для $\Delta\tilde{\nu}_a$ и $\Delta\tilde{\nu}_e$, вычисленные Ошика [6], не совпадают с соответствующими выражениями (77) и (78), даже если пренебречь в них последними членами, обусловленными поляризуемостью растворителя.

Мак-Рэ [7] также рассмотрел данную проблему при помощи теории возмущений, подобно тому, как это было описано в разд. 3 (стр. 184). Полученные им результаты незначительно отличаются от выражения (39). Введение членов, включающих поляризуемость, было произвольным, в частности для величин $\mathbf{F}_{ROg}$, $\mathbf{F}_{REg}$ и $\mathbf{F}_{REa}^{\text{ФК}}$. Соответственно полученные им выражения для $\Delta\tilde{\nu}_a$ и $\Delta\tilde{\nu}_e$

одинаковы с выражениями (77) и (78), если в последних пренебречь членами, отвечающими поляризуемости растворителя, и значительно отличаются от них, если указанные члены сохранить.

Исследование в рамках классических представлений было проведено Липпертом [8]; при этом он не учел поляризуемости растворителя. Результаты, полученные Липпертом, в точности совпадают с результатами, представленными в нашем обсуждении, если пренебречь всеми членами, соответствующими поляризуемости растворителя. Бакшиев [9] указал на то, что поляризуемостью растворителя, вообще говоря, не следует пренебрегать. Некоторые ошибки, допущенные при классическом рассмотрении [11], приводят к некоторым различиям в отношении членов поляризуемости в выражениях (77) и (78). Билот и Кавский [10] не учли изменения энергии при возбуждении, обусловленного различной поляризацией среды вокруг растворенной молекулы в основном и франк-кондоновском возбужденном состояниях. Поэтому формулы, полученные данными авторами, отличаются от выражений (77) и (78), даже если опустить в последних члены, описывающие поляризуемость растворителя.

Чтобы определить дипольные моменты в возбужденных состояниях по сдвигу полос поглощения и флуоресценции, обычно используют величину Δ [выражение (79)]. Если пренебречь членами, отвечающими поляризуемости, все авторы должны были бы получить одинаковые выражения для величины Δ, так как несовпадающие члены отсутствовали бы в выражении для Δ. Обычно члены, отвечающие поляризуемости, не оказывают существенного влияния на другие величины. Поэтому в большинстве случаев применение различных соотношений обусловливает только небольшие различия при определении дипольных моментов. Однако, вообще говоря, члены, отвечающие поляризуемости, не малы и должны быть приняты во внимание. В таком случае все вычисления или оценки должны быть проведены на основе выражений (77)—(80). Работы, посвященные изучению зависимости сдвига полос вследствие дисперсионных взаимодействий, подробно обсуждены в статье [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kundt A., Ann. Phys. Chem., **4**, 34 (1878).
2. Kauffmann H., Beiswenger A., Z. Physik. Chem., **A50**, 350 (1904).
3. Scheibe G., Felgor E., Rossler G., Chem. Ber., **60**, 1406 (1927).
4. Sheppard S. E., Rev. Mod. Phys., **14**, 303 (1942).
5. Briegleb G., Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Speinger-Verlag, Berlin, 1961.
6. Ooshika Y., J. Phys. Soc. Japan, **9**, 594 (1954).
7. McRae E. G., J. Phys. Chem., **61**, 562 (1957).

8. Lippert E., Ber. Bunsenges Physik. Chem., **61**, 962 (1957).
9. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., **10**, 379 (1961).
10. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., **17a**, 621 (1962).
11. Liptay W., 2nd Internationales Farbensymposium, Elmau, April 1964; Z. Naturforsch., **20a** (1965).
12. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
13. Böttcher C. J. F., Theory of Electric Polarisation, Elsevier, Amsterdam, 1952.
14. Jortner J., Mol. Phys., **5**, 257 (1962).
15. Burak I., Treinin A., Trans. Faraday Soc., 59, 1490 (1963).
16. Bayliss N. S., J. Chem. Phys., **18**, 292 (1950).
17. Longuet-Higgins H. C., Pople J. A., J. Chem. Phys., **27**, 192 (1957).
18. Weigang O. E., J. Chem. Phys., **33**, 892 (1960).
19. Bayliss N. S., Hulme L., Australian J. Chem., **6**, 257 (1953).
20. Badger G. M., Pearce R. S., Spectrochim. Acta, **4**, 280 (1951).
21. Coggeshall N. D., Pozetsky A., J. Chem. Phys., **19**, 980 (1951).
22. Le Rosen A. L., Reid C. E., J. Chem. Phys., **20**, 233 (1952).
23. Weigang O. E., Wild D. D., J. Chem. Phys., **37**, 1180 (1962).
24. Balasubramanian A., Rao C. N. R., Spectrochim. Acta, **18**, 1337 (1962).
25. Evans D. F., Proc. Roy. Soc. (London), **A255**, 55 (1960).
26. Ferguson J., J. Chem. Phys., **24**, 1263 (1956).
27. Evans D. F., Proc. Chem. Soc., **1963**, 378 (1963).
28. Labhart H., Helv. Chim. Acta, **44**, 457 (1961).
29. Kosower E. M., J. Am. Chem. Soc., 80, 3253, 3261, 3267 (1958), см. также более поздние публикации этого автора.
30. Dimroth K., Reichardt C., Siepmann T., Bohlmann F., Ann. Chem., **661**, 1 (1963).
31. Lippert E., Z. Naturforsch., **10a**, 541 (1955).
32. Mataga N., Kaifu Y., Koizumi M., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 465 (1956).
33. Lippert E., Angew. Chem., **73**, 695 (1961).
34. Kubota T., Yamakawa M., Bull. Chem. Soc. Japan, **35**, 555 (1962).
35. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., **13**, 43 (1962).
36. Бакшиев Н. Г., Оптика и спектр., **13**, 192 (1962).
37. Bilot L., Kawski A., Acta Phys. Polon., **22**, 289 (1962).
38. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., **18a**, 10 (1963).
39. Bilot L., Kawski A., Z. Naturforsch., **18a**, 256 (1963).
40. Robertson W. W., King A. D., Weigang O. E., J. Chem. Phys., **35**, 464 (1961).
41. Coggeshall N. D., Lang E. M., J. Am. Chem. Soc., **70**, 3283 (1948).
42. Bayliss N. S., J. Chem. Phys., **18**, 292 (1950).
43. Bayliss N. S., McRae E. G., J. Phys. Chem., 58, 1002 (1954).

Часть III

Межмолекулярные силы

III-1. Межатомное отталкивание и адиабатическое приближение

К. Эрджинсой

1. Введение

Представление о силах взаимного отталкивания, которые возникают при сближении атомов, появилось довольно давно. Уже около ста лет назад было выяснено, что силы отталкивания должны зависеть определенным образом от расстояния и что представление об атомах и молекулах как об упругих сферах типа бильярдных шаров не позволяет объяснить некоторые экспериментальные факты, например вязкость воздуха. В 1866 г. Максвелл пришел к выводу, что молекулы газов нельзя рассматривать просто как упругие сферы определенного радиуса, а лучше их представлять как совокупности малых частиц, отталкивающихся друг от друга. При этом направление сил отталкивания всегда совпадает с прямой, соединяющей центры тяжести молекул, а их величина является некоторой функцией расстояния между ними. Однако Максвеллу не удалось найти математическое выражение для этой функции.

Цель настоящего раздела — дать обзор новейших достижений в изучении межатомных взаимодействий.

После изложения теоретических вопросов мы рассмотрим различные эксперименты, позволяющие получить информацию о межатомных потенциалах, а также обсудим расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями энергий взаимодействия в системе He—He.

2. Кинетическая и потенциальная составляющие энергии межатомного взаимодействия

В общем виде межатомный потенциал, описывающий отталкивание на малых и притяжение на больших расстояниях, может быть представлен выражением $V(r) = A/r^n - B/r^m$, где $n > m$. В работе Леннард-Джонса [1] было принято $n = 12$ и $m = 6$.

При этом если выбор значения $m = 6$ является в какой-то мере обоснованным (если иметь в виду лондоновские диполь-дипольные дисперсионные силы), то значение $n = 12$ взято совершенно произвольно. Борн и Майер [2], рассматривая эксперименты по измерению сжимаемости ионных кристаллов, предложили заменить степенную функцию A/r^n экспоненциальной $C \exp(-r/\rho)$. Было показано, что параметр ρ почти не меняется для большинства галогенидов щелочных металлов и составляет приближенно 0,35 Å. Позднее Блейк и Майер [3] подтвердили преимущества использования экспоненциального закона перед степенным. Они вычислили по методу Гайтлера — Лондона отталкивание между двумя атомами с заполненными оболочками (с восемью электронами) и установили, что во всем интервале межатомных расстояний от 1,8 Å до 3,1 Å экспоненциальная функция приводит к лучшему соответствию с экспериментом. Однако значение ρ, вычисленное этими авторами, оказалось несколько меньшим (на 0,2 Å), чем это следовало из экспериментов по сжимаемости кристаллов галогенидов щелочных металлов. Блейк и Майер объяснили расхождение между теоретическим и экспериментальным значениями ρ бóльшей «размытостью» волновых функций отрицательных ионов по сравнению с нейтральными атомами, в результате чего увеличивается радиус взаимодействия, т. е. значение ρ.

Отталкивание атомов, находящихся на очень небольшом расстоянии друг от друга, можно описать и посредством экранированного кулоновского потенциала. По Бору [4], экранирование экспоненциально зависит от расстояния между атомами. Потенциал взаимодействия имеет при этом вид $V(r) = (Z_1 Z_2 e^2/r) \exp(-r/a)$, где $Z_1 e$ и $Z_2 e$ — заряды ядер взаимодействующих атомов. Параметр экранирования $a = a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$ (где $a_0 = \hbar^2/me^2$ — боровский радиус) по смыслу аналогичен радиусу $a_0/Z^{1/3}$ в модели атома, предложенной Томасом — Ферми [1].

Другой потенциал, включающий два члена, которые учитывают притяжение и отталкивание, предложил Морзе [6]. Потенциал Морзе имеет вид $V(r) = D\{1 - \exp[-a(r - r_e)]\}^2$, где D, a, r_e — константы. При помощи потенциала Морзе учитывают ангармонические члены в колебаниях двухатомных молекул.

Интересно исследовать выражение энергии взаимодействия между атомами, рассматривая составляющие этой энергии [2].

[1] Более точное выражение потенциала в рамках статистической модели атома получил Фирсов [5а, б] вариационным методом. Вычисление потенциала на основе статистической модели атома недавно выполнили Таунсенд и Хандлер [5в, г]. Абрамсон и др. [5д — з] обобщили метод Фирсова, учтя дираковские обменные поправки.

[2] Мы следуем здесь рассмотрению Слэтера [7].

Гельман [8] и Фейнман [9] доказали очень важную теорему, согласно которой все силы, действующие на атомные ядра в молекуле, можно рассматривать классически в соответствии с законом Кулона. Это означает, что если известна зарядовая плотность, соответствующая правильной (точной) волновой функции ψ, то действующие в молекуле силы можно представить следующим образом:

$$F = F_r - Z_\alpha \int \frac{\mathbf{R}_\alpha}{R^3} \rho(x, y, z)\, d\nu, \tag{1}$$

где F_r — сила отталкивания ядер; $\mathbf{R}_\alpha$ — координаты ядра α, имеющего заряд $Z_\alpha e$; $\rho(x, y, z) = \sum \psi^* \psi\, d\tau$ — зарядовая плотность, соответствующая волновой функции ψ.

Таким образом, если для каждой пары взаимодействующих атомов достаточно точно известна зарядовая плотность, то сила F является строго определенной, причем ее можно представить в виде градиента энергии взаимодействия E.

Полная энергия включает, кроме потенциальной, также кинетическую энергию электронов, т. е.

$$E = \overline{T} + \overline{V}, \tag{2}$$

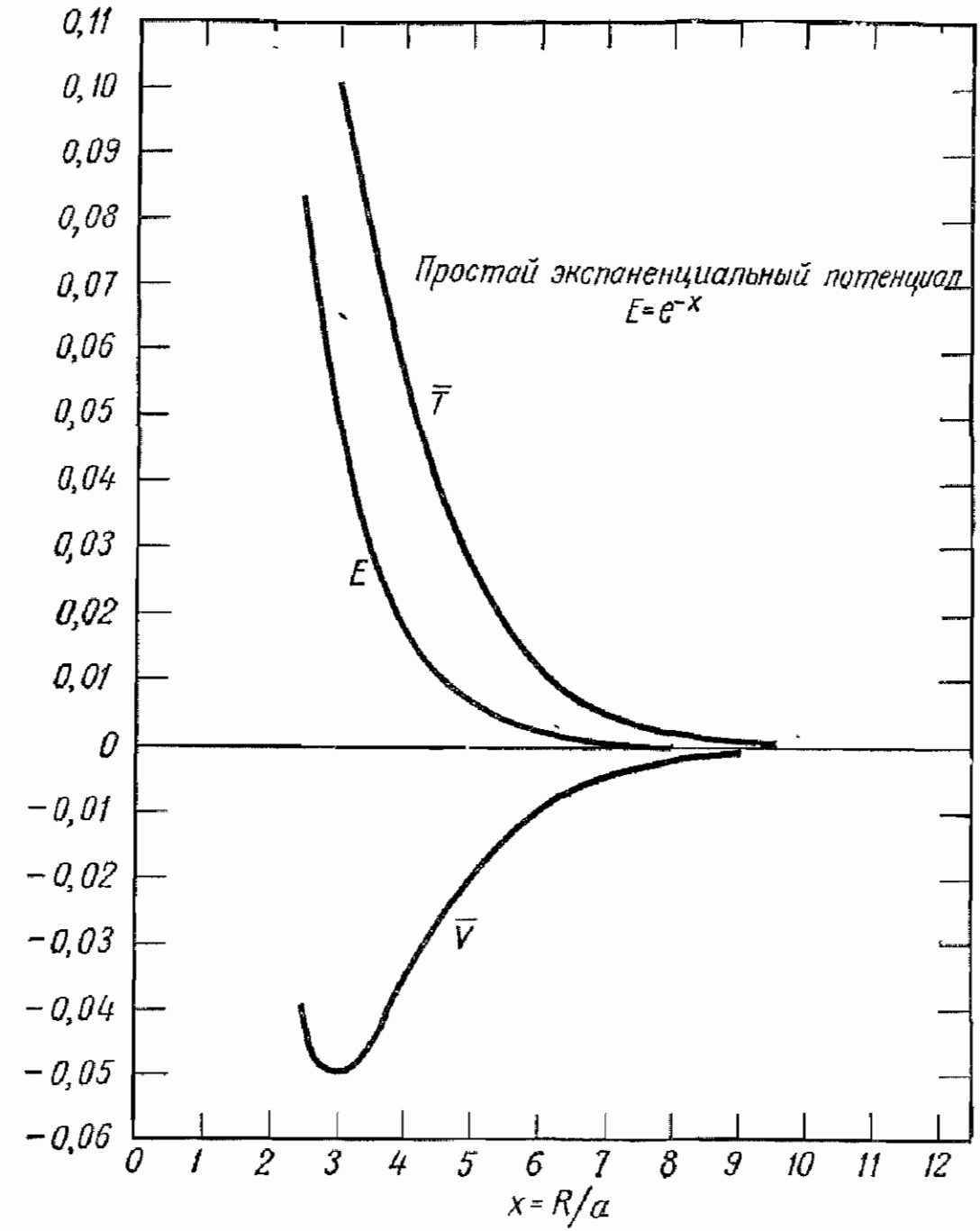
где $\overline{T}$ — средняя кинетическая энергия электронов и $\overline{V}$ — средняя потенциальная энергия электронов и ядер.

Применяя теорему вириала, запишем

$$\overline{T} = -E - R\frac{dE}{dR}, \tag{3а}$$

$$\overline{V} = 2E + R\frac{dE}{dR}. \tag{3б}$$

На рис. 12 показано изменение $\overline{T}$ и $\overline{V}$ в зависимости от расстояния R между ядрами для экспоненциального потенциала Борна — Майера $E - e^{-x}$, где безразмерная переменная x равна R/a. Из приведенного рисунка видно, что резкое возрастание межатомного потенциала при сближении атомов обусловлено преимущественно кинетической энергией электронов. В рамках квантово-механических представлений такое возрастание кинетической энергии с уменьшением расстояния между атомами является следствием увеличения импульса электронов при локализации их в малой области. Быстрое возрастание потенциала Морзе (рис. 13) происходит при еще меньших межатомных расстояниях. Для рассмотрения совсем малых межатомных расстояний оба потенциала (Борна — Майера и Морзе) оказываются непригод-



Р и с. 12. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии E межатомного взаимодействия (экспоненциальный потенциал Борна — Майера).

Значения энергий даны в безразмерных единицах в зависимости от безразмерного параметра $x = R/a$.

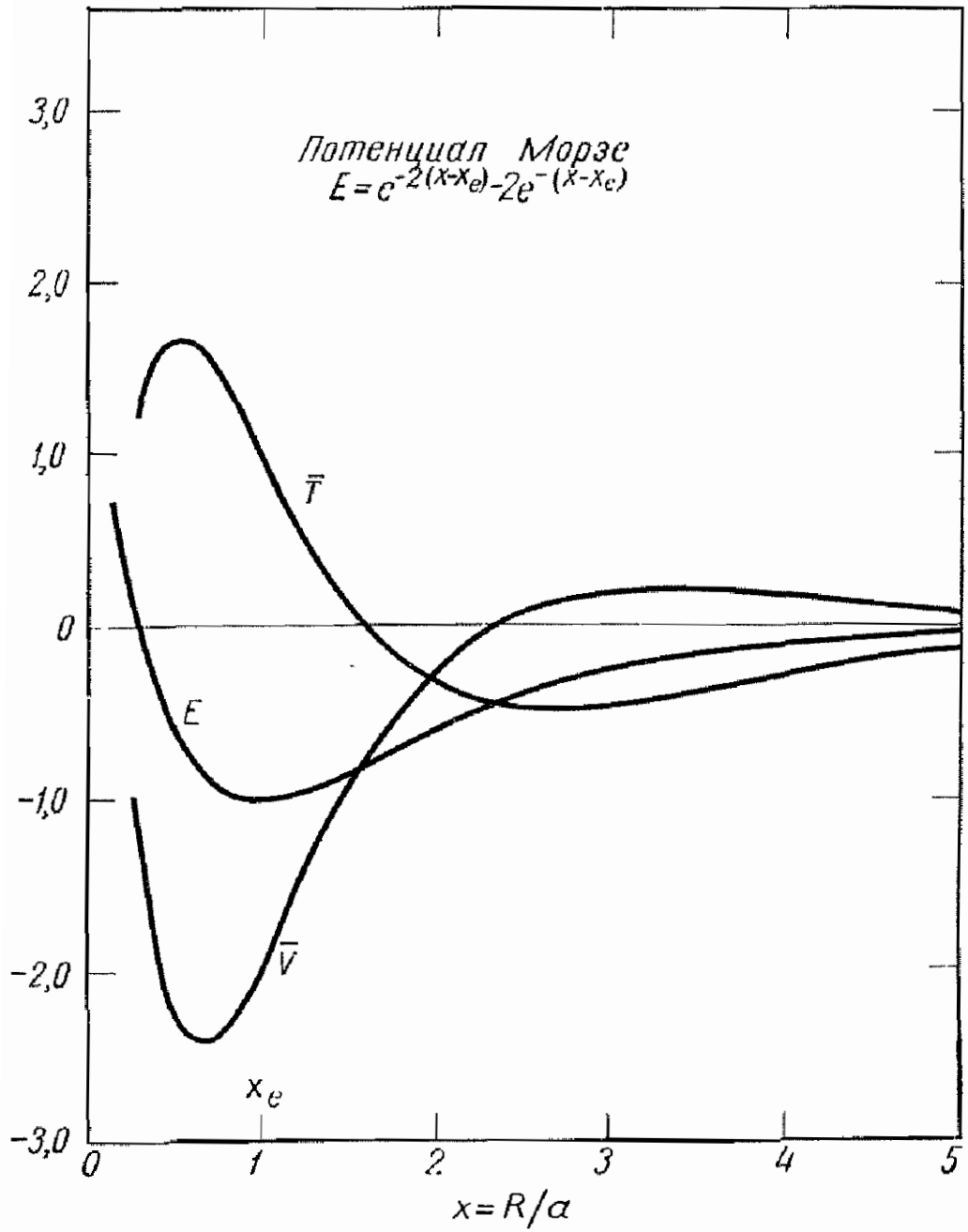


Рис. 13. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (потенциал Морзе).

ными, так как кинетическая компонента полной энергии принимает отрицательное значение [1].

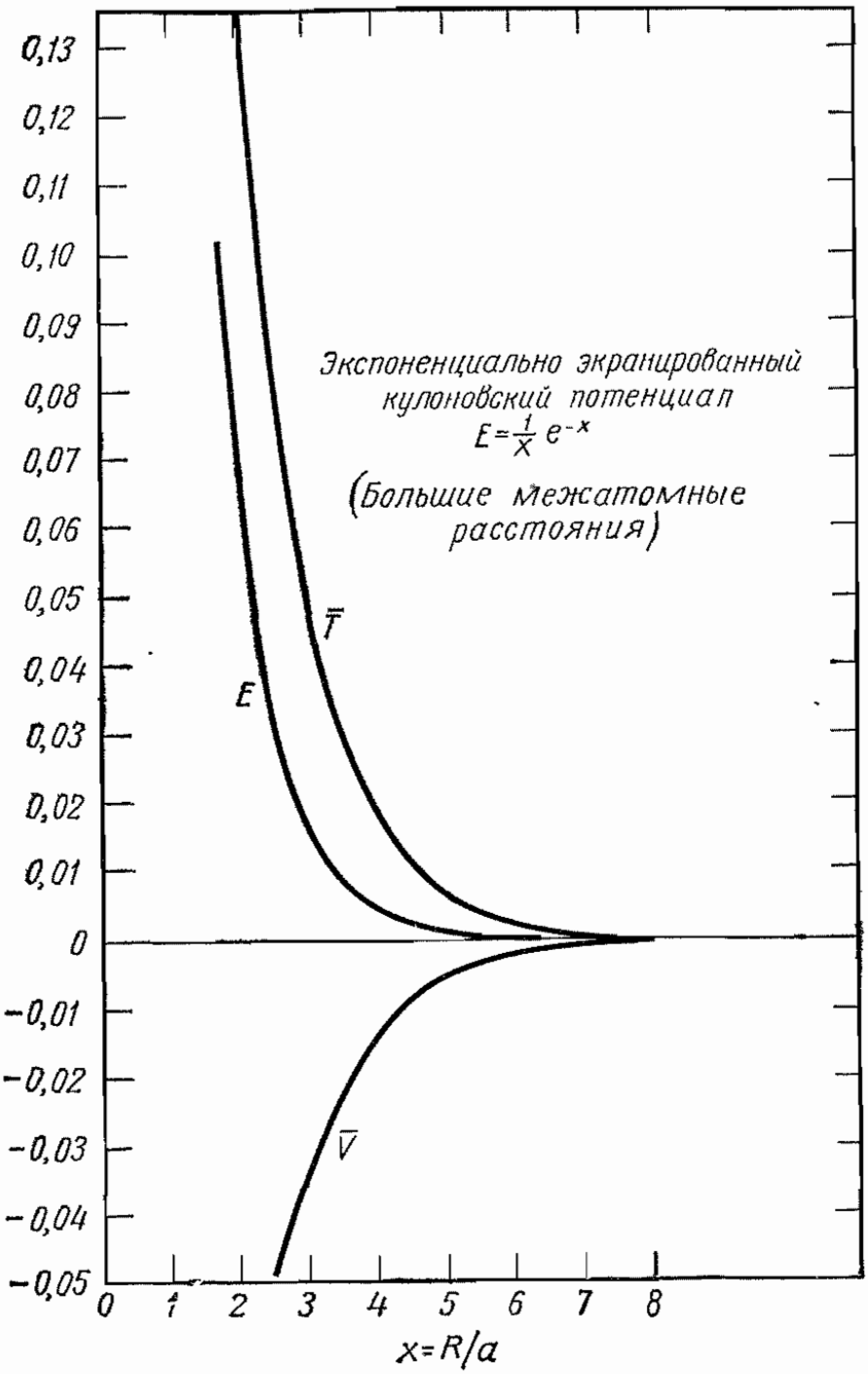
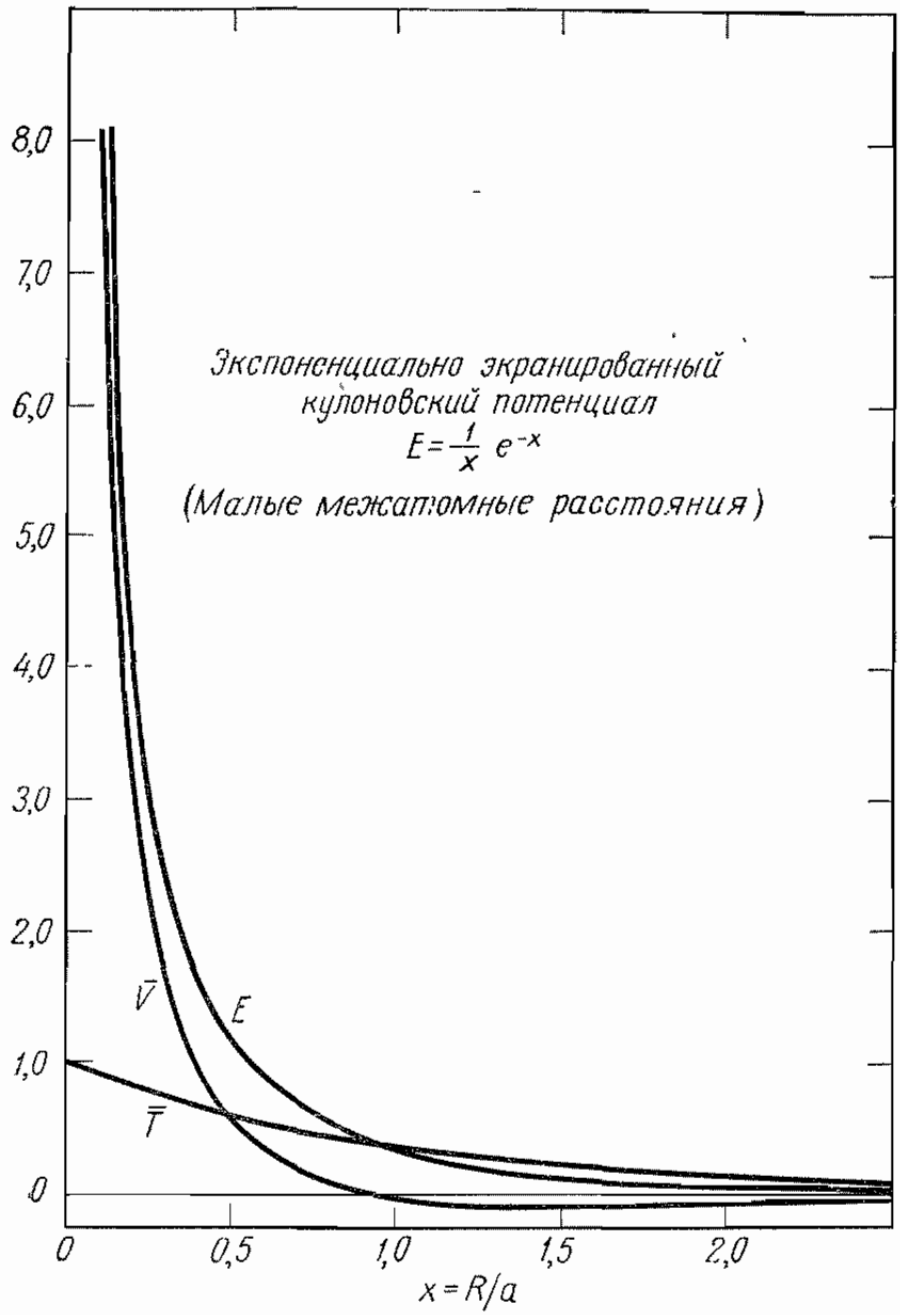


Рис. 14. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (экспоненциально экранированный кулоновский потенциал в случае больших межатомных расстояний).

Если расстояние между атомами велико, реальной системе наилучшим образом отвечает экранированный кулоновский потен-

[1] В действительности на очень малых расстояниях возникают формальные трудности, связанные с так называемыми сингулярными потенциалами; способ рассмотрения последних потенциалов см., например, в книге: Де Альфаро и Редже, Потенциальное рассеяние, изд. «Мир», М., 1966.— *Прим. ред.*

циал, представленный на рис. 14. Изменение экранированного кулоновского потенциала при очень малых межатомных расстояниях показано на рис. 15. Если расстояние между атомами стремится к нулю, кинетическая энергия электронов стремится



Р и с. 15. Потенциальная и кинетическая компоненты полной энергии межатомного взаимодействия (экспоненциально экранированный кулоновский потенциал в случае малых межатомных расстояний).

к постоянной величине, а потенциальная (и, следовательно, полная) энергия обращается в бесконечность. Приведенный выше способ рассмотрения энергии взаимодействия в терминах составляющих ее кинетической и потенциальной компонент позволяет лучше понять смысл межатомного потенциала.

3. Приближение Борна — Оппенгеймера

При рассмотрении межатомных сил, основанном на теореме Гельмана — Фейнмана, предполагается, что движение электропов и ядер может быть разделено; в противном случае необходимо было бы решать уравнение Шрёдингера для гамильтониана, включающего координаты и импульсы всех частиц системы, а эта задача неразрешима. Однако вследствие того, что масса ядер намного больше массы электронов, движение электронов и ядер действительно можно разделить. Впервые разделение электронного и ядерного движений было проведено в классической работе Борна — Оппенгеймера [10].

Борн и Оппенгеймер показали, что электронные термы молекулярных спектров содержат компоненты, по порядку величины различающиеся между собой; эти компоненты можно расположить в ряд соответственно увеличению параметра $\varkappa = (m/M)^{1/4}$, где m — масса электрона, M — средняя масса ядер. Наиболее подробно были изучены двухатомные молекулы. Весьма существенно, что, согласно Борну и Оппенгеймеру, разделение электронного и ядерного движений возможно с точностью до порядка $\varkappa^2$ для волновых функций и до порядка $\varkappa^4$ для энергий. При этом, когда молекула стабильна, члены первого порядка по $\varkappa$ пропадают. При столкновении молекул указанное положение не имеет места. Это является весьма важным обстоятельством, заслуживающим отдельного рассмотрения.

В нулевом приближении Борна — Оппенгеймера полагают, что ядра закреплены (приближение бесконечно тяжелых ядер). Оператор Гамильтона, собственные значения энергии и собственные функции можно разложить в ряд по малым изменениям $\varkappa\zeta_i$ относительных координат ξ_i ядер. Разложение в ряд гамильтониана имеет вид

$$H_0^{(0)} = H_0\left(x,\ \frac{\partial}{\partial x},\ \xi\right), \tag{4а}$$

$$H_0^{(1)} = \sum_i \zeta_i \frac{\partial H_0}{\partial \xi_i}, \tag{4б}$$

$$H_0^{(2)} = \frac{1}{2}\sum_{ij} \zeta_i\zeta_j \frac{\partial^2 H_0}{\partial \xi_i\, \partial \xi_j}, \tag{4в}$$

$$\vdots$$

где x — совокупность координат всех электронов и

$$\frac{\partial}{\partial \xi} = \frac{1}{\varkappa}\frac{\partial}{\partial \zeta}.$$

Аналогично для собственных функций и энергий можно записать разложения

$$\psi = \psi^{(0)} + \varkappa\psi^{(1)} + \varkappa^2\psi^{(2)} + \ldots, \tag{5}$$

$$W = W^{(0)} + \varkappa W^{(1)} + \varkappa^2 W^{(2)} + \ldots . \tag{6}$$

На основании выражений (4) — (6) мы получаем последовательную совокупность приближенных уравнений Шрёдингера. Первое уравнение из этой совокупности

$$(H_0^{(0)} - W^{(0)})\,\psi^{(0)} = 0 \tag{7}$$

является уравнением Шрёдингера при фиксированных ядрах. Соответствующие собственные значения

$$V_n^{(0)} = V_n(\xi) \tag{8}$$

зависят, как известно, только от относительных координат ξ ядер. Они играют роль потенциальной энергии ядерного движения[1]. Таким образом, полное решение можно записать в виде

$$\psi_n^{(0)} = \chi_n^{(0)}(X)\,\varphi_n^{(0)}(x, X), \tag{9}$$

где $\chi_n^{(0)}$ — некоторая функция координат ядер, обозначаемых через X.

Второе из совокупности приближенных уравнений

$$(H_0^{(0)} - W_n^{(0)})\,\psi_n^{(1)} = (W_n^{(1)} - H_0^{(1)})\,\psi_n^{(0)} \tag{10}$$

является линейным неоднородным уравнением. Оно имеет решение только в том случае, если его правая часть ортогональна ψ_n^0. Принимая во внимание выражение (9), запишем требование ортогональности в виде

$$\{(H_0^{(1)})_{nn} - W^{(1)}\}\,\chi_n^{(0)}(X) = 0, \tag{11}$$

где $(H_0^{(1)})_{nn}$ — диагональный матричный элемент оператора $H_0^{(1)}$, являющийся линейной однородной функцией относительных координат ξ. Отсюда следует, что если функция $\chi_n^{(0)}(X)$ не равна нулю, то

$$W^{(1)} = 0, \quad (H_0^{(1)})_{nn} = 0. \tag{12}$$

или

$$(H^{(1)})_{nn} - V_n^{(1)} - \sum_i{}' \zeta_i \frac{\partial V_n}{\partial \xi_i} = 0. \tag{13}$$

[1] Как было отмечено Слэтером [7], между приближением Борна — Оппенгеймера и теоремой Гельмана — Фейнмана имеется следующая связь. В приближении Борна — Оппенгеймера уравнение Шрёдингера решается только для электронов при фиксированных положениях ядер, причем энергия $V_n(\xi)$ является потенциалом, в поле которого движутся ядра. Согласно же теореме Гельмана — Фейнмана, электростатический подход (в предположении, что известно правильное распределение электронов) используется для того, чтобы найти силу, действующую на ядра, и построить функцию $V_n(\xi)$, градиент которой, взятый со знаком минус, равен этой силе.

Требование $\partial V_n/\partial \xi_i = 0$ является центральным в приближении Борна — Оппенгеймера. Оно означает, что относительные координаты ξ_i не произвольны, а должны соответствовать экстремальному значению энергии $V_n(\xi)$, т. е. устойчивому равновесному положению ядер.

Мы не будем больше следовать рассуждениям Борна и Оппенгеймера. Отметим лишь, что уравнения Шрёдингера второго и третьего порядков из совокупности приближенных уравнений учитывают колебания ядер, а уравнения четвертого и более высоких порядков учитывают вращения, а также взаимодействие колебаний и вращений ядер.

Метод разложения по степеням малого параметра $(m/M)^{1/4}$ оказался очень полезным при анализе разделения электронного и ядерного движений. Применение этого метода позволило также понять, что усредненную электронную энергию для любого данного состояния молекулы можно использовать в качестве потенциальной энергии ядерного движения.

В более поздних работах Борн [11а] (см. также книгу [11б]) дал новое обоснование адиабатического приближения. Необходимость нового обоснования адиабатического приближения вызывалась тем, что молекулярные колебательные спектры оказалось возможным правильно интерпретировать на основе принципа адиабатичности даже тогда, когда амплитуды колебаний вокруг равновесной конфигурации молекулы достаточно велики.

В новом методе рассмотрения адиабатического приближения предполагается, что уравнение Шрёдингера для электронов при фиксированных ядрах решено. Иными словами, предполагаются известными собственные волновые функции $\Phi_n(x,X)$ и собственные значения энергии $E_n(X)$ (соответствующие данной конфигурации ядер X) уравнения Шрёдингера

$$[H_0 - E_n(X)]\,\Phi_n(x,\ X) = 0. \tag{14}$$

Тогда для того, чтобы решить уравнение

$$(H - E)\,\psi(x,\ X) = 0, \tag{15}$$

представим $\psi(x,\ X)$ в виде ряда

$$\psi(x,\ X) = \sum_n \psi_n(X)\,\Phi_n(x,\ X), \tag{16}$$

где $\psi_n(X)$ и $\Phi_n(x,\ X)$ — волновая функция ядер и электронная волновая функция соответственно в состоянии n для данной конфигурации ядер X. После подстановки $\psi(x,\ X)$ в уравнение (15), умножения его левой части на $\Phi_n^*(x,\ X)$ и интегрирования по

всем электронным координатам получим

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}\right)-E\right]\psi_n(X)+\sum_{n'} C_{nn'}(X,\ P)\,\psi_{n'}(X)=0, \quad (17)$$

где

$$C_{nn'}=\sum_k \frac{1}{M_k}\left(A^{(k)}_{nn'}P_k+B^{(k)}_{nn'}\right), \quad (18)$$

$$A^{(k)}_{nn'}(X)=\int \Phi^*_n(x,\ X)\,P_k\Phi_{n'}(x,\ X)\,dx, \quad (19)$$

$$B^{(k)}_{nn'}(X)=\tfrac{1}{2}\int \Phi^*_n(x,\ X)\,P_k^2\Phi_{n'}(x,\ X)\,dx. \quad (20)$$

Определяемые формулами (19) и (20) выражения для $A^{(k)}_{nn'}(X)$ и $B^{(k)}_{nn'}(X)$ являются матрицами. Борн рассмотрел диагональные элементы этих матриц. В стационарных состояниях волновые функции $\Phi_n(x, X)$ действительны и

$$A^{(k)}_{nn'}(X)=-\frac{i\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial X_k}\int \Phi^2(x,\ X)\,dx=0. \quad (21)$$

Поэтому диагональные матричные элементы C_{nn} не зависят от оператора импульса P и являются только функциями координат X.

Уравнение (17) удобно переписать следующим образом:

$$\left[-\sum\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}\right)+U_n(X)-E\right]\psi_n(X)+$$
$$+\sum_{n'}{}' C_{nn'}(X,\ P)\,\psi_{n'}(X)=0. \quad (22)$$

Знак штрих у суммы означает, что члены с $n = n'$ должны быть опущены.

Таким образом, когда коэффициенты $C_{nn'}$ малы, роль потенциальной энергии ядер играет величина

$$U_n(X)=E_n(X)+\sum_k \frac{1}{M_k}B^{(k)}_{nn'} \quad (23)$$

и уравнение для движения ядер принимает вид

$$\left[-\sum\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2}\right)+U_n(X)-E\right]\psi_n(X)=0. \quad (24)$$

Преимущество нового подхода Борна при обосновании адиабатического приближения по сравнению с прежним подходом Борна — Оппенгеймера состоит в том, что в этом случае не требуется делать предположение о малости амплитуд колебаний ядер около положения равновесия. Тем не менее многие вопросы, касающиеся

проблемы взаимодействия электронного и ядерного движений, остаются неясными. К их числу относятся следующие:

1. Насколько правильно приближение Борна — Оппенгеймера при разделении электронного и ядерного движений?

2. При каких условиях величины $C_{nn'}^{(k)}$ малы?

3. Как вычислить $C_{nn} = \sum (1/M_k) B_{nn}^{(k)}$ и можно ли это сделать каким-то единственным способом?

В отличие от первоначально предложенного обоснования приближения Борна — Оппенгеймера, когда при помощи разложения по малому параметру $(m/M)^{1/4}$ можно оценить порядок всех членов, в новом варианте точность разделения электронного и ядерного движений неизвестна. Новый метод рассмотрения не всегда позволяет выяснить, в каких случаях сумма $\sum_{n'}' C_{nn'}(X,P)\psi_{n'}(X)$ мала. Для некоторых простых молекул (H_2, H_2^+) проводились вычисления коэффициентов C_{nn} [12а, б]. При этом было показано, что C_{nn} определяются неоднозначно, поскольку в относительных координатах возможно несколько вариантов разделения электронного и ядерных движений.

Приближение Борна — Оппенгеймера объясняет, почему можно применять принцип Франка — Кондона, согласно которому электронные переходы происходят так, как если бы ядра были неподвижны, и позволяет интерпретировать многие молекулярные спектры.

В некоторых случаях, однако, разделение электронного и ядерного движений провести нельзя. Примерами, когда приближение Борна — Оппенгеймера неприменимо, являются:

1) процессы предиссоциации и самоионизации, представляющие собой неадиабатические переходы между состояниями;

2) Λ-удвоение, которое возникает из-за взаимодействия между вращением ядер и полным угловым моментом и приводит к расщеплению дважды вырожденного по Λ уровня.

Значительные трудности, естественно, возникают при рассмотрении псевдопересекающихся потенциальных кривых, когда энергии электронов, принадлежащих различным состояниям, почти одинаковы. В области псевдопересечения нельзя точно определить энергию электронных термов. Такие области мы рассмотрим в следующих разделах.

4. Критерий адиабатичности в динамических задачах

Рассмотрим столкновение двух атомов. Можно использовать простое неравенство для установления критерия адиабатичности этой системы (адиабатичности в смысле неизменности электронного состояния при рассеянии). С этой целью сравним время взаимо-

действия $\tau \sim a/v$ (где a — расстояние, сравнимое с атомными размерами и характеризующее область взаимодействия, v — относительная скорость сталкивающихся частиц) с временем $\tau_0 = \hbar/\Delta E$ флуктуаций внутренней энергии сложной системы. Критерий адиабатичности основан на том, что при $\tau \gg \tau_0$ внутренняя энергия не изменяется, поскольку энергия флуктуирует большое число раз между начальным и конечным состояниями. Так как атомы расходятся медленно, то вся система остается в первоначальном состоянии. Критерий адиабатичности накладывает, следовательно, ограничение на скорость сталкивающихся частиц. Это ограничение определяется неравенством

$$v \ll \frac{a\Delta E}{\hbar}. \tag{25}$$

В таком виде критерий адиабатичности был впервые предложен Зинером [13] в очень подробной статье, посвященной неупругим столкновениям при малых скоростях. В этой работе изменение внутренней энергии при столкновениях рассматривалось по аналогии с классической задачей взаимодействия двух линейных осцилляторов переменной частоты, движущихся навстречу друг другу. Зинер вывел приближенную формулу для вероятности перехода системы из состояния m в состояние n

$$P_{mn} \cong \left[\frac{W_{mn}}{\hbar}\tau\,(1-\beta^{1/2})\,e^{-\beta}\right]^2, \tag{26}$$

где

$$\beta = \tau/\tau_0, \quad \tau_0 = \hbar/|E_m - E_n|.$$

Величина

$$W_{mn} = \frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{\infty} V_{mn}(t)\,dt \tag{27}$$

— усредненная по времени энергия взаимодействия.

Из формулы (26) видно, что вероятность перехода равна нулю при $\beta \gg 1$ (условие адиабатичности) и при $\beta \ll 1$ (когда время взаимодействия очень мало).

Независимо от Зинера такой же критерий был предложен Лондоном [14] в статье, посвященной теории неадиабатических химических процессов. Здесь следует подчеркнуть, что, когда происходят переходы между двумя уровнями, ничего определенного об энергии системы сказать нельзя.

Скорость сталкивающихся частиц не является достаточным критерием адиабатичности. На это обстоятельство указал Вигнер [15], отметив, что «электроны в своем движении следуют за ядрами, если движение ядер не является слишком быстрым и если электронная волновая функция существенно не изменяется при

малых смещениях ядер. Первое из этих условий выполняется практически всегда. Поэтому во всех случаях, когда происходят неадиабатические реакции, неадиабатичность обусловлена быстрым изменением электронной волновой функции в области пересечения уровней энергии».

5. Неадиабатические переходы

Представление электронных переходов как переходов только между почти пересекающимися энергетическими уровнями (или, как часто говорят, между «псевдопересекающимися» уровнями) возможно лишь для двухатомных молекул, для которых справедливо правило Неймана и Вигнера [16] о непересечении термов.

Теорию вероятности переходов между такими псевдопересекающимися уровнями разработали Ландау [17], Зинер [18] и Штюкельберг [19]. Однако полностью разработанной теории переходов при атомных столкновениях еще не существует. Кроме того, некоторые авторы отмечали, что основные предположения теории Ландау — Зинера — Штюкельберга имеют частный характер и не применимы в теории столкновений атомов, особенно если один из них находился до столкновения не в s-состоянии. В связи с этим особенно существенны критические замечания Бейтса [1]. Как указывает Бейтс, вследствие вращения полярной оси, соединяющей сталкивающиеся атомы, возникает взаимодействие между состояниями, отличающимися только магнитным квантовым числом. Поэтому становятся возможными переходы не только в узкой области межатомных расстояний, отвечающих псевдопересечению, но и в значительно большей области межатомных расстояний. Главным образом из-за этого взаимодействия метод возмущенных стационарных состояний [21а, б] для описания неупругих столкновений стаповится неприменим.

Поскольку квантовомеханические приближения неадиабатических переходов довольно сложны, некоторые авторы сформулировали феноменологические модели, основанные главным образом на статистической теории атома. Дело в том, что при квазиупругих столкновениях небольшая часть кинетической энергии относительного движения превращается во внутреннюю (электронную) энергию. Оценки этой энергии в рамках статистических моделей [22—24] оказываются более полезными, чем проведенные до сих пор квантовомеханические вычисления. В этих моделях постулируется, что в процессе возбуждения при столкновении участвует несколько электронов и что в результате безызлучательных переходов система оказывается в возбужденном или ионизованном состоянии после того, как компоненты расходятся.

[1] См. также обзор, приведенный в книге [20].

6. Межатомные потенциалы и измеряемые величины

Транспортные свойства газов

Согласно молекулярной теории неоднородных газов [25], в поле низкой частоты подвижность ионов с массой M_1 в газе, состоящем из частиц с массой M_2, определяется выражением

$$K = eD/kT. \tag{28}$$

Коэффициент диффузии D связан с полным поперечным сечением процесса диффузии Q_d следующим образом:

$$D = \frac{3\pi^{1/2}}{16\,(n_1 + n_2)} \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^{1/2} \frac{1 + \varepsilon_0}{P}, \tag{29}$$

где

$$P = \frac{1}{2}\int_0^\infty x^2 Q_d\,(x) \exp\,(-x)\,dx;$$

n_1, n_2 — плотности числа частиц; μ — приведенная масса, равная $M_1M_2/(M_1 + M_2)$; ε_0 — малый поправочный множитель;

$$x = E/kT;$$

$$Q_d = 2\pi \int_0^\pi I\,(\theta) \sin 0\,(1 - \cos\theta);$$

$I\,(\theta)$ — дифференциальное поперечное сечение рассеяния на угол θ. Потенциал взаимодействия $V(R)$ между ионами, находящимися на расстоянии R, неявно входит в выражение для полного поперечного сечения Q_d, если Q_d выразить в другом виде:

$$Q_d = 4\pi \int_0^\infty \cos^2 \alpha p\,dp, \tag{30}$$

где p — прицельный параметр,

$$\alpha = \int_{R_0}^\infty \frac{dR}{R\Phi\,(R)}, \tag{31}$$

$$\varphi\,(R) = \left(\frac{R^2}{p^2} - 1 - \frac{R^2}{p^2} \cdot \frac{V\,(R)}{E}\right)^{1/2}, \tag{32}$$

R_0 — минимальное расстояние, на которое сближаются ионы при столкновении ($p = 0$).

Для низких температур можно воспользоваться квантово-механической теорией рассеяния. В этом случае

$$Q_d = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \sin^2 (\eta_l - \eta_{l+1}), \tag{33}$$

где $k = \mu v/\hbar$ — волновое число относительного движения и η_l — фазовый сдвиг l-й парциальной волны.

Месси и Мор [26] показали, что если значения l велики (при малых углах столкновения между частицами), то

$$\eta_l = -\frac{\mu}{\hbar^2}\int_{R_0'}^{\infty}\frac{V(R)\,dR}{\left[k^2-\frac{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2}{R^2}\right]^{1/2}}. \qquad (34)$$

Для некоторых конкретных потенциалов $V(R)$ [например, для потенциалов вида $V(R) = CR^{-n}$ или $V(R) = C\exp(-\xi R)$] фазовый сдвиг удается выразить через функции Бесселя.

Сравнение экспериментальных значений подвижностей с теоретическими показывает [27], что многие межатомные потенциалы можно приближенно представить выражением

$$V(R) = Ae^{-\xi R} + \frac{B}{R^4} + \frac{C}{R^6}. \qquad (35)$$

Если газ состоит из молекул, не обладающих сферической симметрией, то изложенную выше теорию все же можно использовать как первое приближение, заменив зависящее от углов взаимодействие сферически симметричным потенциалом, усредненным по всем молекулярным ориентациям (см. работу [28]).

Уравнение состояния и вириальные коэффициенты

Уравнение состояния газа можно представить в форме разложения по степеням $1/V$ следующим образом:

$$pV = A + B/V + C/V^2 + \ldots. \qquad (36)$$

Первый вириальный коэффициент в разложении (36) $A = nkT$ (n — число атомов) отвечает отсутствию взаимодействия между молекулами. Второй вириальный коэффициент

$$B = 2\pi kT\int R^2\left(1-e^{-U/kT}\right)dR, \qquad (37)$$

содержащий потенциал взаимодействия U, учитывает бинарные столкновения. В третьем и следующих вириальных коэффициентах учитываются взаимодействия молекул по три, по четыре и т. д.

Было установлено, что для небольших давлений уравнение состояния почти не зависит от характера сил отталкивания между атомами или молекулами. Например, второй вириальный коэффициент системы, состоящей из молекул метана, одинаково хорошо можно представить с помощью двух функций Морзе, показатели экспонент которых отличаются в два раза. Изучение уравнения состояния в области больших давлений и высоких температур

позволило бы получить информацию о форме потенциала (мы имеем в виду такие давления и температуры, которые возникают при детонации); однако для этой области температур и давлений мы не располагаем достаточными количественными данными.

Уравнение состояния для твердого вещества

То, что говорилось выше об уравнении состояния, применимо также и к твердым телам, причем для получения параметров потенциала взаимодействия используют экспериментально определяемые величины, такие, как межатомные расстояния (из опытов по дифракции рентгеновских лучей) и упругие константы [29].

В последние годы получил применение новый метод исследования уравнения состояния и энергии сцепления твердых тел. Этот метод основан на использовании взрывной ударной волны и позволяет создать исключительно высокие динамические давления (порядка 10^6 *ат*). Метод ударной волны использовался в экспериментах, проводимых в США [30а—в] и в Советском Союзе [31а—д]. В других экспериментах по физике твердого тела, развиваемых также в последние годы, получают информацию о межатомных потенциалах, исследуя пороги смещений атомов (при радиационных повреждениях) и степень проникновения тяжелых ионов в кристаллическую решетку.

Экспериментальное изучение рассеяния атомов

Эксперименты по изучению упругого рассеяния атомов в газовой фазе имеют некоторые преимущества по сравнению с экспериментами по изучению макроскопических свойств веществ, таких, как вязкость или сжимаемость, поскольку анализ результатов при рассеянии не связан с применением молекулярной теории или теории твердого состояния. Кроме того, небольшие межатомные расстояния можно эффективно исследовать, изучая соударения атомов с быстрыми ионами. В противном случае необходимы высокая температура и давление.

Очень малые межатомные расстояния. Работа Лейна и Эверхарта [32] является исключительно хорошим примером того, как анализ экспериментов по рассеянию при высоких энергиях позволяет получить информацию о межатомном потенциале при очень малых (менее 0,1 Å) расстояниях между частицами.

Дифференциальное поперечное сечение рассеяния $I(\Theta)$ (в системе координат центра инерции) и прицельный параметр p связаны соотношением

$$I(\Theta) = 2\pi p(\Theta) \cdot \left| \frac{dp}{d\Theta} \right| \cdot d\Theta. \qquad (38)$$

С другой стороны, между Θ и p имеется следующее классическое соотношение:

$$\Theta = -\pi - 2\int_{R_p}^{\infty} \frac{(p/R)\,dR}{\left[\left(1-\frac{V(R)}{E}\right)R^2 - p^2\right]^{1/2}}, \tag{39}$$

где E — кинетическая энергия сталкивающихся частиц; R — межатомное расстояние; R_p — минимальное расстояние между сталкивающимися частицами с прицельным параметром p, определяемым корнем уравнения

$$1 - \frac{p^2}{R_p^2} - \frac{V(R_p)}{E} = 0.$$

Фирсов [33] разработал метод нахождения рассеивающего потенциала $V(R)$ по наблюдаемой зависимости Θ от p. Экспериментальные результаты получают в форме зависимости поперечного сечения рассеяния $\sigma(\theta)$ (θ — угол рассеяния в лабораторной системе координат) от энергии иона. Лейн и Эверхарт использовали метод Фирсова и проанализировали экспериментальные результаты Фулса с сотр. [34, 35], полученные при изучении столкновений ионов с атомами в системах Ar^- — Ar, Ne^+ — Ar, N — Ne, Ne^+ — Ar, He^+ — Ne, He^+ — He при энергиях столкновения 25—100 *кэв*. Они нашли, что взаимодействие между сталкивающимися частицами можно с точностью до 10% описать томас-фермиевским экранированным потенциалом вида

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}\chi(x), \tag{40}$$

где χ — функция, характеризующая экранирование, а переменная x равна

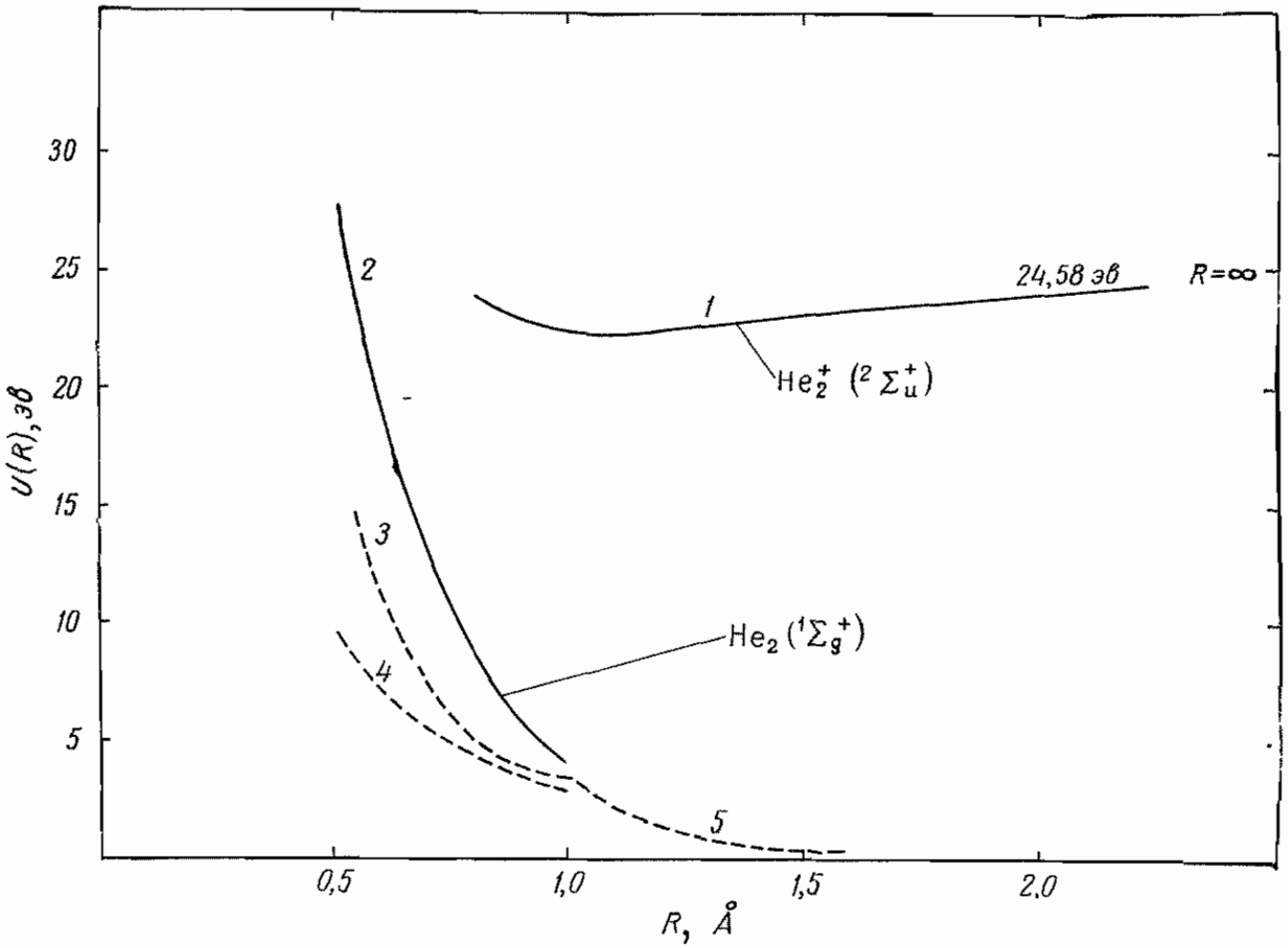
$$x = (Z_1^{1/2} + Z_2^{1/2})^{2/3}\frac{R}{0{,}8853 a_0}. \tag{41}$$

Экранированный кулоновский потенциал (с экспоненциальной зависимостью от расстояния), предложенный Бором [4], оказался мало пригодным для объяснения этих экспериментов. Построенные рассмотренным методом кривые $V(R)$ содержали разрывы, что, по-видимому, связано с неучтенными неадиабатическими эффектами и неупругим характером рассеяния частиц с высокой энергией.

Небольшие межатомные расстояния. Работа Амдура с сотр. [36а] посвящена изучению рассеяния частиц с энергией от нескольких десятков электронвольт до 5 *кэв* (см. также книгу [36б]). В этой работе измеряли полное поперечное сечение рассеяния

$$Q(\theta_0) = 2\pi\int_{\theta_0}^{\pi} I(\theta)\sin\theta\,d\theta, \tag{42}$$

где θ_0 — минимальный угол рассеяния, зависящий от размеров детектора. Наиболее детально было изучено рассеяние в системе He — He, причем межатомные расстояния изменялись от a_0 до $3a_0$. Система He — He представляет особенный интерес, так как для нее можно достаточно точно провести вычисления с использованием приближенных волновых функций [1]. На рис. 16 проведено сравнение между экспериментально измеренным и теоретически вычисленным потенциалом взаимодействия для системы



Р и с. 16. Теоретически рассчитанные и экспериментальные значения потенциала взаимодействия для системы He — He.

Приведенные кривые взяты из следующих литературных источников: *1* — из работы [38]; *2* — [37]; *3* — [42]; *4* — [43]; *5* — [44].

Верхняя кривая, вычисленная Риганом и др. [38], относится к системе He+ — He; она соответствует $^2\Sigma_u^+$-состоянию молекул He_2^+.

Видно, что межатомные силы (наклон кривой) изменяются наиболее резко в случае, когда нарушается заполненная оболочка.

Сплошная кривая — потенциал, вычисленный из орбитальных волновых функций; пунктирная кривая — эффективный потенциал, определенный из экспериментов по рассеянию.

He — He [38]. Из рисунка видно, что теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными при межатомных расстояниях, бо́льших 1 Å. При таких межатомных расстояниях

[1] Самые последние и, вероятно, наиболее точные вычисления были проведены Филлипсоном [37].

потенциал взаимодействия достаточно точно представляется эмпирическим выражением

$$V(R) = \frac{3{,}47}{R^{5{,}03}} \ (эв).$$

Измерения теплопроводности гелия при высоких температурах (1200 — 2100° K) свидетельствуют об экспоненциальном характере зависимости потенциала от R [39]

$$V(R) = 229 \exp(-4{,}25R).$$

При межатомных расстояниях, меньших 1 Å, наблюдается заметное расхождение теории с экспериментом. Разность теоретических и экспериментальных значений потенциала для $R \sim 0{,}5$ Å составляет примерно 10 *эв*. В работе [40] расхождение теории с экспериментом меньше, чем в работах, выполненных в 1949 и 1950-х годах. Тем не менее многие авторы считают, что расхождение еще достаточно велико и не может быть объяснено экспериментальными ошибками или неточностью вычислений. Например, Филлипсон [37] провел вычисления методом молекулярных орбиталей в одноконфигурационном приближении, а затем уточнил их, приняв во внимание корреляционные эффекты при учете суперпозиции 64 конфигураций.

Были высказаны предположения, что расхождение теории и эксперимента обусловлено неадиабатичностью столкновений на малых межатомных расстояниях. Торсон [41а] (а также Берри с сотр. [41б]) предпринял первую попытку точных вычислений возможных эффектов неадиабатичности. По Торсону, потеря адиабатичности наиболее вероятна в таких экспериментах, когда происходят столкновения частиц, которые обладают большим моментом количества движения (так называемые *скользящие* столкновения), возникающим из-за быстрого вращения частиц вокруг оси, соединяющей ядра.

Напомним также о критических замечаниях Бейтса, которые мы приводили в связи с изложением представлений Ландау — Зинера — Штюкельберга при обсуждении теории неадиабатических переходов (см. разд. 5). Хотя точные вычисления отсутствуют, было показано, что взаимодействие между состояниями s и p (или p-подобными) при столкновении может привести к снятию вырождения состояний p вследствие быстрого вращения вокруг межъядерной оси. Главная предпосылка Торсона, по-видимому, особенно полезна при анализе экспериментов Амдура с соавторами, так как в этих экспериментах определяют в основном слегка отклоненную часть падающего потока, т. е. часть, которая отклонилась на угол порядка 10^{-2} *рад* и не попала в детектор.

Орбитальное квантовое число l при таком столкновении нетрудно оценить, приравнивая значения моментов, полученные

классически (Mub, где u — относительная скорость, M — приведенная масса, b — прицельный параметр) и квантовомеханически ($J = \sqrt{l(l+1)}\hbar$). При энергии столкновения 2 *кэв* l составляет примерно 10^3. Торсон считает, что каждой парциальной волне (т. е. каждому l) должен отвечать один-единственный потенциал взаимодействия. Поэтому измеренное поперечное сечение рассеяния является величиной, усредненной по всем эффективным потенциалам.

Однако вычисления Торсона не привели к ясному результату. Прежде всего он пытался доказать, что поверхность энергии $\varepsilon(0; P; R)$ в основном состоянии, характеризуемом P-й парциальной волной и межатомным расстоянием R, расположена *ниже* адиабатической поверхности $\varepsilon^{(0)}(\Sigma_g^+; R)$. Но доказательства, которые приводит Торсон, вызывают сомнения. Дело в том, что Торсон оценивает энергетический сдвиг по теории возмущений с точностью до второго порядка, в то время как он сам показал, что ряд теории возмущений не сходится. Имеются также практические трудности, связанные с тем, что энергии возбужденных состояний точно неизвестны. Наиболее низкое из адиабатических значений энергии равно 4,75 *эв* при $R = 2a_0$; оно слишком мало для объяснения наблюдаемой разности, а значение, равное 1,48 *эв* при $R = 2a_0$, слишком велико. Наиболее низкое значение, полученное при помощи вариационной процедуры, равно 2,5 *эв* при $R = a_0$ и является слишком малой величиной. Совершенно ясно, что необходим новый эффективный метод для теоретического рассмотрения проблемы неадиабатичности. С другой стороны, необходимы и дополнительные экспериментальные работы, прежде чем можно будет окончательно считать, что расхождение определенно обусловлено неадиабатичностью.

Предполагаемые эксперименты [40] по изучению рассеяния в системе He^3 — He^3, возможно, покажут, обусловлено ли различие теории и эксперимента неадиабатичностью из-за движения ядер. Кроме того, измерения дифференциального поперечного сечения рассеяния (а не полного поперечного сечения) позволят более точно определить вид межатомного потенциала.

7. Выводы

1. Взаимодействие между атомами и молекулами на расстоянии, меньшем, чем характерные атомные размеры, носит в основном характер отталкивания. При анализе полной энергии взаимодействия в терминах составляющих ее кинетической и потенциальной компонент было показано, что силы отталкивания могут возникать из-за увеличения средней кинетической энергии электро-

пов. Этим методом были проанализированы различные стандартные виды потенциальной энергии.

2. Определение межатомных потенциалов очень сильно зависит от возможности разделения электронного и ядерного движений. Рассмотрены первоначальный вариант обоснования адиабатического приближения Борна — Оппенгеймера и его модификация, предложенная позднее Борном, которая позволяет провести разделение электронного и ядерного движений.

3. Проведено обсуждение простого критерия неадиабатичности и моделей неадиабатических переходов. Выделены существующие трудности в количественной оценке наблюдаемых довольно больших значений поперечных сечений процессов ионизации и возбуждения.

4. Рассмотрена взаимосвязь межатомных потенциалов с различными измеряемыми величинами (в газообразной и твердой фазах). Подробная информация о потенциале взаимодействия получена из предназначенных только для этой цели экспериментов.

5. Расхождение между вычисленными и экспериментально измеренными потенциалами в случае относительно простой и доступной для теоретического изучения системы He — He объяснено возможными неадиабатическими эффектами. В настоящее время нельзя сделать однозначные выводы из имеющихся теоретических вычислений. Только новые прецизионные эксперименты могут дать ценную информацию о пределах применимости адиабатического описания при квазиупругих столкновениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lennard-Jones J. E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., **106**, 441, 463, 709 (1924).
2. Born M., Mayer J. E., Z. Physik, **75**, 1 (1932).
3. Bleick W. E., Mayer J. E., J. Chem. Phys., **2**, 252 (1934).
4. Bohr N., Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math. fys. Medd., **18**, № 8 (1948).

5а. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **32**, 1464 (1957).
5б. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **34**, 447 (1958).
5в. Townsend J. R., Handler G. S., J. Chem. Phys., **36**, 3325 (1962).
5г. Townsend J. R., Handler G. S., J. Chem. Phys., **38**, 2499 (1963).
5д. Abrahamson A. A., Hatcher R. D., Vineyard G. H., Phys. Rev., **121**, 159 (1961).
5е. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **123**, 538 (1961).
5ж. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **130**, 693 (1963).
5з. Abrahamson A. A., Phys. Rev., **133**, A990 (1964).

6. Morse P. M., Phys. Rev., **34**, 57 (1929).
7. Слэтер Дж., Электронная структура молекул, изд. «Мир», М., 1965.
8. Гельман Г. Г., Квантовая химия, ОНТИ, 1937.

9. Feynman R. P., Phys. Rev., **56**, 340 (1939).
10. Born M., Oppenheimer J. R., Ann. Physik, **84**, 457 (1927).
11а. Born M., Nachr. Akad. Wiss. Göttingen I Math. Phys. Kl., 1951, p. 1.
11б. Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
12а. Wu T. Y., Bhatia A. B., J. Chem. Phys., **24**, 48 (1956).
12б. Jepsen D. W., Hirschfelder J. O., J. Chem. Phys., **32**, 1323 (1960).
13. Zener C., Phys. Rev., **38**, 277 (1931).
14. London F., Z. Physik, **74**, 143 (1932).
15. Wigner E. P., Trans. Faraday Soc., **34**, 29 (1938).
16. Neumann J. von. Wigner E. P., Z. Phys., **30**, 467 (1927).
17. Ландау Л., Physik. Z. USSR, **1**, 426 (1932).
18. Zener C., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **137**, 696 (1932).
19. Stückelberg E. C. G., Helv. Phys. Acta, **5**, 22 (1932).
20. Бейтс Д., Атомные и молекулярные процессы, ИЛ, М., 1964.
21а. Мотт Н., Месси Г., Теория атомных столкновений, ИЛ, М., 1951.
21б. Bates D. R., Massey H. S. W., Stewart A. L., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A., **216**, 437 (1953).
22. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **36**, 1517 (1959).
23. Russek A., Thomas T., Phys. Rev., **109**, 2015 (1958).
24. Russek A., Phys. Rev., **132**, 246 (1963).
25. Chapman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1961; имеется русский перевод первого издания: Чепмэн С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, М., 1960.
26. Massey H. S. W., Mohr C. B. O., Proc. Roy. Soc. (London), Ser A., **144**, 188 (1934).
27. Dalgarno A., McDowell M. R. C., Williams A., Phil. Trans. Roy. Soc. (London), Ser. A, **250**, 911 (1958).
28. Sinanoglu O., J. Chem. Phys., **30**, 850 (1959).
29. Fürth R., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **183**, 87 (1944).
30а. Walsh J. M., Rice M. H., McQueen R. G., Yarger F. L., Phys. Rev., **108**, 196 (1957).
30б. Benedek G. B., Phys. Rev., **117**, 467 (1959).
30в. Rice M. H., McQueen R. G., Walsh J. M., in «Solid State Physics» (F. Seitz and D. Turnbull, Eds.), Vol. 1, Academic Press, New York, 1958, p. 6.
31а. Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Леденев В. Н., Жучихин В. И., Бражник М. И., ЖЭТФ, **34**, 874 (1958).
31б. Альтшулер Л. В., Кормер С. Б., Баканова А. А., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, **38**, 191 (1960).
31в. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, **48**, 91 (1962).
31г. Крупников К. К., Бражник М. И., Крупникова В. П., ЖЭТФ, **42**, 675 (1962).
31д. Крупников К. К., Баканова А. А., Бражник М. И., Трунин Р. Ф., ЖЭТФ, **44**, 120 (1963).
32. Lane H. H., Everhart E., Phys. Rev., **120**, 2064 (1960).
33. Фирсов О. Б., ЖЭТФ, **24**, 279 (1953).
34. Fuls E. N., Jones P. R., Ziemba F. P., Everhart E., Phys. Rev., **107**, 704 (1957).
35. Fuls E. N., Jones P. R., Ziemba F. P., Moses H. A., Everhart E., Phys. Rev., **113**, 182 (1959).
36а. Amdur I., Jordan J. A., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), Wiley (Interscience), New York.

36б. Mason E. A., Vanderslice J. T., Atomic and Molecules Processes (D.R. Bates, Ed.), Academic Press, New York, 1962, p. 663.
37. Phillipson P. E., Phys. Rev., **125**, 1981 (1962).
38. Reagan P. N., Browne J. C., Matsen F. A., Phys. Rev., **132**, 304 (1963).
39. Blais N. C., Mann J. B., J. Chem. Phys., **32**, 1459 (1960).
40. Amdur I., Jordan J. E., Bertrand R. R., in Proc. 3rd Internatl. Conf. Physics of Electronic and Atomic Collisions, London, 1964, North-Holland, Amsterdam, 1964.
41а. Thorson W., J. Chem. Phys., **39**, 1431 (1963).
41б. Berry R. S., McKoy V., Kestner N. R., неопубликованные данные.
42. Amdur I., Bertrand R. R., J. Chem. Phys., **36**, 1078 (1962).
43. Amdur I., J. Chem. Phys., **17**, 804 (1949).
44. Amdur I., Jordan J. E., Colgate S. O., J. Chem. Phys., **34**, 1525 (1961).

III-2. Межмолекулярные силы в газах и конденсированных средах

О. Синаноглу

1. Введение

В квантовомеханической теории межмолекулярных взаимодействий близкодействующие силы отталкивания и дальнодействующие дисперсионные силы притяжения обычно рассматриваются независимо, как два разных случая.

В первой части настоящего раздела мы проведем обсуждение кривых межмолекулярной потенциальной энергии $U(R)$ в рамках единых представлений, справедливых для всей области межатомных расстояний. При этом мы будем предполагать, что взаимодействие между молекулами происходит адиабатически. Критерии адиабатичности и неадиабатические эффекты были рассмотрены в разд. III-1.

Вторая часть раздела будет посвящена изучению влияния плотной среды на потенциал взаимодействия двух частиц, т. е. мы рассмотрим, как изменяется функция $U(R)$, когда две рассматриваемые молекулы разреженного газа физически адсорбированы на твердой поверхности или окружены молекулами жидкости. Существуют также и другие силы, возникающие между двумя молекулами в полярной и неполярной жидкостях.

2. Потенциал взаимодействия двух молекул

При интерпретации термодинамических данных или данных, полученных при изучении явлений переноса [1], кривые потенциальной энергии взаимодействия двух молекул приближенно представляют полуэмпирическими функциями. При этом наиболее часто используют зависящий от двух параметров потенциал Леннард-Джонса

$$U(R) = U_e\,[(R_e/R)^{12} - 2\,(R_e/R)^6]. \qquad (1)$$

Реже употребляют зависящий от трех параметров потенциал Ридберга [2, 3]

$$U(R) = -U_e\,(1 + b'\xi)\exp(-b'\xi), \qquad (2)$$

где

$$\xi = (R/R_e) - 1.$$

Потенциал Ридберга довольно хорошо [4] передает зависимость (вида $1/R^6$) энергии взаимодействия от расстояния в области притяжения при больших R и сочетает в себе простоту формы и универсальность.

В выражении (1) глубина потенциальной ямы U_e и положение R_e минимума на потенциальной кривой полностью определяют форму кривой, в частности коэффициент $C = 2R_e^6U_e$ при члене $1/R^6$. Выражение (2) содержит, кроме того, константу b', которая характеризует ширину потенциальной ямы.

Непосредственный способ определения потенциала между двумя молекулами состоит в изучении рассеяния молекулярных пучков. При этом рассеяние частиц с высокой энергией позволяет детально исследовать область сил отталкивания при малых R [5]. Экспериментальные методы, используемые при нахождении вида потенциала в данной области, описаны Эрджинсоем в предыдущем разделе. Рассеяние частиц с малой энергией позволяет определить параметры U_e, R_e и константу [1] C при члене $-1/R^6$, а также найти число связанных состояний в потенциальной яме и анизотропию нецентральных потенциалов. По этому поводу мы рекомендуем читателю прекрасный обзор Бернстейна [6].

Параметры U_e, R_e можно найти не только из опытов с молекулярными пучками, но и из макроскопических данных по второму вириальному коэффициенту $B(T)$, вязкости газа и т. д. [1], взятых в виде функции температуры; при этом, однако, значения параметров часто зависят от того, по какому физическому свойству эти параметры определяются. Обычно считают, что вириальный коэффициент $B(T)$ не чувствителен к виду потенциала и что по нему нельзя найти форму кривой $U(R)$. Однако Кингстон [7] заметил, что на основании последних данных, относящихся к широкому температурному интервалу, можно отличить одну форму потенциала $U(R)$ от другой.

Теоретическое квантовомеханическое вычисление потенциала — задача сложная. Так, например, для системы He — He величина минимума на потенциальной кривой $U(R)$, рассчитанная теоретически, составляет лишь около 10^{-3} *эв*, что очень мало даже в сравнении с корреляционной энергией атома He, составляющей 1,1 *эв*, не говоря уже о полной его энергии.

Как было отмечено выше, в квантовой теории межмолекулярных взаимодействий обычно независимо рассматривают два предельных случая больших и малых расстояний. Если расстояние R между молекулами небольшое, то используют представление

---

[1] Величина константы C несколько изменяется в зависимости от того, в какой области расстояний справедлива формула $-C/R^6$ (см. последующее изложение).

о «составной молекуле» и применяют для описания такой системы метод молекулярных орбиталей (МО). Вычисления по методу молекулярных орбиталей для небольших межатомных расстояний, когда существенными являются только силы отталкивания, в особенности вычисления для системы He — He, рассмотрены в предыдущем разд. III-1. С увеличением расстояния R перекрывание между двумя молекулами уменьшается, и в конце концов при некотором R таким перекрыванием можно пренебречь. Тогда, раскладывая потенциал взаимодействия обеих молекул по мультиполям и ограничиваясь в разложении только дипольным членом, приходим к выражению $-C/R^6$ для потенциала дальнодействующих лондоновских дисперсионных сил притяжения. Следует отметить, однако, что неясно, при каких расстояниях между атомами указанное разложение справедливо. Выражение, полученное с точностью до членов второго порядка теории возмущений и описывающее взаимодействия лондоновского типа, содержит сумму по всем возбужденным виртуальным состояниям обоих атомов. При этом, конечно, предполагается, что отсутствует перекрывание между волновыми функциями не только в основном, но и в возбужденных состояниях. Однако боровский радиус пропорционален n^2, и поэтому разложение по мультиполям должно быть справедливым при значительно бóльших расстояниях, чем это обычно предполагается [8].

Мы не будем здесь подробно обсуждать способы вычисления коэффициента C, который характеризует лондоновское взаимодействие между атомами; это является отдельной задачей. Отметим только, что теоретические значения C, определенные по формуле Лондона

$$E_{\text{дисп}} \sim E_L = -{}^3/_2 \frac{\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{(I_A + I_B) R^6} \tag{3}$$

для ряда атомов и молекул, таких, как Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, CH_4, почти в 2,2 раза меньше экспериментальных [9]. Такое расхождение теории с экспериментом, по-видимому, объясняется наличием многоэлектронных эффектов [8, 9], хотя и имеются сомнения в правильности интерпретации экспериментальных данных в этих работах [7].

Коэффициент C можно также определить по экспериментальным значениям сил осцилляторов с помощью правил сумм [10а, б; 11а, б]. Кроме того, имеются способы определения и оценок C, предложенные Питцером [9], Салемом [12], Маннером [13] (см. также разд. I-3) и Кестнером [14].

При очень больших расстояниях между молекулами нужно учитывать эффекты запаздывания (при этом большими считаются расстояния, удовлетворяющие неравенству $R \gg hc/I$; например,

при $I \sim 10$ *эв* имеем $R \sim 1000$ Å). С учетом эффектов запаздывания, которые несколько уменьшают силы притяжения между частицами, выражение (3) принимает вид [15]—[17]

$$E_{\text{запазд}} = -\frac{23hc}{8\pi^2}\frac{\alpha_A\alpha_B}{R^7}. \tag{4}$$

Для средних межатомных расстояний ($R \sim hc/I$) энергия взаимодействия была вычислена Мак-Лахланом [16].

Рассмотрим теперь теорию межмолекулярного взаимодействия, которая позволяет получить кривую потенциальной энергии взаимодействия при всех расстояниях в рамках единых представлений, не накладывая никаких ограничений на расстояния между частицами, на перекрывание их волновых функций и т. д. Заметим, что в силу своего общего характера эта теория применима также и для изучения взаимодействий между различными локализованными и непосредственно несвязанными друг с другом группами электронов внутри одной и той же молекулы.

Итак, допустим, что взаимодействуют две молекулы A и B, имеющие заполненные электронные оболочки. Состояние сложной молекулярной системы AB будем описывать хартри-фоковской однодетерминантной волновой функцией

$$\varphi_0^{AB} = \mathcal{A}(123 \ldots N), \tag{5}$$

где $k = 1, 2, \ldots, N$ — молекулярные спин-орбитали (МО), распространяющиеся на обе молекулы A и B. Представление о двух отдельных молекулах все еще сохраняется, несмотря на формулу (5). Введем унитарную матрицу $\bar{\mathbf{t}}$, которая преобразует молекулярные спин-орбитали k молекулярной системы AB в локализованные спин-орбитали (ЛО) η_ν молекул A и B:

$$k = \sum_{\nu \geqslant 1}^{N} t_{k\nu}\eta_\nu, \tag{6}$$

$$\eta_\nu = \sum_{k \geqslant 1}^{N} \bar{t}_{\nu k}k, \tag{7}$$

где $\{\bar{t}_{\nu k}\}$ — транспонированная комплексно-сопряженная матрица к матрице $\{\mathbf{t}_{k\nu}\}$. Допустим, что n_A локализованных спин-орбиталей принадлежат молекуле A и n_B $(= N - n_A)$ локализованных спин-орбиталей принадлежат молекуле B. В силу инвариантности детерминанта при унитарном преобразовании имеем

$$\varphi_0^{AB} = \mathcal{A}(123 \ldots N) = \mathcal{A}(\overbrace{\eta_1\eta_2 \ldots \eta_{n_A}}^{A}\overbrace{\eta_{n_A+1} \ldots \eta_N}^{B}). \tag{8}$$

Если молекулы A и B идентичны, матрицу преобразования можно полностью определить только из соображений симметрии. Если же

молекулы A и B не идентичны, матрицу унитарного преобразования следует определять, например, из условия минимума обменных отталкиваний, как это было предложено Рюденбергом (т. 1, разд. I-4).

Точная энергия сложной молекулярной системы (A . . . B) с заполненными электронными оболочками равна

$$E(\mathrm{AB}) = E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{AB}) + E_{\mathrm{корр}}(\mathrm{AB}), \tag{9}$$

где $E_{\mathrm{ХФ}}$ — хартри-фоковская энергия [1], вычисленная методом МО ССП на основе волновой функции (8) при фиксированном значении межъядерного расстояния R; $E_{\mathrm{корр}}$ — оставшаяся часть точной энергии, обусловленная корреляцией электронов системы AB.

Точную энергию каждой из молекул A и B, имеющих заполненные электронные оболочки, можно представить аналогичными выражениями вида (9). Тогда потенциальная энергия взаимодействия $U(R)$ равна

$$U(R) = \Delta E = \Delta E_{\mathrm{ХФ}}(R) + \Delta E_{\mathrm{корр}}(R), \tag{10}$$

где, например, $\Delta E_{\mathrm{ХФ}}(R) = E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{AB}) - E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{A}) - E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{B})$. Из выражения (10) видно, что полная потенциальная энергия состоит из хартри-фоковской компоненты $\Delta E_{\mathrm{ХФ}}(R)$ и корреляционной компоненты $\Delta E_{\mathrm{корр}}$. При этом компонента $\Delta E_{\mathrm{ХФ}}(R)$ описывает главным образом межэлектронное отталкивание, происходящее от электростатических и обменных эффектов. Бóльшая часть сил притяжения между молекулами A и B, бóльшая часть энергии минимума U_e на кривой потенциальной энергии и энергия в области дисперсионных сил $-C/R^6$ обусловлены компонентой $\Delta E_{\mathrm{корр}}(R)$. Кестнер и др. [18], проведя недавно методом МО ССП вычисления для системы He — He, вообще не обнаружили никакого минимума для $\Delta E_{\mathrm{ХФ}}(R)$.

Перепишем теперь выражение (9) для точной энергии системы AB, вводя в рассмотрение корреляционную функцию

$$E^{(\mathrm{AB})}_{\mathrm{точн}} = E^{(\mathrm{AB})}_{\mathrm{ХФ}} + \sum_{i>j}^{N} \langle B(ij) \mid g_{ij} \mid \hat{U}'_{ij} \rangle, \tag{11}$$

где i, j — хартри-фоковские молекулярные спин-орбитали сложной системы AB; B — двухэлектронный оператор антисимметризации $g_{ij} \equiv \dfrac{1}{r_{ij}}$; $\hat{U}'_{ij}$ — точная корреляционная функция спин-орбиталей i и j. Из точной N-электронной волновой функции

[1] В энергию $E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{AB})$ включена энергия $Z_{\mathrm{A}}Z_{\mathrm{B}}/R$ отталкивания ядер.

(см. работу [8]) следует условие

$$\langle \hat{U}'_{ij} \mid k \rangle = 0 \quad (k = 1, 2, \ldots, N), \tag{12}$$

которое мы называем эффектом «исключения».

Хартри-фоковская энергия $E_{\text{ХФ}}$ системы AB, вычисленная при помощи однодетерминантной волновой функции (5), образованной из молекулярных орбиталей, равна

$$E_{\text{ХФ}}(\text{AB}) = \sum_{i \geqslant 1}^{N} I_i + \sum_{i>j}^{N} (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{Z_A Z_B}{R}, \tag{13а}$$

где I_i — энергия электрона на i-й молекулярной спин-орбитали в поле экранированных остовов молекул A и B, т. е.

$$I_i = \left\langle i \left| -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}} \right| i \right\rangle, \tag{13б}$$

а J_{ij} и K_{ij} — обычные кулоновский и обменный интегралы, составленные для спин-орбиталей. Если теперь перейти к локализованным спин-орбиталям, то вид выражений (13) не изменится, но интегралы I, J и K надо будет вычислять в этом случае для локализованных спин-орбиталей η_ρ молекул A и B. При переходе к локализованным спин-орбиталям легко получить картину взаимодействия двух возмущенных молекул A и B, если сгруппировать определенным образом члены и представить энергию в виде

$$E_{\text{ХФ}}(\text{AB}) = E_A^{\eta,\,\text{ХФ}} + E_B^{\eta,\,\text{ХФ}} + V_{AB}^{\eta,\,\text{ХФ}}, \tag{14а}$$

где

$$E_A^{\eta,\,\text{ХФ}} = \sum_{\rho \geqslant 1}^{n_a} I_\rho^A + \sum_{\rho > \tau \geqslant 1}^{n_a} \bar{J}_{\rho\tau}, \tag{14б}$$

$$E_B^{\eta,\,\text{ХФ}} = \sum_{\mu > n_a}^{N} I_\mu^B + \sum_{\mu > \nu > n_a}^{N} \bar{J}_{\mu\nu} \tag{14в}$$

и

$$V_{AB}^{\eta,\,\text{ХФ}} = \sum_{\rho \geqslant 1}^{n_a} I_\rho^{AB} + \sum_{\mu > n_a}^{N} I_\mu^{BA} + \sum_{\rho \geqslant 1}^{n_a} \sum_{\mu > n_a}^{N} \bar{J}_{\rho\mu} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \tag{14г}$$

причем величины, входящие в выражения (14б)—(14г), имеют следующий смысл:

$$I_\rho = I_\rho^A + I_\rho^{AB}, \tag{14д}$$

$$I_\rho^A = \left\langle \eta_\rho \left| -{}^1/_2\nabla_\rho^2 - \frac{Z_A}{r_A} \right| \eta_\rho \right\rangle,$$

$$I_\rho^{AB} = -\left\langle \eta_\rho \left| \frac{Z_B}{r_{B_\rho}} \right| \eta_\rho \right\rangle,$$

$$\bar{J} = J - K.$$

Заметим, что индексы ρ и τ относятся к локализованным спин-орбиталям молекулы A, а индексы μ и ν — к локализованным спин-орбиталям молекулы B.

Выражения (14б) и (14в) определяют записанные через локализованные орбитали хартри-фоковские энергии возмущенных молекул A и B в функции от расстояния R между ними, а выражение (14г) — записанную через локализованные орбитали энергию электростатического и обменного взаимодействий между A и B. Если $R \to \infty$, то

$$E_{\mathrm{A}}^{\eta,\,\mathrm{ХФ}} \to E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{A}); \quad E_{\mathrm{B}}^{\eta,\,\mathrm{ХФ}} \to E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{B}) \tag{14е}$$

и

$$V_{\mathrm{AB}}^{\eta,\,\mathrm{ХФ}} \to 0,$$

где $E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{A})$ и $E_{\mathrm{ХФ}}(\mathrm{B})$ — энергии невозмущенных молекул A и B.

Точные выражения корреляционной энергии в формулах (9) и (11) также можно записать через локализованные орбитали. Прежде всего отметим, что точные корреляционные функции между локализованными спин-орбиталями, скажем между орбиталями ν и η, связаны с корреляционными функциями между молекулярными спин-орбиталями, например между орбиталями i и j, следующим преобразованием [8]:

$$\hat{\mu}_{\nu\rho} = \sum_{i,\,j}^{N} \bar{t}_{\nu i} \bar{t}_{\rho j} \hat{U}'_{ij}, \tag{15}$$

причем $\langle \hat{\mu}_{\nu\rho} \mid k \rangle = 0$, где $k = 1, 2, \ldots, N$. Заметим, что унитарная матрица $\bar{\mathbf{t}}$ в формуле (15) та же, что и в формуле (7). С учетом формулы (15) выражение (11) для полной энергии взаимодействия молекул A и B, записанное через локализованные спин-орбитали, принимает вид

$$E_{\text{точн}}^{(\mathrm{AB})} = E_{\mathrm{ХФ}}^{(\mathrm{AB})} + \sum_{\nu > \rho}^{N} \langle B(\eta_\nu \eta_\rho) \mid g_{\nu\rho} \mid \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle, \tag{16}$$

где ν, ρ — любые две локализованные спин-орбитали. Комбинируя выражения (16) и (14а), получаем

$$E_{\text{точн}}^{(\mathrm{AB})} = E_{\mathrm{A}}^{\eta} + E_{\mathrm{B}}^{\eta} + V_{\mathrm{AB}}^{\eta,\,\mathrm{ХФ}} + \varepsilon_{\mathrm{AB}}^{\eta}. \tag{17}$$

Здесь E_{A}^{η} и E_{B}^{η} — полные энергии возмущенных молекул A и B с учетом их корреляционной энергии, т. е.

$$E_{\mathrm{A}}^{\eta} = E_{\mathrm{A}}^{\eta,\,\mathrm{ХФ}} + \varepsilon_{\mathrm{A}}^{\eta}, \tag{18}$$

$$\varepsilon_{\mathrm{A}}^{\eta} = \sum_{\substack{\rho > \tau \geqslant 1 \\ (\mathrm{A})}}^{n_a} \langle B(\eta_\rho \eta_\tau) \mid g_{\rho\tau} \mid \hat{\mu}_{\rho\tau} \rangle,$$

а ε_{AB}^{η} — корреляционная энергия, включающая по одной локализованной орбитали на каждую молекулу:

$$\varepsilon_{AB}^{\eta} = \sum_{\substack{\tau \geqslant 1 \\ (A)}}^{n_a} \sum_{\substack{\mu > n_a \\ (B)}}^{N} \langle B(\eta_\tau \eta_\mu) \mid g_{\tau\mu} \mid \hat{\mu}_{\tau\mu} \rangle. \tag{19}$$

Из выражений (10) и (17) непосредственно можно получить выражение для потенциальной энергии при любом фиксированном расстоянии между молекулами A и B

$$U(R) = \Delta E_A + \Delta E_B + V_{AB}^{\eta, \text{ХФ}} + \varepsilon_{AB}^{\eta}, \tag{20}$$

где, например, ΔE_A характеризует изменение полной энергии молекулы A вследствие возмущения ее молекулой B, находящейся от нее на расстоянии R.

Отметим, что выражения (11), (16), (18) и (19) для корреляционной энергии $E_{\text{корр}}$ *формальны* и могут оказаться полезными только в том случае, если известны точные волновые функции и энергии. Сама форма приведенных выражений не позволяет обнаружить многие соответствующие корреляционные эффекты [8], которые, хотя и невелики по сравнению с полной корреляционной энергией $E_{\text{корр}}$, вносят существенный вклад в потенциальную энергию $U(R)$. Для вычислений или просто для того, чтобы выявить указанные эффекты в явной форме, следует взять точную волновую функцию ψ [8], подставить ее в формулу $\langle \psi \mid H \mid \psi \rangle / \langle \psi \mid \psi \rangle$ и вариационным методом найти энергию системы. Тогда члены с корреляционной энергией $E_{\text{корр}}$ в только что указанных выражениях будут непосредственно составляться из сумм независимых парных электронных корреляций, а также из тройных корреляций и корреляций с бо́льшим числом электронов.

Мы не останавливаемся здесь на деталях вычислений, которые можно найти в работе [8]. Отметим только, что члены, включающие трехэлектронные корреляции, теперь для межмолекулярных взаимодействий могут быть такого же порядка величины, как и парные корреляционные эффекты. Поэтому, вероятно, обычное пренебрежение указанными корреляционными эффектами и приводит к тому, что теоретически вычисленная энергия дисперсионных взаимодействий двух атомов с заполненными 8-электронными оболочками при $R \to \infty$ оказывается почти в 2 раза меньше экспериментально найденной [8, 9].

Соотношение (10) для $U(R)$ справедливо при всех расстояниях R независимо от того, вычислена ли полная энергия с помощью молекулярных орбиталей (МО) или локализованных орбиталей (ЛО). Рассматривая соответствующие вариационные

выражения [8, 14], находим, что описание системы AB в терминах МО более удобно, когда $R < R_e$, а описание в терминах ЛО — когда $R > R_e$. Предварительные вычисления, выполненные для системы He — He [14], позволяют оценить вклад различных эффектов при $R \geqslant 2{,}1$ Å ($R_e \simeq 3$ Å), хотя получить точное значение $U(R)$ даже в этом простом случае довольно трудно. Чтобы сделать вышеприведенные формулы более конкретными и выяснить пределы применимости выражений (11) и (20) при $R \to \infty$, рассмотрим два примера.

1. Молекула H_2 с заполненной электронной оболочкой находится в состоянии $^3\Sigma_u^+$, описываемом однодетерминантной волновой функцией φ_0

$$\varphi_0 = B(1\sigma_g^\alpha 1\sigma_u^\alpha) = B(13). \tag{21}$$

Точную волновую функцию молекулы H_2 запишем в виде

$$\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3) = \varphi_0 + u_{13}^\sigma,$$

где

$$\langle \varphi_0 \,|\, u_{13}^\sigma \rangle = 0. \tag{22}$$

Обозначим локализованные орбитали каждого из атомов через a и b. Тогда

$$1\sigma_g = \frac{a+b}{\sqrt{2}}; \qquad 1\sigma_u = \frac{a-b}{\sqrt{2}}. \tag{23}$$

Подставляя выражение (23) в (21), найдем, что

$$B(13) = -B(a^\alpha b^\alpha), \tag{24}$$

так как, например, $B(a^\alpha a^\alpha) = 0$. Кроме того,

$$u_{13}^\sigma = -u_{a\alpha_b\alpha}^\sigma. \tag{25}$$

При $R \to \infty$ локализованные орбитали a и b возмущенных атомов H переходят соответственно в орбитали $1s_a$ и $1s_b$.

Таким образом, для потенциальной энергии $U(R)$ молекулы H_2 получим следующее выражение [1]:

$$U(R) \cong \Delta E_{\text{ХФ}} + \langle B(13) \,|\, g_{13} \,|\, \hat{u}_{13} \rangle. \tag{26а}$$

В рассматриваемом случае нет никакой внутриатомной корреляции. Второе слагаемое в выражении (26а) приближенно равно [1]

$$\varepsilon_{ab} \cong \langle B(a^\alpha b^\alpha) \,|\, g_{13} \,|\, \hat{\mu}_{a\alpha_b\alpha} \rangle. \tag{26б}$$

---

[1] Мы не учитываем здесь поправочные электронные эффекты $\hat{f}_i$, не учтенные в функции φ_0 [8]. Рассматриваемая система не является системой с заполненными электронными оболочками (см. разд. I-7).

Компонента потенциальной энергии $\Delta E_{\text{ХФ}}$ характеризует отталкивание, а компонента $\Delta E_{\text{корр}}$ — притяжение.

При достаточно больших R можно приближенно принять

$$a \cong 1s_a; \qquad b \cong 1s_b; \tag{27}$$

$$g_{13} \equiv \frac{1}{r_{13}} \cong \frac{1}{R} + \boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{T}_{ab} \cdot \boldsymbol{\mu}_b; \tag{28}$$

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{a\alpha_b\alpha} \simeq c\boldsymbol{\mu}_a \cdot \mathbf{T}_{ab} \cdot \boldsymbol{\mu}_b B\,(a^\alpha b^\alpha); \tag{29}$$

выражение (26а) сводится тогда к выражению для лондоновской дисперсионной энергии.

Действительно, второе слагаемое в уравнении (28) описывает мгновенное диполь-дипольное взаимодействие, причем тензор $\mathbf{T}_{ab}$ равен

$$\mathbf{T}_{ab} = \frac{\mathbf{I} - 3\,\mathbf{1}_{ab}\mathbf{1}_{ab}}{R^3}\,, \tag{30}$$

где $\mathbf{I}$ — единичный тензор, $\mathbf{1}_{ab}$ — единичный вектор в направлении R. Величина c в выражении (29) — вариационная константа. Комбинируя формулы (26б) и (29), находим, что

$$\varepsilon_{ab} \cong \frac{2}{3}\, c\, \frac{\langle a \mid \mu_a^2 \mid a\rangle \langle b \mid \mu_b^2 \mid b\rangle}{R^6}\,. \tag{31}$$

Подставляя сюда

$$\langle \mu_a^2 \rangle_{aa} \cong {}^3/_2 \alpha_a \delta_a \tag{32}$$

и

$$c \approx (\delta_a + \delta_b)^{-1}$$

(где α — поляризуемость, δ_a — средняя энергия возбуждения), убеждаемся, что формула (31) не отличается от формулы Лондона (3); причем заметим, что Лондон полагал $\delta_a \sim I_a$, где I_a — потенциал ионизации (см., однако, [9]).

Приближения (27)—(29), вообще говоря, не обязательны. Величину ε_{ab}, определяемую выражением (26б), можно вычислить, выбрав подходящую пробную функцию для $\hat{u}_{13}$ или для $\hat{\mu}_{a\alpha_b\alpha}$ и минимизируя выражения (26б) или (26а) при любом фиксированном межатомном расстоянии R.

2. Система He — He. Для описания системы He — He можно использовать как молекулярные, так и локализованные орбитали при любых межатомных расстояниях. Так как система He — He является системой с заполненными оболочками, то в силу принципа Паули орбитали МО могут быть строго представлены как линейные комбинации атомных орбиталей. Хартри-фоковская волновая функция системы He — He, составленная из орбиталей МО, имеет вид

$$\varphi_0 = \mathscr{A}\,(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2)\,. \tag{33}$$

Локализованные спин-орбитали η_ρ определяются из соображений симметрии. Таким образом, для рассматриваемой системы преобразование (7) имеет вид

$$\begin{pmatrix}\eta_1\\ \eta_2\\ \eta_3\\ \eta_4\end{pmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1 & 0 & 1 & 0\\ 0 & 1 & 0 & 1\\ 1 & 0 & -1 & 0\\ 0 & 1 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\sigma_g^\alpha\\ 1\sigma_g^\beta\\ 1\sigma_u^\alpha\\ 1\sigma_u^\beta\end{pmatrix} \tag{34}$$

где η_1 и η_2 — локализованные спин-орбитали атома A; η_3 и η_4 — локализованные спин-орбитали атома B. При $R\longrightarrow\infty$

$$(\eta_1,\ \eta_2)\longrightarrow(1s_a^{\text{ХФ}})^2;\quad(\eta_3,\ \eta_4)\longrightarrow(1s_b^{\text{ХФ}})^2. \tag{35}$$

Если расстояние R между атомами He не очень мало, то хартри-фоковские молекулярные орбитали, из которых составлена полная однодетерминантная волновая функция системы, можно приближенно заменить простыми линейными комбинациями (ЛКАО МО), составленными из хартри-фоковских орбиталей $1s_a^{\text{ХФ}}$ и $1s_b^{\text{ХФ}}$ изолированных атомов He. В этом случае для локализованных орбиталей η_1 и η_3 получим следующие выражения:

$$\begin{aligned}\eta_1&\simeq(c_a1s_a^{\text{ХФ}}+c_b1s_b^{\text{ХФ}})\,\alpha,\\ \eta_3&\simeq(c_b1s_a^{\text{ХФ}}+c_a1s_b^{\text{ХФ}})\,\alpha,\end{aligned} \tag{36}$$

где

$$\begin{aligned}c_a&=\frac{1}{2}[(1+S)^{-1/2}+(1-S)^{-1/2}]=1+\frac{3S^2}{8}+\ldots,\\ c_b&=\frac{1}{2}[(1+S)^{-1/2}-(1-S)^{-1/2}]=-\frac{S}{2}\left(1+\frac{5S^2}{8}+\ldots\right);\end{aligned} \tag{37}$$

при этом интеграл перекрывания равен

$$S=\langle 1s_a^{\text{ХФ}}\mid 1s_b^{\text{ХФ}}\rangle.$$

В принятом приближении орбитали ЛО совпадают с ортогонализованными атомными орбиталями ОАО [19, 20].

Хартри-фоковская компонента $\Delta E_{\text{ХФ}}$ [см. формулу (10)] потенциальной энергии системы He — He была вычислена в приближении линейных комбинаций хартри-фоковских атомных орбиталей ЛКАО (ХФ) МО [14]. Численные результаты для межатомных расстояний $1{,}6\leqslant R\leqslant 4{,}2$ Å можно представить в виде формулы

$$[\Delta E_{\text{ХФ}}(R)]_{\text{ЛКАО(ХФ)}}=765{,}4\exp[-4{,}653R\,(\text{Å})]\ \ (\text{эв}). \tag{38}$$

Имеются также и более точные вычисления величины $\Delta E_{\text{ХФ}}$ полным методом самосогласованного поля (МО ССП) [18].

Корреляционная компонента $\Delta E_{\text{корр}}$ потенциальной энергии $U(R)$, как это следует из формул (18) — (20), равна

$$\Delta E_{\text{коор}}(R) = \Delta\varepsilon_{\text{A}}^{\eta} + \Delta\varepsilon_{\text{B}}^{\eta} + \varepsilon_{\text{AB}}^{\eta}; \tag{39}$$

указанная энергия составляет основную часть энергии минимума потенциальной энергии системы.

Формулы (39), (18) и (19) являются точными. Они содержат в неявном виде трехэлектронные корреляции, которые вносят заметный вклад в энергию в вариационных вычислениях [8, 9, 14]. Выражение для энергии второго порядка $E_{\text{AB}}^{(2)}$ имеет ту же форму (39), (18), (19). Указанная энергия $E_{\text{AB}}^{(2)}$ характеризует лондоновское взаимодействие, которое при $R \longrightarrow \infty$ описывается выражением (3). Однако выражение для энергии $E_{\text{AB}}^{(2)}$ недостаточно точно, так как не учитывает трехэлектронных корреляционных эффектов, впервые появляющихся в $E_{\text{AB}}^{(3)}$.

Вычисленная при помощи молекулярных орбиталей корреляционная энергия He — He равна

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{коор}}(R) = {} & \varepsilon(1\sigma_g^2) + \varepsilon(1\sigma_u^2) + \varepsilon(1\sigma_g^{\alpha}1\sigma_u^{\beta}) + \varepsilon(1\sigma_g^{\beta}1\sigma_u^{\alpha}) + \\ & + 2\varepsilon(1\sigma_g^{\alpha}1\sigma_u^{\alpha}) - 2E_{\text{корр}}^{(\text{He})} \equiv \\ & \equiv \varepsilon_{12} + \varepsilon_{34} + \varepsilon_{14} + \varepsilon_{23} + \varepsilon_{13} + \varepsilon_{14} - 2E_{\text{корр}}^{(\text{He})},\end{aligned} \tag{40}$$

где

$$1\sigma_g^{\alpha} \equiv 1;\ 1\sigma_g^{\beta} \equiv 2;\ 1\sigma_u^{\alpha} \equiv 3;\ 1\sigma_u^{\beta} \equiv 4.$$

Отметим, что выражения (26а, б), минимизация которых дает верхний предел для энергии $\Delta E_{\text{корр}}(R)$, учитывают трехэлектронные корреляции между молекулярными орбиталями [8].

Выясним теперь, как отдельные энергии ε_{ij}, выраженные через молекулярные орбитали, связаны с энергиями внутри- и межатомных корреляций $\varepsilon_{\rho\nu}$, выраженными через локализованные орбитали. Полная корреляционная энергия системы He — He конечно инвариантна при переходе от МО и ЛО [8, 21], так что

$$E_{\text{корр}}(\text{He} - \text{He}) = \sum_{i>j\geqslant 1}^{N} \varepsilon_{ij} = \sum_{\rho>\nu\geqslant 1}^{N} \varepsilon_{\rho\nu}^{\eta}. \tag{41}$$

Отдельные энергии парных корреляций ε_{ij} (в описании МО) выражаются через $\varepsilon_{\rho\nu}$ с помощью формул (6), (11) и (15). После соответствующих подстановок получаем

$$\begin{aligned}\varepsilon_{ij} = {} & \langle B(ij) \mid g_{12} \mid \hat{U}'_{ij} \rangle = \\ = {} & \sum_{\nu,\,\rho}^{N} |t_{i\nu}t_{j\rho}|^2 \varepsilon_{\nu\rho}^{\eta} + \sum_{\nu,\,\rho\neq\tau,\,\mu}^{N} t_{i\nu}^{*}t_{j\rho}^{*}t_{i\tau}t_{j\mu}\varepsilon^{\eta}(\nu\rho;\ \tau\mu),\end{aligned} \tag{42}$$

где звездочкой обозначены комплексно-сопряженные величины.

Первый член в правой части формулы (42) является суммой по всем парам локализованных орбиталей

$$\varepsilon^{\eta}_{\nu\rho} = \langle B(\eta_\nu \eta_\rho) \mid g_{12} \mid \hat{\mu}_{\nu\rho} \rangle. \tag{43}$$

Второй член — сумма недиагональных (перекрестных) парных корреляций

$$\varepsilon^{\eta}(\nu\rho;\ \tau\mu) = \langle B(\eta_\nu \eta_\rho) \mid g_{12} \mid \hat{\mu}_{\tau\mu} \rangle. \tag{44}$$

Недиагональные парные корреляции аналогичны недиагональным хартри-фоковским орбитальным энергиям, которые возникают, если записать уравнения Хартри — Фока через локализованные орбитали (см., например, т. 1, разд. I-4). Локализованные орбитали не принадлежат к неприводимым представлениям группы перестановок полного (а также хартри-фоковского) гамильтониана. Поэтому у систем с незаполненными электронными оболочками сохраняются недиагональные орбитальные и корреляционные энергии; у систем с заполненными электронными оболочками указанные величины исчезают при суммировании по всем орбиталям.

Таким образом, члены, входящие в выражение (41) для энергии системы He — He, принимают вид

$$\varepsilon_{12} + \varepsilon_{34} = \frac{\varepsilon^{\eta}_{12} + \varepsilon^{\eta}_{34}}{2} + \frac{\varepsilon^{\eta}_{14} + \varepsilon^{\eta}_{23}}{2} + \varepsilon^{\eta}(12;\ 34) \quad \varepsilon^{\eta}(32;\ 14), \tag{45}$$

$$\varepsilon_{12} - \varepsilon_{34} = \varepsilon^{\eta}(14;\ 12) + \varepsilon^{\eta}(12;\ 14) + \varepsilon^{\eta}(14;\ 34) + \varepsilon^{\eta}(34;\ 14), \tag{46}$$

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon^{\eta}_{13}, \tag{47а}$$

$$\varepsilon_{24} = \varepsilon^{\eta}_{24}, \tag{47б}$$

$$\varepsilon_{23} + \varepsilon_{14} = \frac{\varepsilon^{\eta}_{12} + \varepsilon^{\eta}_{34}}{2} + \frac{\varepsilon^{\eta}_{14} + \varepsilon^{\eta}_{23}}{2} - \varepsilon^{\eta}(12;\ 34) - \varepsilon^{\eta}(14;\ 32). \tag{48}$$

Заметим, что корреляционные энергии ε_{13} и ε_{24}, которые описывают корреляции пар МО $1\sigma^{\alpha}_{g} - 1\sigma^{\alpha}_{u}$ и $1\sigma^{\beta}_{g} - 1\sigma^{\beta}_{u}$, непосредственно преобразуют в выражения, которые в свою очередь описывают корреляции пар ЛО $a^{\alpha} - b^{\alpha}$ и $a^{\beta} - b^{\beta}$. Эти последние пары аналогичны парам молекулярных орбиталей, описывающим состояние $^3\Sigma^{+}_{u}$ молекулы H_2; в вариационных вычислениях может быть использована аналогичная пробная функция $\hat{u}_{13}$. Недиагональные парные корреляции для локализованных орбиталей в формулах (45)—(48) исчезают при $R \to \infty$. В этом пределе получаем

$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{23} = 0,$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{34} = \varepsilon_{14} = \varepsilon_{23} = \frac{E_{\text{корр}}(\text{He})}{2} = 0{,}55 \text{ эв} \quad \text{при} \quad R = \infty. \tag{49}$$

Таким образом, корреляционные энергии для пар орбиталей $1\sigma_g^2—1\sigma_u^2$ и $1\sigma_g^\alpha—1\sigma_u^\beta$ каждая в отдельности составляют почти половину полной корреляционной энергии атома He. Это обусловлено тем, что молекулярные орбитали сильно делокализованы, и энергии орбиталей $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$ близки между собой; кроме того, надо учитывать соображения симметрии. Небольшое различие в энергиях молекулярных орбиталей $1\sigma_g$ и $1\sigma_u$, возникающее при расщеплении энергий атомных орбиталей He, приводит к появлению межатомного отталкивания, которое описывается хартри-фоковской компонентой энергии ΔE. Подобным образом в выражениях (45)—(49) небольшое различие между энергиями ε_{ij} для пар электронов с противоположными спинами, а также между энергиями ε_{13}, ε_{24} для пар электронов с одинаковыми спинами непосредственно приводит к возникновению вандерваальсовых сил притяжения.

Как отмечалось выше, систему He — He для всех значений R можно описывать и при помощи молекулярных орбиталей и при помощи локализованных орбиталей. Выражения (49) показывают, почему вычисления с использованием МО при учете конфигурационного взаимодействия менее удобны в случае больших R и почему многие члены отвечают только небольшому притяжению [22], в то время как даже более простые вычисления с использованием локализованных орбиталей (что эквивалентно методу Гайтлера — Лондона с учетом конфигурационного взаимодействия) приводят к значительно бо́льшему притяжению [14, 23, 24]. При использовании для вычислений локализованных орбиталей большинство атомных энергий ε_A^η и ε_B^η взаимно компенсируются. Однако остающаяся часть энергии, которая входит в выражение (39), вносит все еще заметный вклад в потенциальную энергию $U(R)$, и она должна быть аккуратно вычислена. Указанные эффекты возмущения становятся еще бо́льшими при $R \to 0$. Поэтому метод МО оказывается наиболее удобным только для межатомных расстояний $R < R_e$.

3. Влияние среды на межмолекулярные потенциалы

В статистической механике предполагается, что для обычных жидкостей или газов

$$U = \sum_{A>B} U_{AB}(R_{AB}) \tag{50}$$

и

$$\{U_{AB}(R_{AB})\}_{\text{в жидкости}} = \{U_{AB}(R_{AB})\}_{\text{в вакууме}}. \tag{51}$$

Чтобы выяснить, как изменится потенциал взаимодействия двух молекул в присутствии вблизи них других молекул, рассмотрим

три молекулы A, B и C с заполненными электронными оболочками, которые находятся вблизи друг друга. Полный потенциал взаимодействия между ними имеет вид

$$U = \Delta E\,(\mathrm{ABC}) = \Delta E_{\mathrm{X\Phi}}\,(\mathrm{ABC}) + \Delta E_{\mathrm{корр}}\,(\mathrm{ABC}), \qquad (52)$$

где, например, $\Delta E_{\mathrm{X\Phi}}(\mathrm{ABC}) = E_{\mathrm{X\Phi}}(\mathrm{ABC}) - E_{\mathrm{X\Phi}}(\mathrm{A}) - E_{\mathrm{X\Phi}}(\mathrm{B}) - E_{\mathrm{X\Phi}}(\mathrm{C})$. Мы можем описать систему ABC и при помощи молекулярных или локализованных орбиталей [выражения (8), (11), (14), (16) и (20)]. Как хартри-фоковская, так и корреляционная компоненты энергии данной системы теперь будут включать не только двухмолекулярные взаимодействия, описываемые потенциалами $U_{\mathrm{KL}}(R_{\mathrm{KL}})$, но также и нераспадающиеся трехмолекулярные эффекты. Для больших R_{KL}, когда все эти эффекты велики, рассмотрение системы при помощи локализованных орбиталей удобнее при применении теории возмущений, которая становится тем точнее, чем больше молекулы разделены.

Обменные эффекты первого и второго порядков, возникающие при промежуточных значениях R, которые дают вклад в $\Delta E_{\mathrm{X\Phi}}$ и $\Delta E_{\mathrm{корр}}$, рассмотрены в разд. III-3. Большие значения R, при которых все обменные эффекты и эффекты перекрывания почти равны нулю, соответствуют области действия дисперсионных сил. В указанной области для нейтральных сферических молекул

$$E_{\mathrm{X\Phi}}\,(\mathrm{ABC}) \longrightarrow 0,$$
$$U\,(\mathrm{ABC}) \longrightarrow \Delta E_{\mathrm{корр}}\,(\mathrm{ABC}) \longrightarrow \Delta E_{\mathrm{дисп}}\,(\mathrm{ABC}). \qquad (53)$$

Приближения, аналогичные приближениям (26б) — (32), приводящим к аддитивным с точностью до второго порядка лондоновским силам [см. выражения (3) и (31)], дают теперь в третьем порядке трехчастичные силы Аксельрода — Теллера [25а, б]:

$$\Delta E_{\mathrm{дисп}}\,(\mathrm{ABC}) = \sum_{\mathrm{K>L}} E^{(2)}_{\mathrm{дисп}}\,(\mathrm{KL}) + E^{(3)}_{\mathrm{дисп}}\,(\mathrm{ABC}). \qquad (54)$$

$$E^{(3)}_{\mathrm{дисп}}\,(\mathrm{ABC}) = \frac{3}{2}\,\frac{\alpha_a\alpha_b\alpha_c}{R^3_{ab}R^3_{bc}R^3_{ac}}\,(1 + 3\cos\theta_a\cos\theta_b\cos\theta_c), \qquad (55)$$

где θ_a — угол с вершиной в молекуле A. Средняя энергия возбуждения Δ равна

$$\Delta \equiv \frac{\delta_a\delta_b\delta_c\,(\delta_a + \delta_b + \delta_c)}{(\delta_a + \delta_b)\,(\delta_a + \delta_c)\,(\delta_b + \delta_c)}. \qquad (56)$$

Изменение энергии взаимодействия молекул A и B под влиянием третьей молекулы C составляет несколько процентов. Тем не менее влияние всех молекул среды на энергию взаимодействия данной пары молекул A и B оказывается большим, так как имеется много молекул среды по соседству с данной парой молекул.

Физическая адсорбция

Рассмотрим силы, которые возникают между молекулами, физически адсорбированными на поверхности. Примером таких молекул служат молекулы аргона на поверхности активированного угля, окиси алюминия или вольфрама. Взаимодействие между двумя молекулами аргона, адсорбированными на поверхности, сильно отличается от взаимодействия между этими же молекулами в газе [26]. Вся поверхность при этом выступает в роли третьего тела.

Мы не будем здесь излагать соответствующую теорию и обсудим лишь окончательные выводы.

Изоляторы, по-видимому, не обладают только чисто электрическими поверхностными полями. Однако даже если бы это было так, то все равно в них имеются мгновенные электрические поля, которые флуктуируют благодаря квантовым эффектам в твердом теле. Среднеквадратичная флуктуация в месте нахождения адсорбированной молекулы, например молекулы I, не равна нулю и приводит к возникновению чисто дисперсионных сил. На графите и металлах, кроме того, может возникнуть отличное от нуля среднее поле $\mathbf{F}_1$, действующее в центре молекулы I. Члены второго порядка в выражении для полной энергии, описывающие притяжение молекулы I к поверхности s, имеют вид

$$E_{1s}^{(2)} = E_{cs}^{(2)} + E_{\text{флукт}}^{(2)}, \tag{57}$$

$$E_{cs}^{(2)} = -\frac{1}{2}\alpha_1 |\langle \mathbf{F}_1 \rangle|^2, \tag{58}$$

$$E_{\text{флукт}}^{(2)} \cong -\frac{1}{2}\alpha_1 \frac{\delta_1}{\delta_1 + \delta_s} \langle \psi_s | \mathbf{F}_1 - \langle \mathbf{F}_1 \rangle |^2 \psi_s \rangle, \tag{59}$$

где

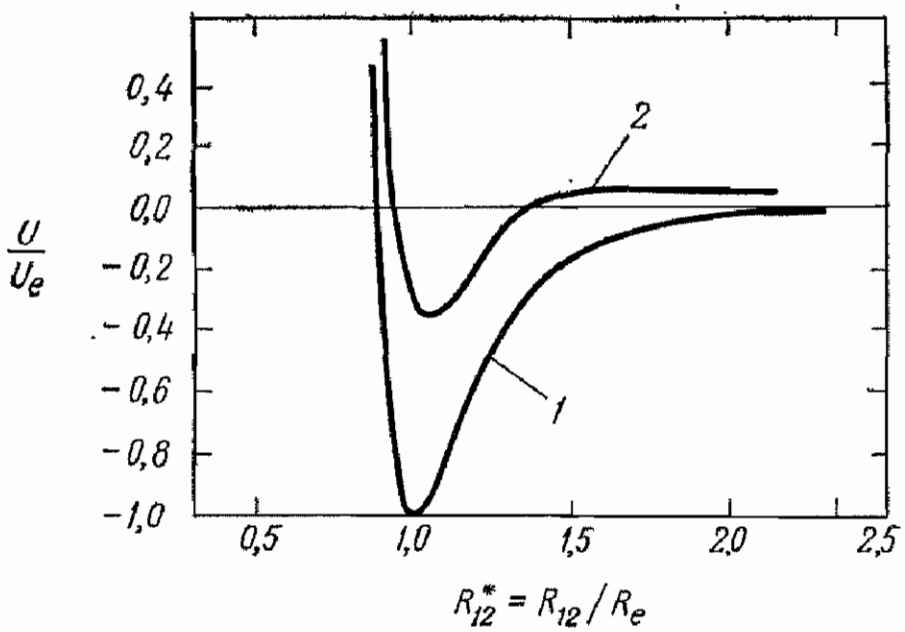
$$\langle \mathbf{F}_1 \rangle = \langle \psi_s | \mathbf{F}_1 | \psi_s \rangle,$$

ψ_s — точная волновая функция твердого тела, δ_1 и δ_s — средние значения энергий возбуждения соответственно молекулы I и твердого тела. В центрах двух соседних молекул I и II действуют аналогичные чисто электростатические и флуктуационные поля. Чисто электростатические силы индуцируют диполи, которые отталкиваются. Даже на поверхности изолятора или когда $\langle \mathbf{F} \rangle = 0$, поверхность обусловливает возникновение сил отталкивания между молекулами I и II. На молекулах I и II флуктуирующие поля имеют большие когерентные компоненты, причем индуцированные мгновенные диполи в среднем отталкиваются. Для дальнейшего обсуждения мы примем, что молекулы I и II находятся в монослое на одинаковой высоте от поверхности. Флуктуации могут быть связаны с флуктуациями в центре отдель-

ной молекулы [см. выражение (59)]. Поэтому новое, индуцированное поверхностью отталкивание двух соседних атомов адсорбированных молекул зависит от теплоты адсорбции отдельной молекулы (в пределе нулевого покрытия). Если выбрать потенциал взаимодействия в газовой фазе $U_{12}(R_{12})$ в форме потенциала Леннард-Джонса, то эффективный потенциал взаимодействия на поверхности принимает вид

$$U_{12}^{s}(R_{12}) = U_e\left[(R_e/R_{12})^{12} - 2(R_e/R_{12})^{6}\right] + \frac{S(R_m)}{R_{12}^{3}}(1 - 3\cos^2\theta), \quad (60)$$

где R_m — среднее расстояние молекул I и II от поверхности, а θ — угол между линией, соединяющей центры молекул, и нор-



Р и с. 17. Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов Xe.

1 — соответствует потенциалу Леннард-Джонса для газообразной фазы; *2* — соответствует потенциалу Леннард-Джонса с включением энергии отталкивания третьего порядка двух атомов Xe, адсорбированных в монослое на вольфраме. Оба атома находятся на одном и том же расстоянии R_m от поверхности.

малью к поверхности. Величина $S(R_m)$ простым соотношением связана с энергией $E_{1s}^{(2)}$, выражаемой формулой (57). Для монослоев ($\theta = 90°$)

$$S(R_m) \cong \frac{3}{4}\alpha_1 U_{1s}^{T}\left(\frac{1{,}5+6{,}5\gamma}{2+\gamma}\right), \quad (61)$$

где U_{1s}^{T} — экспериментально наблюдаемая величина, называемая теплотой адсорбции в приближении нулевого покрытия, т. е. глубина минимума полного потенциала системы молекула — поверхность. Величина γ зависит от сил чисто электростатического поверхностного поля [см. выражения (57) и (58)]; если поверхностного поля нет, то $\gamma = 0$.

Адсорбция на поверхности уменьшает потенциал U_e взаимодействия между молекулами в газовой фазе на 20—40%, причем вид потенциала U^s_{12} (R_{12}) соответствует тому, что соседние атомы адсорбированных молекул ведут себя при взаимодействии как жесткие сферы [1]. Пример влияния поверхности твердого тела на потенциал взаимодействия между двумя атомами Xe показан на рис. 17. Выражение (5) еще справедливо для адсорбированной фазы, но выражение (51) — не справедливо.

Взаимодействие, описываемое выражением (60), учитывает только дисперсионную энергию третьего порядка. Неаддитивные эффекты перекрывания и обмена, например эффекты, рассмотренные Иенсеном в разд. III-3, существенны, по-видимому, на меньших расстояниях. Относительный вклад этих эффектов до сих пор не изучался. Кроме рассматриваемых сил, возможно, действуют также силы, связанные с передачей заряда. Однако их, вероятно, можно включить в электростатические члены.

Влияние растворителя на взаимодействие между молекулами в растворе

Рассмотрим две молекулы A и B в жидкости из таких же молекул или в среде молекул растворителя.

Потенциал U_{AB} (R_{AB}), представляющий взаимодействие между молекулами A и B в газовой фазе, отличается от соответствующей величины в случае жидкого окружения (вследствие влияния соседних молекул жидкости, которая в целом ведет себя по отношению к AB как некоторое большое третье тело). Члены третьего порядка взаимодействия между A, B и жидкостью также связаны с когерентными компонентами флуктуаций поля в области молекул A и B. Это взаимодействие можно оценить, проводя суммирование [2] выражений (55) по всем молекулам C [28]. При этом, конечно, оказываются существенными характер расположения молекул растворителя вокруг A и B и их относительные размеры. Вычисление энергии $E^{(3)}_{AB,\ жидк}$ было проведено для различных предельных типов локальных решеток и для различных случаев [28]. В результате было найдено, что

$$E^{(3)}_{AB;\ жидк} = \frac{3}{2}\,\Delta\,\frac{\alpha_a\alpha_b}{R^6_{AB}}\,(\alpha^{\omega}_c K), \tag{62}$$

---

[1] Для сравнения с данными по физической адсорбции см., например, статьи [27а—в] и более раннюю работу [26].

[2] Для проведения такого рода суммирований в кристаллах представляет интерес основанная на методе канонических преобразований Боголюбова теория экситонов Агроновича [29]. Эта теория позволяет одинаково хорошо вычислить сумму энергии двухатомных, трехатомных и т. д. дисперсионных взаимодействий для основных состояний; см. также работу [30].

где величина Δ определяется формулой (56), α_c^{ω} — отнесенная к единице объема поляризуемость растворителя, равная

$$\alpha_c^{\omega} = \frac{\alpha_c \rho N_0}{M_c}, \tag{63}$$

где в свою очередь ρ — плотность ($г/см^3$); N_0 — число Авогадро; M — молекулярный вес растворителя; K — безразмерная геометрическая константа, приближенно равная 9,4 и почти не зависящая от R_{AB}. При очень малых R_{AB} константа K может флуктуировать в пределах значений, указанных на рис. 3 в статье [28]. Таким образом, эффективная дисперсионная энергия притяжения между A и B в жидкости равна

$$E_{AB;\ жидк}^{дисп} \cong -\frac{C'}{R_{AB}^6}, \tag{64}$$

где

$$C' = C(1 - \alpha_c^{\omega} K'), \tag{65}$$

$$K' = K\Delta' = K\frac{\delta_c(\delta_a + \delta_b + \delta_c)}{(\delta_a + \delta_c)(\delta_b + \delta_c)} \approx 7{,}1.$$

Выражение (64) имеет такой же вид, как и формула Лондона. Коэффициент C', описывающий взаимодействие между молекулами A и B в среде, обычно на 5—30% (в зависимости от характера среды) меньше коэффициента Лондона для молекул в газовой фазе. Ослабление взаимодействия составляет в среде жидкого He около 2%, в среде жидкого Ar около 15%, в среде жидкого CH_4 почти 20%, в CCl_4 почти 33% [28]. В указанных случаях соотношение (51) нельзя считать справедливым.

Вместе с тем выражением (50) по-прежнему можно пользоваться для описания взаимодействий молекул в жидкости, если только подставить в него новый эффективный потенциал парного взаимодействия в виде

$$U = \sum_{A>B} U_{AB}^{жидк}(R_{AB}), \tag{66}$$

где, например,

$$U_{AB}^{жидк}(R_{AB}) = \frac{D}{R_{AB}^{12}} - \frac{C''}{R_{AB}^6}. \tag{67}$$

Константа D в формуле (67) равна соответствующей константе для разреженного газа, а константу C'' определяют выражением (65) с $K'' = K'/3$, чтобы не учитывать трижды $E_{ABC}^{(3)}$. Было бы интересно выяснить, каким образом выражения (64)—(67) влияют на теорему о соответственных состояниях при более высоких плотностях среды.

Следует заметить, что учет средних энергий возбуждения δ в формуле (65), вероятно, более точен, чем собственно вычисление

$E_{AB}^{(2)}$, поскольку величины δ почти полностью сокращаются в выражении для K'. Наиболее правильным является анализ геометрической зависимости, причем пределы возможного изменения величины K необходимо рассматривать для каждого конкретного случая [31]. Выражение (64), как и само понятие лондоновских сил, имеет смысл только в том случае, когда нет перекрывания и отсутствует обменное взаимодействие (см. разд. 1 на стр. 230).

Представляет интерес сравнение величин эффективного потенциала парного взаимодействия и обменных эффектов (см. разд. III-3).

Итак, мы концентрировали свое внимание на взаимодействиях, которые представляют наибольший интерес с точки зрения квантовой теории. Заметим, что выражение (67) учитывает только один из эффектов, влияющих на взаимодействие двух молекул в растворителе. Свободная энергия отдельной молекулы А в растворителе включает энергию $F_{A-раств}$ ее взаимодействия с молекулами растворителя, энергию F_A (смеш.) смешения и свободную энергию F_A (полостн.), необходимую для образования полости с поверхностью, равной A_A^B, перед тем, как ее займет молекула А. Взаимодействие $F_{A-раств}$ включает электростатические поля реакции [32а, б], действующие на полярную молекулу А, и дисперсионные силы (от флуктуирующих полей) [33]. Свободная энергия F_A (полостн.) равна γA_A, где γ — поверхностное натяжение растворителя на границе с вакуумом. Величина γ незначительно изменяется в зависимости от кривизны поверхности вплоть до уменьшения поверхности почти до микроскопических размеров. У сильно структурированной жидкости, подобной воде, существенный вклад в F_A (полостн.) вносит энтропийный эффект, связанный с изменением структуры. Работа изменения объема PV обычно мала. Когда А и В образуют ассоциат в растворе, изменение свободной энергии $\Delta F = F_{AB} - F_A - F_B$ включает $U_{AB}^{жидк}(R_{AB})$ (и вообще электростатические силы), а также ΔF (смеш.), $\Delta F_{A-раств}$ и ΔF (полостн.); причем основную роль играет F (полостн.). В особенности это относится к воде и в меньшей степени к другим жидкостям, в которых наблюдается сближение растворенных молекул. Величина ΔF характеризует влияние растворителя на сдвиг химического равновесия, на изменение скоростей ассоциации органических молекул и на конформацию полимеров. Для более подробного ознакомления с теорией мы отсылаем читателя к работам [34а, б]; сведения об экспериментальных исследованиях системы хинон — гидрохинон также имеются в литературе [35а, б], а отчет о фотодимеризации тимина Т в ТpТ (тимидимил-5′-3′-тимидин) помещен в статьях [36].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1964; имеется русский перевод первого издания: Гиршфельдер Дж., Кэртисс Ч., Бэрд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.
2. Rydberg R., Z. Physik, **73**, 376 (1931).
3. Varshni Y. P., Rev. Mod. Phys., **29**, 664 (1957).
4. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., **31**, 960 (1959).
5. Amdur I., Bertrand R. R., J. Chem. Phys., **36**, 1078 (1962).
6. Bernstein R. B., Science, **144**, 141 (1964).
7. Kingston A. E., J. Chem. Phys., **42**, 719 (1965).
8. Sinanoğlu O., Adv. Chem. Phys., **6**, 315, 399 (1964).
9. Pitzer K. S., Adv. Chem. Phys., **2**, 59 (1959).
10а. Margenau H., Rev. Mod. Phys., **11**, 1 (1939).
10б. Margenau H., J. Chem. Phys., **6**, 896 (1938).
11а. Dalgarno A., Kingston A. E., Proc. Phys. Soc., **78**, 607 (1961).
11б. Kingston A. E., Phys. Rev., **135**, A 1018 (1964).
12. Salem L., J. Chem. Phys., **37**, 2100 (1962).
13. Musher J., J. Chem. Phys., **39**, 2409 (1963).
14. Kestner N. R., Part III of Ph. D. Thesis, Yale University, 1963.
15. Casimir H. B. G., Polder D., Phys. Rev., **73**, 360 (1948).
16. McLachlan A. D., Proc. Roy. Soc., **A271**, 387 (1963).
17. Mavroyannis C., Stephen M. J., Mol. Phys., **5**, 629 (1962).
18. Kestner N. R., Roothaan C. C. J., Ransil B., Phys. Rev., **140** A 56 (1965).
19. Wannier G. H., Phys. Rev., **52**, 191 (1937).
20. Löwdin P. O., J. Chem. Phys., **18**, 365 (1950).
21. Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **37**, 191 (1962).
22. Phillipson P. E., Phys. Rev., **125**, 1981 (1962).
23. Moore N., J. Chem. Phys., **33**, 471 (1960).
24. Kim D. Y., Z. Physik, **166**, 259 (1962).
25а. Axilrod B. M., Teller E., J. Chem. Phys., **11**, 299 (1943).
25б. Axilrod B. M., J. Chem. Phys., **19**, 719 (1951).
26. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., **32**, 1279 (1960).
27а. Sams J. R., Constabaris G., Halsey G., J. Chem. Phys., **36**, 1334 (1962).
27б. Krizan J. E., Crowell A. D., J. Chem. Phys., **41**, 1322 (1964).
27в. Krizan J. E., Phys. Rev., **140**, A 1155 (1965).
28. Kestner N. R., Sinanoğlu O., J. Chem. Phys., **38**, 1730 (1963).
29. Арранович В. М., Физ. тв. тела, **3**, 811 (1961).
30. Sinanoğlu O., Radiation Res., **20**, No. 1 (1963).
31. Sinanoğlu O., Abdulnur S., Kestner N. R., in «Electronic Aspects of Biochemistry» (B. Pullman, Ed.), p. 301—311, Academic Press, New York, 1964.
32а. Onsager L., J. Am. Chem. Soc., 58, 1486 (1936).
32б. Wada A., J. Chem. Phys., **22**, 198 (1954).
33. Linder B., J. Chem. Phys., **37**, 963 (1962).
34а. Sinanoğlu O., Abdulnur S., Federation Proc., **24**, Part III, S—2 (1965).
34б. Sinanoğlu O., Abdulnur S., Photochem. Photobiology, **3**, 333 (1964).
35а. Moser R., Cassidy H., в печати.
35в. Moser R., Ph. D. Thesis, Yale University, 1964.
36. Wacker A., Lodemann E., Angew. Chem., **77**, 133 (1965); Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **4**, 150 (1965).

III-3. Многочастичные атомные силы и стабильность кристаллов

Л. Иенсен

1. Введение

Неон, аргон, криптон и ксенон кристаллизуются с образованием гранецентрированной кубической решетки, а гелий (He^4) кристаллизуется под давлением с образованием гексагональной структуры с плотной упаковкой, которая при еще более высоких давлении и температуре переходит в гранецентрированную кубическую решетку и в третью твердую фазу со структурой, по-видимому, объемноцентрированной кубической решетки. Недавние эксперименты с твердым аргоном [1] показали, что иногда реализуется с высокой плотностью дефектов гексагональная фаза, которая, однако, *метастабильна* при всех температурах. Лишь при добавлении небольшого количества азота такая фаза становится устойчивой даже вблизи точки плавления. Подробный обзор свойств инертных газов в твердом состоянии приведен в одной из последних статей Поллака [2].

Указанные экспериментальные результаты нельзя объяснить при помощи только двухчастичных центральных сил, действующих между атомами [3, 4, 5а], даже если мы ограничимся сравнением *статических* энергий гранецентрированной кубической и плотной гексагональной решеток, так как потенциал парного взаимодействия, описывающий слабое вандерваальсово притяжение на больших и сильное отталкивание на малых расстояниях, всегда благоприятствует структуре с гексагональной плотной упаковкой. Разность энергий обоих типов упаковок очень мала и составляет всего лишь $\sim 0{,}01\,\%$ энергии решетки. Однако она довольно постоянна и почти не зависит от аналитического вида потенциала.

Большую стабильность гексагональной плотной упаковки для потенциала парного взаимодействия можно объяснить на основании чисто качественных соображений, как это впервые сделал Онзангер [5б]. Как гранецентрированная кубическая решетка, так и плотная гексагональная упаковка построены посредством последовательного наложения двумерных гексагональных слоев атомов. Если первый слой в обоих типах решеток мы назовем слоем A, а следующий слой, каждый атом которого соприкасается с тремя атомами нижнего слоя A, мы назовем слоем B, то для третьего слоя возникают две возможности: этот слой может быть

либо опять слоем A, либо слоем C, полученным из A вращением последнего на угол 60° вокруг перпендикулярной оси. В первом случае возникает последовательность $ABABAB\ldots$, которая представляет структуру с плотной гексагональной упаковкой. Во втором случае возникает последовательность $ABCABC\ldots$, которая представляет структуру с гранецентрированной кубической решеткой. Если считать, что между атомами действуют только потенциалы парного взаимодействия, то взаимодействия атомов среднего слоя с атомами первого и третьего слоев одинаковы в обеих конфигурациях. Далее, расстояния между соответствующими атомами в первом и третьем слоях немного короче в решетке с плотной гексагональной упаковкой. Так как такие атомы притягивают друг друга, то при условии, что силы притяжения достаточно близкодействующие, энергетически оказывается более выгодной решетка с плотной гексагональной упаковкой. Это означает, что вращение третьего слоя на 60° всегда связано с *потерей энергии парных взаимодействий*. Задача заключается в том, чтобы понять, почему, несмотря на такую (небольшую) потерю энергии парных взаимодействий, каждый третий слой в кристаллах инертных газов повернут относительно первого слоя в стабильной кристаллической решетке.

Было показано далее [5а; 6а, б], что учет нулевой энергии не изменяет приведенных результатов. Этого можно было ожидать, так как гелий, который имеет наибольшую нулевую энергию, кристаллизуется в гексагональной, а не в кубической решетке. Недавно Уоллис [7] проанализировал влияние ангармоничности нулевой энергии на устойчивость кристаллов и показал, что такого типа эффекты как раз достаточны для преодоления высоты барьера (равного 0,01% энергии решетки) между двумя упаковками для неона и аргона, но не существенны для криптона и ксенона.

Таким образом, ясно, что решение проблемы не связано с разностью нулевых энергий рассматриваемых конфигураций.

Наконец, необходимо исследовать возможность *тепловых переходов* между структурами с гранецентрированной кубической и плотной гексагональной упаковками. Возможно, что при абсолютном нуле в действительности образуется, как это предсказывают, гексагональная решетка, но переход к кубической решетке происходит ниже той температуры, при которой проводят эксперименты. Температурная граница перехода лежит, однако, очень низко, так как экспериментальные данные [2] охватывают температурный интервал вплоть до 2° К. Бэррон и Домб [5а] изучили этот вопрос. Они нашли, что, для того чтобы происходили тепловые переходы, дебаевская температура гексагональной решетки ($\theta_г$) должна быть выше дебаевской температуры кубической решет-

ки ($\theta_к$). Используя динамическую теорию кристаллов, Бэррон и Домб вычислили θ для двух типов решеток и подтвердили условие $\theta_г > \theta_к$. Однако вычисленные температуры переходов оказались в области температур кипения кристаллов инертных газов, т. е. они оказались намного выше, чем это необходимо для получения объяснения стабильности решетки.

Из приведенного краткого обзора можно сделать вывод о том, что ни рассмотрение статической энергии кристаллов, ни рассмотрение нулевой энергии решетки и ни предположение о тепловых переходах не позволяют объяснить более высокую энергетическую стабильность кубической гранецентрированной решетки у кристаллов тяжелых инертных газов. Таким образом, для объяснения бо́льшей стабильности кубической решетки остаются две возможные причины:

а) взаимодействие между атомами в кристаллах инертных газов носит парный характер, но действующие силы не являются строго центральными; это значит, что распределения зарядов в атомах инертных газов не являются сферически симметричными;

б) взаимодействие между атомами носит существенно многочастичный характер, т. е. энергию кристалла нельзя записать только в виде суммы взаимодействий изолированных пар атомов; естественно в этом случае прежде всего думать о *трехатомных* взаимодействиях и разность энергий двух решеток определить как разность энергий конфигураций из трех атомов. Если мы рассмотрим только ближайшее окружение центрального атома, то кубическая и гексагональная решетки уже оказываются различными. Всего для обоих типов решеток имеется 66 конфигураций из трех атомов. Из них 57 конфигураций одинаковы для кубической и гексагональной решеток, а 9 конфигураций различны.

Попытку объяснить стабильность кубической решетки на основе соображений, изложенных в п. (а), сделали Катберт и Линнет [8]. Согласно вычислениям в работе [9], наиболее вероятная конфигурация группы из восьми электронов в изолированных атомах тяжелых инертных газов соответствует четырем парам электронов, расположенным по углам правильного тетраэдра, в центре которого находится ядро. В таком случае учет вклада высших *статических* мультиполей в электростатическое взаимодействие между двумя атомами приводит к тому, что наиболее энергетически выгодной оказывается кубическая конфигурация. Однако количественные результаты получены не были. Можно добавить также, что взаимодействие между ближайшими соседями в кристалле носит в основном *обменный* характер. Более того, s^2p^6-гибридизация должна благоприятствовать конфигурации из двух обращенных друг к другу тетраэдров [10]. Следует ожидать, что такие

эффекты весьма незначительно влияют на стабильность кристаллов в случае изученных здесь очень слабых взаимодействий.

Кихара [11] рассмотрел электростатические взаимодействия между *индуцированными* электрическими мультипольными моментами атомов в обеих структурах. Несмотря на то что это многоатомный эффект, мы обсудим его здесь в связи с электростатическими взаимодействиями. Кихара пришел к выводу, что первый ненулевой член взаимодействия между атомами гексагональной решетки содержит октуполи, а между атомами кубической решетки — гексадекаполи и что их взаимодействия носят всегда отталкивательный характер, убывая с увеличением порядка мультиполя. Следовательно, такие эффекты более благоприятны для кубической конфигурации. Недавно Нокс и Рейли [12] провели тщательный анализ взаимодействий, происходящих по типу механизма Кихара. Они пришли к выводу, что мультипольные взаимодействия, рассмотренные Кихара, фактически не дают вклада в энергию сцепления кристалла и что имеются более сильные взаимодействия, которые он не учел, например взаимодействие монополь — мультиполь. Этот последний член, однако, весьма мал, хотя даже и он способствует устойчивости кубической решетки.

Следовательно, мы должны принять *многоатомные взаимодействия* как единственную возможность объяснения стабильности кубической решетки кристаллов инертных газов. Однако, прежде чем изучать многоатомные взаимодействия в кристаллах инертных газов, обсудим очень кратко стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов, в случае которых возникает аналогичная проблема.

Согласно теории ионных кристаллов Борна — Майера, все галогениды щелочных металлов должны при нормальных давлении и температуре кристаллизоваться в решетке типа NaCl (две вставленные друг в друга гранецентрированные кубические решетки). Такая упаковка энергетически выгоднее решетки типа CsCl (две вставленные друг в друга простые кубические решетки) на несколько килокалорий на моль. Из экспериментов известно, что в действительности большинство галогенидов щелочных металлов образует решетку типа NaCl. Однако галогениды CsCl, CsBr и CsI составляют важное исключение — они кристаллизуются в решетке типа CsCl. Кроме того, было установлено, что у всех галогенидов рубидия и калия (кроме KF) под давлением наблюдается переход от решетки типа NaCl к решетке CsCl [1]. Переходы такого

[1] Евдокимова и Верещагин [13] недавно наблюдали переход от решетки типа NaCl к решетке типа CsCl у хлорида натрия под давлением 18 000 *am*. После 20 *час* выдержки только 8% кристаллов изменило тип решетки.

вида действительно можно предсказать при использовании потенциала Борна — Майера, но вычисленные давления перехода для галогенидов наиболее тяжелых щелочных металлов значительно выше экспериментальных. Например, у хлорида рубидия экспериментально измеренное давление перехода составляет 4900 *ат*, а вычисленное 39 000 *ат*. Проблеме стабильности кристаллов посвящено значительное число работ. Для более подробного ознакомления с этим вопросом мы отсылаем читателя к прекрасным монографиям [14, 10].

Таким образом, очевидно, что при вычислении разности энергий обеих упаковок с использованием потенциала Борна — Майера энергия решетки типа хлорида цезия занижается не менее, чем на несколько килокалорий на 1 *моль*. Поэтому, пытаясь решить проблему стабильности кристаллов, мы должны найти источник *дополнительной энергии стабилизации для решеток типа* CsCl. Заметим также, что, поскольку энергия сцепления в кристаллах инертных газов (порядка нескольких килокалорий 1 *моль*) мала по сравнению с энергией сцепления в кристаллах галогенидов щелочных металлов (150—200 *ккал/моль*), предсказываемая разность энергий обеих кристаллических решеток при нормальном давлении у галогенидов щелочных металлов примерно в 10^4 раз больше, чем у двух конфигураций с плотной упаковкой кристаллов инертных газов.

Эмпирически можно получить пониженное значение энергии для решетки типа CsCl, допуская, что между ионами действуют зависящие от структуры силы парного типа. Тоси и Фуми [15] показали, что в действительности простой, содержащий два члена и зависящий от структуры потенциал Борна — Майера объясняет работу перехода от одной решетки к другой под действием давления у галогенидов рубидия и калия, а также поглощаемое тепло в наблюдаемом температурном переходе у хлорида цезия. Очевидно, что вид потенциала Борна — Майера в принципе различается для различных решеток, так как он представляет собой усредненные взаимодействия между центральным ионом и его соседями из нескольких первых оболочек окружения. Однако ввиду близкодействия сил отталкивания указанные эффекты не могут привести к различию порядка нескольких килокалорий на 1 *моль* в энергиях решеток типа NaCl и CsCl.

Итак, в качестве *единственно возможного объяснения разной стабильности решеток мы постулируем многочастичный характер взаимодействия ионов в кристаллах*. Такие взаимодействия должны быть сильными и очень чувствительными к структуре кристалла, т. е. они должны быть *близкодействующими* (*обменного типа*) и проявляться уже при рассмотрении в *нижних порядках теории возмущений*. Согласно высказанному постулату, проблема ста-

бильности кристаллов галогенидов щелочных металлов получает ту же основу, что и проблема стабильности кристаллов инертных газов. Аналогия между двумя проблемами состоит также в том, что ионы галогенидов щелочных металлов изоэлектронны атомам инертных газов. Следовательно, взаимодействие атомов инертных газов в кристалле должно иметь точно такой же вид, как и взаимодействие ионов, если мы вычтем чисто электростатический вклад в энергию решетки и пренебрежем эффектами поляризации вследствие высокой симметрии ненапряженных кристаллов.

2. Многочастичные атомные (ионные) взаимодействия в кристаллах

Следует ожидать, что в многочастичных атомных или многочастичных ионных взаимодействиях можно ограничиться рассмотрением взаимодействий только между *тремя* атомами или ионами, так как иначе вообще теряет смысл «молекулярное» описание этих твердых фаз. В таком случае разность энергий двух упаковок определяется различием в расположении пар атомов (ионов), а также различием тройных конфигураций атомов (ионов) в решетках. Очевидно, что учет тройных сил может повести только к увеличению энергий обеих структур. В качестве примера рассмотрим гранецентрированную кубическую и плотную гексагональную решетки. Каждый атом в любой из указанных структур окружен 12 ближайшими соседями, так что взаимодействия парного типа с ближайшими соседями одинаковы в обеих решетках. Центральный атом и любые два атома из числа его 12 ближайших соседей образуют 66 типов тройных конфигураций. Как уже отмечалось выше, из этих 66 конфигураций 57 являются одинаковыми для кубической и гексагональной решеток, а 9 — различными. У решеток типа NaCl и CsCl различие конфигураций из трех ионов даже более явное, но и энергетический барьер между двумя структурами также более высокий (а именно порядка нескольких килокалорий на 1 *моль*).

Аксельрод и Теллер [16] провели в явном виде первые вычисления трехчастичных взаимодействий между атомами инертных газов (трехдипольный эффект). Они рассмотрели в теории возмущений с точностью до членов *третьего порядка* индуцированные дипольные взаимодействия между тремя неперекрывающимися атомами, т. е. непосредственно распространили закон Лондона R^{-6} на вандерваальсовы взаимодействия второго порядка. Позднее трехдипольный эффект учел Аксельрод [17а, б] в случае кристаллов инертных газов. Он нашел, что данный эффект благоприятствует кубической решетке, но что разность энергий гексагональной и кубической упаковок слишком мала, чтобы объяснить

абсолютную стабильность кубической решетки. В каждой из этих решеток полный эффект не пренебрежимо мал, а составляет 2—9% энергии сцепления кристаллов инертных газов, возрастая от неона к ксенону. При этом оказывается, что данный трехдипольный эффект, являясь относительно дальнодействующим, не достаточно чувствителен к структуре кристалла, чтобы можно было обнаружить заметную разницу в энергиях двух типов упаковок. К тому же ограничения, накладываемые на дипольные взаимодействия, и исключение перекрывания (обменных сил) необоснованы в применении к ближайшему окружению атома в кристалле. В то же время было найдено, что трехдипольный эффект объясняет экспериментальные значения третьего вириального коэффициента сжатого аргона [18, 19], где его применение оправдано.

Розен [20] и Шостак [21] *в первом порядке* вычислили энергию трехчастичных взаимодействий между атомами гелия, используя соответственно метод валентных связей и метод молекулярных орбиталей. Имеется интересная аналогия между относительными трехчастичными атомными взаимодействиями в схеме Аксельрода — Теллера (относительно аддитивных сил второго порядка) и в схеме Розена — Шостака (относительно аддитивных сил первого порядка); эта аналогия заключается в том, что оба относительных эффекта *отрицательны*, если взаимодействующие атомы образуют равносторонний треугольник, и *положительны* при линейном расположении атомов. Однако прямых попыток учета трехчастичных атомных взаимодействий первого порядка не было сделано. Кроме того, твердый гелий не представляет особого интереса, так как он образует гексагональную решетку. Имеются также данные исследования ряда многочастичных атомов взаимодействий, в одних случаях основанных на электростатических эффектах, в которых перекрывание зарядовых облаков рассматривалось классически, в других случаях — на модели Друде гармонических осцилляторов для атомов с дипольными взаимодействиями [22]. Однако никакие из указанных сведений не могут служить ключом к пониманию стабильности кристаллов инертных газов, поскольку

а) рассмотренные эффекты относятся к системам, представляющим сравнительно небольшой интерес (гелий);

б) эффектами перекрывания либо пренебрегают, либо их рассматривают классически;

в) для описания взаимодействий между атомами авторы используют мультипольное разложение.

Первый теоретический анализ многочастичных взаимодействий в кристаллах галогенидов щелочных металлов был предпринят Лёвдином [23а, б]. При помощи теории возмущений в первом

порядке он показал важную роль многочастичных ионных взаимодействий, энергия которых (с отрицательным знаком) у галогенидов щелочных металлов, состоящих из небольших катионов и больших анионов, составляет 10—20 *ккал/моль*. Однако вклад энергии многочастичных ионных взаимодействий сильно уменьшается, когда ионы имеют одинаковые размеры, и величина этого вклада становится практически пропорциональной константе Маделунга. Так как константы Маделунга решеток типа CsCl и NaCl различаются только на 1%, чувствительность упаковки к указанному эффекту намного меньше, чем это требуется для объяснения стабильности кристаллов. Были сделаны и другие попытки учесть многоионные взаимодействия, но они уже не имели прямого отношения к проблеме стабильности.

Очевидно, что детальные расчеты с какими-либо конкретными волновыми функциями для отдельных кристаллов инертных газов и кристаллов галогенидов настолько сложны, что нет никакой надежды на успех. Кроме того, совсем необязательно учитывать такие детали. Это легко понять, если принять во внимание, что проблема стабильности кристаллических решеток является общей проблемой как для инертных газов, так и для галогенидов щелочных металлов. Следовательно, стабильность решетки не должна зависеть от детального аналитического вида волновой функции, а должна определяться более общими параметрами, характеризующими зарядовое распределение атомов или ионов.

Для того чтобы найти эти параметры, мы провели в явном виде вычисления энергии кристаллической решетки с волновыми функциями неона [24]. Анализ результатов расчета позволил сделать следующие выводы:

1) вклад в трехчастичные взаимодействия, возникающий из-за обмена более чем одной пары электронов *одной и той же* пары атомов (многократный обмен), существенно не влияет на распределение электронной плотности кристалла;

2) взаимодействием внутри- и межатомных обменных эффектов можно также пренебречь.

Так как неон кристаллизуется с образованием кубической решетки, из этого следует, кроме того, что и для кристаллов других инертных газов можно пренебречь эффектами многократного обмена и совместными обменными эффектами. В таком случае остается рассмотреть лишь усредненные *однократные обменные эффекты*, в которых учитывается по одному электрону от каждой атомной (ионной) пары. Итак, при очень слабых взаимодействиях, которые мы рассматриваем, атом в силовом поле другого атома испытывает только влияние среднего зарядового распределения первого атома, т. е. детальная электронная структура атома не играет роли. Поэтому можно заменить средний однократный

обмен обменом между «усредненными» или «эффективными» электронами с параллельными спинами по одному на каждый атом. В таком случае формально возникает точно такая же задача, как и в случае трех атомов водорода, электроны которых имеют параллельные спины [1].

Зарядовое распределение эффективных электронов выбирают в гауссовской форме

$$\rho(r) = (\beta/\pi^{1/2})^3 \exp(-\beta^2 r^2), \qquad (1)$$

где r — расстояние эффективного электрона от ядра, а β — эмпирически определяемый параметр. Так как стабильность кристалла сильно зависит от взаимодействия между атомами (или ионами), мы выбираем β таким, чтобы обеспечивалось выполнение закона $1/R^6$ в эмпирической потенциальной функции. Указанное требование приводит к значениям β, лежащим в интервале 1,07—0,454 Å для инертных газов от неона до ксенона [24]. Чувствительной проверкой указанных значений параметра является выяснение того, насколько хорошо значения β согласуются с компонентой (первого порядка) межатомной потенциальной функции, характеризующей отталкивание. Было установлено, что для неона согласие хорошее, в то время как для атомов более тяжелых инертных газов параметр β, по-видимому, немного увеличивается с уменьшением межатомных расстояний [22]. Следует заметить, что точность величин β не имеет существенного значения для проблемы стабильности, так как мы только интересуемся *интервалом* таких значений для атомов тяжелых инертных газов. Для ионов галогенидов щелочных металлов обычно необходимо использовать разные значения β для катиона и аниона одного и того же галогенида.

После указанных упрощений были проведены вычисления энергий трехчастичных атомных (ионных) взаимодействий в первом и втором порядках теории возмущений и результат был просуммирован для всего кристалла по всем сочетаниям трех атомов. Так как трехчастичные взаимодействия имеют обменный характер и, следовательно, являются близкодействующими, мы ограничимся только группами атомов, состоящими из центрального атома и любых двух его *ближайших* соседей.

---

[1] Чтобы представить таким же образом и ионы, имеющие заряд $+1$ или -1, мы должны формально поместить на ион по два эффективных электрона, уравновешенных соответственно эффективными зарядами ядер $+3$ и $+1$. Общий обменный эффект в этом случае становится формально таким же, как между ионами гидрида лития. Однако мы вычитаем электростатические взаимодействия между суммарными зарядами с самого начала, так что ионы и атомы можно представлять при помощи одной и той же модели.

В случае галогенидов щелочных металлов обычно оказывается необходимым включить в рассмотрение также группы атомов, образованные центральным ионом и любыми двумя его соседями из окружения, *следующего за ближайшим*.

3. Атомы инертных газов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков

Вычислим теперь трехчастичные обменные взаимодействия между атомами инертных газов в первом и втором порядках теории возмущений. Распределение заряда каждого атома будем представлять гауссовской функцией со специально выбранным значением характеристического параметра β.

Рассмотрим произвольную совокупность из трех таких атомов (abc). Невозмущенная волновая функция $\varphi(r)$ в точности равна взятому со знаком *плюс* квадратному корню из зарядовой плотности $\rho(r)$. Тогда волновая функция нулевого приближения совокупности атомов (abc) есть слэтеровский детерминант вида

$$\Psi = [3!\,(1-\Delta_{abc}^2)]^{-1/2} \det\{\varphi_a(1)\,\varphi_b(2)\,\varphi_c(3)\}, \tag{2}$$

где 1, 2, 3 — индексы трех «эффективных» электронов и

$$\Delta_{abc}^2 = \Delta_{ab}^2 + \Delta_{ac}^2 + \Delta_{bc}^2 - 2\Delta_{ab}\Delta_{ac}\Delta_{bc}, \tag{3}$$

где Δ_{ab}, Δ_{ac} и т. д. — интегралы перекрывания между различными парами атомов. Гамильтониан взаимодействия H'_{abc} можно записать в виде суммы операторов взаимодействия различных пар атомов

$$H'_{abc} = H'_{ab} + H'_{ac} + H'_{bc}.$$

Существенное преимущество приближенной замены зарядового распределения гауссовским состоит в том, что оно позволяет оценить все трехцентровые интегралы, не проводя разложения по мультиполям. Следовательно, сразу же отпадают трудности, связанные с асимптотическим разложением.

Вычисление в первом порядке теории возмущений

Обозначим $E_1 = \langle H'_{abc}\rangle$ *полную* энергию взаимодействия трех атомов (abc) в первом порядке теории возмущений, вычисленную при помощи волновой функции нулевого приближения (2), и $E_1^{(0)} = \langle H'_{abc}\rangle^{(0)}$ сумму энергий взаимодействия первого порядка между тремя *изолированными парами* атомов, образующих треугольник, и вычисленную при помощи соответствующих парных волновых функций нулевого приближения. Определим отно-

сительную величину

$$\Delta E_1/E_1^{(0)} \equiv (E_1 - E_1^{(0)})/E_1^{(0)} \tag{4}$$

как функцию β и размеров треугольника. В применении к проблеме стабильности кристаллов инертных газов можно ограничиться треугольниками, образованными центральным атомом и любыми его двумя ближайшими соседями в кристалле. Как в кубической, так и в гексагональной решетках имеются 12 ближайших соседей, так что можно выделить 66 таких треугольников в каждом кристалле. Любой из этих равнобедренных треугольников характеризуется расстоянием R между двумя ближайшими соседями и углом θ между направлениями от центрального атома к двум атомам, составляющим этот треугольник. Очевидно, что величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ зависит только от безразмерного параметра βR и угла θ.

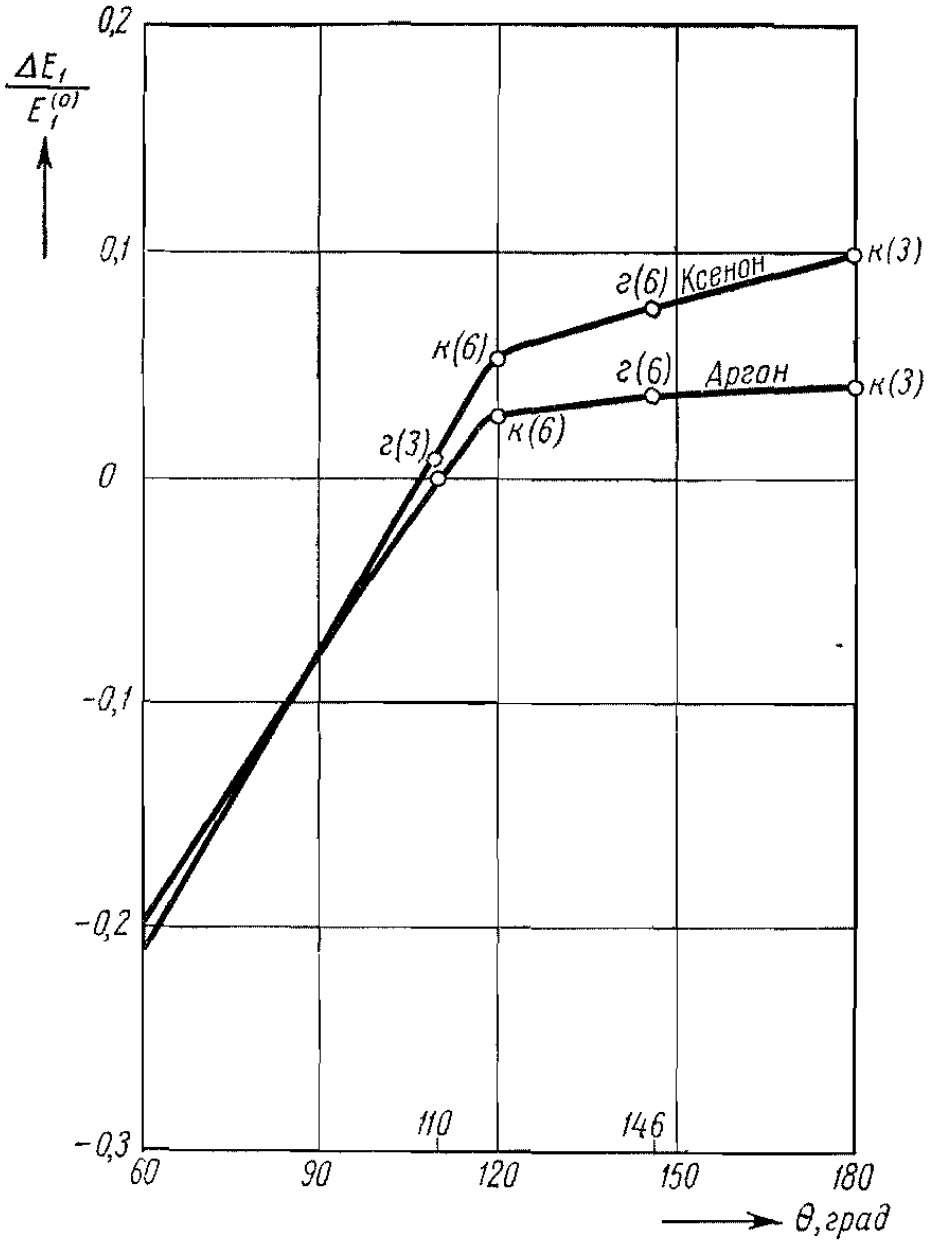
Все интегралы первого порядка легко вычислить. Очевидно, что их можно представить в виде простых экспонент [например, $\Delta_{ab}^2 = \exp(-\beta^2 R_{ab}^2/2)$] или же они простым соотношением связаны с функциями ошибок, значения которых можно непосредственно взять из имеющихся таблиц.

Результаты вычислений $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в зависимости от угла θ для твердых аргона и ксенона приведены на рис. 18. Значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ для твердого криптона расположены между значениями этой величины для аргона и ксенона. Для твердого неона результаты вычислений не достаточно надежны, так как энергия всех трехчастичных взаимодействий очень мала. Вычисления показывают, что отрицательные значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ почти одинаковы у аргона и ксенона, а положительные ($\theta > 110°$) на графике расположены вблизи оси абсцисс.

Видно, что для углов θ от 60 до 110° величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ отрицательна. Из этого следует, что трехчастичные взаимодействия в треугольниках с такими углами θ *уменьшают межатомное отталкивание*. Для $\theta > 110°$ взаимодействия первого порядка носят *более отталкивательный* характер, чем сумма взаимодействий трех изолированных пар атомов. Такое изменение знака согласуется с результатами, полученными Розеном [20] для трех атомов гелия (Шостак [21] проанализировал только случай с $\theta = 180°$).

Вид кривых, изображенных на рис. 18, говорит о *стабилизации гексагональной плотной упаковки*. Действительно, сравним прежде всего разные конфигурации из трех атомов у кубической и гексагональной решеток. Таких конфигураций, образованных центральным атомом и двумя атомами из числа 12 его ближайших соседей, у двух типов решеток, как отмечалось выше, 66. Очевидно, что из этих 66 треугольников 57 одинаковы для обеих решеток, а 9 различны. Размеры указанных треугольников и соответствующие

углы θ приведены в табл. 15 (a, b, c в этой таблице обозначают не атомы, а стороны треугольника в единицах наименьшего расстояния между ближайшими соседями). На рис. 18 показаны



Р и с. 18. Зависимость величины относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в треугольниках, образованных из атомов аргона и ксенона, от угла θ между сторонами a и b треугольника. Стороны треугольника в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c.

$г$ — гексагональная решетка; $к$ — кубическая решетка; в скобках указаны числа треугольников, соответствующих некоторым специальным значениям угла θ.

также наиболее важные значения угла θ 110 и 145° (для плотной гексагональной решетки) и 120 и 180° (для гранецентрированной кубической решетки). Соответствующие им точки на кривых снабжены буквами $г$ (гексагональная решетка) и $к$ (кубическая решетка), а также записанными в скобках числами треу-

гольников для выделенных значений θ (согласно данным, представленным в табл. 15).

Так как координационные числа обеих структур одинаковы, мы определим энергию взаимодействия первого порядка для одинаковых значений βR. Для сравнения энергий обеих решеток надо вычислить величины ΔE_1 при *фиксированном* значении $E_1^{(0)}$,

Таблица 15

Девять различных треугольников с $a=b=1$ в случае гранецентрированной кубической решетки и гексагональной решетки с плотной упаковкой

Тип решетки кристалла	a^2	b^2	c^2	θ	Число треугольников	a^2	b^2	c^2	θ	Число треугольников
Гексагональная плотная упаковка	1	1	8/3	110°	3	1	1	11/3	145°	6
Гранецентрированная кубическая решетка	1	1	3	120°	6	1	1	4	180°	3

например для $\theta = 120°$. Соответствующий пересчет энергии полных парных взаимодействий может быть проведен с помощью либо зависимости $1/R^{12}$, либо экспоненциального закона убывания энергии парного отталкивания, причем отличие результатов оказывается очень небольшим. При этом ход кривой становится более пологим в интервале θ от 180 к 120°, нулевое значение при $\theta \sim 110°$ почти не изменяется, а при $\theta < 110°$ кривая идет вниз. Данное обстоятельство, однако, не изменяет последующих рассуждений.

В хорошем приближении $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ медленно и линейно увеличивается с изменением θ от 120 до 180°. Допустим, значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ при $\theta = 145°$ равно X, а при $\theta = 180°$ равно $X + \alpha$. Тогда при 120° значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ очень близко к $X - \alpha$, в то время как при $\theta = 110°$ значение $\Delta E_1/E_1^{(0)}$, которое мы обозначим через Y, почти равно нулю. Сравнение результатов дает ($E_1^{(0)}$ взято при фиксированном значении угла θ)

$$[E_1(\text{куб.}) - E_1(\text{гекс.})]/E_1^{(0)} = 6(X-\alpha) + 3(X+\alpha) - (6X+3Y) = \\ = 3[(X-\alpha) - Y] > 0. \qquad (5)$$

Так как $E_1^{(0)}$ всегда положительно, эта формула означает, что кристалл с кубической решеткой имеет более высокую (положительную) энергию первого порядка, чем кристалл с гексагональной решеткой. Следовательно, *гексагональную плотную упаковку стабилизуют трехчастичные взаимодействия первого порядка*. Чис-

ленным расчетом было найдено, что разность энергий первого порядка обеих решеток составляет несколько процентов энергии кристалла первого порядка. Таким образом, указанная величина имеет правильный порядок, но *неправильный знак*. Вид кривых, изображенных на рис. 18, имеет большое значение и для оценки трехчастичных взаимодействий *второго порядка*.

Вычисления во втором порядке теории возмущений

Результат вычислений энергии первого порядка трехчастичных взаимодействий, проведенных для объяснения стабильности кристаллов инертных газов, оказался *отрицательным* в том смысле, что из этих вычислений следовала бо́льшая стабильность решетки с плотной гексагональной упаковкой, что противоречит эксперименту. Следует, однако, заметить, что кристаллы инертных газов удерживаются посредством вандерваальсовых взаимодействий второго порядка. Поэтому трехчастичные компоненты вандерваальсовых сил могут играть существенную роль в проблеме стабильности кристаллов. Высказанное предположение фактически подтверждается следующим анализом [25а, б; 26].

Рассмотрим опять треугольник (abc), составленный из атомов, и три эффективных электрона 1, 2, 3. Согласно теории возмущений, член второго порядка в выражении для полной энергии равен

$$E_2 = \sum_{\varkappa \neq 0} \frac{(H'_{abc})_{0\varkappa}\,(H'_{abc})_{\varkappa 0}}{E_0 - E_\varkappa} \equiv -\frac{1}{E_{\text{ср}}}\,[\langle\{H'_{abc} - \langle H'_{abc}\rangle\}^2\rangle], \qquad (6)$$

где $E_{\text{ср}}$ — средняя энергия возбуждения, вычисляемая посредством процедуры усреднения; индекс $\varkappa$ обозначает возбужденные состояния системы с энергией $E_\varkappa$; E_0 — энергия основного невозбужденного состояния. Угловые скобки обозначают, как и раньше, квантовомеханическое среднее в основном состоянии системы, описываемом функцией (2).

Так как $\langle H'_{abc}\rangle$ можно получить непосредственно при вычислении членов энергии первого порядка, неизвестной является только величина $\langle H^2_{abc}\rangle$. Допустим, что $E_2^{(0)}$ представляет сумму компонент энергий второго порядка по трем *изолированным парам* атомов, образующих треугольник. Тогда

$$\Delta E_2/E_2^{(0)} \equiv (E_2 - E_2^{(0)})/E_2^{(0)} \qquad (7)$$

измеряет относительную величину членов, описывающих трехчастичные взаимодействия второго порядка в системе из трех атомов. Следует отметить, что средние энергии возбуждения, определяемые выражениями для E_2 и $E_2^{(0)}$, не обязательно имеют одинаковые значения. Нетрудно показать [24], однако, что для

настоящих целей их разностью можно пренебречь. В таком случае при составлении отношения $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ величины $E_{\text{ср}}$ уравновешиваются с достаточной степенью точности. Оценка интегралов второго порядка обычно представляет значительно бо́льшие трудности, чем оценка интегралов первого порядка. Однако оказывается возможным выразить все интегралы в виде линейной комбинации некоторого числа базисных интегралов. Эти базисные интегралы следует в принципе вычислять на электронной машине, но в некоторых случаях с помощью ряда приближений их можно оценить с достаточной точностью [25 б, 27]. Приближенная оценка в особенности хорошо удается в случае равнобедренных треугольников, у которых не слишком малы значения параметра βR и угол θ больше 90°.

Так же как и при вычислениях по теории возмущений первого порядка, здесь мы рассмотрим треугольники, образованные центральным атомом и двумя атомами из числа 12 его ближайших соседей в гексагональной и кубической решетках.

Относительная величина трехчастичных взаимодействий [см. формулу (7)] второго порядка является функцией только βR и θ.

На рис. 19 величина $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ изображена как функция угла θ для твердого аргона ($\beta R = 2{,}4$). По-видимому, возникают два важных вклада в величину $\Delta E_2/E_2^{(0)}$:

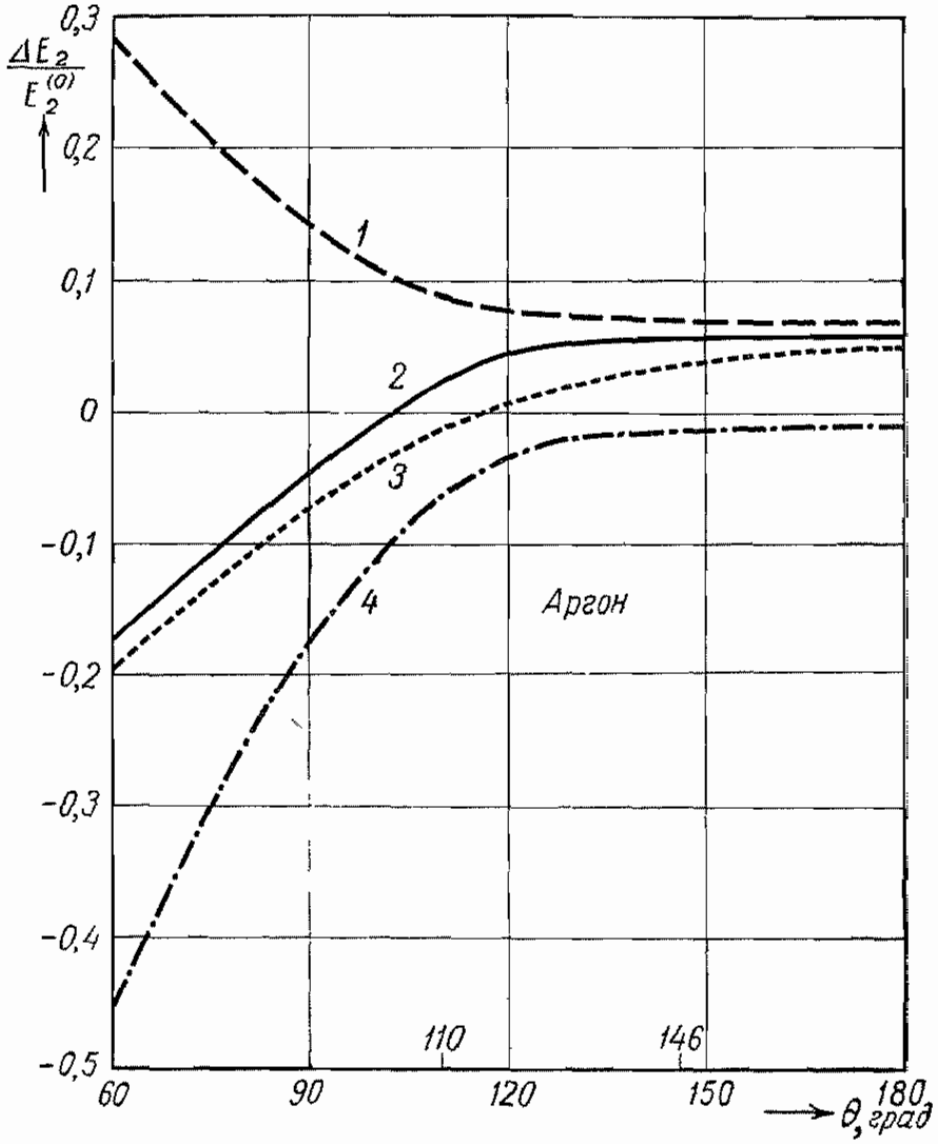
1) вследствие эффектов, включающих только *двух*частичный атомный обмен, т. е. вследствие членов взаимодействия, появляющихся благодаря обмену электронами между двумя из трех атомов треугольника (кривая *1* на рис. 19);

2) вследствие эффектов *трех*частичного атомного обмена, т. е. вследствие эффектов, включающих все три атома треугольника (кривая *4*).

Полный результат для $\Delta E_2/E_2^{(0)}$, т. е. сумма двухчастичных атомных и трехчастичных атомных обменных эффектов (кривая *2*), обнаруживает удивительную зависимость от угла θ: *эта зависимость одинакова с зависимостью от угла θ эффекта первого порядка*. Далее из аналитического вида конечного результата мы заключаем, что величина $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ для неона, ксенона и криптона ведет себя точно так же, как и величина, описывающая эффекты первого порядка для кристаллов указанных газов.

Поскольку полная парная энергия $E_2^{(0)}$ для треугольников всегда отрицательна, для значений θ между 60° и приблизительно 110° трехчастичные взаимодействия второго порядка *уменьшают* межатомное притяжение по сравнению с аддитивной суммой по всем парам частиц. При бо́льших значениях θ трехчастичные силы являются силами *притяжения*. Такое изменение знака согласуется с эффектом Аксельрода — Теллера третьего порядка, который также представлен на рис. 19 (кривая *3*). Из рисунка

видно, что энергия обменных взаимодействий второго порядка приблизительно в 20 раз больше энергии трехчастичных взаимодействий третьего порядка и что обменный эффект обнаруживает наиболее сильную зависимость от угла в интервале значений θ от 90 до 120°.



Р и с. 19. Зависимость величины относительных трехчастичных взаимодействий второго порядка $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ в треугольниках, составленных из атомов аргона, от угла θ между сторонами a и b. Стороны треугольников в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c.

1 и *4* — вклад энергии соответственно двухчастичных и трехчастичных обменных взаимодействий; *2* — полный эффект второго порядка; *3* — эффект третьего порядка Аксельрода—Теллера, увеличенный в 20 раз.

Кривые $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ и $\Delta E_2/E_2^{(0)}$ имеют один и тот же вид. Следовательно, в случае эффектов второго порядка мы можем провести точно такой же анализ, как и при исследовании стабильности с учетом эффектов первого порядка. Однако вследствие того, что $E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$ имеют *противоположные* знаки, здесь мы приходим к совсем иному выводу: *в кристаллах инертных газов трехчастич-*

ные взаимодействия второго порядка благоприятствуют гранецентрированной кубической решетке. Суммированная по всем треугольникам, приведенным в табл. 15, соответствующая разность энергий для кристаллов аргона, криптона и ксенона составляет величину порядка нескольких процентов от полной энергии двухчастичных взаимодействий и способствует образованию кубической решетки [на основе уравнения (5)].

4. Полные трехчастичные обменные взаимодействия и стабильность кристаллов

На рис. 20 проведено сравнение относительных величин энергий трехчастичных взаимодействий первого и второго порядков между атомами аргона, образующими равнобедренные треугольники (βR, θ), в зависимости от угла θ. Кроме того, на приведенных кривых указаны точки, относящиеся к 9 треугольникам гексагональной и кубической решеток, представленным в табл. 15.

Из приведенного рисунка можно сделать три основных вывода.

1. *Для всех рассматриваемых треугольников* имеет место приближенное равенство $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$. Отсюда следует, что величины *полных* (первый порядок + второй порядок) относительных трехчастичных взаимодействий для атомов каждого треугольника можно представить в виде

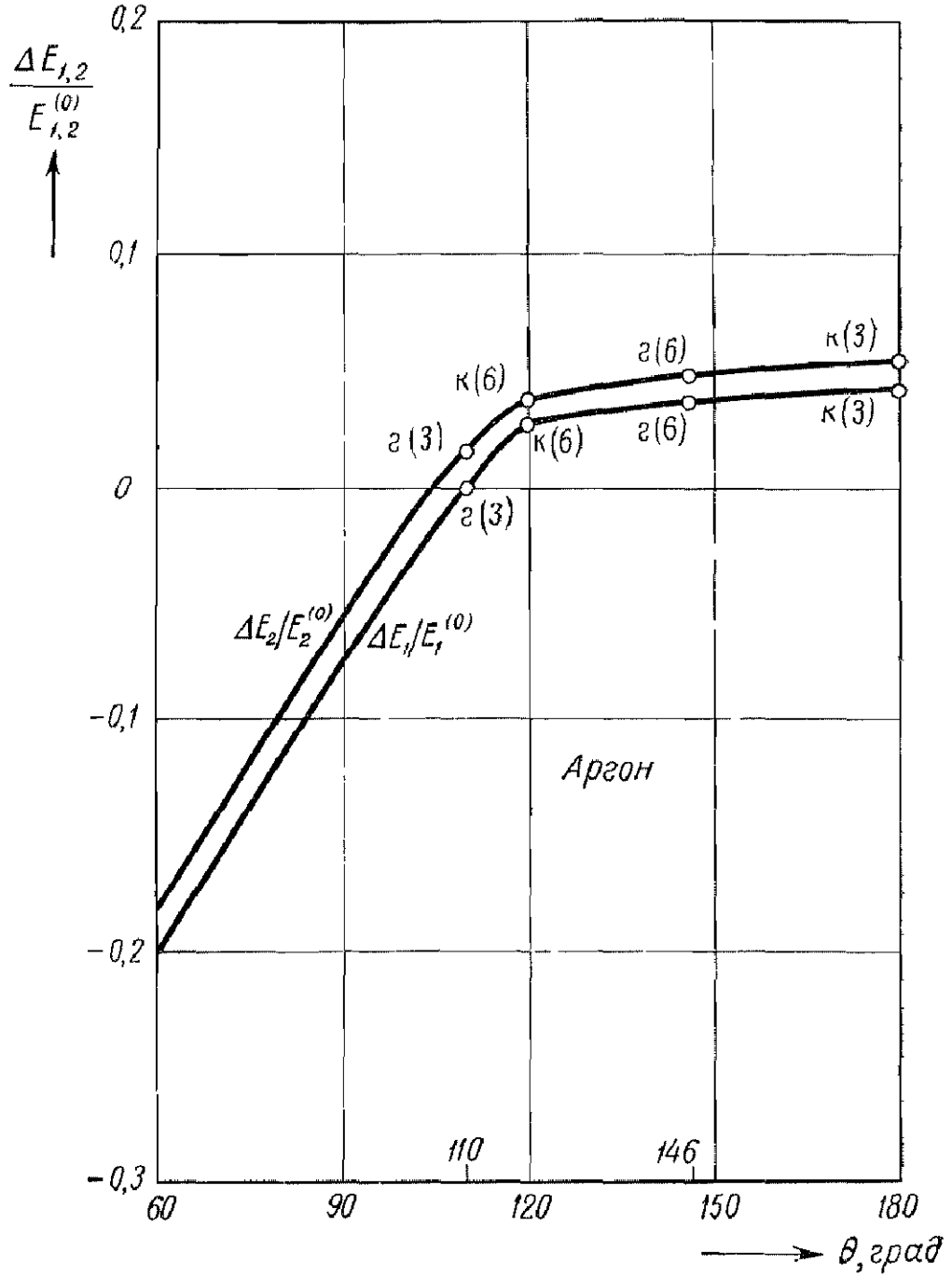
$$\Delta E/E^{(0)} \equiv (\Delta E_1 + \Delta E_2)/(E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \approx \Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}. \quad (8)$$

При этом необходимо различать две возможности:

а) $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} < 0$. Данное условие означает, что полная энергия парных взаимодействий между атомами треугольников соответствует *притяжению*. Именно так обстоит дело у *вандерваальсовых кристаллов*, например у кристаллов инертных газов. Поскольку $E_1^{(0)} > 0$ и $E_2^{(0)} < 0$, то ΔE имеет тот же знак, что и ΔE_2, и мы приходим к выводу, что *стабильность кристаллов инертных газов определяется двухчастичными и трехчастичными атомными взаимодействиями второго порядка теории возмущений, т. е. взаимодействиями такого же порядка, что и сами вандерваальсовы силы.*

б) $E^{(0)} = E_1^{(0)} + E_2^{(0)} > 0$. Здесь полная энергия парных взаимодействий между атомами треугольников соответствует *отталкиванию*. Указанный случай осуществляется у *кристаллов галогенидов щелочных металлов*, энергия решетки которых, как мы отмечали выше, отличается от энергии решеток инертных газов на величину электростатического взаимодействия между ионами. $E^{(0)}$ меняет теперь знак на обратный тому, который был у $E^{(0)}$ в *вандерваальсовых кристаллах*; причина состоит в том, что маделунговская энергия *сжимает* кристалл в такой степени, что

ближайшие ионы отталкивают друг друга. В этом случае полная энергия ΔE трехчастичных взаимодействий имеет такой же знак,



Р и с. 20. Сравнение трехчастичных взаимодействий первого и второго порядков в треугольниках, образованных из атомов аргона ($\beta R = 2{,}4$). Стороны треугольника в относительных единицах соответственно равны $a = b = 1$ и c. Взаимодействия представлены зависимостью относительной энергии от угла 0; 0 — угол между сторонами a и b. Цифры в скобках обозначают число различных треугольников кубической и гранецентрированной решеток.

как и ΔE_1, и мы приходим к выводу, что *стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов определяется двухчастичными и трехчастичными взаимодействиями первого порядка теории возмущений.*

2. Трехчастичные обменные взаимодействия первого порядка благоприятствуют треугольникам с *малым* углом θ.

3. Трехчастичные обменные взаимодействия второго порядка благоприятствуют треугольникам с *большим* углом θ.

Проблема стабильности кристаллов инертных газов может быть решена на основе указанных свойств трехчастичных взаимодействий. Так как энергия парных взаимодействий $E^{(0)}$ для каждого равнобедренного треугольника отрицательна, величина ΔE имеет такой же знак, как ΔE_2, т. е. полный трехчастичный эффект *благоприятствует образованию гранецентрированной кубической решетки у кристаллов инертных газов.*

Вычисляя значения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ для каждого треугольника и суммируя по всем треугольникам, получаем, что полная относительная разность энергии сцепления $E_{\text{сц}}$ обоих типов решеток равна

$$\frac{(E_{\text{сц}})_{\text{куб}} - (E_{\text{сц}})_{\text{гекс}}}{(E_{\text{сц}})_{\text{парн}}} = 0{,}044. \qquad (9)$$

Так как $(E_{\text{сц}})_{\text{парн}} < 0$, у твердого аргона гранецентрированная кубическая решетка более стабильна, чем гексагональная плотноупакованная решетка, примерно на 4% *парной энергии сцепления*, что значительно превосходит разность в 0,01% энергии парных взаимодействий, которая благоприятствует структуре с гексагональной решеткой. Если в первом приближении учесть различие только между тремя треугольниками кубической решетки с углом $\theta = 120°$ и тремя треугольниками с углом $\theta = 110°$ гексагональной решетки [уравнение (5)], мы получим то же значение с точностью до 0,1%. Это снова показывает, что *важнейший стабилизующий фактор* при переходе от гексагональной к кубической упаковке заключается в переходе от трех треугольников из атомов с углом $\theta = 110°$ к треугольникам с углом $\theta = 120°$. Соответствующее этому вращение на 60° A-слоя (гексагональной решетки), в результате которого образуется C-слой (кубической решетки), означает небольшую потерю энергии парных взаимодействий, приводя, таким образом, в рамках представлений о парных взаимодействиях к несколько большей стабильности гексагональной структуры. Однако в то же время разность энергий трехчастичных взаимодействий намного больше, так как $\Delta E/E^{(0)}$ быстро изменяется в области значений θ 110—120°.

5. Галогениды щелочных металлов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков [28]

Вернемся к обсуждению кристаллов галогенидов щелочных металлов. Мы уже видели, что существует очень близкая аналогия между проблемами стабильности кристаллов галогенидов

щелочных металлов и кристаллов инертных газов. Эта аналогия обусловлена тем, что ионы галогенидов щелочных металлов изоэлектронны атомам инертных газов и что как те, так и другие имеют заполненные электронные оболочки. Следовательно, взаимодействие ионов в кристаллах галогенидов щелочных металлов должно иметь такой же вид, как и взаимодействие атомов в кристаллах инертных газов, при условии, что действующие между ионами электростатические силы при этом не учитывать и ввиду высокой симметрии ненапряженных ионных кристаллов пренебречь поляризационными эффектами.

Поэтому для вычисления трехчастичных взаимодействий в ионных кристаллах мы используем рассмотренный ранее метод, а именно примем модель эффективных электронов с гауссовским распределением заряда. Так как приближение гауссовского распределения вводится только для оценки величины *трехчастичных* взаимодействий, ионы и атомы мы рассматриваем одинаковым образом. Иными словами, мы принимаем, что истинные заряды ионов не влияют на стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов, кроме как через энергию Маделунга.

Однако результаты, полученные для кристаллов инертных газов, нельзя без некоторых существенных изменений применить к кристаллам галогенидов щелочных металлов. Прежде всего анион и катион одного галогенида имеют неодинаковые размеры, так что их гауссовские параметры β также различны. Параметры β нельзя определить по виду потенциальных функций, так как мы не располагаем достаточно точной информацией о функциях парных взаимодействий в рассматриваемом случае. Можно ожидать, что значения β для каждого катиона должны быть несколько больше, а значения β для каждого аниона должны быть несколько меньше значений β соответствующих изоэлектронных атомов инертных газов. Для того чтобы оценить эту разницу в величинах β изоэлектронных атомов и ионов, были проведены вычисления параметров β у ионов при помощи экспериментальных значений молярных диамагнитных восприимчивостей ионов галогенидов и атомов инертных газов [29].

Допустим, что параметр β относится к бо́льшему иону, а β' — к меньшему иону данного галогенида щелочного металла. Введем еще один параметр $\gamma = (\beta'/\beta)^2 > 1$. В таком случае энергии всех трехчастичных ионных взаимодействий могут быть записаны как функции параметров βR, γ и структуры решетки (R — расстояние между двумя ближайшими соседями в решетке). В отличие от кристаллов инертных газов значения βR у галогенидов щелочных металлов значительно меньше, а именно лежат в интервале от 1,26 (LiI) до 2,16 (NaF). Соответствующий интервал значений βR у кристаллов инертных газов заключен между 2,0 (ксенон)

и 3,4 (неон). Возникает важный вопрос о том, следует ли при рассмотрении трехчастичных взаимодействий принимать во внимание для таких малых значений βR эффекты *многократного обмена*. К этому вопросу мы еще вернемся.

Проведем вновь при помощи теории возмущений первого и второго порядков вычисления энергий взаимодействия ионов решетки. Вначале мы рассмотрим ионы, образующие равнобедренные треугольники. Совокупности ионов, образующих неравнобедренные треугольники, будут рассмотрены несколько позднее. В частности, мы исследуем трехчастичные взаимодействия у тех галогенидов щелочных металлов, которые либо образуют решетку типа CsCl при нормальных давлении и температуре (CsCl, CsBr и CsI), либо приобретают эту структуру при сравнительно небольшом давлении (в первую очередь галогениды рубидия).

Вычисления по теории возмущений первого порядка

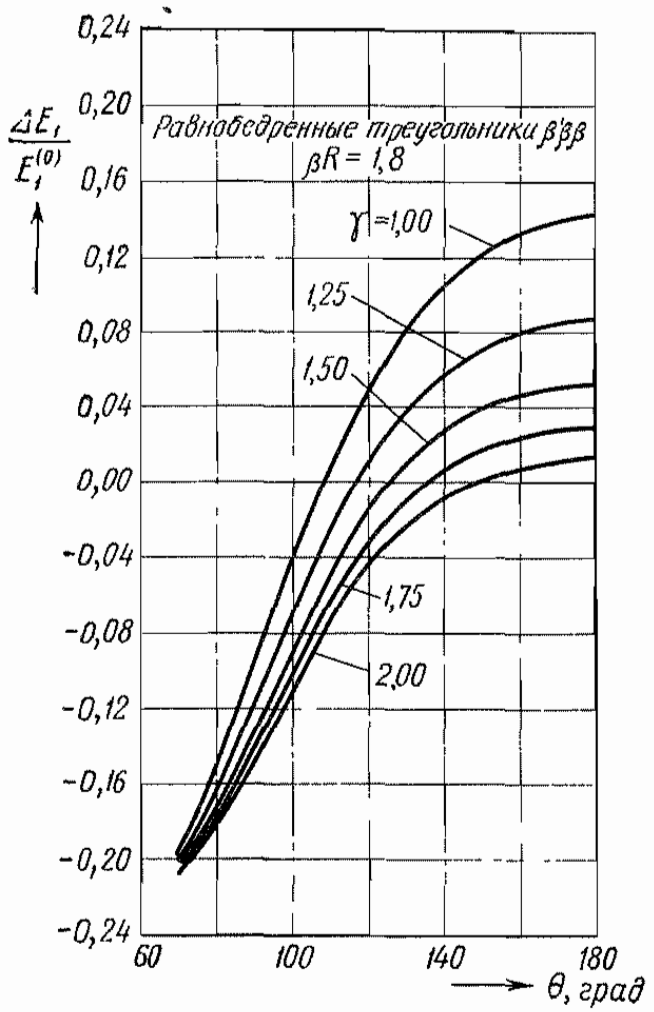
Так как размеры аниона и катиона одного и того же галогенида не одинаковы, выражения величин относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ в кристаллах галогенидов щелочных металлов несколько сложнее, чем в случае кристаллов инертных газов. Однако все интегралы можно, как и раньше, выразить через простые экспоненциальные функции или просто связать с функциями ошибок. У представляющих наибольший интерес галогенидов щелочных металлов величина βR близка к 1,8, а значения γ заключены в интервале 1—2. Графики зависимостей $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ от угла θ у кристаллов галогенидов щелочных металлов приведены на рис. 21 для случаев, когда вершину равнобедренного треугольника образует *меньший* ион, и на рис. 22 для случаев, когда вершину равнобедренного треугольника образует *бóльший* ион. Из анализа этих зависимостей можно сделать следующие выводы:

1. *Функциональная зависимость* $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ *от угла* θ *у рассматриваемых кристаллов такая же, как и у кристаллов инертных газов*; а именно энергия относительных трехчастичных взаимодействий *отрицательна* для совокупностей ионов, образующих треугольники с небольшим углом θ. Величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ быстро возрастает при изменении угла θ до значений $\theta \sim 120^\circ$, а затем весьма заметно спрямляется, принимая положительные значения у треугольников с большим углом θ.

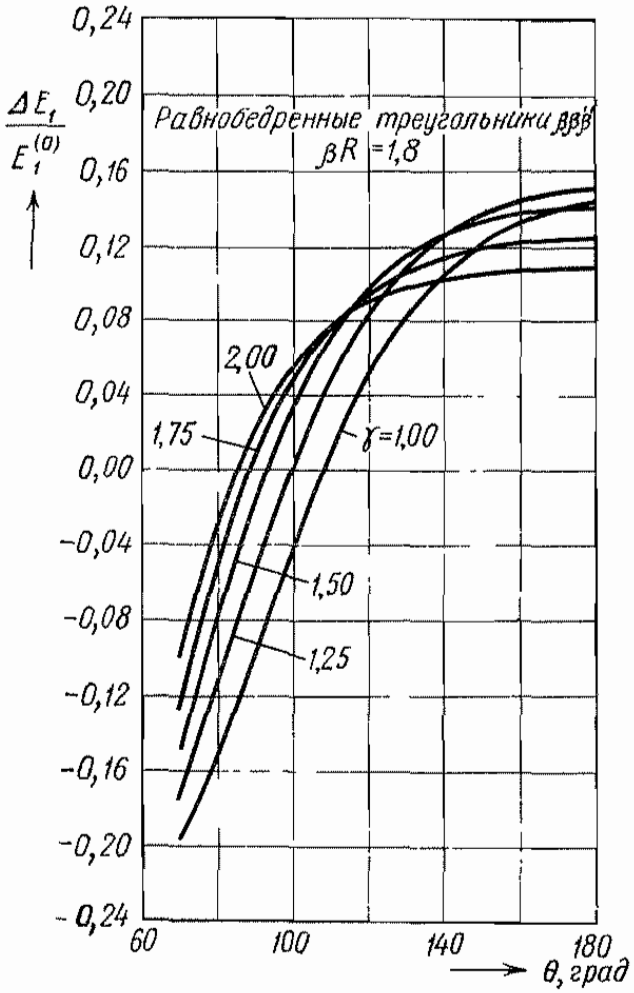
2. Для треугольников ($\beta'\beta\beta$), в вершине которых находится *меньший* по величине ион, влияние увеличения γ на энергию взаимодействия при небольших углах θ незначительно, в то время как при больших 0 роль трехчастичных взаимодействий сильно подавлена.

3. Характер взаимодействия ионов, образующих треугольники ($\beta\beta'\beta'$) с *бо́льшим* ионом в вершине, *противоположен* тому, что описан в п. 2.

Поскольку энергия $E_1^{(0)} > 0$, мы делаем вывод, что во всех случаях трехчастичные взаимодействия первого порядка *благоприятствуют образованию треугольников с малым углом* θ, так же как и у кристаллов инертных газов.



Р и с. 21. Зависимость относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ между ионами в равнобедренных треугольниках ($\beta'\beta\beta$), т. е. в треугольниках с *наименьшим* ионом в центре, от угла θ при $\beta R = 1{,}8$ для различных значений параметра $\gamma = (\beta'/\beta)^2$. Для сравнения показана также кривая для $\gamma = 1$.



Р и с. 22. Зависимость относительных трехчастичных взаимодействий первого порядка $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ между ионами в равнобедренных треугольниках ($\beta\beta'\beta'$), т. е. в треугольниках с *бо́льшим* ионом в центре, от угла θ при $\beta R = 1{,}8$ для различных значений параметра $\gamma = (\beta'/\beta)^2$. Для сравнения показана также кривая для $\gamma = 1$.

С другой стороны, если катион намного меньше аниона, т. е. если $\gamma \gg 1$, можно ожидать более резкого изменения характера поведения $\Delta E_1/E_1^{(0)}$. В действительности, мы нашли [28], что с увеличением γ роль энергии трехчастичных взаимодействий значительно *уменьшается* и энергия трехчастичных взаимодей-

ствий перестает сильно зависеть от структуры кристалла. Таким образом, можно ожидать, что в случае очень разных по размеру ионов основной вклад в энергию трехчастичных взаимодействий будут вносить взаимодействия ионов в треугольниках (βββ), образованных бо́льшим ионом в центре и его двумя *ближайшими* соседями.

Вычисления по теории возмущений второго порядка

Рассмотрим теперь трехчастичные взаимодействия между ионами при помощи теории возмущений *второго* порядка. Мы должны вычислить энергию взаимодействия, выражаемую формулой (6), но не для трех атомов, а для трех ионов, образующих треугольник. Так же как и прежде, интерес представляет относительная энергия трехчастичных взаимодействий трех ионов, определяемая выражением (7)

$$\Delta E_2/E_2^{(0)} \equiv (E_2 - E_2^{(0)})/E_2^{(0)},$$

в котором $E_2^{(0)}$ — сумма энергий взаимодействия второго порядка между тремя *изолированными* парами ионов, образующих треугольник.

Вычисление энергии трехчастичных взаимодействий второго порядка между атомами инертных газов, как мы уже видели, представляет значительные трудности. В случае кристаллов галогенидов щелочных металлов эта задача является еще более трудной, так как вводится дополнительный параметр γ, в результате чего уравнения становятся еще более сложными. Однако анализ трехчастичных взаимодействий второго порядка между ионами рассматриваемых галогенидов в двух предельных случаях можно провести и без детальных вычислений. Рассмотрим вначале случай, когда значения параметра γ заключены в интервале между 1 и 2, а $\beta R \sim 1{,}8$. При указанных значениях параметров относительная величина $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ почти такая же, как и у кристаллов инертных газов. Поэтому можно ожидать, что такого же типа аналогия имеется и при рассмотрении взаимодействий второго порядка. Конкретно мы принимаем, что в указанной области значений параметров соотношение $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$ справедливо также и для трехчастичных взаимодействий между ионами. Во втором предельном случае, когда значения $\gamma \gg 1$, мы нашли, что роль энергии трехчастичных взаимодействий сильно подавлена. Основной вклад в энергию трехчастичных взаимодействий кристалла вносят взаимодействия между ионами в треугольниках (βββ), и поэтому соотношение $\Delta E_1/E_1^{(0)} \approx \Delta E_2/E_2^{(0)}$ вновь остается справедливым. Посредством интерполяции мы можем

принять для кристаллов галогенидов щелочных металлов относительные энергии трехчастичных взаимодействий равными между собой во всем интервале значений параметров βR и γ.

6. Стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов

Применим теперь результаты, полученные при изучении трехчастичных обменных взаимодействий, к проблеме стабильности кристаллов рассматриваемых галогенидов. Как и в случае кристаллов инертных газов, мы не будем исследовать стабильность кристаллов вблизи абсолютного нуля температур и, кроме того, пренебрежем влиянием нулевой энергии на стабильность. Поэтому мы должны сравнить *статические* энергии кристаллов с решетками типа CsCl и NaCl для различных галогенидов щелочных металлов. Однако, прежде чем проводить такое сравнение, необходимо исследовать, насколько в данном случае существенны эффекты *многократного обмена*, поскольку значения βR у кристаллов галогенидов, как это отмечалось ранее, значительно меньше, чем у кристаллов инертных газов. Мы уже рассмотрели [28] вклад в $\Delta E_1/E_1^{(0)}$ энергии двукратного обмена для специального случая $\gamma = 1$ и для значений βR, равных 1; 1,2; . . .; 2. При этом было показано, что учет двукратного обмена не приводит ни к каким качественным изменениям. В частности, остаются такими же свойства симметрии трехчастичных взаимодействий даже для столь малых значений βR, как 1. Далее учет двукратного обмена приводит к уменьшению роли энергии трехчастичных взаимодействий как при малых, так и при больших значениях угла θ. Однако указанный эффект быстро убывает с увеличением βR (у кристаллов инертных газов, имеющих $\beta R \gg 2$, эффект уменьшения роли трехчастичных взаимодействий незначителен). Таким образом, обсуждение проблемы стабильности мы можем проводить, принимая во внимание только однократные обменные эффекты.

Для того чтобы оценить энергию трехчастичных взаимодействий для двух рассматриваемых типов решеток, проведем вначале классификацию различных треугольников, образованных центральным ионом и его двумя соседями из оболочки первого окружения. Прежде мы обозначали такие треугольники набором трех гауссовских параметров (β); теперь необходимо ввести более специальную классификацию треугольников. Обозначим катион буквой C, анион — буквой A и введем дополнительные индексы 0, 1, 2, . . . для того, чтобы различать оболочки первого, второго и т. д. окружений центрального иона. Индексом 0 мы будем обозначать центральный катион или анион.

В табл. 16 и 17 для решеток типа NaCl и CsCl указаны различные типы треугольников, образуемых ионами кристалла, и их

Таблица 16

Число и тип треугольников в расчете на один ион для решетки типа NaCl [a]

Тип треугольника	Число треугольников в расчете на один ион	R^2_{ab}	R^2_{ac}	R^2_{bc}	$\cos^2\theta$	θ
$A_0C_1C_1$	12	1	1	2	0	90°
$(C_0A_1A_1)$	3	1	1	4	1	180°
$A_0A_2A_2$	8	2	2	2	$^1/_4$	60°
$(C_0C_2C_2)$	12	2	2	4	0	90°
	24	2	2	6	$^1/_4$	120°
	6	2	2	8	1	180°
$A_0C_1A_2$	24	1	2	3	0	90°
$(C_0A_1C_2)$	24	1	2	5	$^1/_2$	135°
$A_0C_1C_3$	24	1	3	6	$^1/_3$	125°15′
$(C_0A_1A_3)$						
$A_0A_2C_3$	48	2	3	5	0	90°
$(C_0C_2A_3)$	24	2	3	9	$^2/_3$	144°44′

[a] Размеры сторон треугольников приведены в единицах расстояний между двумя ближайшими соседями в треугольнике; θ — угол между R_{ab} и R_{ac}.

Таблица 17

Число и тип треугольников в расчете на один ион для решетки типа CsCl [a]

Тип треугольников	Число треугольников в расчете на ион	R^2_{ab}	R^2_{ac}	R^2_{bc}	$\cos^2\theta$	θ
$A_0C_1C_1$	12	1	1	$^4/_3$	$^1/_9$	70°32′
$(C_0A_1A_1)$	12	1	1	$^8/_3$	$^1/_9$	109°28′
	4	1	1	4	1	180°
$A_0A_2A_2$	12	$^4/_3$	$^4/_3$	$^8/_3$	0	90°
$(C_0C_2C_2)$	3	$^4/_3$	$^4/_3$	$^{16}/_3$	1	180°
$A_0A_3A_3$	8	$^8/_3$	$^8/_3$	$^8/_3$	$^1/_4$	60°
$(C_0C_3C_3)$	12	$^8/_3$	$^8/_3$	$^{16}/_3$	0	90°
	24	$^8/_3$	$^8/_3$	8	$^1/_4$	120°
	6	$^8/_3$	$^8/_3$	$^{32}/_3$	1	180°
$A_0A_2A_3$	24	$^4/_3$	$^8/_3$	4	0	90°
$(C_0C_2C_3)$	24	$^4/_3$	$^8/_3$	$^{20}/_3$	$^1/_2$	135°
$A_0C_1A_2$	24	1	$^4/_3$	$^{11}/_3$	$^1/_3$	125°15′
$(C_0A_1C_2)$						
$A_0C_1A_3$	48	1	$^8/_3$	$^{11}/_3$	0	90°
$(C_0A_1C_3)$	24	1	$^8/_3$	$^{19}/_3$	$^2/_3$	144°44′

[a] Размеры сторон треугольников приведены в единицах расстояния между двумя ближайшими соседями в треугольнике; θ — угол между R_{ab} и R_{ac}.

число в расчете на один ион. Значения сторон треугольников R_{ab}, R_{ac} и R_{bc} выражены в единицах наименьшего расстояния R в треугольнике, а θ — угол между R_{ab} и R_{ac}. Например, набор $A_0C_1A_2$ обозначает треугольник, образованный центральным анионом, катионом из первой оболочки и анионом из второй оболочки.

Из таблиц видно, что первые два типа совокупностей из трех атомов у решетки типа NaCl и первые три типа совокупностей из трех атомов у решетки типа CsCl образуют равнобедренные треугольники. Все оставшиеся треугольники разносторонние. Что касается вклада в энергию, обусловленного взаимодействиями между ионами таких неравнобедренных треугольников, то для специального случая, когда $\gamma = 1$, мы установили, что *этот вклад мал и имеет один и тот же порядок величины в обеих структурах. Более того, вклады от разных треугольников имеют тенденцию уравновешиваться в любой из решеток вследствие свойств симметрии трехчастичных взаимодействий.* Это оправдывает проведение анализа стабильности кристаллов на основе рассмотрения только равнобедренных треугольников.

Чтобы сравнить стабильность решеток типа NaCl и CsCl, просуммируем энергию трехчастичных взаимодействий по всему кристаллу, состоящему из N анионов и N катионов в обеих структурах. При этом мы рассмотрим равнобедренные треугольники, образованные центральным ионом и двумя ионами из первых двух оболочек окружения в решетке типа NaCl и из первых трех оболочек окружения в решетке типа CsCl.

Основные результаты можно сформулировать в следующем виде:

1. Трехчастичные взаимодействия между ионами, сгруппированными в треугольники таким образом, что два иона находятся по отношению к третьему в *первой ближайшей* оболочке ($A_0C_1C_1$ и $C_0A_1A_1$), увеличивают силы *притяжения* в каждой из структур. Однако вклад энергии трехчастичных взаимодействий больше в решетке типа CsCl. Поэтому существование указанных треугольников делает *более предпочтительной решетку типа* CsCl.

2. Трехчастичные взаимодействия между ионами, сгруппированными в треугольники с участием двух ионов из оболочки *второго окружения* ($A_0A_2A_2$ и $C_0C_2C_2$) в решетке типа NaCl или с участием двух ионов из оболочек второго или третьего окружения ($A_0A_2A_2$, $C_0C_2C_2$, $A_0A_3A_3$, $C_0C_3C_3$) в решетке типа CsCl, увеличивают силы *отталкивания* в каждой из структур. Однако вклад энергии трехчастичных взаимодействий меньше (менее отталкивательный) в решетке типа NaCl. Таким образом, эти типы треугольников благоприятствуют решетке типа NaCl.

3. Когда размеры ионов становятся все более разными, т. е. когда увеличивается параметр γ, трехчастичные взаимодействия между центральным ионом и двумя ионами из оболочек *следующего за ближайшим* окружения центрального иона начинают играть значительно бóльшую роль по сравнению с взаимодействиями с участием двух ионов из первого окружения.

Теперь сравнению стабильности решеток типа NaCl и CsCl можно подвести итог (результаты такого сравнения приведены в табл. 18): разность энергий δE решеток кристаллов *положительна*, если более стабильна решетка типа NaCl, и *отрицательна*, если более стабильна решетка типа CsCl. В табл. 18 приведены также вычисленные значения давлений перехода P_t(вычисл.), соответствующие им величины Борна — Майера — Якоба

Таблица 18

Разность энергий δE решеток типа CsCl и NaCl у галогенидов щелочных металлов

Галогениды	b	δE, *ккал/моль*	P_t (вычисл.), *кбар*	P_t (БМ), *кбар*	P_t (эксп.), *кбар*
LiF	0,6	33,3	1,060	300	—
NaF	0,6	7,5	158	200	—
KF	0,6	6,0	83	88	—
RbF	0,4	2,2	25	68	9—15 [a]
CsF	0,4	3,2	31	35	(не набл.)
LiCl	0,6	14,4	221	140	—
NaCl	0,6	8,1	95	74	—
KCl	0,5	2,1	18	74	19,6
RbCl	0,5	1,05	7,7	39	4,9
CsCl	0,4	—0,6	—	(не вычисл.)	—
LiBr	0,6	11,0	140	105	—
NaBr	0,6	7,8	78	53	—
KBr	0,5	2,3	17	59	18
RbBr	0,5	0,94	6,1	30	4,5—5,0
CsBr	0,4	—0,82	—	(не вычисл.)	—
LiI	0,6	6,9	67	68	—
NaI	0,6	5,7	44	44	—
KI	0,6	2,8	17	49	17,85
RbI	0,5	0,9	4,8	22	4,0
CsI	0,4	—0,95		(не вычисл.)	

[a] См. работу [21]. Авторы этой работы сообщают о новых экспериментах с фторидом цезия.

P_t(БМ) и экспериментальные значения P_t(эксп.). Результаты для кристаллов RbF_4 и CsF были сообщены недавно Пьермарини и Вейром [30].

Из табл. 18 непосредственно следует, что в приближении трехчастичных обменных взаимодействий между ионами решетки *проблема стабильности кристаллов галогенидов щелочных металлов получает в основном количественное обоснование*. В частности, указанная теория позволяет объяснить стабильность решеток типа CsCl в кристаллах хлорида, бромида и иодида цезия. Более того, теория позволяет вычислить величины давлений экспериментально наблюдаемых переходов между решетками типа NaCl и CsCl.

Из рассмотрения параметра b, характеризующего среднее значение соотношения между энергиями взаимодействия парного типа первого и второго порядков в треугольниках из трех ближайших соседей, видно, что параметр b изменяется регулярно и это изменение одинаково у всех галогенидов щелочных металлов. Предельные значения параметра, равные 0,6 и 0,4, можно объяснить, используя аналогию между потенциальными функциями атомов инертных газов. Чтобы показать чувствительность полученных результатов к изменению параметра b, возьмем $b = 0{,}5$ вместо $b = 0{,}6$ для фторида и иодида калия. Тогда значения E, P_t изменятся до 3,8 *ккал/моль*, 53 *кбар* и 2,2 *ккал/моль*, 13,5 *кбар* соответственно для каждого галогенида.

Относительная величина полной энергии трехчастичных взаимодействий (по отношению к энергии стабильной решетки) заключена в пределах между —1,6 и +3,3% у фторидов, —2,8 и +3,6% у хлоридов, —2,2 и +3,5% у бромидов, —2,6 и +2,3% у иодидов. Полная энергия парного отталкивания составляет 7—18% энергии решетки, что хорошо согласуется с теорией Борна — Майера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meyer L., Garrett C. S., Haasen P., J. Chem. Phys., **40**, 2744 (1964).
2. Pollack G. L., Revs. Mod. Phys., **36**, 748 (1964).
3. Kihara T., Koba S., J. Phys. Soc. Japan, **7**, 348 (1952).
4. Kihara T., Rev. Mod. Phys., **25**, 831 (1953).

5а. Barron T. H. K., Domb C. S., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **227**, 447 (1955).

5б. Onsager L., *неопубликованные данные*.

6а. Jansen L., Dawson J. M., J. Chem. Phys., **22**, 1619 (1954).

6б. Jansen L., Dawson J. M., J. Chem. Phys., **23**, 482 (1955).

7. Wallace D. C., Phys. Rev., **133**, A153 (1964).
8. Cuthbert J., Linnett J. W., Trans. Faraday Soc., **54**, 617 (1958).
9. Linnett J. W., Pöe A. J., Trans. Faraday Soc., **47**, 1033 (1951).
10. Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, Chapter 4, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960, p. 128—130; имеется русский пере-

вод первого издания: Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, М.— Л., 1947.
11. Kihara T., J. Phys. Soc. Japan, **15**, 1920 (1960).
12. Knox R. S., Reilly M. H., Phys. Rev., **135**, A166 (1964).
13. Евдокимова В. В., Верещагин Л. Ф., Физ. тв. тела, **4**, 1965 (1963).
14. Борн М., Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, М., 1958.
15. Tosi M., Fumi F. G., Phys. Chem. Solids, **23**, 359 (1962).
16. Axilrod B. M., Teller E., J. Chem. Phys., **11**, 299 (1943).
17а. Axilrod B. M., J. Chem. Phys., **17**, 1349 (1949).
17б. Axilrod B. M., J. Chem. Phys., **19**, 719, 724 (1951).
18. Graber H. W., Present R. D., Phys. Rev. Letters, **9**, 247 (1962).
19. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., J. Chem. Phys., **41**, 413, 429 (1964).
20. Rosen P., J. Chem. Phys., **21**, 1007 (1953).
21. Shostak A., J. Chem. Phys., **23**, 1808 (1955).
22. Jansen L., Phys. Rev., **125**, 1798 (1962).
23а. Löwdin P. O., A Theoretical Investigation into Some Properties of Ionic Crystals, Almqvist and Wiksell, Uppsala, Sweden, 1948.
23б. Löwdin P. O., Phil. Mag. Suppl., **5**, 1 (1956).
24. Jansen L., McGinnies R. T., Phys. Rev., **104**, 961 (1956).
25а. Jansen L., Phil. Mag., 8, 1305 (1963).
25б. Jansen L., Zimering S., Phys. Letters, **4**, 95 (1963).
26. Jansen L., Phys. Rev., **135**, A1292 (1964).
27. Zimering S., J. Math. Phys., **6**, 336 (1965).
28. Lombardi E., Jansen L., Phys. Rev., **136**, A1011 (1964).
29. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1963.
30. Piermarini G. J., Weir C. E., J. Chem. Phys., **37**, 1882 (1962).

III-4. Электроны в металлах

Л. Онзагер

1. Введение

Квантовая теория металлов характеризуется двумя основными особенностями. Во-первых, это теория фермионов, движущихся в периодическом поле. В этом аспекте удается объяснить не только наличие или отсутствие свободно движущихся электронов в твердых телах, но и распределение по импульсам электронов в металле. Во-вторых, теория учитывает корреляцию между электронами в условиях их непрерывного ускорения, причем оказывается необходимым принимать во внимание экранирование электрических сил.

2. Кристаллические решетки

Свойство периодичности кристалла описывается посредством введения трансляционной решетки

$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{1}$$

где n_1, n_2, n_3 — любой набор трех целых чисел. Наименьший повторяющийся единичный элемент кристалла называется ячейкой, которая условно представляет собой параллелепипед, натянутый на примитивный набор периодов трансляции ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) и имеющий объем Δ,

$$\Delta = ([\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]\cdot \mathbf{a}_3). \tag{2}$$

Любой набор трех периодов, отвечающий ячейке с наименьшим объемом, является примитивным набором. Решетка определяет дискретную коммутативную группу симметрии. Кроме трансляций, кристалл может обладать также другими элементами симметрии, и не всегда удается установить примитивный набор трансляций, выражающий полную симметрию кристалла; однако это неудобство исчезает, если рассматривать всю решетку кристалла в целом.

Ячейка может содержать один или несколько атомов, причем несколько атомов в нее может входить, даже если все атомы эквивалентны относительно полной группы симметрии кристалла. Например, простая гексагональная ячейка в плотноупакованной

гексагональной структуре содержит два атома, так как расположение соседей относительно каждого отдельного атома не симметрично. По этой же причине гранецентрированная кубическая ячейка структуры алмаза также содержит два атома. Квадратично интегрируемая функция, удовлетворяющая условию периодичности,

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = f(\mathbf{r}) \tag{3}$$

может быть разложена в ряд Фурье вида

$$f(\mathbf{r}) = \sum c_{\mathbf{b}} e^{2\pi i(\mathbf{b}\cdot\mathbf{r})}, \tag{4}$$

где векторы $\mathbf{b}$, образующие так называемую обратную решетку, связаны с $\mathbf{a}$ соотношением

$$(\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_k) = \delta_{jk}. \tag{5}$$

Явное построение $\mathbf{b}$ основывается на формулах вида

$$\mathbf{b}_1 = [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3]/\Delta, \tag{6}$$

причем, согласно (5), ячейка обратной решетки имеет объем, равный

$$([\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2]\cdot \mathbf{b}_3) = 1/\Delta. \tag{7}$$

3. Зонная теория электронных орбиталей [1—3]

Решения уравнения Шрёдингера для частицы в поле периодического потенциала

$$\begin{aligned} \{p^2/2m + V(\mathbf{r})\}\,\psi &= W\psi, \\ V(\mathbf{r}+\mathbf{a}) &= V(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{8}$$

можно классифицировать по представлениям абелевой группы симметрии посредством

$$\psi_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}+\mathbf{a}) = e^{2\pi i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})}\psi_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}). \tag{9}$$

Последнее соотношение можно также переписать в другом виде

$$\begin{aligned} \psi_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}) &= e^{2\pi i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}U_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}), \\ U_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}+\mathbf{a}) &= U_n(\mathbf{k},\ \mathbf{r}). \end{aligned} \tag{10}$$

Условие (10) в сочетании с выражением (8) определяет задачу о собственных значениях эрмитового оператора для единичной ячейки; таким образом, мы получаем возможность построения дискретного набора состояний, образующих последовательность с неубывающими значениями энергий

$$W_1(\mathbf{k}) \leqslant W_2(\mathbf{k}) \leqslant \ldots \leqslant W_n(\mathbf{k}) \leqslant \ldots . \tag{11}$$

Набор состояний $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ со всеми возможными значениями $\mathbf{k}$ называется n-й зоной. При этом $\mathbf{k}$ пробегает значения только в пределах одной ячейки обратной решетки. Дело в том, что, поскольку произведение $(\mathbf{a}\cdot\mathbf{b})$ всегда является целым числом, условие вида (9) не нарушается при замене $\mathbf{k}$ на $\mathbf{k}+\mathbf{b}$.

При преобразовании (10) волновой функции (8) вектор $\mathbf{k}$ входит как аналитический параметр.

Из изложенного следует, что функция $W_n(\mathbf{k})$ является непрерывной и периодической функцией $\mathbf{k}$ в ячейке обратной решетки (т. е. в зоне); более того, она является аналитической во всех областях, где выполняется условие

$$W_{n-1}(\mathbf{k}) < W_n(\mathbf{k}) < W_{n+1}(\mathbf{k}). \tag{12}$$

При задании состояний импульс в кристалле

$$\mathbf{P} = 2\pi\hbar\mathbf{k} \tag{13}$$

играет почти ту же самую роль, что и обычный импульс свободных частиц. В частности, для кристалла, содержащего N ячеек, каждая зона содержит ровно N состояний с определенной ориентацией спина и допустимые значения $\mathbf{k}$ равномерно распределены в ячейках обратной решетки.

Строго говоря, зона из $2N$ спин-орбиталей должна расщепляться на две зоны из N состояний при любом заметном спин-орбитальном взаимодействии; указания на существование такого расщепления действительно имеются, но мы его ввиду малости все же не будем учитывать.

В динамике волновых пакетов импульс в кристалле также играет роль, весьма аналогичную роли обычного импульса. Так, внешняя сила $\mathbf{F}$ вызывает ускорение соответственно уравнению

$$d\mathbf{P}/dt = \mathbf{F}, \tag{14}$$

и групповая скорость $\mathbf{v}_g$ дается формулой, полностью аналогичной формуле гамильтоновских уравнений,

$$\delta W(\mathbf{k}) = (\mathbf{v}_g \cdot \delta\mathbf{k}). \tag{15}$$

При этом, конечно, сильные локальные возмущения, очевидно, могут приводить к эффектам, не описываемым формулами (14) и (15).

Ясно, что четное число $(2n)$ электронов в ячейке достаточно для заполнения первых n зон. Заполнение произойдет при отсутствии перекрывания n-й и $(n+1)$-й зон (если не учитывать термических возбуждений). В таком случае «ускорение», описываемое выражением (14), полностью снимается вследствие принципа Паули; электроны могут только переставляться между

занятыми состояниями без каких-либо наблюдаемых физических эффектов. Соответствующая модель хорошо описывает диэлектрики.

Напротив, если уровни энергии расположены так, что имеет место лишь частичное заполнение одной или нескольких зон на вершине фермиевского распределения, то ускорение в соответствии с формулой (14) будет приводить к реальным физическим эффектам.

При построении электронных орбиталей, удовлетворяющих выражению (9), мы можем исходить из двух крайних точек зрения. Приближение сильной связи основывается на атомных орбиталях $\psi_A(\mathbf{r})$, через которые выражаются орбитали кристалла:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \text{const} \cdot \sum_{\mathbf{a}} e^{2\pi i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{a})}\psi_A(\mathbf{r}-\mathbf{a}), \tag{16}$$

где нормировочный множитель может ввиду перекрывания несколько отличаться от $N^{-\frac{1}{2}}$, но имеет тот же порядок величины. Если ячейка содержит более одного атома, различным положениям отвечают различные нормировочные множители и даже различные орбитали. Соответствующая процедура полностью аналогична обычному построению молекулярных орбиталей, только здесь *весь кристалл* трактуется как одна молекула. Энергия $W(\mathbf{k})$ изменяется в зоне в пределах, допускаемых перекрыванием атомных орбиталей с полями и орбиталями соседних атомов. При этом подобные изменения для сильно связанных электронов малы, так что, например, рентгеновские спектры сохраняют резкую структуру и остаются почти такими же, как и у свободных атомов. На вершине фермиевского распределения относительно отдаленные d- и f-орбитали вызывают появление зон с более узким интервалом энергий, чем зоны, отвечающие s- и p-состояниям; ввиду этого соответствующие металлы имеют довольно большой набор термически достижимых уровней возбуждения и их электронные удельные теплоемкости сравнительно велики. Велики также их магнитные восприимчивости, причем, очевидно, важную роль играют обменные эффекты; как хорошо известно, железо, кобальт, никель и некоторые лантаниды обладают ферромагнитизмом [4].

Так же как и в квантовой механике молекул, s- и p-орбитали, как правило, модифицируются из-за взаимодействий между атомами и часто происходит существенная гибридизация. В этом случае мы встречаемся с наиболее быстрыми, наиболее свободно движущимися электронами и становится удобным рассматривать их просто как свободные частицы, движение которых лишь модифицируется относительно слабыми, более или менее локальными

взаимодействиями с атомными оболочками. Свободно движущиеся частицы обладают только кинетической энергией

$$W_0(\mathbf{k}) = (2\pi\hbar\mathbf{k})^2/2m. \tag{17}$$

Возмущение периодическим полем

$$V = \sum V_{\mathbf{b}} e^{2\pi i(\mathbf{b}\cdot\mathbf{r})} \tag{18}$$

связано с переходами

$$\mathbf{k} \longrightarrow \mathbf{k} + \mathbf{b}.$$

В первом порядке теории возмущений должно выполняться условие

$$\mathbf{k}^2 = (\mathbf{b} - \mathbf{k})^2, \tag{19}$$

которое эквивалентно заданию средней плоскости между началом координат $\mathbf{k} = 0$ и точкой $\mathbf{k} = \mathbf{b}$ в обратной решетке $\mathbf{b}$. Таким образом, волновые функции свободных частиц с волновыми числами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{b} - \mathbf{k}$ объединяются, образуя два состояния с энергиями

$$W(\mathbf{k}) = (2\pi\hbar\mathbf{k})^2/2m \pm V_{\mathbf{b}}, \tag{20}$$

относящимися к последовательным зонам. В нижней зоне внутренние окрестности $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} - \mathbf{b}$ соединяются; внешние окрестности соединяются при этом с верхней зоной. Электрон с энергией, попадающей в промежуток между уровнями (20), будет претерпевать брэгговское отражение; согласно условию (20), расположение соответствующих интервалов будет, очевидно, зависеть от сохраняющейся компоненты волнового вектора, перпендикулярной $\mathbf{b}$.

В связи с изложенным отметим, что каждой зоне электронных состояний отвечают различные брэгговские отражения. Нижняя зона окружает полиэдр объемом $\frac{1}{\Delta}$ и с центром в точке $\mathbf{k} = 0$; каждая следующая зона составляется из отдельных кусков, имеющих в сумме объем $\frac{1}{\Delta}$ и аналитически связанных соответственно действию возмущающего потенциала V.

Взаимодействие валентных электронов с положительными ионами металла нельзя просто выразить с помощью введения локальных потенциалов, поскольку весьма важную роль играют обменные эффекты. Эти эффекты можно, однако, учесть посредством ортогонализации плоских волн к волновым функциям занятых орбиталей атомных оболочек; причем получается весьма близкое к действительности описание реальных металлов.

В результате развития теории примерно за последние пятнадцать лет мы имеем в распоряжении разнообразные экспериментальные методы, которые позволяют получать довольно подроб-

ную информацию о виде фермиевской поверхности для набора занятых состояний в **k**-пространстве. Наиболее важным из этих методов, по-видимому, остается измерение осцилляции диамагнетизма в магнитном поле при низких температурах (причем периоды осцилляций обратно пропорциональны экстремальным сечениям фермиевской поверхности). Дополнительную информацию дают также взаимодействия с электромагнитными или звуковыми волнами, особенно в магнитных полях. Получающиеся результаты чаще всего хорошо согласуются с описанными выше довольно простыми теориями.

Фермиевские поверхности щелочных металлов оказались имеющими вид слегка деформированных сфер с объемом, равным половине объема ячейки обратной решетки [5, 6]. У меди, серебра и золота соответствующая деформация более велика; многосвязные фермиевские поверхности соединены при этом шейками [7], тянущимися вдоль границы зоны по направлениям (111). У металлов высшей валентности обычно встречается несколько незаполненных зон весьма сложной формы. У полуметаллов, таких, как висмут или графит, часто встречаются малые «протоки» из почти заполненной зоны в дно следующей за ней зоны.

В данном пункте изложения следует упомянуть, что в задаче собственных значений могут иметь место случаи естественного вырождения, обусловленного симметрией **k**-пространства. Если соответствующая группа симметрии некоммутативна, то она будет иметь по крайней мере одно представление неединичной размерности, и состояния, входящие в это представление, будут обязательно составлять вырожденный набор. Характерным следствием является то, что пара соседних зон остается связанной вдоль одной линии касания в трехмерном пространстве. Известны также случаи, когда наличие и расположение линий контакта определяется частично симметрией и частично другими количественными характеристиками модели.

Металлический характер графита обусловлен наличием пары линий контакта вдоль гексагонального направления. Если рассмотреть двухмерный слой графита, то его ячейка представляет шестиугольник, содержащий ровно $2N$ электронов на атом. Два эквивалентных брэгговских отражения пересекаются в каждом углу; одной точке симметрии соответствует набор $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}\right)$, $\left(-\frac{2}{3}, \frac{1}{3}\right)$, $\left(\frac{1}{3}, -\frac{2}{3}\right)$, а другой — эквивалентный набор $\left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right)$ и т. д. Благодаря отрицательному знаку формфактора брэгговского отражения основные состояния в точках симметрии относятся к двухмерному представлению, так что плос-

кий слой графита отвечает полупроводнику с энергетической щелью. Наложение слоев графита вызывает некоторое изменение энергии вдоль c-оси. В результате в металле две отдельные части фермиевской поверхности окружают включенные полости в первой зоне, а две другие части окружают области занятых состояний во второй зоне [8].

Основные свойства модели, в том числе характер электропроводности и зависимость удельной теплоемкости от температуры, обусловлены главным образом существованием фермиевской поверхности. Соответствие между предсказываемыми и наблюдаемыми свойствами позволяет предположить, что кулоновское взаимодействие между электронами не должно существенно менять распределение и общий характер орбиталей вблизи фермиевской поверхности, хотя это и не строго доказано [9].

4. Корреляции в электронном газе

До сих пор наше рассмотрение металлов ограничивалось обсуждением хартри-фоковской теории твердых тел вообще. Если попытаться оценить влияние кулоновского взаимодействия между электронами металла с помощью обычной теории возмущений, то результат из-за наличия низколежащих возбужденных состояний и дальнодействующего характера кулоновских сил будет расходящимся. В действительности из-за электростатического экранирования кулоновские силы вызывают лишь конечный суммарный эффект; в связи с этим для последовательного решения рассматриваемой проблемы экранирование необходимо учитывать с самого начала расчета.

До настоящего времени много попыток было посвящено работе с упрощенной моделью, в которой периодическое распределение положительных ядер или ионов заменяется на равномерное распределение положительного заряда $\left(\frac{Ne}{\Omega}\right)$. Локальный электростатический потенциал φ в этом случае связан с положением частиц уравнением Пуассона

$$\nabla^2\varphi(\mathbf{r}) = -4\pi e\{(N/\Omega) - \sum\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)\}, \tag{21}$$

и электростатическая энергия равна

$$V = -\frac{1}{2}e\sum_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j}\lim\{(e/|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|)+\varphi(\mathbf{r})\}. \tag{22}$$

В данной области часто используют атомные единицы, в которых $\hbar = 1$; в качестве единицы расстояния берется боровский

радиус

$$a_0 = \hbar^2/me^2 = 0{,}529 \text{ Å}$$

и энергия измеряется в ридбергах. Отнесенный к одному электрону объем $\frac{\Omega}{N}$ задается характеристическим радиусом r_s

$$\Omega/N = (4\pi/3)\, r_s^3. \tag{23}$$

В указанных единицах радиус фермиевской сферы равен

$$p_0 = (9\pi/4)^{1/3}/r_s = 1{,}92/r_s, \tag{24}$$

что составляет

$$p_0 = 3{,}64/r_s \text{ Å}^{-1} \tag{24а}$$

(в обратных ангстремах). Максимальная кинетическая энергия электрона равна

$$\varepsilon_F = 3{,}68/r_s^2, \tag{25}$$

а средняя кинетическая энергия составляет $^3/_5$ этой величины

$$\varepsilon_к = 2{,}21/r_s^2. \tag{26}$$

В данной модели полный набор трансляций образует непрерывную группу симметрии, так что опять удобно использовать фурье-преобразование плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \Omega^{-1} \sum \rho_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \tag{27}$$

$$\rho^+_{-\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q}} = \sum e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j}$$

и потенциалы

$$\varphi_{\mathbf{q}} = (4\pi e^2/\mathbf{q}^2)\, \rho_{\mathbf{q}}. \tag{28}$$

В приведенных обозначениях потенциальная энергия

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \lambda_{\mathbf{q}} (\rho^+_{\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}} - N), \tag{29}$$

где

$$\lambda_{\mathbf{q}} = 4\pi e^2/q^2\Omega, \tag{30}$$

получается из фурье-преобразования кулоновского взаимодействия. Общая формула (29) в действительности пригодна для описания любых парных взаимодействий, для которых существует преобразование Фурье.

Член N, вычитаемый в формуле (29), отвечает просто флуктуации фурье-преобразования плотности при случайном распределении N частиц; соответствующий вклад в V в каждом слагаемом представляет ту часть собственной энергии электрона, которая входит в данную компоненту Фурье. Полная собственная энергия при этом, естественно, бесконечна; однако ее изменения,

связанные с обменными и корреляционными эффектами, дают конечный вклад в энергию взаимодействия.

Хартри-фоковская энергия системы, кроме фермиевской энергии (26), включает обменную энергию, возникающую из-за того, что флуктуации плотности подавляются в соответствии с требованиями фермиевской статистики для всех значений импульса $\mathbf{q}$, меньших диаметра фермиевской сферы. Остающаяся флуктуация равна числу частиц внутри заполненной фермиевской сферы,

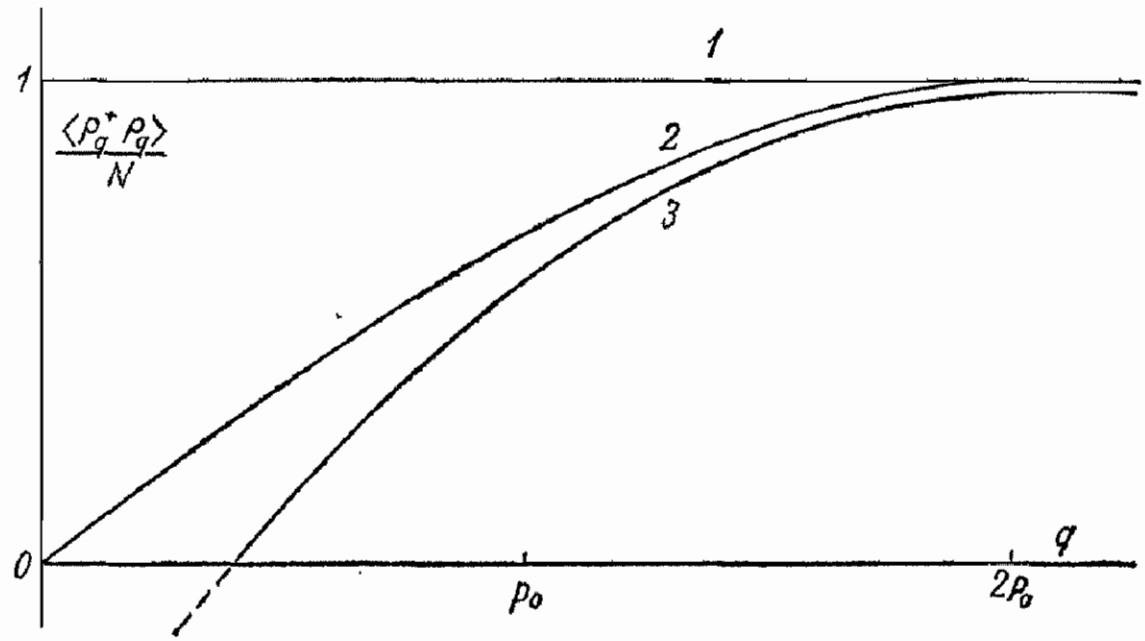


Рис. 23. Ход флуктуации плотности в зависимости от волнового числа.

1 — в приближении хаотических фаз; *2* — по Хартри — Фоку; *3* — во втором порядке теории возмущений.

могущих перейти в незаполненное возбужденное состояние при передаче им импульса $\mathbf{q}$. Простой подсчет приводит к следующему выражению для среднего значения (см. рис. 23):

$$(\rho_{\mathbf{q}}^{+}\rho_{\mathbf{q}})_{00}/N = [3-(q/2p_0)^2]\, q/4p_0 =$$
$$= 1-[1-(q/2p_0)]^2\,[1+(q/4p_0)] \qquad (q<2p_0), \qquad (31)$$
$$(\rho_{\mathbf{q}}^{+}\rho_{\mathbf{q}})_{00}/N = 1 \qquad (q>2p_0).$$

Получающаяся полная энергия, отнесенная к одной частице, равна

$$\varepsilon_{\text{обм}} = -0{,}916/r_s \ (\textit{ридберг}). \qquad (32)$$

Расчет корреляционной энергии наиболее удобно производить с использованием вторичного квантования, которое часто предпочитают также применять и при выводе формулы (31). Введем операторы $a_{\mathbf{p}\sigma}^{+}$, $a_{\mathbf{p}\sigma}$ порождения и уничтожения фермионов, удов-

летворяющие следующим коммутационным соотношениям:

$$[a_{\mathbf{p}\sigma},\ a_{\mathbf{p}'\sigma'}]_+ = [a^+_{\mathbf{p}\sigma},\ a^+_{\mathbf{p}'\sigma'}]_+ = 0,$$
$$[a_{\mathbf{p}\sigma},\ a^+_{\mathbf{p}'\sigma'}]_+ = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}\delta_{\sigma\sigma'}, \tag{33}$$

где

$$[a,\ b]_+ = ab + ba.$$

В случае использования фоковских детерминантов оператор порождения добавляет строку снизу детерминанта; оператор уничтожения, напротив, после необходимой перегруппировки убирает строку из указанного положения. С помощью операторов (33) определение (27) можно записать в виде

$$\rho^{\pm}_{-\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{p},\,\sigma} a^+_{\mathbf{p}-\mathbf{q},\,\sigma} a_{\mathbf{p}\sigma} = \sum_{\mathbf{p},\,\sigma} a^+_{\mathbf{p}\sigma} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q},\,\sigma}, \tag{34}$$

где сумма охватывает все соответствующие спин-орбитали. Член

$$\rho^+_{\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{q}} = \rho_{-\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{q}}$$

в операторе (29) индуцирует переходы электронов из состояний внутри фермиевской сферы в незаполненные внешние состояния

$$(\mathbf{p}\sigma,\ \mathbf{p}'\sigma') \longrightarrow (\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma,\ \mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma'), \tag{35а}$$

причем, если $\sigma' \neq \sigma$, никакой другой член не вызывает такого перехода, и его матричный элемент равен $\lambda_{\mathbf{q}}$. Однако, если два электрона имеют одинаковую ориентацию спина, та же пара конечных состояний может получиться согласно схеме

$$(\mathbf{p}'\sigma,\ \mathbf{p}\sigma) \longrightarrow (\mathbf{p}+\mathbf{q}\sigma,\ \mathbf{p}'-\mathbf{q}\sigma) \tag{35б}$$

при передаче импульса

$$\mathbf{q}' = \mathbf{p}+\mathbf{q}-\mathbf{p}',$$

причем матричный элемент равен $(\lambda_{\mathbf{q}} - \lambda_{\mathbf{q}'})$. Энергии невозмущенных уровней равны просто кинетическим энергиям $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$, и (невозмущенные) энергии возбуждения составляют

$$\omega_{\mathbf{pq}} = [(\mathbf{p}+\mathbf{q})^2 - \mathbf{p}^2]/2m = [2\,(\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}) + \mathbf{q}^2]/2m. \tag{36}$$

При этом в случае общего закона сил энергия возмущения второго порядка равна

$$\varepsilon^{(2)} = \varepsilon^{(2)}_a + \varepsilon^{(2)}_b,$$
$$\varepsilon^{(2)}_a = -\sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\sigma\sigma'} \lambda_q^2/(\omega_{\mathbf{pq}} + \omega_{\mathbf{p}'\mathbf{q}}),$$
$$\varepsilon^{(2)}_b = \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'\sigma} \lambda_{\mathbf{q}}\lambda_{\mathbf{q}'}/(\omega_{\mathbf{pq}} + \omega_{\mathbf{p}'\mathbf{q}}). \tag{37}$$

Суммы охватывают все состояния, для которых

$$\mathbf{p}^2 < p_0^2 < (\mathbf{p}+\mathbf{q})^2.$$

В связи с этим отметим, что изменение второго порядка потенциальной энергии равняется $2\varepsilon^{(2)}$, поскольку невозмущенное состояние имеет только кинетическую энергию. Детально изменения в корреляции положений могут быть подсчитаны из величин

$$\partial\varepsilon^{(2)}/\partial\lambda_{\mathbf{q}} = (\rho_{\mathbf{q}}^{+}\rho_{\mathbf{q}} - N)_{\text{ср}}. \tag{38}$$

При подстановке формулы кулоновского взаимодействия (30) в выражение (37) мы получаем выражение для $\varepsilon_b^{(2)}$ через сходящийся интеграл

$$\varepsilon_b^{(2)} = \frac{3}{16\pi^5} \int\limits_{|\mathbf{p}|<1,\ |\mathbf{p}_1+\mathbf{q}|>1} \frac{d^3\mathbf{q}}{\mathbf{q}^2} \int \frac{d^3\mathbf{p}_1\, d^3\mathbf{p}_2}{(\mathbf{q}+\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2)^2\,[\mathbf{q}^2+\mathbf{q}\,(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2)]} =$$

$$= \frac{1}{3}\ln 2 - (3/2\pi^2)\,\zeta(3) = 0{,}04836. \tag{39}$$

Однако если кулоновское взаимодействие подставить в нашу формулу для $\varepsilon_a^{(2)}$, то мы получим

$$\varepsilon_a^{(2)} = \int \omega(q)\, d^3\mathbf{q},$$

где при малых q

$$\omega(q) = (1 - \ln 2)/2\pi^3 q^3,$$

так что интеграл логарифмически расходится. Соответствующее поведение флуктуаций плотности показано на рис. 23. Если заменить на ноль все получающиеся при расчете отрицательные значения рассматриваемой существенно положительной величины, то мы придем к результату вида

$$\varepsilon_a^{(2)} = (2/\pi^2)\,(1 - \ln 2)\ln r_s + C. \tag{40}$$

Гелл-Манн и Брукнер [10] показали, что выражение (40) действительно верно с точностью до $O(1)$, причем им удалось впервые подсчитать точное значение постоянной C. Гелл-Манн и Брукнер использовали формальное суммирование расходящихся степенных рядов, но Савада [11] показал, что в этом нет необходимости. Среди всех опубликованных вариантов вывода едва ли можно найти более простой и ясный, чем вывод Венцеля [12].

Во всех вариантах применялось приближение хаотических фаз при определении ε_a; при этом значение возмущений $\varepsilon_b^{(2)}$ просто прибавляется. В данном приближении каждая пара фурье-компонент взаимодействия подсчитывается так, как если бы остальные компоненты отсутствовали. Получающаяся задача о собственных значениях решается без каких-либо дальнейших приближений $\left(\text{не считая пренебрежения всеми эффектами порядка } \frac{1}{N}\right)$. Сохраняются основные особенности электростатического экранирования: флуктуации плотности подавляются до малых значений,

оставаясь положительными. При таком подходе операторы

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{pq}} &= a^*_{\mathbf{p}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{q}}, \\ c^*_{\mathbf{pq}} &= a^*_{\mathbf{p}+\mathbf{q}} a_{\mathbf{p}} \end{aligned} \tag{41}$$

можно трактовать как операторы поглощения и испускания бозонов, поскольку число одновременных возбуждений, хотя и не обязательно мало само по себе, все же составляет, видимо, лишь небольшую долю общего возможного числа. Соответственно потенциальную энергию можно представить в виде

$$V = \lambda_{\mathbf{q}} C^*_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} + \text{const}, \tag{42}$$

где

$$C^*_{-\mathbf{q}} = C_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{p}}{}' (c_{\mathbf{pq}} + c^*_{-\mathbf{p}, -\mathbf{q}})$$

и соответствующая область p определяется ограничениями

$$\mathbf{p} < p_0^2 < (\mathbf{p}+\mathbf{q})^2. \tag{43}$$

Возможность различных ориентаций спина учитывается просто путем удвоения набора, отвечающего условиям (43). Коммутаторы кинетической и потенциальной энергии с операторами (41) равны соответственно

$$\begin{aligned} [V,\ c^*_{\mathbf{pq}}] &= \lambda_q C^*_{\mathbf{q}}, \qquad [V,\ c_{\mathbf{pq}}] = -\lambda_q C_{\mathbf{q}}, \\ [H_K,\ c^*_{\mathbf{pq}}] &= \omega_{\mathbf{pq}} c^*_{\mathbf{pq}}, \qquad [H_K,\ c_{\mathbf{pq}}] = -\omega_{\mathbf{pq}} c_{\mathbf{pq}}. \end{aligned} \tag{44}$$

При этом избыточная кинетическая энергия над фермиевской энергией всей системы равна просто

$$-(\text{const}) + H_K = \sum_{\mathbf{p}}{}' \omega_{\mathbf{pq}} c^*_{\mathbf{pq}} c_{\mathbf{pq}}, \tag{45}$$

что в сочетании с выражением для потенциальной энергии (42) дает гамильтониан, отвечающий набору осцилляторов с квадратичной недиагональной связью. Это позволяет построить с помощью простых операций резольвенту соответствующей классической задачи и с ее помощью секулярную функцию

$$\Phi_q(\nu^2) \equiv 1 + 2\lambda_q \sum_{\mathbf{p}}{}' \omega_{\mathbf{pq}} (\omega^2_{\mathbf{pq}} - \nu^2)^{-1} \equiv \Pi (\nu^2_{\Gamma \mathbf{q}} - \nu^2) / \Pi (\omega^2_{\mathbf{pq}} - \nu^2), \tag{46}$$

где $\omega_{\mathbf{p}}$ задает набор невозмущенных, а $\nu_{\mathbf{p}}$ — набор возмущенных «частот». Для нас представляет интерес сдвиг уровня основного состояния, индуцированный возмущением (42); он равен величине

$$\Delta E_q = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}}{}' (\nu_{\mathbf{pq}} - \omega_{\mathbf{pq}}), \tag{47}$$

которая определяется с помощью контурного интегрирования

$$\Delta E_q = (-i/4\pi) \int \xi^{1/2}\, d\Phi_q(\xi)/\Phi_q(\xi), \tag{48}$$

или

$$\Delta E_q = (i/4\pi) \int d\nu \ln \Phi_q(\nu^2). \tag{49}$$

Определенная таким образом величина ΔE_q включает как обменную энергию, так и некоторую часть электронной собственной энергии. Последняя отвечает первому члену разложения $\ln \Phi_q(\nu^2)$ по степеням λ_q; каждый n-й член такого разложения дает, очевидно, член энергии n-го порядка теории возмущений в схеме метода случайной фазы. Соответственно

$$\sum_{n=2}^{\infty}{}' \varepsilon_a^{(n)} \cong \varepsilon_a = \sum_q{}' (i/4\pi) \int d\nu\, [1 - \Phi_q(\nu^2) + \ln \Phi_q(\nu^2)]. \tag{50}$$

При малых q степенной ряд по λ_q будет расходиться, но результат, представленный в виде интеграла, остается справедливым. При использовании ряда дальнейших приближений, оправданных в пределе высоких плотностей (малых r_s), получаем

$$\varepsilon_a = 0{,}0622 \ln r_s - 0{,}1418,$$

или, добавляя $\varepsilon_b^{(2)}$,

$$\varepsilon_{\text{корр}} = 0{,}0622 \ln r_s - 0{,}0934. \tag{51}$$

Для того чтобы подсчитать члены порядка $r_s \ln r_s$ и выше, нужен более сложный расчет. В этом направлении проделана определенная работа, но вопрос о сходимости остается открытым. Асимптотическая формула (51) не дает разумных оценок при $r_s > 1$, в то время как плотностям металлов отвечают обычно r_s, лежащие в интервале $2 < r_s < 5$. Более существенны некоторые качественные выводы из учета многочастичных состояний, участвующих в динамическом экранировании кулоновских сил. Прежде всего, в то время как возмущение хартри-фоковских состояний должно вызывать перемещение в состояния с более высокой энергией вне сферы ранее заполненных состояний, фермиевская поверхность по-прежнему определяется скачком плотности заселенности. Более того, оказывается, что число состояний, окруженных фермиевской поверхностью, остается инвариантным. При высоких плотностях (слабых взаимодействиях) изменения заселенности малы даже на фермиевской поверхности, так что метод хаотических фаз является самосогласованным.

Набор возбужденных состояний остается эквивалентным набору состояний для идеального газа; групповые скорости изменяются

весьма умеренно. Как возбужденные электроны, так и дырки окружаются другими экранирующими электронами; временна́я постоянная соответствует периоду классических плазменных осцилляций. Указанные возбуждения могут распадаться, возбуждая в свою очередь пары; однако для возбуждений низкой энергии это маловероятно, и их времена жизни в действительности обратно пропорциональны квадрату расстояния до ферми-евской поверхности. Во многих отношениях ввиду экранирования кулоновские и близкодействующие силы между фермионами дают сравнимые эффекты [13].

С целью выполнения количественных вычислений для конкретных металлов следует разработать усовершенствованные методы расчета, эффективные при меньших плотностях, и учесть периодическое поле кристаллической решетки. Но качественная картина взаимодействия электронов вряд ли изменится после дальнейших уточнений по сравнению с получающейся в идеализированной модели электронного газа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, ИЛ, М., 1963.
2. Wannier G. H., Elements of Solide State Theory, Cambridge Univ. Press, London and New York, 1959.
3. Raines S., The Wave Mechanics of Electrons in Metals, North Holland Publishing, Amsterdam, 1961.
4. Mott N. F., Adv. Phys., **13**, 325 (1964).
5. Chambers R. G., Jones B. K., Proc. Roy. Soc. (London), **A270**, 417 (1962).
6. Fawcett E., Adv. Phys., **13**, 139 (1964).
7. Shoenberg D., Proc. Phys. Soc. (London), **79**, 1 (1962).
8. Soule D. E., McClure J. W., Smith L. B., Phys. Rev., **134**, A453 (1964).
9. Harrison W. A., Webb M. B., Eds., The Fermi Surface (Report on Conference held at Cooperstown, N.Y. Aug. 22—24, 1960), Wiley, New York, 1960.
10. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
11. Sawada K., Phys. Rev., **106**, 372 (1957).
12. Wentzel G., Phys. Rev., **108**, 1593 (1957).
13. Luttinger M., Phys. Rev., **119**, 1153 (1960).

III-5. Силы взаимодействия в металлах

А. Беллеманс

Первая часть настоящего раздела посвящена методам теории возмущений для многофермионных систем и специально формуле Брукнера — Голдстоуна [1] для энергии основного состояния. Во второй части рассматривается применение этих методов в теории квантового электронного газа, в задаче металлического водорода и при расчете энергии сцепления в щелочных металлах и их смесях.

1. Разложение теории возмущений для многофермионных систем

Общие вопросы

Рассмотрим N взаимодействующих частиц, помещенных в объем V, в пределе $N \to \infty$, $V \to \infty$ при $N/V = \text{const}$. В принципе гамильтониан H такой системы содержит всю необходимую информацию для расчета макроскопических свойств (энергии, уравнения состояния и т. д.). Однако обычно гамильтониан H настолько сложен, что приходится обращаться к методам теории возмущений.

Первым шагом при этом является установление на соответствующей основе систематической и исчерпывающей классификации (*упорядочение*) бесконечного числа различных взаимодействий (или столкновений), которые могут происходить в системе и которые целиком включены в H. Взаимодействие необходимо выразить через бесконечный ряд членов, каждый из которых отвечает некоторому единичному процессу.

Второй, относительно более трудный шаг состоит в нахождении численных значений указанных членов (*расчет*). Поскольку, очевидно, все члены вычислить нельзя, следует попытаться выяснить, какие из них являются доминирующими (если таковые имеются) при определенных физических условиях (плотности, температуре и т. д.), и сохранить только эти доминирующие члены (*выбор приближения*).

Ниже мы дадим последовательный вывод формулы Брукнера — Голдстоуна для энергии возмущения в случае многофермионной

системы. Мы покажем также, как введение диаграмм, представляющих различные процессы соударения, облегчает решение упомянутой проблемы упорядочения.

Упорядочение соударений с помощью оператора $U(t)$ эволюции времени соударения

Предположим, что гамильтониан имеет вид

$$H = H_0 + V,$$

где H_0 представляет независимое движение частиц, а V — описывает их взаимодействие. Изменение волновой фушкции системы во времени

$$i\dot{\Psi} = H\Psi, \quad \text{или} \quad \Psi(t) = e^{-itH}\Psi(0),$$

есть результат процессов двух типов:

а) свободного распространения частиц (H_0);

б) столкновений между частицами (V).

В так называемом представлении взаимодействия

$$\Psi_I(t) = e^{itH_0}\Psi(t)$$

имеем

$$\Psi_I(t) = e^{itH_0}e^{-itH}\Psi(0),$$

причем функция Ψ_I остается постоянной при отсутствии соударения (при $V = 0$). Соответственно оператор

$$U(t) = e^{itH_0}e^{-itH} \tag{1}$$

описывает влияние на Ψ_I всех процессов соударения, происходящих в системе в интервале времени $(0, t)$. Этот оператор, который называют оператором эволюции во времени, подчиняется, очевидно, дифференциальному уравнению

$$i\dot{U}(t) = V(t)U(t), \tag{2}$$

где $V(t)$ — оператор V в представлении взаимодействия

$$V(t) = e^{itH_0}Ve^{-itH_0}. \tag{3}$$

Решая уравнение (2) с помощью итераций и учитывая, что, согласно формуле (1), $U(0) = 1$, получаем

$$U(t) = 1 + \sum_1^\infty{}' (-i)^p \int\limits_{t>t_1>\ldots>t_p>0} dt_1 \ldots dt_p V(t_1)\ldots V(t_p). \tag{4}$$

Из приведенного разложения ясно видно, как в $U(t)$ упорядочиваются все виды соударений, происходящих в системе за время от $t = 0$ до t.

В дальнейшем H_0 и V будут рассматриваться соответственно как невозмущенный гамильтониан и возмущение; обе эти величины удобно представить во вторично квантованной форме. При этом имеем

$$H_0 = \sum_r \varepsilon_r N_r, \tag{5}$$

где ε_r — энергия одночастичного состояния r; N_r — число заполнения для этого состояния. Согласно фермиевской статистике,

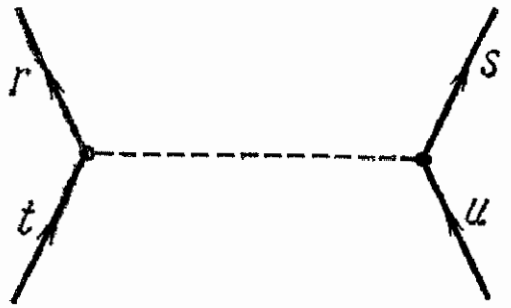


Рис. 24.

число N_r может принимать значения 0 или 1. Каждое собственное состояние гамильтониана H_0 характеризуется набором чисел $\{n_r\}$, равных 0 или 1 и удовлетворяющих условию

$$\sum_r n_r = N.$$

Основное состояние, обозначаемое в дальнейшем $|0\rangle$, характеризуется тем, что в нем заняты все N состояний с низкой энергией (*фермиевские состояния*), а все остальные состояния (*возбужденные состояния*) свободны. Частицы, расположенные в фермиевских состояниях, будут называться *фермиевским фоном*.

Примем далее для простоты, что V описывает только двухчастичные соударения, т. е.

$$V = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs \mid tu \rangle \, a_r^+ a_s^+ a_u a_t,$$

где $\langle rs \mid tu \rangle$ — матричный элемент двухчастичного взаимодействия; a_r^+, a_r — операторы порождения и уничтожения состояния r, связанные с N_r соотношением

$$a_r^+ a_r = N_r, \qquad a_r a_r^+ = 1 - N_r \tag{6}$$

и подчиняющиеся правилам антикоммутации

$$[a_r, a_s]_+ = [a_r^+, a_s^+]_+ = 0, \qquad [a_r, a_s^+]_+ = \delta_{rs}. \tag{7}$$

В представлении взаимодействия (3) имеем

$$V(t) = \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs \mid tu \rangle \exp[it(\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_t - \varepsilon_u)] \, a_r^+ a_s^+ a_u a_t. \tag{8}$$

Смысл слагаемых в $V(t)$ очевиден: каждое из них описывает отдельное соударение между двумя частицами, находившимися вначале в состояниях t и u и переходящими в конце в состояния r и s. Такое соударение может быть схематически представлено элементарной диаграммой (см. рис. 24), где сплошные линии описывают движение свободных частиц, а пунктирная линия отвечает двухчастичному взаимодействию.

Среднее от $U(t)$ по невозмущенному основному состоянию

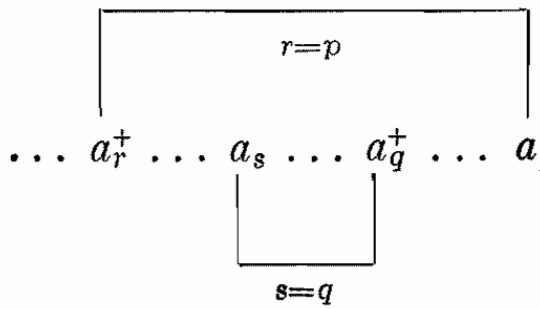
Рассмотрим теперь квантовомеханическое среднее значение $\langle 0\,|U(t)|\,0\rangle$. Так как оператор $U(t)$ включает все процессы соударения, происходящие за время от $t = 0$ до t, то в рассматриваемом диагональном матричном элементе сохраняются лишь те процессы, которые могут переводить состояние системы $|0\rangle$ при $t = 0$ в $|0\rangle$ при $t = t$. В этот матричный элемент входят, очевидно, члены вида

$$\langle 0\,|\,a_r^+ a_s^+ \ldots a_u a_t\,|\,0\rangle \tag{9}$$

соответственно записи (8) оператора взаимодействия $V(t)$.

Так как операторы a и a^+ являются недиагональными, то средние (9) не обращаются в нуль, только если в них равны числа операторов порождения и уничтожения с одинаковыми индексами. Мы используем здесь обобщение теоремы Вика [2], заключающееся в следующем. Пусть задано произведение, состоящее из n операторов порождения и n операторов уничтожения; тогда для определения соответствующего матричного элемента:

а) рассмотрим все возможные спаривания операторов a и a^+



(10)

(всего $n!$ различных спариваний);

б) каждому такому спариванию $\ldots(a_r^+ a_r) \ldots (a_s a_s^+) \ldots$ сопоставим следующее число:

$$(-1)^\nu \ldots n_r^0 \ldots (1 - n_s^0)\ldots, \tag{11}$$

где

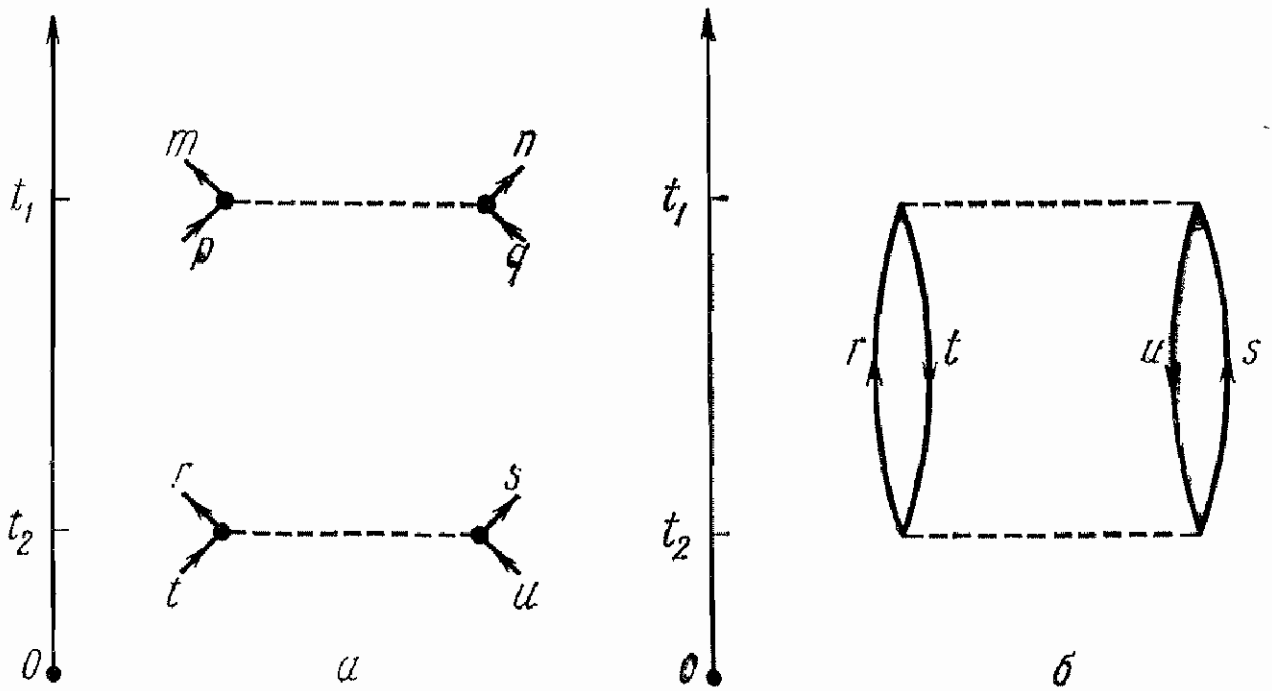
$$n_r^0 = \langle 0\,|\,N_r\,|\,0\rangle, \tag{12а}$$

$$1 - n_s^0 = \langle 0\,|\,1 - N_s\,|\,0\rangle \tag{12б}$$

и ν — число перестановок по схеме (10), необходимых для того, чтобы переместить друг к другу все спариваемые операторы;

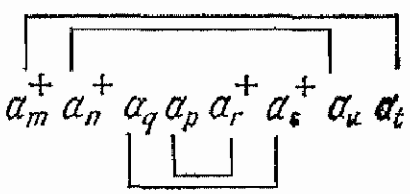
в) суммируем составляющие (11) всех возможных спариваний. При этом из выражений (12а) и (12б) следует, что состояния r и s остаются соответственно в классе фермиевских и возбужденных состояний [в противном случае численная величина (11) обратится в нуль].

Процесс спаривания, входящий в спаривание операторов, на котором строится теорема Вика, может показаться несколько запутанным. Однако он позволяет непосредственно представить



Р и с. 25.

процесс в виде весьма удобной диаграммы. Рассмотрим, например, член разложения (4), включающий два последовательных соударения в моменты t_2 и t_1 $(0 < t_2 < t_1 < t)$; его общая схема выражена на рис. 25,*а* через две элементарные диаграммы типа представленной на рис. 24. Далее все спаривания операторов уничтожения и порождения могут быть представлены парами входящей и выходящей линий в процессе каждого соударения. На рис. 25,*б* приведен пример, соответствующий отдельному спариванию в схеме:



Вообще каждый член, входящий в $\langle 0 \,|U(t)|\, 0\rangle$ при подсчете среднего значения с помощью теоремы Вика, может быть пред-

ставлен строго определенной диаграммой. Семейство диаграмм, содержащих p взаимодействий, легко построить, начертив сначала p пунктирных линий в моменты $0 < t_p < \ldots < t_1 < t$ и соединив затем их концы сплошными линиями всеми возможными $2p!$ способами. На каждой из сплошных линий нужно при этом установить стрелки, указывающие, какая из частиц «входит» во взаимодействие и какая «выходит» из него. Каждой сплошной линии приписывается свой индекс.

Математический вклад каждой диаграммы определяется следующим образом:

1) каждой пунктирной линии сопоставляется соответствующий матричный элемент $\langle rs | tu \rangle$ (r, s — индексы выходящих, а t, u — индексы входящих линий);

2) идущей вверх сплошной линии с индексом s сопоставляется множитель $(1 - n_s^0)$ (или s отвечает только возбужденным состоя-



а *б*

Рис. 26.

ниям); идущей вниз сплошной линии с индексом r (а также линиям типа изображенных на рис. 26) сопоставляется множитель n_r^0 (или r отвечает только фермиевским состояниям);

3) все выражение умножается на $2^{-p}(-1)^{n_a+n_l}$, где числа p, n_a и n_l равны соответственно числу пунктирных линий, линий, идущих вниз, и замкнутых петель из сплошных линий в диаграмме (например, на рис. 25,*б* $p = 2$, $n_a = 2$ и $n_l = 2$);

4) соударению, происходящему в момент t_j, сопоставляется множитель $(-i) \exp it_j (\varepsilon_r + \varepsilon_s - \varepsilon_t - \varepsilon_u)$ (здесь t, u — индексы входящих и r, s — индексы выходящих линий), другими словами, для каждого интервала времени между двумя последовательными соударениями вводят множитель

$$(-i) \exp \left[-i (t_j - t_{j+1}) \left(\sum_s \varepsilon_s - \sum_r \varepsilon_r \right) \right] \qquad (13)$$

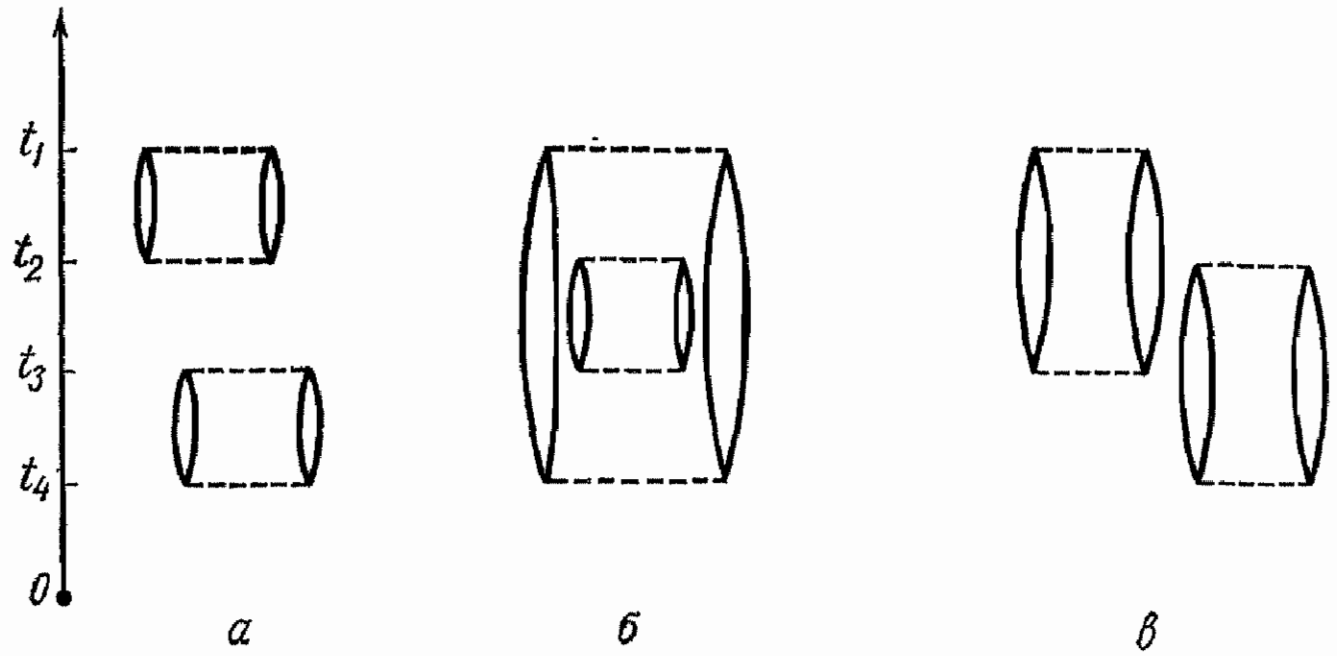
и умножают окончательное выражение на дополнительный множитель $(-i)$. При этом $\sum_r \varepsilon_r$ и $\sum_s \varepsilon_s$ — суммы энергий соответственно для идущих вниз и идущих вверх линий на диаграмме между t_{j+1} и t_j; интегрирование производится по t_p, . . ., t_1;

5) производится суммирование по всем индексам r, s, . . . сплошных линий, относящихся, согласно п. 2, к фермиевским и возбужденным состояниям соответственно.

Таким образом, легко показать, что вклад диаграммы рис. 25,*б* имеет вид

$$-\frac{1}{4}\sum_{\substack{r,s\\ \text{Возб.}}}\sum'_{\substack{t,u\\ \text{Ферми}}} |\langle rs|tu\rangle|^2 \int_0^t \int_0^{t_1} dt_1\, dt_2 \exp\left[i\,(t_1-t_2)\,(\varepsilon_t+\varepsilon_u-\varepsilon_r-\varepsilon_s)\right]. \tag{14}$$

Физическая интерпретация диаграмм очевидна: определенное число частиц благодаря соударениям возбуждается с образованием дырок в фермиевском фоне. Направленные вверх линии представляют распространение в системе возбужденных частиц



Р и с. 27.

(в определенном временно́м интервале), а линии, идущие вниз, соответствуют дыркам; величину (13) обычно называют зависящим от времени пропагатором возбужденных частиц и дырок. Таким образом, диаграмма на рис. 25,*б* описывает соударение в момент t_2, переводящее две частицы в возбужденные состояния r, s и образующее две дырки t, u, с последующим соударением в момент t_1, при котором возбужденные частицы возвращаются в исходное состояние, восстанавливая тем самым целостность фермиевского фона.

Примем, что вклад в $\langle 0|U(t)|0\rangle$ от всех диаграмм, включающих p соударений, равен C_p; тогда

$$\langle 0\,|\,U(t)\,|\,0\rangle = 1+\sum_1^\infty C_p. \tag{15}$$

Очевидно, все диаграммы могут быть разделены на связные и несвязные. Диаграмма на рис. 25,*б* является связной, а три примера несвязных диаграмм показаны на рис. 27.

Следует ожидать, что вклад диаграмм, состоящих из нескольких несвязных частей, должен факторизоваться, т. е. иметь вид произведения вкладов этих несвязных частей, поскольку каждый из них описывает независимый процесс соударения. Это не является непосредственно очевидным, поскольку производится упорядочение по времени, связанное с введением пропагаторов вида (13). Однако если просуммировать по всем возможным относительным временны́м упорядочениям связных частей внутри несвязной диаграммы, то окончательный результат действительно будет факторизоваться. Например, сумма вкладов трех диаграмм *а*, *б* и *в* на рис. 27, разделенная на 2 (2 — число, учитывающее симметрию двух одинаковых составляющих связных частей диаграммы), равна квадрату выражения, отвечающего диаграмме на рис. 25,*б*.

Если через Γ_p обозначить вклад всех *связных* диаграмм, содержащих p взаимодействий, то C_p можно выразить через сумму произведений $\Gamma_1 \ldots \Gamma_p$

$$C_p = \sum_{\{n_l\}} \prod_{l=1}^{p} \Gamma_l^{n_l}/n_l!, \tag{16}$$

ограниченную условием $\sum_l n_l l = p$. Подстановка ее в формулу (15) сразу дает

$$\langle 0 \,|\, U(t) \,|\, 0\rangle = \exp \sum_{1}^{\infty} \Gamma_p = \exp\left[\langle 0 \,|\, U(t) \,|\, 0\rangle_c\right], \tag{17}$$

где индекс c означает, что в $\langle 0 \,|\, U(t) \,|\, 0\rangle_c$ сохранены только члены, отвечающие связным диаграммам.

Соотношение между связными диаграммами и энергией возмущения основного состояния

Выведем теперь формулу Брукнера — Голдстоуна, следуя изложению Блоха [3]. Рассмотрим оператор

$$U(\beta) = e^{\beta H_0} e^{-\beta H} \equiv e^{\beta H_0} \sum_n |\, n\rangle\, e^{-\beta E_n} \langle\, n\,|, \tag{18}$$

где β — вещественное число; $|\, n\rangle$, E_n — собственные функции и собственные значения полного гамильтониана H; $U(\beta)$ эквивалентно $U(t)$ с заменой it на β. В пределе $\beta \longrightarrow \infty$ из формулы (18) получаем

$$\lim_{\beta\to+\infty} \langle 0 \,|\, U(\beta) \,|\, 0\rangle = \lim_{\beta\to+\infty} e^{\beta E_0} \sum_n e^{-\beta E_n} |\, \langle 0 \,|\, n\rangle\,|^2 = e^{-\beta(E_f - E_0)} |\, \langle 0 \mid f\rangle\,|^2,$$

где $E_0, |\, 0\rangle$ отвечают основному состоянию гамильтониана H_0, а E_f и $|\, f\rangle$ — основному состоянию гамильтониана H. С помощью

выражения (17) получаем

$$e^{-\beta\Delta E}\,|\langle 0\,|\,f\rangle|^2 = \exp \lim_{\beta\to+\infty} \langle 0\,|\,U(\beta)\,|\,0\rangle_c, \tag{19}$$

где $\Delta E = E_f - E_0$.

Рассмотрим теперь оператор Грина

$$G(\varepsilon) = [\varepsilon - H]^{-1} \equiv \sum_n |\,n\rangle \frac{1}{\varepsilon - E_n} \langle n\,|, \tag{20}$$

где ε — «комплексная энергия»; все полюса $G(\varepsilon)$ расположены на вещественной оси и соответствуют собственным значениям

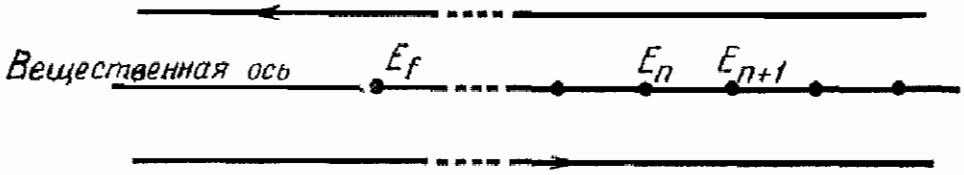


Рис. 28.

гамильтониана H. Можно показать, что имеет место соотношение

$$U(\beta) = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{\beta(H_0-\varepsilon)}\, G(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{21}$$

с контуром интегрирования C, представленным на рис. 28.

Функцию Грина $G(\varepsilon)$ можно далее разложить в ряд по V

$$G(\varepsilon) = [\varepsilon - H_0 - V]^{-1} = \frac{1}{\varepsilon - H_0} + \sum_1^\infty \frac{1}{\varepsilon - H_0} \left(V \frac{1}{\varepsilon - H_0}\right)^p. \tag{22}$$

Ввиду линейного соотношения (21) между $U(\beta)$ и $G(\varepsilon)$ существует однозначное соответствие между членами разложений (22) и (4), так что

$$\langle 0\,|\,U(\beta)\,|\,0\rangle = \frac{1}{2\pi i} \int_C e^{\beta(E_0-\varepsilon)} \langle 0\,|\,G(\varepsilon)\,|\,0\rangle\, d\varepsilon, \tag{23}$$

причем каждому члену правой части соответствует аналогичный член левой части. Введенное выше представление процесса в диаграммах сохраняется также и для $\langle 0|G(\varepsilon)|0\rangle$, если только п. 4 (см. стр. 299) представить следующим образом:

каждому временно́му интервалу диаграммы (включая интервал, предшествующий первому соударению, и интервал после последнего соударения) сопоставляется множитель $[\varepsilon - E_0 - \sum_s \varepsilon_s + \sum_r \varepsilon_r]^{-1}$, где s и r отвечают возбужденным частицам и дыркам на этом интервале соответственно.

Соотношение (23) должно, очевидно, сохраниться, если с обеих сторон сохранить только вклады *связных диаграмм*. Из формулы (22) получаем

$$\langle 0 \mid G(t) \mid 0 \rangle_c = \frac{2}{(\varepsilon - E_0)^2} F(\varepsilon), \tag{24}$$

где

$$F(\varepsilon) = \langle 0 \mid V + V \frac{1}{\varepsilon - H_0} V + \ldots \mid 0 \rangle_c, \tag{25}$$

и, следовательно,

$$\langle 0 \mid U(\beta) \mid 0 \rangle_c = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{e^{\beta(E_0 - \varepsilon)}}{(\varepsilon - E_0)^2} F(\varepsilon)\, d\varepsilon. \tag{26}$$

Функция $F(\varepsilon)$ имеет полюса во всех точках вещественной оси, соответствующих собственным значениям гамильтониана H_0, за исключением точки, отвечающей основному состоянию E_0, поскольку мы ограничили выражение (25) только связными диаграммами и, следовательно, каждый интервал между двумя последовательными соударениями содержит по крайней мере одну возбужденную частицу и одну дырку. В пределе $\beta \to \infty$ имеем

$$\lim_{\beta \to +\infty} \langle 0 \mid U(\beta) \mid 0 \rangle_c = -\beta F(E_0) + dF(E_0)/dE_0. \tag{27}$$

Комбинируя этот результат с выражением (19), окончательно получаем формулу Брукнера — Голдстоуна

$$\Delta E = F(E_0) = \langle 0 \mid V + V \frac{1}{E_0 - H_0} V + \ldots \mid 0 \rangle_c. \tag{28}$$

Таким образом, энергия возмущения основного состояния определяется только связными диаграммами. Математический прием подсчета этой величины по диаграммам тот же, что и раньше, только п. 4 принимает следующую редакцию:

каждому интервалу на диаграмме между последовательными соударениями сопоставляется множитель $\left(\sum_r \varepsilon_r - \sum_s \varepsilon_s\right)^{-1}$ (r — дырки; s — возбужденные частицы).

В качестве побочного результата формул (19) — (27) имеем

$$|\langle 0 \mid f \rangle|^2 = dF(E_0)/dE_0 \tag{29}$$

(что позволяет понять характер изменения конфигурации основного состояния под действием возмущения V).

Система при конечной (т. е. отличной от нуля) температуре

В данном случае искомой величиной является свободная энергия F системы, связанная с H соотношением

$$e^{-\beta F} = \mathrm{Sp}\, e^{-\beta H} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right).$$

Это соотношение удобно переписать в виде

$$e^{-\beta\Delta F} = e^{-\beta(F-F_0)} = \frac{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta H_0}(e^{\beta H_0} e^{-\beta H})}{\mathrm{Sp}\, e^{-\beta H_0}} = \langle e^{\beta H_0} e^{-\beta H}\rangle, \qquad (30)$$

где F_0 — свободная энергия невозмущенной системы, $\langle A\rangle$ — среднее от A по каноническому распределению невозмущенных состояний. Явная аналогия между $e^{\beta H_0}e^{-\beta H}$ и $U(t)$ [ср. выражение (1)], а также между

$$\langle e^{\beta H_0}e^{-\beta H}\rangle \quad \text{и} \quad \langle 0|U(t)|0\rangle$$

показывает, что формализм, развитый ранее для подсчета энергии основного состояния, может быть использован также при расчете свободной энергии [4, 5]. При этом можно использовать то же представление в виде диаграмм с небольшими изменениями, а именно множители n_r^0 и $(1 - n_s^0)$, связанные соответственно с направленными вниз и вверх линиями, должны быть заменены на f_r и $(1 - f_s)$, где f_r — фермиевское распределение для идеального газа

$$f_r = (e^{\alpha+\beta\varepsilon_r} - 1)^{-1}. \qquad (31)$$

Замечание

Формула Брукнера — Голдстоуна в некоторых случаях может оказаться ошибочной. В качестве примера рассмотрим наиболее простой из таких случаев:

$$H_0 = \sum_k \varepsilon_k N_k, \qquad H = \sum_k (\varepsilon_k + \Delta_k) N_k,$$

$$V = \sum_k \Delta_k N_k, \qquad N = \sum_k N_k.$$

Энергии возмущенного и невозмущенного основных состояний равны

$$E = \sum_{k\in D} (\varepsilon_k + \Delta_k), \qquad E_0 = \sum_{k\in D_0} \varepsilon_k,$$

где D и D_0 обозначают N нижних уровней в k-пространстве для H и H_0 соответственно. Непосредственное применение формулы (28) дает

$$E = \sum_{k\in D_0} (\varepsilon_k + \Delta_k),$$

что, вообще говоря, неверно, поскольку области D и D_0 не совпадают. (Подобная ситуация возникает каждый раз, когда возмущение нарушает какое-либо свойство симметрии системы; например, когда на свободный электронный газ действует магнитное поле.)

Очевидно, для устранения указанной трудности нужно использовать более детальный формализм при ненулевой температуре с переходом в конце вычислений к пределу $T \to 0$: при этом, несомненно, получится правильное основное состояние.

2. Энергия основного состояния электронного газа в решетке из положительных зарядов [1]

Введение

Рассмотрим регулярную решетку положений, каждое из которых занято положительным ионом определенного вида. Внутреннее пространство решетки заполнено электронным газом так, чтобы суммарный заряд равнялся нулю. Подобная система представляет собой хорошую модель металлов и растворов металлов, в рамках которой мы и рассмотрим здесь энергию основного состояния с помощью теории возмущений, развитой в предыдущей части данного раздела.

Для упрощения задачи энергию взаимодействия между ионами примем равной кулоновской энергии двух точечных зарядов (пренебрегая перекрыванием и поляризацией оболочек), а электрон-ионное взаимодействие будем представлять как кулоновское взаимодействие между точечными зарядами, модифицированное из-за наличия близкодействующего оболочечного потенциала.

Мы используем общий метод теории возмущений Брукнера — Голдстоуна с модификацией, позволяющей исключить трудности, которые были упомянуты на стр. 304, и конкретно применим технику Блоха и Де-Доминисиса [4], которая включает разложение типа (28) по степеням V и позволяет опираться при анализе на диаграммы, аналогичные описанным выше.

Прежде всего необходимо решить, как разбить полный гамильтониан системы на невозмущенную часть H_0 и возмущение V. *За невозмущенную систему примем свободный электронный газ*; таким образом, все ион-ионные, электрон-электронные и электрон-ионные взаимодействия составят V. Основное невозмущенное состояние соответствует электронам, занимающим ферми-сферу в импульсном пространстве. Ион-ионные, ион-электронные и электрон-электронные взаимодействия учитываются в рамках теории возмущений посредством разложения по степеням V. Все эти три типа взаимодействий, исключая электронный оболочечный потенциал, соответствуют одной и той же силе взаимо-

[1] Новые результаты, излагаемые в данной части раздела, были получены автором в сотрудничестве с М. Линером (диссертация, Брюссельский университет, 1964 г.).

действия e^2 (e — заряд электрона). Расчеты по теории возмущений должны, таким образом, проводиться до одного и того же порядка по e^2 для всех трех взаимодействий.

Важно установить физический смысл разложения по степеням e^2. Не касаясь пока понятия электрон-ионного оболочечного потенциала, мы можем сказать, что единственными размерными величинами, входящими в E_0, являются $\frac{\hbar^2}{m}$, e^2 и плотность электронов ρ; из анализа размерностей следует, что

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \rho^{2/3}}{m} f\left(\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}\right), \tag{32}$$

где f переходит в конечную постоянную при $e^2 \to 0$ (E_0 сводится к энергии ферми-сферы). Разложение E_0 по степеням e^2 оказывается соответственно в действительности разложением по степеням безразмерного параметра $\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}$, который мал при достаточно больших ρ. Таким образом, используемое разложение теории возмущений оказывается пригодным для плотных систем, в том числе как раз и для случая реальных металлов.

Техника теории возмущений, а также явный расчет первого члена энергии основного состояния были подробно изложены в книге [6], так что здесь мы можем перейти сразу к рассмотрению трех частных случаев: а) металлического водорода, б) щелочных металлов и в) смесей щелочных металлов.

Для большей ясности рассмотрим сначала электронный газ в нейтрализующей его непрерывной положительно заряженной среде; исследованию этой системы посвящено много работ.

Энергия основного состояния электронного газа в нейтрализующем его положительно заряженном континууме

Сделаем сначала одно общее замечание о системах из многих заряженных частиц. Из-за дальнодействующего характера кулоновских сил и предельного перехода $N \to \infty$, $V \to \infty$ (N — число частиц, V — объем) на промежуточных этапах расчетов появляются расходящиеся члены, которые, конечно, могут быть исключены путем соответствующей перегруппировки. Эти расходящиеся члены могут быть двух типов:

а) тривиальные, которые сокращаются сразу ввиду электронейтральности системы в целом;

б) нетривиальные, возникающие, по сути дела, вследствие дальнодействующего характера кулоновских сил, из-за которого термодинамические свойства электронного газа не могут быть

представлены в виде разложения по целым степеням e^2 при формальном использовании теории возмущений. При этом мы получаем бесконечный ряд расходящихся членов, который при правильном суммировании дает в результате конечные выражения.

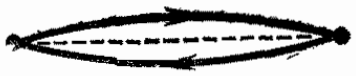


Рис. 29.

В связи с этим было предложено следующее разложение для энергии основного состояния электронного газа в положительно заряженной непрерывной среде:

$$E_e = A + Be^2 + Ce^4 \ln e^2 + De^4 + \ldots, \tag{33}$$

где A, B и т. д.— функции плотности. При этом каждый раз, когда мы пишем множитель e^2, подразумевается фактически безразмерная величина $\frac{me^2}{\hbar^2 \rho^{1/3}}$.

Для упрощения формул мы будем в дальнейшем использовать приведенную систему единиц, в которой энергия измеряется

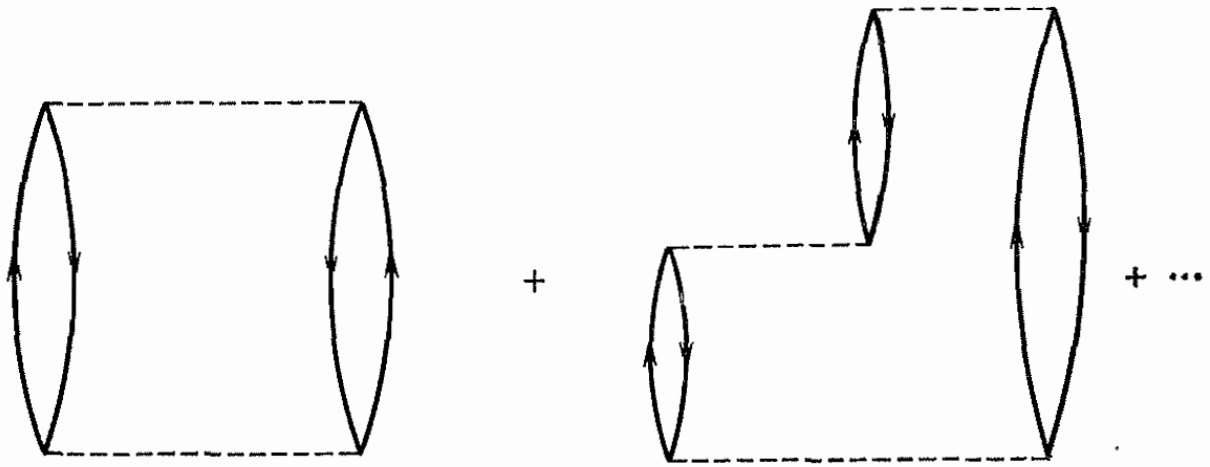


Рис. 30.

в ридбергах $\left(\frac{me^4}{2\hbar^2} \equiv 1\right)$, а длина — в боровских радиусах $\left(\frac{\hbar^2}{me^2} \equiv 1\right)$. Введем также обозначение r_s для среднего расстояния между электронами, которое связано с плотностью соотношением

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi r_s^3}{3}. \tag{34}$$

Энергия основного состояния, отнесенная к одному электрону, будет при этом равна (с точностью до e^4)

$$E_e(r_s) = \frac{2{,}21}{r_s^2} - \frac{0{,}916}{r_s} + [0{,}0622 \ln r_s - 0{,}096] + \ldots. \tag{35}$$

Отдельные члены имеют следующий физический смысл. 1-й член — средняя энергия, отнесенная к одному электрону, в фермиевской сфере (энергия невозмущенного основного состояния); 2-й член — обменная энергия между электронами с одинаковыми спинами [7]; этот член соответствует диаграмме Брукнера — Голдстоуна, представленной на рис. 29; 3-й член — корреляционная и обменная энергии высшего порядка [8], которые получаются при суммировании бесконечных рядов расходящихся членов разложения

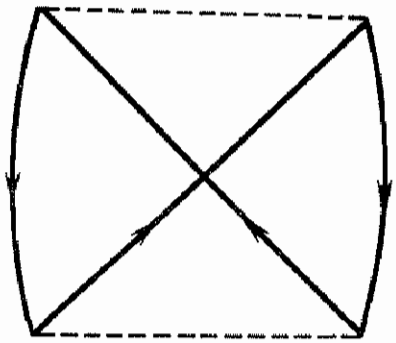


Рис. 31.

теории возмущений, соответствующих семейству кольцевых диаграмм, представленных на рис. 30; сюда также входит слагаемое, отвечающее конечной обменной диаграмме, изображенной на рис. 31 (см. разд. III-4).

Заслуживает внимания то обстоятельство, что выражение (35) соответствует пологому минимуму (приблизительно —0,1 *ридберг*) в точке $r_s \simeq 4$.

Энергия основного состояния электронного газа в решетке точечных зарядов. Металлический водород

Рассмотрим теперь несколько более реалистическую модель, в которой положительно заряженный континуум заменяется на решетку из положительных точечных одинаковых зарядов. Электроны в этом случае движутся в периодическом потенциале, который можно разложить в ряд Фурье. Выполняя вычисления по теории возмущений до порядка e^4 [т. е. того же, что мы имеем и в случае формулы (35)], находим, что энергия основного состояния равна $E_e(r_s)$ [см. выражение (35)] плюс два дополнительных члена, зависящих от структуры решетки.

Наиболее интересным представляется случай так называемого металлического водорода (т. е. решетки из протонов); при этом для простой кубической решетки имеем [6, 9]:

$$E_{\text{Н}}(r_s) = E_e(r_s) - \frac{0{,}826}{r_s} - 0{,}115 + \ldots \qquad (36)$$

Физический смысл последних двух членов в этой формуле состоит в следующем: во-первых, они представляют маделунговскую энергию взаимодействия электронного газа и решетки ($\sim e^2$), а во-вторых, – энергию поляризации электронного газа под действием решетки во втором порядке ($\sim e^4$).

Оба эти члена получаются прямым вычислением, причем не возникает расходимостей типа (б) (см. стр. 306). Поляризационная энергия равна сумме по k от диаграмм вида, показанного на рис. 32.

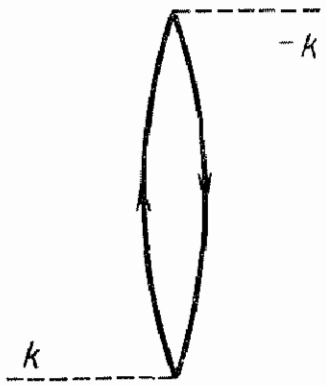


Рис. 32.

Эти диаграммы описывают «столкновение» электрона с определенной k-компонентой Фурье поля решетки.

Зависимость $E_{\text{П}}(r_s)$ обладает минимумом при

$$r_s = 1{,}59, \qquad E_{\text{П}} = -0{,}99,$$

соответствующим гипотетическому металлическому водороду. Приведенные значения очень близки к, по-видимому, почти точным значениям, полученным Вигнером и Хантингтоном [10] с помощью более сложных вычислений: r_s 1,64, $E_{\text{П}} = -1{,}05$. Таким образом, хотя мы ограничились расчетом порядка e^4, энергия (36) только на несколько процентов отличается от точного значения, что указывает на быструю сходимость ряда. Это заключение было недавно подтверждено в расчетах Карра [11], который, вычислив следующие члены разложения (36) (включая высшие поляризационные эффекты), получил минимум при $r_s = 1{,}66$, $E_{\text{П}} = -1{,}05$.

Электрон-ионное оболочечное взаимодействие. Энергия сцепления щелочных металлов

Модель точечных зарядов является, конечно, нереалистической для реальных металлов; тем или иным способом мы должны учесть близкодействующие силы между свободными электронами и связанными электронами оболочек. Анализ, сделанный рядом авторов [12а — в], показал, что силы отталкивания между свободными электронами и электронами оболочек в значительной мере компенсируются внутри оболочек кулоновским потенциалом притяжения. В связи с этим возникла идея описания взаимодействия электронов с оболочкой ионов посредством модифицированного кулоновского потенциала (называемого часто псевдопотенциалом) с обрезанием на малых расстояниях:

$$ur = \begin{cases} -ve^2/r & (r > r_0), \\ \varepsilon_0 & (r < r_0). \end{cases} \tag{37}$$

Электрон-ионный потенциал зависит от трех параметров: заряда иона ν, равного числу свободных электронов на один атом, и параметров обрезания ε_0, r_0. Теория псевдопотенциала и ее приложения уже ранее обсуждались в настоящей книге.

Обобщение формулы (36) на случай подобного потенциала производится без труда; для $\nu = 1$ и простой кубической решетки получаем

$$E(r_s) = E_e(r_s) - \left\{\frac{0{,}826}{r_s} - \frac{3r_0^2 + \varepsilon_0 r_0^3}{r_s^3}\right\} - g(r_s, r_0, \varepsilon_0) + \ldots, \quad (38)$$

где $g(r_s, r_0, \varepsilon_0)$ отвечает поляризации электронного газа под действием ионов; при этом члены формулы (38) имеют вид членов формулы (36), модифицированных вследствие обрезания.

Таблица 19

Щелочные металлы

Металл	r_0	ε_0	r_s		E	
			теория [а]	эксперимент [б]	теория [а]	эксперимент [б]
Na	2,1	—0,424	3,76	3,97	—0,412	—0,46
K	3,2	—0,435	4,72	4,85	—0,323	—0,38
Rb	4,6	—0,451	5,12	5,30	—0,295	—0,37
Cs	5,5	—0,410	5,39	5,70	—0,277	—0,35

[а] В предположении гранецентрированной решетки.

[б] Сумма низшей энергии ионизации атома и энергии сублимации металла при $T = 0$.

Уравнение (38) дает минимальное значение, зависящее от параметров ε_0 и r_0; значения этих параметров для щелочных металлов недавно были получены [13], и, используя их, мы подсчитали координаты минимумов. Полученные величины приведены в табл. 19 в сравнении с экспериментальными данными; согласие с экспериментом оказалось вполне удовлетворительным. Рассматриваемый пример, конечно, сравнительно прост из-за того, что у щелочных металлов ферми-евская поверхность близка к сферической. Отсутствие информации о значениях r_0, ε_0 для других металлов в настоящее время не позволяет провести дальнейшее сравнение изложенной теории с опытом.

В связи с изложенным возникает вопрос о том, выполняется ли теорема о соответственных состояниях хотя бы в каком-либо огра-

ниченном ряду металлов. Из приведенных рассуждений следует отрицательный ответ: такая теорема была бы применима, только если энергию (38) представить в виде $E(r_s) = \varepsilon_0 f\left(\frac{r_s}{r_0}\right)$, что, очевидно, невозможно.

Металлические растворы. Приложение теории к щелочным металлам

В заключение рассмотрим твердые растворы металлов, в которых каждое положение решетки занято ионом A или B, с параметрами ν_A, ε_A, r_A и ν_B, ε_B, r_B соответственно. Для простоты ограничимся обсуждением хаотически распределенных систем. Искомой величиной является теперь энергия смешения двух чистых металлов A и B при $T = 0$

$$\Delta E = E_{\text{смеш}} - x_A E_A - x_B E_B \tag{39}$$

где x_A и x_B — мольные доли.

Расчеты в данном случае много сложнее, чем для однокомпонентных систем, главным образом потому, что здесь поле решетки, действующее на электронный газ, лишь приближенно периодическое, и вследствие флуктуаций поля решетки возникают существенные вклады в энергию, особенно когда ионы A и B имеют различные заряды. В рассматриваемом случае суммирование бесконечного ряда расходящихся членов приводит к тому, что в энергии основного состояния появляется пропорциональный e^3 нерегулярный член

$$-x_A x_B \frac{(\nu_A - \nu_B)^2}{x_A \nu_A + x_B \nu_B} \frac{1{,}06}{\sqrt{r_s}}, \tag{40}$$

который стабилизует сплав. На рис. 33 представлены диаграммы Брукнера — Голдстоуна, соответствующие выражению (39); они описывают коллективные соударения электронов с q-компонентой Фурье (и сопряженной к ней $-q$-компонентой) локальных флуктуаций поля. Окончательное выражение для $E(r_s)$ крайне сложно [14] и здесь не воспроизводится.

Для смесей щелочных металлов ($\nu_A = \nu_B = 1$) величина ΔE зависит от четырех параметров ε_A, r_A и ε_B, r_B. Численные расчеты при $\varepsilon_B = -0{,}45$, $r_B = 2{,}0$ дают следующие оценки:

а) $\Delta E < 0$ при $r_A \simeq r_B$, $\varepsilon_A \neq \varepsilon_B$;

б) $\Delta E < 0$ при $r_A > r_B$, $|\varepsilon_A| < |\varepsilon_B|$;

в) $\Delta E > 0$ при $r_A > r_B$, $|\varepsilon_A| > |\varepsilon_B|$;

г) $\Delta E \simeq 0$ при $r_A > r_B$, $\varepsilon_A \simeq \varepsilon_B$.

Таблица 20

Смеси щелочных металлов

Смесь	Теоретическое значение ΔE [a]	Экспериментальная теплота смешения (жидк.)
K — Na	$\sim 0 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
Rb — Na	11	10
Cs — Na	~ 0	7
Rb — K	4	1
Cs — K	−1	1
Cs — Rb	−3	−1

[a] В предположении гранецентрированной решетки.

Используя величины параметров обрезания, приведенные в табл. 19, мы подсчитали теоретические значения ΔE для шести

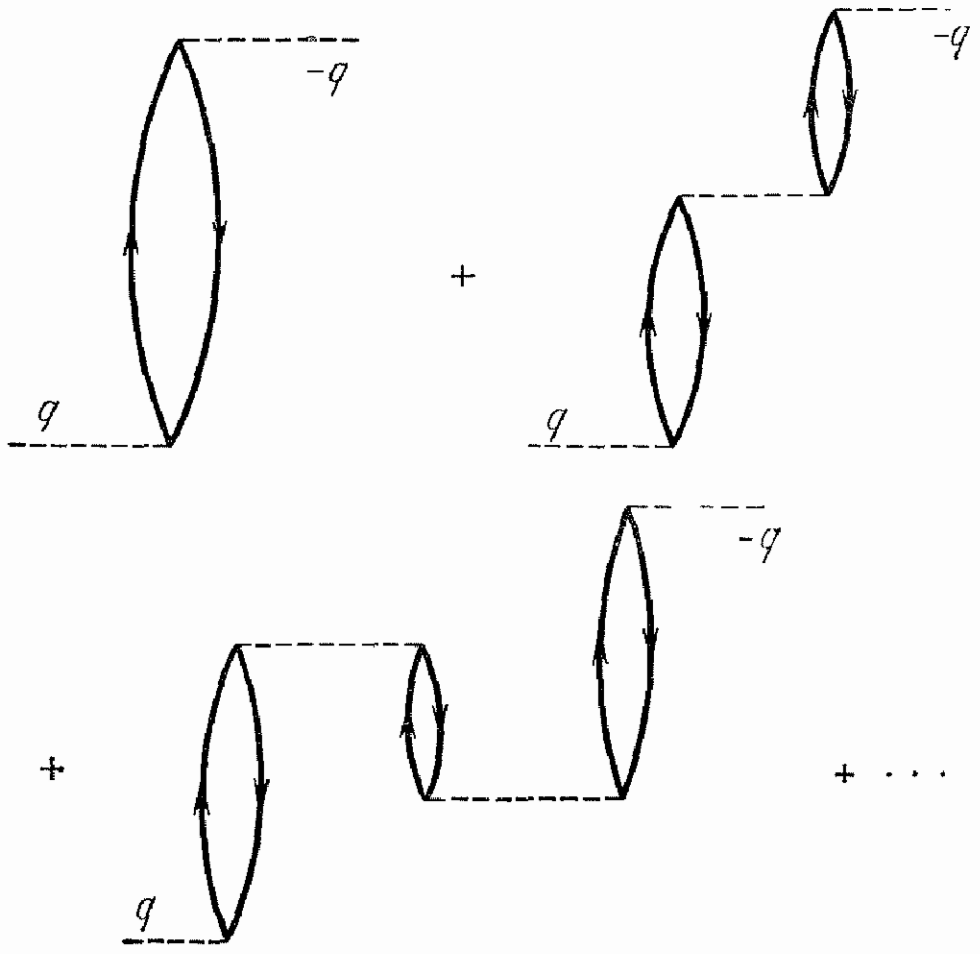


Рис. 33.

смесей щелочных металлов. Эти значения сравниваются в табл. 20 с экспериментальными величинами теплот смешения жидких сплавов [15]. Сравнительно плохое согласие теории и эксперимента

может быть объяснено многими причинами, и в частности следующими:

а) параметры псевдопотенциалов ε_0 и r_0 слишком грубы для расчетов такой высокой точности, как точность до 10^{-4} *ридберг*;

б) перекрывание и взаимная поляризация оболочек, не столь существенные для чистых компонентов, могут здесь играть важную роль при расчете ΔE.

Тем не менее интересно отметить, что выбранная нами модель дает правильный порядок величин. Кроме того, следует иметь в виду, что в случае смесей щелочных металлов ситуация является крайне неблагоприятной, поскольку нам нужно найти весьма малые значения ΔE ($\sim 10^{-4}$ *ридберг*), получающиеся в результате вычитания одной из другой величин порядка 0,3—0,4 *ридберг*. Более интересным было применение данной теории к сплавам металлов с различными числами валентных электронов; для таких смесей можно ожидать много бо́льшие значения ΔE [ср. формулу (40)].

3. Приложение

Структура зон и разложение теории возмущений

Представляет значительный интерес вопрос о том, как зонная структура реальных металлов проявляется в разложениях теории возмущений и каков ее вклад в энергию основного состояния. При рассмотрении поляризационных членов высшего порядка в разложении теории возмущений получается бесконечный ряд расходящихся слагаемых, отвечающих многократным взаимодействиям одного и того же электрона с некоторой фурье-компонентой поля решетки (а также с сопряженной к ней компонентой). Прямое суммирование этих слагаемых приводит к зонной структуре. Однако при этом получается, по-видимому, сравнительно небольшой вклад (самое большее порядка e^6) в энергию основного состояния, во всяком случае для одно- и двухвалентных металлов [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstone J., Proc. Roy. Soc. (London), **A239**, 267 (1957).
2. Wick G. C., Phys. Rev., **80**, 368 (1950).
3. Bloch C., Nucl. Phys., **7**, 451 (1958).
4. Bloch C., De Dominics C., Nucl. Phys., **7**, 459 (1958).
5. Brout R., Englert F., Phys. Rev., **120**, 1519 (1960).
6. Bellemans A., De Leener M., in «Advances in Chemical Physics» (I. Prigogine, Ed.), Vol. 6, Wiley (Interscience), New York, 1964, p. 84.
7. Wigner E., Phys. Rev., **46**, 1002 (1934).
8. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).

9. Bellemans A., De Leener M., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
10. Wigner E., Huntington H., J. Chem. Phys., **3**, 764 (1935).
11. Carr J. W., Phys. Rev., **128**, 120 (1962).
12а. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev., **116**, 287, 880 (1959).
12б. Phillips J. C., J. Phys. Chem. Solids, **11**, 226 (1959).
12в. Cohen M. H., Heine V., Phys. Rev., **122**, 1821 (1961).
13. Cohen M. H., J. Phys. Radium, **23**, 644 (1962).
14. De Leener M., Bellemans A., Phys. Letters, **4**, 157 (1963).
15. Yokowawa T., Kleppa O. J., J. Chem. Phys., **40**, 46 (1964).
16. De Leener M., неопубликованные данные.

Содержание

О. Синаноглу. Введение. Эффекты электронной корреляции 5
Литература 7

Часть I

АТОМЫ И МОЛЕКУЛЫ

I-1. З. Горак. Теория, оперирующая с разложением по степеням $1/Z$, для многоэлектронных атомов (*перевод В. В. Толмачева*) . . . 9

1. Введение 9
2. Теория возмущений 9
3. Понятие «комплекса» 11
4. Анализ E_2 13
5. Применение теории возмущений к молекулам 21
6. Заключение 23

Литература 23

I-2. В. Мак-Кой и О. Синаноглу. Изменение внутренних остовов элементов второго и третьего периодов и зависимость корреляционной энергии от Z (*перевод В. В. Толмачева*) 25

1. Введение 25
3. Элементы второго периода 26
3. Поведение полной корреляционной энергии атомов $1s^22s^22p^n$ в зависимости от Z 28
4. Элементы третьего периода. Изоэлектронные ряды Mg, Al и Si 31

Литература 36

I-3. Дж. И. Машер. Многоэлектронная теория возмущений и межмолекулярные взаимодействия (*перевод В. В. Толмачева*) . . . 37

1. Многоэлектронная теория возмущений 37
2. Молекулярные взаимодействия 44

Литература 47

I-4. Г. Примас. Сепарабельность в многоэлектронных системах (*перевод В. В. Толмачева*) 48

1. Введение 48
2. Критерий сепарабельности, сепарабельные величины и групповые функции 48
3. Многоэлектронная волновая функция (не сепарабельная величина) 50
4. Примитивные величины для волновой функции и матрицы плотности 51

5. Групповые разложения для волновой функции и матрицы плотности 54
6. Групповое разложение волновой функции 56
7. Групповое разложение для матрицы плотности 59
8. Модели независимых частиц и соответствующие корреляционные теории 62
9. Связное групповое разложение для волновой функции . . 66
10. Приложение. Использование формализма вторичного квантования в квантовой химии 69
Литература 76

I-5. Р. Додель и Ф. Дюран. Локализованные и делокализованные орбитали, гемипали, биорбитали и электронная структура молекул (*перевод В. В. Толмачева*) 78

1. Введение 78
2. Модели независимых частиц 79
3. Теория локализации электронов 84
4. Сравнение разных методов расчета волновых функций . . 87
Литература 91

I-6. С. Холистер и О. Синаноглу. Энергия диссоциации (*перевод В. В. Толмачева*) 92

1. Введение 92
2. Эффекты «исключения» 93
3. Метод I 95
4. Метод II 97
5. Результаты 99
Литература 101

I-7. Г. Дж. Силверстоун и О. Синаноглу. Электронная корреляция в системах с незаполненными оболочками (*перевод В. В. Толмачева*) 102

1. Введение 102
2. Многоэлектронная теория для замкнутых оболочек . . . 103
3. Варианты метода Хартри — Фока для состояний с открытыми оболочками 106
4. Построение многоэлектронной волновой функции в случае открытых оболочек 113
5. Вариационное выражение для энергии 119
6. Примеры 125
7. Выводы 127
Литература 128

Часть II

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

II-1. Л. Онзагер. Электроны в жидкостях. I (*перевод В. В. Толмачева*) 129
Литература 135

II-2. Дж. Джортнер, Н. Р. Кестнер, С. А. Райс, М. Г. Коэн. Псевдопотенциал для системы электрон — гелий (*перевод В. В. Толмачева*) 136
Литература 139

II-3. Дж. Джортнер, С. А. Райс, Н. Р. Кестнер. Электроны в жидкостях. II (*перевод В. В. Толмачева*) 140

1. Введение 140
2. Некоторые замечания о модели полярона 141
3. Континуальные модели диэлектрика 147
4. Диэлектрические модели для электронов в полярных растворителях 152
5. Термохимические данные и распределение заряда . . . 155
6. Возбужденные состояния электронов в полярных растворителях 157
7. Концентрированные металл-аммиачные растворы 161
8. Электроны в неполярных системах 163
9. Модель свободного электрона 164
10. Пузырьковая модель 166

Литература 169

II-4. О. Шалве, Р. Додель, И. Жано, Г. Пьерджорди. Влияние растворителя на реакционную способность (*перевод Э. Д. Германа*) 171

1. Константы равновесия 171
2. Константы скорости реакций 176

Литература 178

II-5. В. Липтэй. Влияние растворителя на волновые числа оптического поглощения и испускания (*перевод Э. Д. Германа*) . . . 179

1. Введение 179
2. Классическое рассмотрение системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе 180
3. Квантовомеханическое рассмотрение при помощи теории возмущений системы, состоящей из молекулы растворенного вещества в растворителе 184
4. Влияние растворителя на сдвиг волновых чисел вследствие дисперсионных взаимодействий в растворе 191
5. Сдвиг волновых чисел поглощения и испускания 197
6. Приложения теории 201
7. Обсуждение некоторых более ранних работ 204

Литература 205

Часть III

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

III-1. К. Эрджинсой. Межатомное отталкивание и адиабатическое приближение (*перевод Э. Д. Германа*) 207

1. Введение 207
2. Кинетическая и потенциальная составляющие энергии межатомного взаимодействия 207
3. Приближение Борна — Оппенгеймера 213
4. Критерий адиабатичности в динамических задачах . . . 217
5. Неадиабатические переходы 219
6. Межатомные потенциалы и измеряемые величины 220
7. Выводы 226

Литература 227

III-2. О. Синаноглу. Межмолекулярные силы в газах и конденсированных средах (*перевод Э. Д. Германа*) 230

1. Введение 230
2. Потенциал взаимодействия двух молекул 230
3. Влияние среды на межмолекулярные потенциалы 243
Литература 250

III-3. Л. Иенсен. Многочастичные атомные силы и стабильность кристаллов (*перевод Э. Д. Германа*) 251

1. Введение 251
2. Многочастичные атомные (ионные) взаимодействия в кристаллах 256
3. Атомы инертных газов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков 260
4. Полные трехчастичные обменные взаимодействия и стабильность кристаллов 267
5. Галогениды щелочных металлов. Обменные трехчастичные взаимодействия первого и второго порядков 269
6. Стабильность кристаллов галогенидов щелочных металлов 274
Литература 278

III-4. Л. Онзагер. Электроны в металлах (*перевод В. В. Толмачева*) 280

1. Введение 280
2. Кристаллические решетки 280
3. Зонная теория электронных орбиталей 281
4. Корреляции в электронном газе 286
Литература 293

III-5. А. Беллеманс. Силы взаимодействия в металлах (*перевод В. В. Толмачева*) 294

1. Разложение теории возмущений для многофермионных систем 294
2. Энергия основного состояния электронного газа в решетке из положительных зарядов 305
3. Приложение 313
Литература 313

СОВРЕМЕННАЯ
КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Том 2

Редактор *И. С. Беленькая*
Художник *К. П. Сиротов*
Художественный редактор *Н. А. Фильчагина*
Технический редактор *М. П. Грибова*

Сдано в производство 27/XI 1967 г.
Подписано к печати 15/IV 1968 г.
Бумага кн. журн. 60 × 90$^{1}/_{16}$ = 10 бум. л.
20 печ. л.,
Уч.-изд. л. 18,52. Изд. № 3/4181
Цена 1 р. 46 к. Зак. 1384

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета
по печати при Совете
Министров СССР

Москва, Трехпрудный пер., 9.